



Micro-supercondensateurs 3D tout-solide à base de dioxyde de manganèse et d'électrolyte ionogel

Thibaud Guillemain

► To cite this version:

Thibaud Guillemain. Micro-supercondensateurs 3D tout-solide à base de dioxyde de manganèse et d'électrolyte ionogel. Matériaux. Nantes Université, 2022. Français. <NNT : 2022NANU4013>. <tel-04902603>

HAL Id: tel-04902603

<https://hal.science/tel-04902603v1>

Submitted on 21 Jan 2025

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.



Distributed under a Creative Commons CC BY 4.0 - Attribution - International License

Thèse de doctorat de

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : Sciences des Matériaux

Par

Thibaud GUILLEMIN

Micro-supercondensateurs 3D tout-solide à base de dioxyde de manganèse et d'électrolyte ionogel

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 25 janvier 2022
Unité de recherche : Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel

Rapporteurs avant soutenance :

Liliane GUERLOU-DEMOURGUES

Professeure, Institut de Chimie de la Matière Condensée de
Bordeaux

Pierre-Louis TABERNA

Directeur de Recherche, Centre Inter-universitaire de Recherche et
d'Ingénierie des Matériaux de Toulouse

Composition du jury :

Président : Luis M. VARELA

Professeur, Universidade de Santiago de Compostela, Espagne

Examinatrice : Fannie ALLOIN

Directrice de Recherche, Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-
chimie des Matériaux et des Interfaces, Grenoble

Dir. de thèse : Jean LE BIDEAU

Professeur, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel

Co-dir. de thèse : Thierry BROUSSE

Professeur, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel

Invités : Christophe LETHIEN

Professeur, Institut d'Electronique, de Microélectronique et de
Nanotechnologie, Lille

Frédéric FAVIER

Directeur de Recherche, Institut Charles Gerhardt Montpellier

Remerciements

Il y a quatre ou cinq ans, j'étais convaincu de ne pas réaliser une thèse, et je me retrouve maintenant à écrire les derniers mots de celle sur laquelle j'ai travaillé pendant presque trois ans et demi. Pour m'avoir amené à entreprendre ce travail, j'aimerais remercier mes encadrants de stages ingénieurs de recherche, Loïc Simonin et Alexandre Ponrouch, et aussi Liliane Guerlou-Demourgues qui était ma tutrice en école d'ingénieur et qui m'a grandement aidé grâce aux interactions que nous avons pu avoir.

J'aimerais maintenant remercier mes deux directeurs de thèse, Jean le Bideau et Thierry Brousse, qui m'ont donné la chance de travailler sur ce sujet que j'ai trouvé super intéressant. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée qui m'a beaucoup permis de m'épanouir. Enfin, j'ai beaucoup apprécié l'équilibre qui s'est imposé naturellement entre l'autonomie que vous m'avez permise et les interactions toujours agréables et enrichissantes que j'ai eues avec vous.

Mon travail de thèse a été rendu possible grâce à l'ANR DENSSCAPIO, qui a financé mon contrat, et à la collaboration avec les laboratoires IEMN avec Christophe Lethien et ICGM avec Frédéric Favier.

J'adresse maintenant mes remerciements à l'ensemble de mon jury de thèse, et en premier aux deux personnes qui ont accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit : Liliane Guerlou-Demourgues et Pierre-Louis Taberna. Je remercie aussi Luis Miguel Varela Cabo, qui est venu de loin pour présider le jury, ainsi que Fannie Alloin, Frédéric Favier et Christophe Lethien. Merci pour les discussions que nous avons eues au cours de ma soutenance et pour vos appréciations chaleureuses.

Au cours de la durée de ma thèse, j'ai pu ponctuellement interagir avec Frédéric Favier et Andrea Balducci, les membres de mon comité de suivi de thèse, je tiens à les remercier pour les remarques qu'ils ont exprimées sur mes travaux.

J'aimerais également remercier Elodie, avec qui j'ai fait mes premiers ionogels au tout début de ma thèse, et aussi Camille qui m'a aidé beaucoup trop de fois ; merci pour la bonne humeur et la gentillesse que vous apportez au labo !

Merci beaucoup à Bernard pour les discussions autour du Raman, à Marion pour les conseils à propos du MEB, et à Fanch pour des petits montages pour les manips et surtout pour les super moments passés en dehors du labo en plein air !

Un grand merci groupé à tout le monde de la Chantierie (avec Aman, Botayna, Camille, Cédric, Chimène, David, Dinesh, Emmanuel, Etienne, Fanch, Franck, Gautier, Gudaysew, Hugues, Jeremy, Jeronimo, Juliette, Julio, Laurence, Laurent, Lisa, Louis, Louise, Madeleine, Marion, Mathieu, Montakan, Mylène, Nicolas GB, Olivier, Pascal, Paul, Thierry, Vincent) et à l'équipe PMN (avec Amélie, Angélique, Anthony, Bernard, Chris, Danylo, Dario, Louis, Hélène, Jean, Jean-Yves, Maureen, Maxime, Michael, Nicolas D, Shunsuke, Thomas, Youssef, Yuri, Zahraa, Zohra) qui m'ont permis d'évoluer dans un climat de travail très sympathique et agréable.

J'ai pu passer beaucoup de temps au cours de ma thèse avec Julio le docteur weón et maitre du perudo, Etienne le plus californien des bretons et la très martensitique Madeleine, mais aussi avec Mathieu, Gautier, Thomas la mite en pull-over, Angélique la zinzin, Dinesh, Nicolas D et avec Vincent, Juliette, Louise, Hugues, Nicolas GB, Lisa, Aman, Angy, Lucas, Joëlle, Lou. Merci beaucoup pour tous les bons moments passés ensemble au labo, aux apéros, aux pauses-café, aux Secret Santas, à Belle de Jour, à Inde et Vous, à Moulin Tartine, pendant des soirées, etc !

Enfin, j'aimerais remercier mes amis, en particulier Anthony, Simon, Fabien et Louis, et ma famille, qui même s'ils n'ont pas tout compris à ce que je faisais, étaient toujours très encourageants et pas très loin pour discuter.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Etat de l'art	5
I.1 Introduction	7
I.2 Des supercondensateurs aux micro-supercondensateurs	7
I.2.1 Les supercondensateurs.....	7
I.2.2 Les supercondensateurs pseudocapacitifs.....	15
I.2.3 L'Internet des Objets et le stockage de l'énergie.....	18
I.2.4 Les micro-supercondensateurs	21
I.3 Les liquides ioniques comme électrolyte	27
I.3.1 Les liquides ioniques parmi les électrolytes	27
I.3.2 Les propriétés et grandeurs caractéristiques des liquides ioniques	31
I.3.3 Les utilisations des liquides ioniques.....	35
I.4 Les liquides ioniques confinés : les ionogels	37
I.4.1 Les ionogels parmi les électrolytes solides.....	37
I.4.2 L'influence du confinement sur les propriétés du liquide ionique	39
I.4.3 Les ionogels comme électrolyte solide	42
I.5 Conclusion du chapitre	43
Chapitre II : Caractérisation des liquides ioniques et ionogels	45
II.1 Introduction	46
II.2 Synthèse des ionogels et caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique	46
II.2.I Synthèse des ionogels	46
II.2.II Influence du confinement sur les propriétés de EMImTFSI	49
II.2.II Influence de l'ajout de sels de lithium ou de sodium sur la conductivité ionique du liquide ionique.....	52
II.2.IV Influence de l'ajout de sels de lithium et de sodium sur la conductivité ionique du ionogel	54
II.3 Etude de la conformation et du nombre de coordination des ions TFSI⁻	56

II.3.I Introduction.....	56
II.3.II Etude de la conformation du TFSI ⁻	57
II.3.III Etude de la coordination de TFSI ⁻	63
II.4 Conclusion du chapitre	69
Chapitre III : Caractérisation des micro-supercondensateurs	71
III.1 Introduction	72
III.2 Electrodes 3D et préparation des micro-supercondensateurs	72
III.2.I Les électrodes 3D	72
III.2.II Le dépôt de MnO ₂	77
III.2.III Le dépôt de ionogel.....	79
III.3 Micro-supercondensateurs face-à-face	81
III.3.I Choix de la fenêtre de potentiel.....	81
III.3.II Influence des microstructures et de MnO ₂ et choix des concentrations des sels alcalins ajoutés	82
III.3.III Influence de la concentration en sels alcalins ajoutés sur les micro-supercondensateurs avec des liquides ioniques.....	86
III.3.IV Influence de la concentration en sels alcalins ajoutés sur les micro-supercondensateurs avec des ionogels.....	88
III.3.V Tests en température.....	90
III.3.VI Tenue au cyclage	93
III.3.VII Conclusion de la partie.....	94
III.4 Micro-supercondensateurs interdigités et hiérarchiques	95
III.4.I Micro-supercondensateurs Interdigités.....	95
III.4.II Comparaison des configurations face-à-face et interdigitée	97
III.4.III Micro-supercondensateurs à électrodes hiérarchiques.....	97
III.7 Conclusion du chapitre	99
Chapitre IV : Influence de la nature de l'électrolyte sur le caractère pseudocapacitif de MnO₂	101
IV.1 Introduction	102
IV.2 SPECS : Step Potential ElectroChemical Spectroscopy.....	102
IV.2.I Introduction au SPECS.....	102

IV.2.II Montage et paramètres expérimentaux.....	105
IV.2.III SPECS sur les systèmes avec électrolytes liquides	106
IV.2.IV SPECS sur les systèmes avec électrolytes ionogels.....	116
IV.3 Raman <i>in situ</i>	117
IV.3.I Données de la littérature	117
IV.3.II Montage et paramètres expérimentaux.....	120
IV.3.III Raman <i>in situ</i> sur une électrode de dioxyde de manganèse dans des électrolytes liquides ioniques	123
IV.3.IV Raman <i>in situ</i> sur une électrode de dioxyde de manganèse dans des électrolytes ionogels	127
IV.4 Conclusion du chapitre	128
Conclusions et Perspectives	131
Références	137
Annexes	159
A. Spectroscopie Raman	159
B. Spectroscopie d'impédance électrochimique	160
Projets exploratoires adjacents	161
A. Liquides ioniques redox	162
A.1 Le liquide ionique redox TEMPO-Im ⁺ Br ⁻	162
A.2 Le liquide ionique redox AQ-TFSI ⁻ Na ⁺	165
B. Mesures de conductivité dans des silices poreuses de fractalité contrôlée	166

Abréviations

ACN : acétonitrile

Ag/Ag⁺ : couple redox des électrodes d'argent (quasi-référence)

Ag/AgCl : couple redox des électrodes au chlorure d'argent (référence)

ALD : « Atomic Layer Deposition », dépôt de couches atomiques

Al₂O₃ : alumine

ATG : Analyse Thermo-Gravimétrique

BF₄⁻ : ion tétrafluoroborate

BMIImBF₄ : 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate

cis : conformation cisoïde

DFT : « Density Functional Theory », théorie de la fonctionnelle de la densité

DMF : N,N-diméthylformamide

DRIE : « Deep Reactive Ion Etching », gravure ionique réactive profonde

DRX : Diffractométrie des Rayons X

DSC : « Differential Scanning Calorimetry », calorimétrie différentielle à balayage

EDX : « Energy-Dispersive X-ray spectroscopy », spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

[EMIIm][Cl] : chlorure d'1-éthyl-3-méthylimidazolium

EMIImBF₄ : 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate

EMIImFSI : 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(fluorométhylsulfonyl)imide

EMIImTFSI : 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide

ESR : « Equivalent Serie Resistance », résistance série équivalente

Et₄NBF₄ : tétratéthylammonium tétrafluoroborate

[EtNH₃][NO₃] : nitrate d'éthylammonium

[EtPy][Br-AlCl₃] : éthylpyridinium - bromure de chlorure d'aluminium

FSI⁻ : ion bis(fluorométhylsulfonyl)imide

H⁺ : ion hydrogène, proton

HFP : hexafluoropropylène

H₂O : eau

H₂SO₄ : acide sulfurique

Im⁺ : ion imidazolium

IoT : « Internet of Things », Internet des Objets

K⁺ : ion potassium

KCl : chlorure de potassium

KOH : hydroxyde de potassium

LGPS : céramique Li₁₀GeP₂S₁₂

LI : liquide ionique

Li⁺ : ion lithium

LiCoO₂ : dioxyde de cobalt et de lithium

LiMn₂O₄ : oxyde de manganèse et de lithium

LiNO₃ : nitrate de lithium

LIPON : oxynitrure de lithium-phosphore

LiTFSI : lithium bis(trifluorométhylsulfonylimide))

LLTO : céramique Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃

MEB : Microscope Electronique à Balayage

Mg²⁺ : ion magnésium

MnO₂ : dioxyde de manganèse

[MnO₆] : octaèdre dans la structure de MnO₂ birnessite

MnSO₄ : sulfate de manganèse(II)

MSC : micro-supercondensateur

Na⁺ : ion sodium

NaTFSI : sodium bis(trifluorométhylsulfonylimide))

Nd-YAG : « Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet », grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme

NEC : « Nippon Electric Company »

OMImBF₄ : 1-octyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate

PC : carbonate de propylène

PEO : oxyde de polyéthylène

PF_6^- : ion hexafluorophosphate

Pt : platine

PVA : poly(acétate de vinyle)

PVDF : polyfluorure de vinylidène

$\text{Pyr}_{13}\text{TFSI}$: N-méthyl-N-propylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide

Pyr^+ : ion pyrrolidinium

$\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$: N-méthyl-N-butylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide

RuO_2 : dioxyde de ruthénium

SEI : « Solid Electrolyte Interface », couche de passivation due à la dégradation de l'électrolyte

SOHIO : « Standard Oil of Ohio Company »

SPECS : « Step Potential ElectroChemical Spectroscopy », spectroscopie électrochimique par pas de potentiel

TiS_2 : disulfure de titane

TFSI⁻ : ion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide

TMOS : orthosilicate de tétraméthyle

trans : conformation transoïde

UPS : « Uninterruptable Power Supply », alimentation sans interruption

UV : ultraviolet

VFT : Vogel- Fulcher-Tamman

VN : nitrure de vanadium

wt% : pourcentage massique

Nomenclature

A : aire (spectre Raman)

B : barrière de pseudo-activation (loi d'Arrhenius)

B : paramètre lié à la diffusion ionique (SPECS)

C : capacité

C'' : partie imaginaire de la capacité

d_{001} : espacement interfeuillets dans MnO_2 birnessite

D : index de fragilité

e : épaisseur

E : densité d'énergie

E_s : taille de pas de potentiel

f_0 : fréquence au maximum de C''

G : gain de surface

I : courant

i_{C1} : courant lié à la double couche électrochimique

i_{C2} : courant lié à la pseudocapacité

i_D : courant lié à la diffusion

i_R : courant lié aux réactions parasites

I : intensité (spectre Raman)

$\text{Im}(Z)$: partie imaginaire de l'impédance

M : mol.L^{-1}

n : nombre de coordination

P : densité de puissance

Q : quantité de charge

$r_{\text{cis/trans}}$: ratio des conformères cisoïdes et transoïdes du TFSI⁻

R : résistance

$\text{Re}(Z)$: partie réelle de l'impédance

S : surface

t : temps

T : température

T_0 : température de transition vitreuse idéale ou température de Vogel)

T_d : température de dégradation

U : tension (ΔU : fenêtre de potentiel)

x : fraction molaire

x_c : centre (spectre Raman)

y_0 : ligne de base (spectre Raman)

η : viscosité

Λ : conductivité molaire

μ : facteur de forme ou ratio Lorentzienne / Gaussienne (spectre Raman)

v : vitesse de balayage

ν_1 : mode de vibration d'étirement symétrique des liaisons Mn – O des octaèdres [MnO_6]

ν_2 : mode de vibration d'étirement dans le plan basal des liaisons Mn – O des octaèdres [MnO_6]

σ : conductivité ionique

σ_0 : conductivité ionique à température infinie

τ_0 : temps de relaxation

ω : largeur à mi-hauteur (spectre Raman)

Introduction

Le développement de l'industrie et de l'économie, mais aussi la recherche du confort et de la liberté, ont amené à la création et à la démocratisation de certaines innovations, telles que les objets autonomes et connectés. Depuis le début des années 90, la généralisation de l'utilisation de batteries lithium-ion a fait exploser la quantité d'objets nomades et rechargeables et a grandement contribué à notre mobilité. Par ailleurs, le Web s'est globalisé et est devenu incontournable dans notre travail et notre quotidien.

Depuis une vingtaine d'années, l'Internet des Objets (IoT, « Internet of Things » en anglais) se développe à l'interface du Web et des objets autonomes. L'IoT désigne l'interconnexion d'objets (capteurs, smartphones, ordinateurs, puces RFID...) qui communiquent entre eux dans le but de réaliser une tâche commune ¹. Dans le futur, l'IoT sera applicable à des domaines très variés comme la santé, l'environnement, l'industrie, la domotique, la sécurité, etc. Des processus industriels, tel que le suivi du transport et de la logistique d'un produit, pourront être automatisés. Par exemple Michelin propose déjà une solution de suivi international et en direct de containers ². Le suivi médical de maladies chroniques, comme le diabète, pourra aussi être facilité via l'utilisation de l'IoT ³.

L'IoT fait actuellement face à plusieurs obstacles à son développement et à sa généralisation. L'intégration des systèmes, leur interconnexion et le recueil, traitement et transfert des données font partie de ces problèmes à surmonter. De plus, certains des objets de l'IoT (en particulier les capteurs) seront amenés à fonctionner de manière autonome, c'est-à-dire d'être auto-suffisants en énergie et d'être exempts de maintenance. Pour ces capteurs de l'IoT, des problèmes d'alimentation en électricité, de durée de vie et de fiabilité s'ajoutent à ceux cités précédemment.

Pour pouvoir fonctionner de manière autonome, un capteur de l'IoT a besoin d'être alimenté en électricité. Pour cela, il peut être connecté à un système qui convertit une source d'énergie environnante (vibrationnelle, thermique, solaire, etc.) en électricité. Ces sources d'énergie sont souvent intermittentes et ne peuvent assurer une alimentation continue du capteur. L'utilisation d'un système de stockage de l'énergie permettrait alors de réguler la production et la distribution de l'électricité au sein du système autonome. Enfin, en fonction de leur application, ces capteurs devront être utilisés dans un espace limité et leur miniaturisation sera nécessaire.

Actuellement, les dispositifs miniaturisés de stockage de l'énergie (d'une taille de l'ordre du cm² ou cm³) les plus performants et en majorité disponibles commercialement sont les micro-batteries. Ces dernières présentent une forte densité surfacique d'énergie, à l'instar des batteries conventionnelles qui ont forte densité massique d'énergie. Cependant, leur densité de puissance et leur durée de vie sont limitées et restreignent leur utilisation pour alimenter des capteurs autonomes. Le couplage ou le remplacement des micro-batteries par un autre type de système de stockage de l'énergie est nécessaire pour répondre à la consommation des capteurs autonomes au cours de leur durée d'utilisation.

Les micro-supercondensateurs permettent de répondre en partie à ces besoins, grâce à leur grande durée de vie et leur forte densité surfacique de puissance, mais leur densité surfacique d'énergie est faible. L'amélioration de ce dernier paramètre est alors indispensable pour permettre un plus grand champ d'utilisations possibles aux micro-supercondensateurs. Cependant, ces systèmes sont limités en surface et en volume à respectivement quelques mm^2 et quelques mm^3 , et les performances des micro-supercondensateurs sont proportionnelles à la surface de leurs électrodes. Une attention particulière doit donc être portée aux électrodes des micro-supercondensateurs pour optimiser au mieux leur surface.

Une autre problématique se situe au niveau de l'électrolyte du micro-supercondensateur. Les électrolytes utilisés couramment sont basés sur des solvants aqueux ou organiques pour leur bonne conductivité ionique. La large fenêtre de potentiel d'utilisation des électrolytes organiques favorise les performances des micro-supercondensateurs car leur densité d'énergie est proportionnelle au carré de la tension maximale utilisée. Cependant, ces électrolytes sont souvent fortement inflammables et leur état liquide les rend vulnérables à une fuite. Ces deux problèmes peuvent être surmontés conjointement par l'utilisation d'un électrolyte non-inflammable et sous forme solide.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a pour objectif d'améliorer la densité d'énergie et la sécurité des micro-supercondensateurs, via l'utilisation d'électrodes 3D et d'électrolyte solide. Cette thèse s'inscrit parmi les travaux financés par le projet ANR DENSSCAPIO (ANR-17-CE05-0015, « Denser and safer energy storage in nanostructured all-solid supercapacitors »). L'IMN (Institut des Matériaux de Nantes), l'IEMN (Institut d'électronique de microélectronique et de nanotechnologie, Lille) et l'ICGM (Institut Charles Gerhardt Montpellier) sont les trois laboratoires qui prennent part à ce projet ANR.

Des électrodes 3D microstructurées utilisées dans ce travail sont réalisées à l'IEMN à partir de wafer de silicium; puis sont fonctionnalisées à l'IMN avec un matériau pseudocapacitif, le dioxyde de manganèse (MnO_2). Des ionogels (liquides ioniques confinés dans une matrice solide) sont ensuite caractérisés et exploités comme électrolyte solide dans des micro-supercondensateurs tout-solide complets avec les électrodes 3D fonctionnalisées.

Le premier chapitre présente un état de l'art permettant de parcourir les connaissances utiles à ces travaux de thèse. Les connaissances actuelles sur le fonctionnement des supercondensateurs, des électrodes pseudocapacitives puis des micro-supercondensateurs sont d'abord décrites. Le reste de ce chapitre est axé sur la présentation des liquides ioniques puis des ionogels et de leur utilisation comme électrolytes pour supercondensateurs.

Le deuxième chapitre regroupe les caractérisations réalisées sur les liquides ioniques et ionogels. Dans un premier temps, l'influence de l'ajout de sels de lithium ou de sodium sur la conductivité ionique des liquides ioniques et ionogels est évalué. Les coordinations et conformations des ions qui composent le

liquide ionique sont ensuite étudiées. Les effets de l'ajout des sels et du confinement sur le liquide ionique sont également présentés dans ce chapitre.

Le troisième chapitre est axé sur la caractérisation des micro-supercondensateurs. Les liquides ioniques et ionogels étudiés dans le chapitre précédent sont utilisés comme électrolyte. Le rôle de l'ajout de sels dans les liquides ioniques et ionogels est étudié avec les caractérisations de micro-supercondensateurs face-à-face. Des dispositifs à électrodes interdigitées et hiérarchiques sont également présentés.

L'étude des interactions entre l'électrolyte (liquides ioniques et ionogels) et le matériau d'électrode (MnO_2) est approfondie dans le dernier chapitre. Les techniques de spectroscopie électrochimique par paliers de potentiel (SPECs, « Step Potential ElectroChemical Spectroscopy ») et de spectroscopie Raman *in situ*, ainsi que leurs résultats, sont présentés.

Enfin, l'ensemble de ces travaux est résumé dans la conclusion, puis des perspectives à ce travail sont évoquées.

Chapitre I : Etat de l'art

I.1 Introduction	7
I.2 Des supercondensateurs aux micro-supercondensateurs	7
I.2.1 Les supercondensateurs	7
Généralités	7
Principe de fonctionnement – Capacité de double couche	8
Evolution des supercondensateurs	11
Les électrodes de carbone.....	11
Grandeurs caractéristiques et unités	12
I.2.2 Les supercondensateurs pseudocapacitifs.....	15
Généralités	15
Les matériaux pseudocapacitifs	15
Description de la pseudocapacité	16
I.2.3 L'Internet des Objets et le stockage de l'énergie.....	18
Le stockage de l'énergie dans l'Internet des Objets	18
Les micro-batteries.....	20
I.2.4 Les micro-supercondensateurs	21
Généralités	21
La configuration face-à-face 2D	22
La configuration interdigitée 2D.....	23
Les électrodes 3D	25
I.3 Les liquides ioniques comme électrolyte	27
I.3.1 Les liquides ioniques parmi les électrolytes	27
Généralités	27
Les électrolytes organiques et aqueux.....	27
Les liquides ioniques.....	28
Liquides ioniques protiques et aprotiques.....	29
L'influence des impuretés	30
Etat de l'art sur les liquides ioniques.....	30

I.3.2 Les propriétés et grandeurs caractéristiques des liquides ioniques	31
Viscosité et ionicité.....	31
Conductivité ionique et fragilité.....	32
Fenêtre de potentiel.....	33
Propriétés thermiques.....	34
I.3.3 Les utilisations des liquides ioniques.....	35
Les utilisations des liquides ioniques	35
Les liquides ioniques pour les supercondensateurs.....	35
I.4 Les liquides ioniques confinés : les ionogels	37
I.4.1 Les ionogels parmi les électrolytes solides.....	37
Les électrolytes solides.....	37
Généralités sur les ionogels.....	38
Etat de l'art sur les ionogels	39
I.4.2 L'influence du confinement sur les propriétés du liquide ionique	39
L'organisation des ions dans le ionogel.....	39
Mobilité et conductivité ionique	40
Propriétés thermiques.....	41
I.4.3 Les ionogels comme électrolyte solide	42
Les applications des ionogels	42
Les ionogels pour les micro-supercondensateurs.....	43
I.5 Conclusion du chapitre	43

I.1 Introduction

Ce premier chapitre est divisé en trois parties principales au cours desquelles sont présentés les éléments et connaissances utilisés dans la suite du document. La première partie de ce chapitre présente d'abord des généralités sur les supercondensateurs puis est dirigée sur les micro-supercondensateurs en dressant un état de l'art. Les liquides ioniques sont présentés au cours de la seconde partie de ce chapitre, leurs caractéristiques principales ainsi que leur utilisation comme électrolyte pour supercondensateur y sont abordées. La troisième partie de ce chapitre est axée sur les électrolytes solides à base de liquide ionique, les ionogels. Leurs propriétés et l'intérêt de leur utilisation comme électrolyte solide pour micro-supercondensateurs sont présentés.

I.2 Des supercondensateurs aux micro-supercondensateurs

I.2.1 Les supercondensateurs

Généralités

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie ⁴. Comme les batteries, ils sont composés d'une électrode négative et d'une électrode positive, séparées par un électrolyte qui permet l'échange d'ions d'une électrode à l'autre. Les supercondensateurs font appel au stockage capacitif des charges tandis que les batteries sont basées sur le stockage faradique. Le fonctionnement des batteries utilise des mécanismes avec une cinétique limitée. Ce sont des réactions chimiques d'oxydoréduction avec les matériaux d'électrode ou l'insertion d'ions dans les matériaux d'électrode. Dans les supercondensateurs, les charges sont stockées à la surface des électrodes lorsqu'elles sont polarisées ⁵.

Grâce au principe de fonctionnement des supercondensateurs, leur durée de charge ou décharge est de l'ordre de quelques fractions de secondes à quelques minutes. En comparaison, la charge ou décharge des batteries dure plusieurs heures, dépendamment de la cinétique des réactions faradiques aux électrodes.

Les différences de principe de fonctionnement des batteries et supercondensateurs dictent leurs performances en puissance et en énergie. Les batteries peuvent délivrer une grande quantité d'énergie grâce au principe de stockage faradique des charges qu'elles utilisent, mais avec une puissance limitée par la cinétique de ces réactions chimiques. Les supercondensateurs délivrent une quantité d'énergie qui est limitée par le nombre de charges stockées à la surface des électrodes, mais qui permet une grande puissance grâce à la mobilité importante des charges d'une électrode à l'autre. En termes d'énergie et de puissance délivrée, les supercondensateurs se placent entre les condensateurs et les batteries ⁶⁻⁸.

La durée de vie des dispositifs est également fortement influencée par le type de réactions qui a lieu dans le dispositif de stockage de l'énergie. Les réactions aux électrodes d'une batterie (insertions et désinsertions) entraînent une dégradation des électrodes et de l'électrolyte qui limite leur durée de vie. Pour les batteries, ce vieillissement dépend de divers paramètres tels que la nature chimique des

électrodes et de l'électrolyte, l'environnement d'utilisation, la vitesse et le potentiel utilisé lors du cyclage, etc ⁶. Grâce aux réactions capacitatives sur lesquelles les supercondensateurs sont basés, les électrodes et l'électrolyte qui les composent subissent une dégradation très limitée. L'environnement d'utilisation (en particulier la température) et les paramètres d'utilisation (potentiel, intensité du courant...) sont les principaux facteurs influençant le vieillissement des supercondensateurs ^{10,11}.

Un dispositif de stockage électrochimique de l'énergie est généralement estimé usé lorsque sa capacité en charge passe sous les 80 % de sa capacité initiale ou lorsque sa résistance de série double par rapport à sa valeur initiale. Ce choix de valeur de capacité a été défini selon l'évolution observée de la capacité en fonction du nombre de cycles d'une batterie, qui décroît rapidement au-delà d'une perte de 20 % de la capacité initiale ¹². Avant d'atteindre cette valeur, les batteries réalisent en général quelques centaines de cycles de charge et décharge tandis que les supercondensateurs en réalisent plusieurs millions.

Principe de fonctionnement – Capacité de double couche

A l'état déchargé, les ions contenus dans l'électrolyte sont répartis de façon homogène et forment un milieu électriquement neutre. Lorsque les électrodes positive et négative sont polarisées par l'application d'une tension, les ions présents dans l'électrolyte se déplacent jusqu'à proximité de la surface de l'électrode de charge opposée. La Figure I-1 représente un supercondensateur dans un état chargé. Le nombre d'ions accumulés à la surface des électrodes (i.e. la quantité de charges) est proportionnel à la tension appliquée selon l'Equation (I-1). La taille des ions et leur concentration dans l'électrolyte impactent également cette couche d'ions accumulés en surface.

$$Q = C * U \quad (I-1)$$

Avec Q la quantité de charges (C), C la capacité (F) et U la tension appliquée (V).

Le stockage capacitif des charges d'un supercondensateur s'appuie sur le principe de la double couche électrochimique ^{6,8}. Un supercondensateur peut alors être représenté comme deux condensateurs en série (Voir Figure I-1) qui sont séparés par une résistance qui symbolise l'électrolyte. La somme de la résistance de l'électrolyte, des électrodes, des collecteurs de courant et des interfaces électrode/électrolyte entre les différents composants est appelée la résistance série équivalente (ESR, « Equivalent Serie Resistance »).

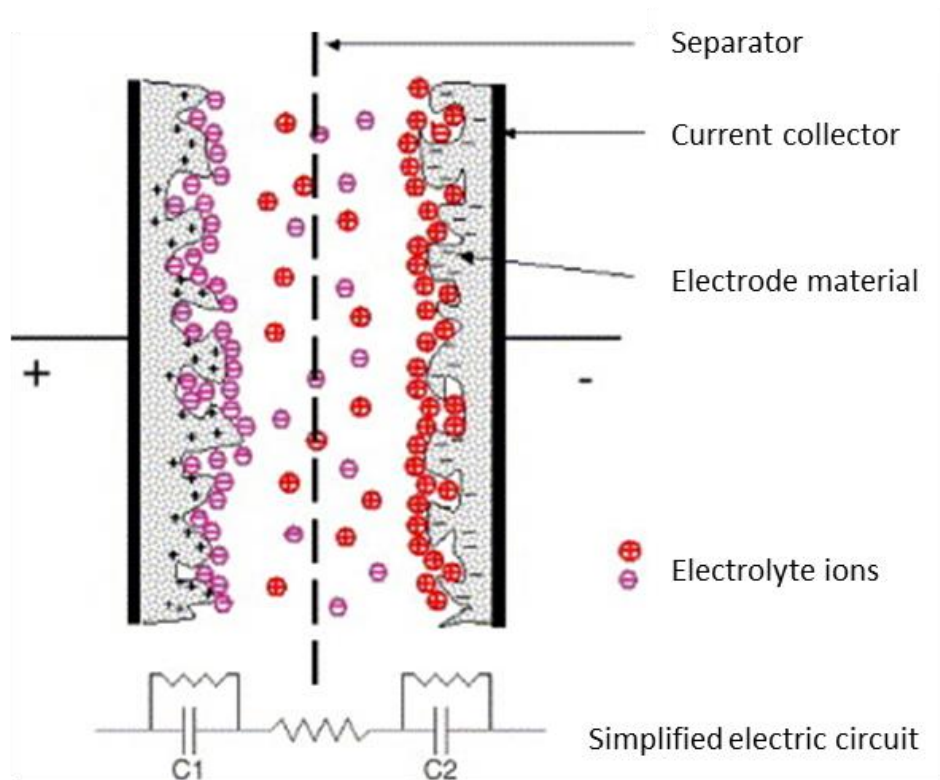


Figure I-1 : Illustration d'un supercondensateur chargé et de son circuit équivalent, adapté de Pandolfo et al. ¹³.

La double couche électrochimique décrit l'organisation des charges présentes dans l'électrolyte à proximité de la surface d'une électrode polarisée. Elle est principalement représentée par les modèles d'Helmholtz, de Gouy-Chapman et de Stern ¹⁴, schématisés sur la Figure I-2.

Helmholtz a été le premier à décrire la double couche électrochimique en 1879 ¹⁵. Il propose une organisation des charges identique à celle d'un condensateur avec une couche d'ions chargés à la surface de l'électrode et une couche d'ions dans l'électrolyte, adsorbée à la surface de l'électrode, de charge égale et opposée ¹⁶ (Voir Figure I-2 (a)). L'espace entre la surface de l'électrode et le centre des ions adsorbés est appelé la couche de Helmholtz. Ce modèle est le plus simple, mais il ne prend pas en compte les interactions entre ions dans l'électrolyte.

En 1913 et 1910 respectivement, Gouy et Chapman ont proposé un autre modèle pour la double couche électrochimique en admettant l'existence d'une couche diffuse d'ions de différentes charges ^{17,18}. Le modèle de Gouy-Chapman permet de prendre en compte la concentration en ions de l'électrolyte et leur mobilité. Il décrit une couche de diffusion à proximité de la surface chargée. Cette couche présente une concentration en ions de charge opposée à celle de la surface, qui diminue progressivement selon la distribution de Boltzmann, jusqu'à atteindre l'équilibre du reste de l'électrolyte (Voir Figure I-2 (b)). Ce modèle permet de décrire correctement les cas où l'électrolyte est peu concentré, mais montre ses limites lorsque la concentration en ions devient grande.

Le troisième modèle, présenté en Figure I-2 (c), est celui développé par Stern en 1924 ¹⁹. Il reprend la couche d'Helmholtz d'ions en surface de l'électrode et la couche diffuse de Gouy-Chapman, d'où son

appellation de double couche électrochimique. Ce modèle est le plus réaliste et prend en compte le diamètre des ions qui étaient considérés comme ponctuels dans les deux modèles précédents.

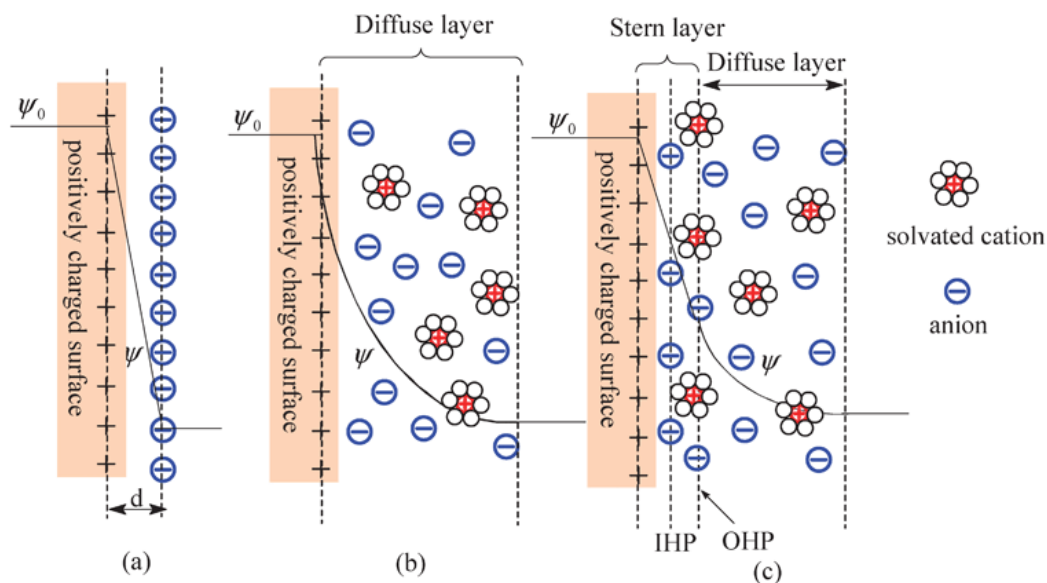


Figure I-2 : Illustrations de la capacité de double couche selon les modèles (a) d'Helmholtz, (b) de Gouy-Chapman et (c) de Stern ²⁰.

Plus récemment, Fedorov et Kornyshev se sont intéressés à la distribution ionique de la double couche électrochimique dans des milieux liquides ioniques ²¹. Ils prennent en compte la taille mais aussi la distribution de la charge des ions plus complexes qui composent les liquides ioniques. En effet, ces ions sont généralement des molécules de taille importante, souvent asymétriques, et avec leur charge localisée sur une partie seulement de la molécule. La Figure I-3 présente des schémas de la distribution des ions d'un liquide ionique à une interface polarisée, où les cations sont composés d'une partie chargée et d'une partie neutre. Pour les deux polarisations présentées, il est possible de voir que la partie neutre des cations a une influence différente sur l'organisation de la double couche électrochimique. Par exemple, dans ce cas, les anions sont repoussés dans une couche plus éloignée par la partie neutre des cations avec une polarisation négative.

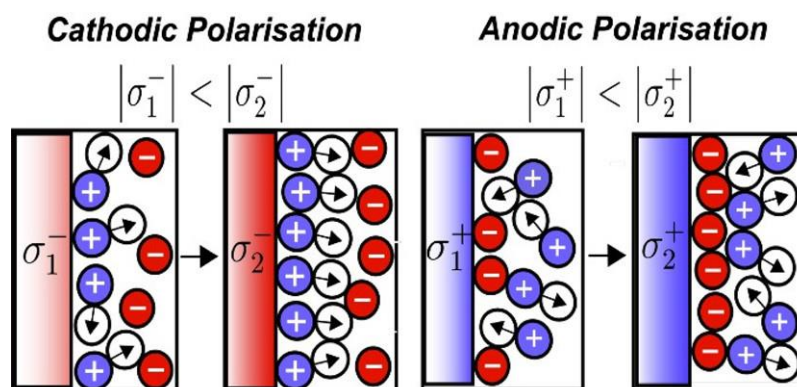


Figure I-3 : Illustrations de l'organisation de la double couche électrochimique dans un liquide ionique avec une polarisation négative (à gauche) et positive (à droite) ²¹. Les cations sont représentés avec un volume chargé et un volume neutre, les anions sont représentés avec un volume chargé seulement.

Evolution des supercondensateurs

Le principe de fonctionnement des supercondensateurs est connu depuis qu'Helmholtz l'a décrit en 1879, mais n'a fait l'objet d'un brevet qu'à partir de 1957. Becker, par l'intermédiaire de la « General Electric Company », présente un condensateur électrolytique basé sur des électrodes de carbone poreux et un électrolyte aqueux²². Une utilisation envisagée de ce condensateur était de « lisser » les variations d'un potentiel.

En 1970, Boos, par l'intermédiaire de SOHIO (« Standard Oil of Ohio Company »), dépose un brevet pour un condensateur électrolytique avec des électrodes de pâte de carbone activé²³. Les électrodes présentées dans ces travaux ont l'avantage d'être flexibles par rapport à celles présentées dans le brevet de Becker. Cela facilite la fabrication des dispositifs. Ce brevet présente également l'utilisation d'un électrolyte organique qui permet d'atteindre une tension de cellule plus grande qu'avec un électrolyte aqueux.

Le terme « supercondensateur » est apparu en 1978 avec la première commercialisation d'un de ces dispositifs par NEC (« Nippon Electric Company »), pour la sauvegarde de mémoire d'ordinateur. Ces supercondensateurs étaient fabriqués avec un électrolyte aqueux d'après le brevet de Boos.

Depuis les années 80, les travaux sur les supercondensateurs ont majoritairement consisté à l'optimisation de l'électrolyte, pour atteindre une plus faible résistance et une plus grande tension d'utilisation ; mais aussi des électrodes avec des matériaux carbonés permettant d'atteindre de plus grandes surfaces spécifiques.

La presque totalité des supercondensateurs qui sont actuellement commercialisés sont conçus avec des électrodes à base de carbone et un électrolyte organique. Selon les applications visées, des capacités de l'ordre de quelques farads à plusieurs milliers de farads sont disponibles. Actuellement, les supercondensateurs servent dans l'électronique de puissance et comme système de stockage de secours à forte densité de puissance (UPS, « Uninterruptable Power Supply »). Ils sont utilisés comme systèmes complémentaires pour écrêter les pics de consommations ou satisfaire des besoins en forte puissance et faible temps de réponse, et permettent de lisser le potentiel et la fréquence d'un courant alternatif ou d'un courant produit par certaines sources d'énergie renouvelables²⁴.

Les électrodes de carbone

Le carbone, en particulier sous forme de carbone activé, est le matériau d'électrode le plus utilisé dans les supercondensateurs basés sur le principe de double couche électrochimique^{25,26}. Le choix de ces matériaux découle de leurs qualités qui sont : un coût limité, une bonne conductivité électronique, une bonne stabilité thermique et chimique, la facilité de leur mise en forme et surtout une très grande surface spécifique ($1500 - 2500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)¹³.

Le carbone activé est obtenu à partir de matériaux riches en carbone, sur lesquels est appliqué un traitement en deux étapes pour d'abord purifier la matière première (carbonisation) et ensuite créer la porosité permettant d'obtenir une large surface spécifique (activation)²⁷. Le contrôle de la taille des

pores est essentiel pour optimiser les performances des supercondensateurs. Par exemple, une taille de pore similaire à celle d'ions solvatés dans l'électrolyte permet une désolvatation partielle de ces ions et une amélioration de la capacité du supercondensateur ²⁸.

Les électrodes de carbone activé couramment utilisées contiennent en général un polymère liant et un agent conducteur. Le liant permet une bonne tenue mécanique de l'électrode et son adhésion au collecteur de courant. Ce liant est souvent un polymère de type polyfluorure de vinylidène (PVDF), qui est présent à hauteur de 5 – 15 wt% dans l'électrode. L'agent conducteur améliore la conductivité électronique de l'électrode. C'est en général du noir de carbone (particules de petite taille) qui est ajouté à hauteur de 1 – 10 wt%.

Grandeurs caractéristiques et unités

La fenêtre de stabilité électrochimique du supercondensateur ΔU (V) a une influence importante sur ses performances. Cette fenêtre est dépendante de plusieurs paramètres, dont le type d'électrodes utilisées, la nature et la pureté de l'électrolyte et l'environnement d'utilisation du dispositif. L'application de potentiels trop élevés ou trop faibles, respectivement en oxydation et en réduction, entraînent une dégradation d'un ou des matériaux qui composent le supercondensateur. Par exemple, le solvant de l'électrolyte peut être réduit ou oxydé lorsque ces bornes de potentiel sont dépassées. A trop haut potentiel, le carbone d'une électrode peut aussi être oxydé, et à trop bas potentiel, une SEI (« Solid Electrolyte Interface », une couche de passivation due à la dégradation du solvant et de l'électrode) peut se former à la surface de l'électrode. Ces transformations irréversibles entraînent la diminution de la quantité de matériaux qui participent au stockage de charges et donc de la durée de vie et des performances du supercondensateur. Pour limiter l'apparition de ces dégradations, le choix d'une fenêtre de potentiel adaptée est essentielle.

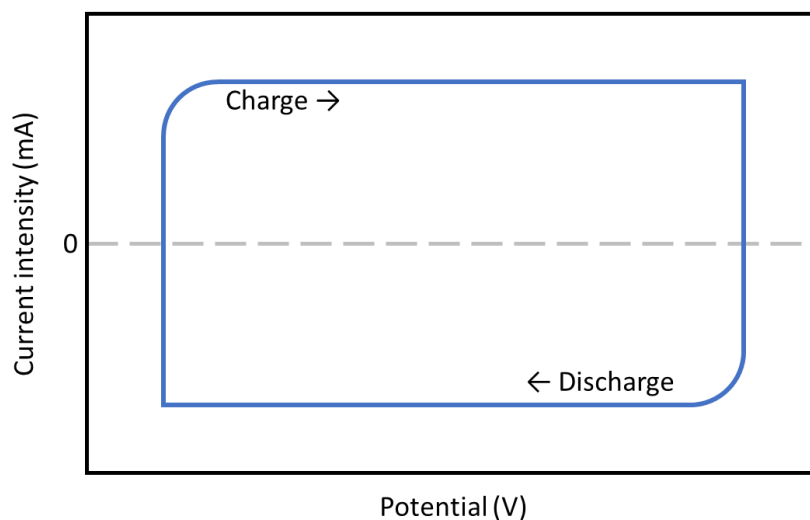


Figure I-4 : Schéma d'une voltampérométrie cyclique d'un supercondensateur, adapté de Fleischmann et al. ²⁹.

Un moyen aisé d'estimer cette fenêtre de stabilité électrochimique est de réaliser une voltampérométrie cyclique en augmentant progressivement les valeurs de potentiel d'oxydation et de réduction. Cela permet de déterminer une zone de potentiel dans laquelle les réactions d'oxydoréduction sont réversibles. Pour un supercondensateur, cette fenêtre de stabilité électrochimique est remarquable par sa forme rectangulaire et symétrique par rapport à l'axe de l'intensité du courant (Voir Figure I-4).

La capacité est la grandeur caractérisant la quantité de charges disponible dans le supercondensateur. Elle est exprimée en farad (F). Un supercondensateur étant composé de deux électrodes placées en série, la capacité C du dispositif est obtenue selon l'Equation (I-2) avec C_+ et C_- , respectivement les capacités des électrodes positives et négatives. Dans le cas d'un supercondensateur avec des électrodes symétriques, C_+ et C_- sont égales. La capacité du dispositif est alors égale à la moitié de celle de l'une de ses électrodes.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-} \quad (I-2)$$

Avec C la capacité du supercondensateur, C_+ la capacité de l'électrode positive et C_- la capacité de l'électrode négative, toutes trois en farad (F).

Expérimentalement, la capacité d'un supercondensateur peut être déterminée à partir d'une voltampérométrie cyclique selon l'Equation (I-3). L'amplitude I du courant délivré par le supercondensateur est intégrée par rapport à la durée entière t de la charge ou la décharge puis est divisée par la fenêtre de potentiel ΔU .

$$C = \frac{\int I dt}{\Delta U} \quad (I-3)$$

Avec C la capacité du supercondensateur (F), I le courant mesuré (A), t la durée d'une charge ou décharge (s) et ΔU la fenêtre de potentiel sur laquelle la mesure est effectuée (V).

La densité d'énergie E peut ensuite être définie par l'Equation (I-4). Elle est généralement normée par unité de masse, voire de volume ou de surface dans le cas des micro-supercondensateurs.

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

Avec E la densité d'énergie (J), C la capacité (F) et ΔU la fenêtre de potentiel (V).

La densité de puissance P peut ensuite être obtenue à partir de la densité d'énergie et la vitesse de décharge ou charge du supercondensateur selon l'Equation (I-5).

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (I-5)$$

Avec P la densité de puissance (W), E la densité d'énergie (J) et Δt la durée d'une décharge ou d'une charge (s).

La densité d'énergie peut être tracée en fonction de la densité de puissance pour obtenir un diagramme de Ragone qui permet d'avoir un aperçu de la plage de performance du dispositif. La Figure I-5 présente des densités d'énergie et de puissance de supercondensateurs et de batteries commerciales. Les supercondensateurs atteignent des densités de puissance de l'ordre de 10^4 W.kg^{-1} , tandis que les batteries ont une densité de puissance plu faible, autour de $10^2 - 10^3 \text{ W.kg}^{-1}$. Cependant, les supercondensateurs présentent des densités d'énergie plus faible que les batteries, respectivement autour de $1 - 10 \text{ Wh.kg}^{-1}$ et $10^2 - 10^3 \text{ Wh.kg}^{-1}$ pour chacun de ces dispositifs.

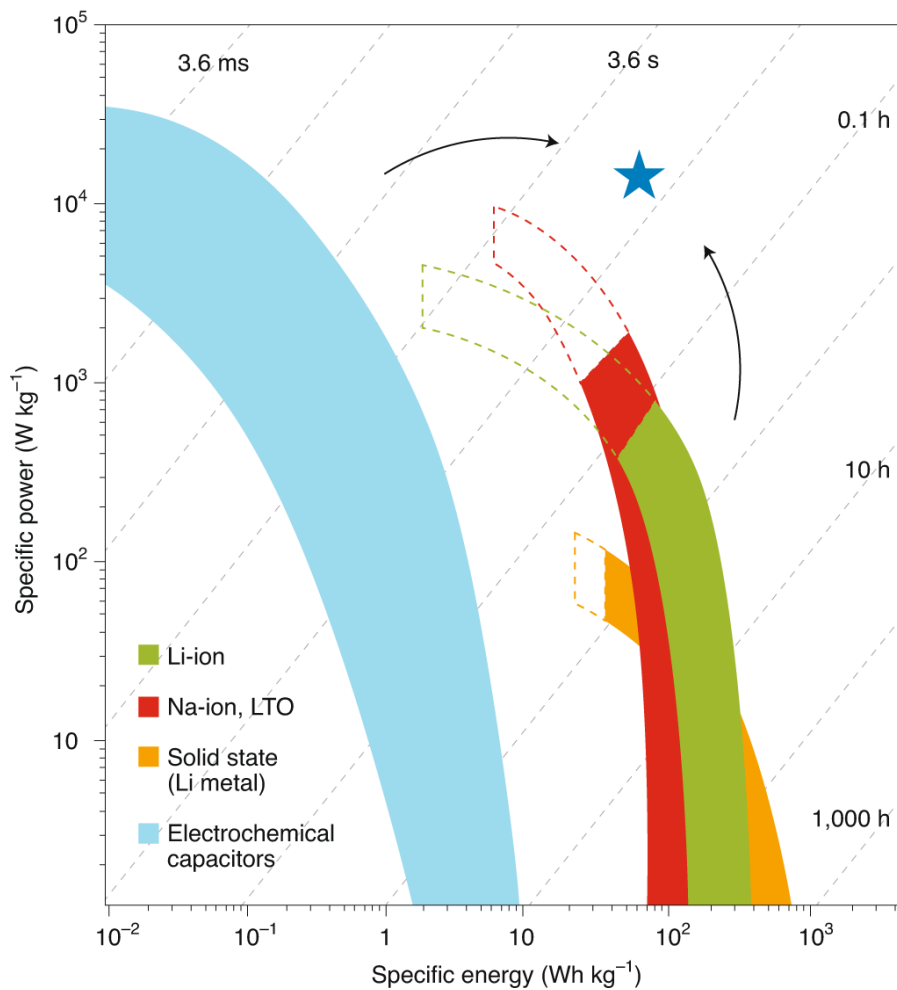


Figure I-5 : Diagramme de Ragone incluant batteries et supercondensateurs ²⁵. L'étoile symbolise l'objectif de performance à atteindre pour les batteries et supercondensateurs.

Aussi bien pour les supercondensateurs que les batteries, l'un des enjeux est d'améliorer la valeur de leur densité la plus faible tout en conservant la plus grande. L'objectif est de permettre une plus grande souplesse d'utilisation du système de stockage de l'énergie ²⁵. En effet, pour les supercondensateurs, l'augmentation de leur densité d'énergie, tout en conservant leur densité de puissance, leur permettrait d'accéder à une gamme d'utilisation plus large.

I.2.2 Les supercondensateurs pseudocapacitifs

Généralités

Les matériaux carbonés utilisés communément comme matériaux d'électrode pour les supercondensateurs permettent d'atteindre de fortes densités de puissance grâce, entre autres, à leur très grande surface spécifique. Cependant, l'optimisation de ces matériaux ne permet pas d'améliorer de façon significative la densité d'énergie, qui fait défaut aux supercondensateurs.

L'emploi de matériaux dits pseudocapacitifs dans les électrodes est une voie prometteuse pour l'amélioration de la densité d'énergie des supercondensateurs. On parle de pseudocapacité pour des matériaux présentant un comportement d'apparence capacitif mais dont le stockage de charges n'est pas capacitif³⁰. Le comportement apparent de ces matériaux présente une proportionnalité entre la quantité de charge stockée et le potentiel comme dans le cas des supercondensateurs à double couche électrochimique (Voir Equation (I-1)).

Les matériaux satisfaisant la définition de la pseudocapacité sont le dioxyde de ruthénium (RuO_2) et le dioxyde de manganèse (MnO_2)^{31,32}. Ils présentent tous deux des réactions faradiques de surface, rapides et réversibles, permettant une amélioration notable de la quantité de charge stockée et donc de la densité d'énergie des supercondensateurs⁵. Ces réactions d'oxydoréduction donnent aux électrodes concernées des temps de réponses semblables à ceux de réactions capacitives (voltammogramme rectangulaire). Les réactions d'oxydoréduction de ces matériaux pseudocapacitifs ont en général une constante de temps légèrement supérieure à celle d'un dispositif exclusivement capacitif^{6,33}, ce qui a pour effet de faire décroître la densité de puissance du supercondensateur.

Les matériaux pseudocapacitifs

RuO_2

Le développement des matériaux pseudocapacitifs a débuté à partir de 1971 avec les travaux de Trasatti et al. avec la caractérisation du comportement électrochimique de RuO_2 dans un électrolyte aqueux³⁴. Sans présenter des valeurs de capacités élevées, ces premiers travaux montrent le comportement pseudocapacitif du RuO_2 et le rôle de sa structure amorphe et poreuse ainsi que celui de son hydratation. Les travaux qui ont fait suite à celui-ci ont permis d'affirmer l'intérêt de RuO_2 comme matériau d'électrode en présentant de fortes valeurs de capacité autour de 700 F.g^{-1} ^{35,36} (pour une capacité théorique de 1358 F.g^{-1} ³⁷). Le RuO_2 présente également une bonne conductivité électronique (de l'ordre de 10^2 S.cm^{-1} à température ambiante³⁷), facilitant son utilisation comme matériau d'électrode. Les freins à une utilisation répandue de ce matériau sont sa disponibilité et son coût.

Selon l'Equation (I-4), la densité d'énergie est proportionnelle à la fenêtre de potentiel d'utilisation du supercondensateur. Pour un supercondensateur utilisant des électrodes RuO_2 , sa fenêtre de stabilité électrochimique sera limitée par celle du RuO_2 , qui est de 1,3 V. Cependant, le gain de capacité apporté par les réactions pseudocapacitives de RuO_2 permet d'améliorer la densité d'énergie du dispositif.

MnO₂

Comme mentionné précédemment, le MnO₂ présente également un comportement pseudocapacitif avec des réactions d'oxydoréduction surfaciques rapides en milieu aqueux neutre. C'est en 1999 que cette propriété a été découverte par Lee et Goodenough³⁸. Dans leurs travaux, le MnO₂ est utilisé sous sa forme amorphe dans un électrolyte aqueux. L'emploi de MnO₂ comme matériau d'électrode permet d'atteindre des valeurs de capacité de l'ordre de 150 – 200 F.g⁻¹^{39,40}. La capacité théorique de ce matériau (1370 F.g⁻¹^{41,42}) est proche de celle du RuO₂, cependant, sa conductivité électronique (entre 10⁻⁴ et 10⁻⁷ S.cm⁻¹) est bien plus faible^{33,43}. Cette conductivité plus faible explique en grande partie les différences de capacités expérimentales entre RuO₂ et MnO₂. Malgré ces performances moins attrayantes que celles du RuO₂, le MnO₂ retient l'attention car c'est un matériau abondant et peu coûteux⁴³.

La fenêtre de stabilité électrochimique de MnO₂ est d'environ 1,2 V (entre 0 et 1,2 V vs Ag/AgCl)^{38,44}. C'est dans cette fenêtre de potentiel qu'ont lieu les réactions d'oxydoréduction à la surface du matériau qui sont responsables de son caractère pseudocapacitif. L'état moyen d'oxydation du manganèse varie entre + 3 et + 4 au cours de la charge et la décharge du dispositif selon l'équation de réaction (I-6) suivante⁴² :



Au cours de son oxydation et de sa réduction, la structure de MnO₂ change de volume (« respiration »). En effet, certains des paramètres de son réseau cristallin évoluent avec l'état de charge⁴⁵. Plusieurs structures de MnO₂ ont été étudiées, à savoir ses formes amorphes et cristallines (birnessite, pyrolusite, ramsdellite, spinelle...). Parmi les formes cristallines de MnO₂, c'est la birnessite avec sa structure 2D en feuillet, facilitant la mobilité des ions, qui donne les meilleures valeurs de capacité³². Les formes amorphes de MnO₂ présentent des performances similaires grâce à leur grande densité de surface.

Comme pour le RuO₂, la plage de potentiel d'utilisation de MnO₂ est réduite et limite son apport en densité d'énergie. De plus, la faible conductivité électronique de MnO₂ limite ses performances. Pour exploiter au mieux sa capacité théorique, le MnO₂ doit alors être utilisé soit avec un additif conducteur pour des électrodes épaisses, soit en couche mince.

Description de la pseudocapacité

Comme mentionné précédemment, la pseudocapacité correspond à une réaction faradique rapide, assimilable à une réaction capacitive grâce à sa cinétique. Les cations de l'électrolyte sont adsorbés en surface ou à proximité de la surface (faible couche sous-surfacique) où a lieu le transfert de charge (Voir Figure I-6)⁴⁶. En fonction de la structure du matériau pseudocapacitif, si elle favorise la mobilité ionique, une partie des cations peut participer à la pseudocapacité en s'insérant dans le volume de l'électrode³².

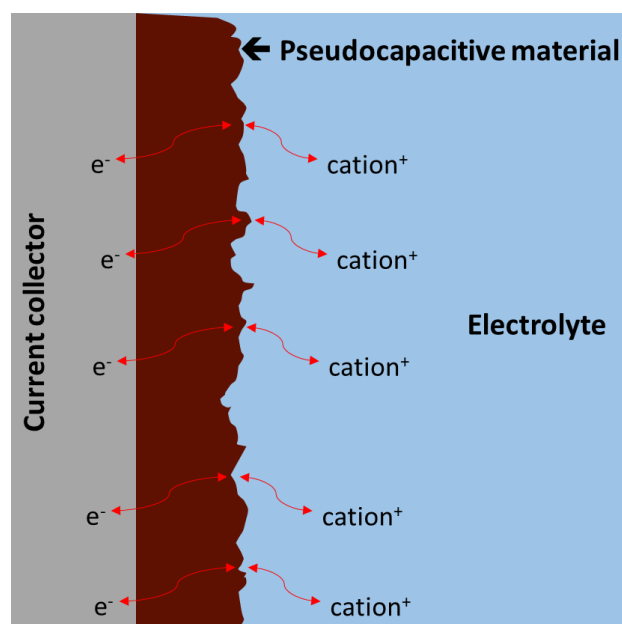


Figure I-6 : Schéma du mécanisme de stockage de charges pseudocapacitif. Adapté de Long et al. ⁴⁷.

La pseudocapacité est différentiable des réactions faradiques des matériaux de batteries notamment au niveau de leur cinétique. Dans les matériaux d'électrodes de batteries, la cinétique est limitée par des mécanismes de diffusion dans le matériau d'électrode. Dans le cas des supercondensateurs à électrodes pseudocapacitives, il y a peu de limite cinétique due au matériau d'électrode car les réactions redox ont principalement lieu à leur surface ⁴⁸. Ce phénomène est visible au niveau du signal électrochimique obtenu lors du cyclage du matériau : l'absence de pics d'oxydation et de réduction est caractéristique des matériaux pseudocapacitifs.

Au cours de la charge ou de la décharge d'un matériau pseudocapacitif, le potentiel évolue à courant quasi constant grâce à son aptitude à s'oxyder ou se réduire sur toute la fenêtre de potentiel. Cette évolution du potentiel à courant constant est caractéristique d'un système entièrement capacitif (Voir Figure I-7 (a)). En effet, la capacité de double couche électrochimique peut être décrite par la relation de proportionnalité entre l'état de charge et le potentiel ⁴⁹. Par opposition, l'évolution du potentiel en fonction de l'état de charge d'un matériau de batterie n'est pas constante et présentera des plateaux de potentiel en raison des mécanismes d'intercalation des ions en jeu (Voir Figure I-7 (b)).

Du fait de la cinétique plus lente des réactions faradiques que celle des réactions capacitives, le gain de capacité apporté par la pseudocapacité est plus important à des vitesses de cyclage plus faibles.

Le MnO_2 et le RuO_2 sont parfois décrits comme présentant des propriétés de pseudocapacité dites intrinsèques ^{33,48}. Cela signifie que leur caractère pseudocapacitif est visible quel que soit leurs structures et morphologies. Certains matériaux présentent également une pseudocapacité, mais appelée extrinsèque : le caractère pseudocapacitif de ces matériaux dépend de leur morphologie. Par exemple, le LiCoO_2 (dioxyde de cobalt et de lithium), un matériau d'électrode de batteries, présente un comportement pseudocapacitif lorsqu'il est sous forme de nanoparticules (i.e. avec une très grande surface accessible) ³³.

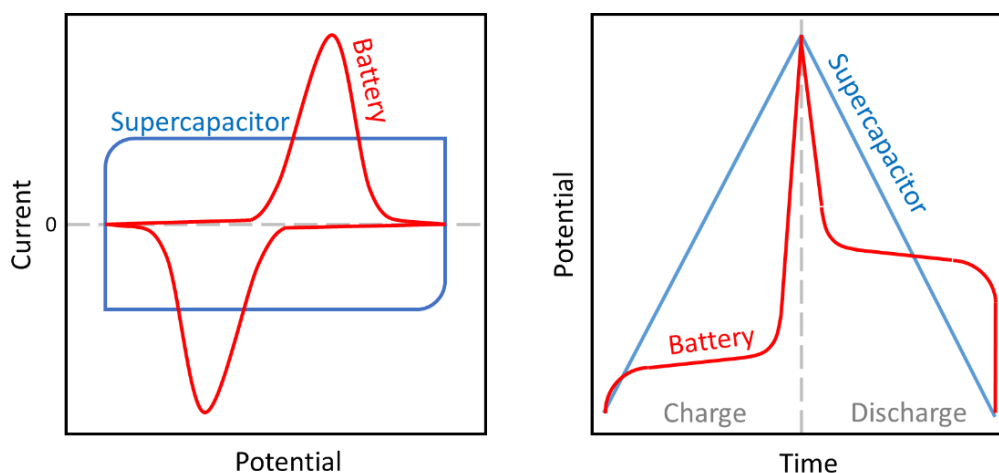


Figure I-7 : Représentations schématiques du comportement électrochimique d'un supercondensateur à double couche (en bleu) et d'une batterie (en rouge) au cours d'un cycle de charge/décharge avec (a) le courant en fonction du potentiel et (b) le potentiel en fonction du temps.

Enfin, d'autres matériaux, semblables à ceux utilisés dans les batteries, qui présentent un mécanisme d'intercalation, sont parfois appelés pseudocapacitifs du fait de leur cinétique de réaction rapide ^{50,51}. Cependant, leur cinétique est limitée par le mécanisme d'intercalation, et est bien plus lente que celle d'un matériau pseudocapacitif, tel que RuO_2 ou MnO_2 avec des réactions de surface. De plus, au cours des cyclages, ces matériaux subissent les mêmes contraintes qu'un matériau de batterie, réduisant leur stabilité et leur durée de vie comme matériau d'électrode. Enfin, leur signature électrochimique présente des pics d'oxydation et de réduction, et n'est alors pas assimilable à un comportement capacitif ³¹.

I.2.3 L'Internet des Objets et le stockage de l'énergie

Le stockage de l'énergie dans l'Internet des Objets

Le concept de l'Internet des Objets (IoT, « Internet of Things » en anglais) décrit l'interconnexion et l'intercommunication de plusieurs objets pour réaliser une tâche commune ¹. Entre autres, des capteurs, des actionneurs, des puces RFID, des téléphones portables, des ordinateurs, des serveurs, sont ces objets qui peuvent être connectés et interagir entre eux ⁵². L'intérêt de cette connexion entre les objets est qu'ils aient chacun un rôle précis et que leurs tâches soient séparées et complémentaires dans le procédé à appliquer ⁵³. Certains de ces objets serviront à collecter des données, certains à les transmettre, certains à les traiter et certains à appliquer une réponse adaptée à la demande à résoudre.

L'Internet des Objets est appelé à être omniprésent dans le futur grâce à des possibilités d'utilisation très larges ¹. Les domaines d'application sont très divers avec certains besoins facilement gérables via l'Internet des Objets. Parmi tant d'autres, le suivi de l'état d'infrastructures, la santé, les paramètres environnementaux, la logistique, le transport, le suivi médical à distance sont des domaines qui sont susceptibles d'utiliser l'Internet des Objets dans un futur plus ou moins proche (Voir Figure I-8).

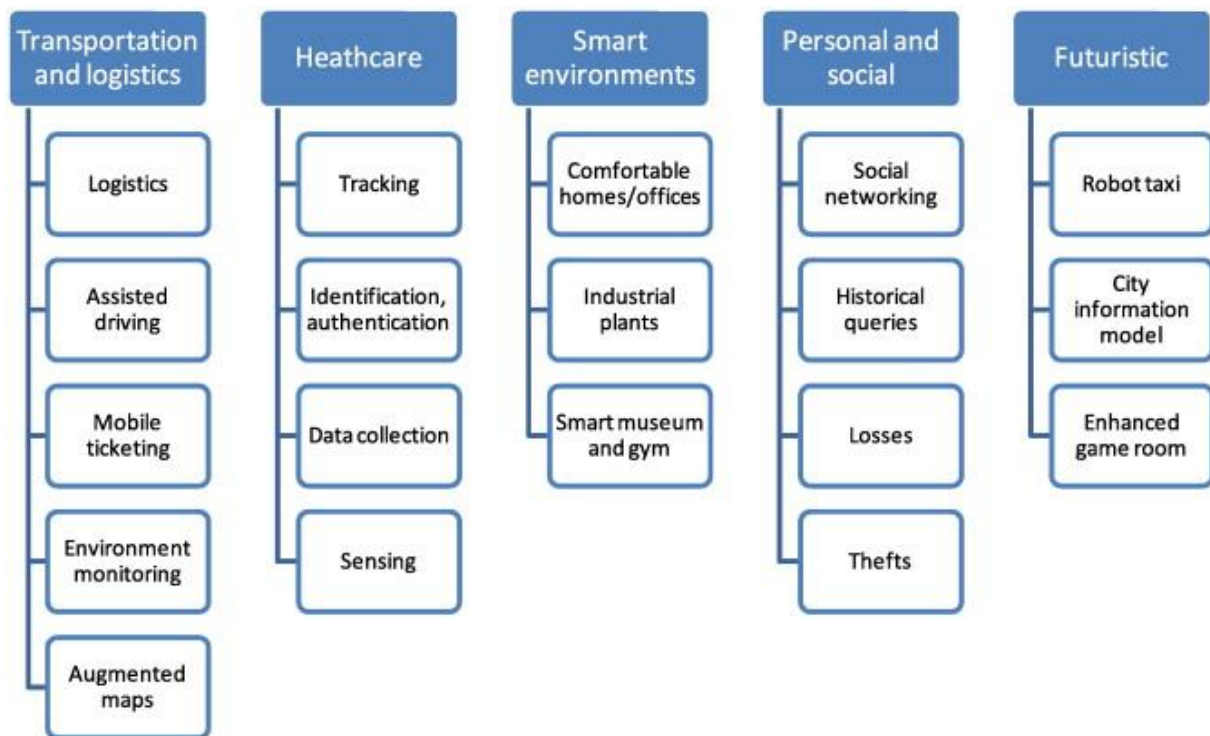


Figure I-8 : Les différents domaines d'application potentiels de l'Internet des Objets ¹.

Une grande partie des dispositifs constituant l'Internet des Objets est promise à être miniaturisée et fonctionner de manière autonome, principalement pour satisfaire des contraintes d'accessibilité et d'espace disponible. Ces dispositifs, principalement des capteurs, ne seront donc pas connectés au réseau électrique et devront se fournir en énergie autrement.

Un capteur autonome de taille réduite servant à la collecte et la transmission de données est généralement composé de cinq éléments. Ces éléments sont respectivement dédiés à la récupération d'énergie, son stockage, sa gestion et à la collecte de données et leur envoi.

Actuellement, de tels systèmes sont peu commercialisés et sont souvent à l'état de prototype ou de projet. Les différents éléments qui les composent font en général l'objet de travaux séparés. De nombreuses technologies sont envisagées pour produire de l'énergie et alimenter ces capteurs autonomes. La récupération de l'énergie peut se faire sous les formes photovoltaïque, vibrationnelle, mécanique (piézoélectricité), thermique (thermoélectricité, pyroélectricité), de frottements (triboélectricité), etc. En fonction de l'application, des besoins en énergie (Voir Figure I-9(a)) et de l'emplacement du système, un moyen de récupérer l'énergie sera choisi préférentiellement à d'autres. En fonction de son utilité, et donc des éléments qui le composent, un capteur autonome de taille réduite présente des besoins en énergie et puissance variables au cours du temps (Voir Figure I-9(b)). En termes de puissance, ces besoins peuvent varier de plusieurs centaines de milliwatts à quelques nanowatts.

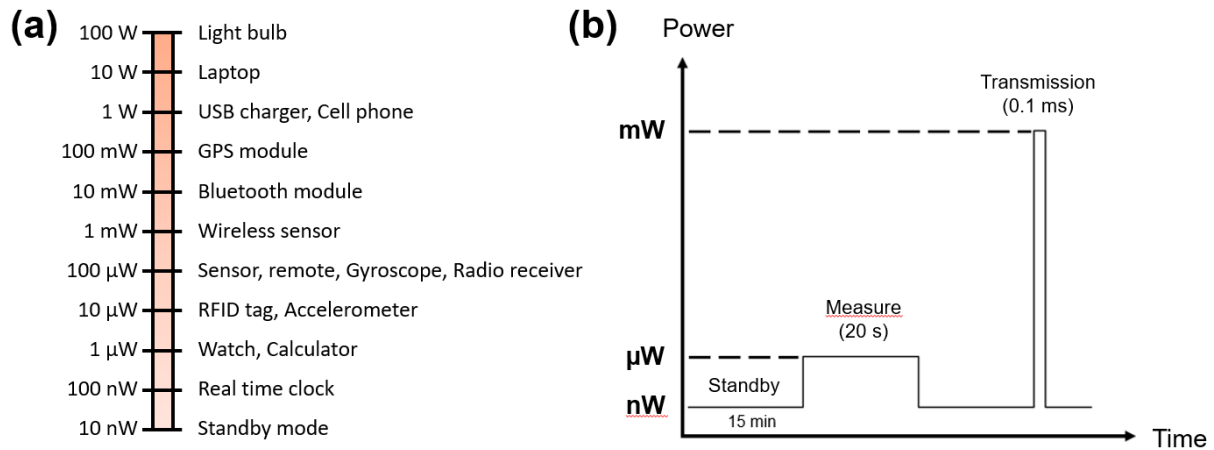


Figure I-9 : (a) Besoins en puissance de différents objets potentiellement utilisables dans l'Internet des Objets, adapté de Feser et al. ⁵⁴ et Infinergie Consulting ⁵⁵. (b) Profil de la consommation en puissance au cours du temps d'un capteur, adapté de Lethien ⁵⁶.

L'utilisation d'un système de stockage de l'énergie est nécessaire pour satisfaire les gammes d'énergie et de puissance demandées par les éléments du système, mais aussi pour réguler l'apport souvent irrégulier de la source d'énergie. Pour satisfaire des contraintes d'espace et d'intégration au système, le dispositif de stockage de l'énergie doit avoir une surface de l'ordre de quelques mm^2 et un volume de quelques mm^3 .

Les micro-batteries

Les systèmes miniaturisés de stockage de l'énergie les plus avancés actuellement, et ayant la plus grande flexibilité en termes d'énergie et de puissance, sont les micro-batteries. Ces micro-batteries délivrent des densités d'énergie allant jusqu'à 1 mWh.cm^{-2} et des densités de puissance moyennes inférieures à 5 mW.cm^{-2} ⁵².

Le fonctionnement des micro-batteries est le même que celui des batteries conventionnelles. Leur taille (quelque mm^2), leur électrolyte solide et leur assemblage sont les principales différences apportées par la miniaturisation. Les micro-batteries font l'objet de recherches depuis 1983 avec les travaux de Kanehori et al. ⁵⁷. Les électrodes (lithium métal et TiS_2 (disulfure de titane), obtenus par dépôt chimique en phase vapeur) et l'électrolyte (verre organique, déposé par pulvérisation cathodique) présentés dans ce travail étaient sous forme de couches minces empilées pour une épaisseur totale légèrement supérieure à $1 \mu\text{m}$.

La majorité des micro-batteries commerciales actuelles reprennent cette configuration 2D avec du lithium métal en électrode négative. Les matériaux d'électrode positive généralement utilisés sont le LiCoO_2 ou le LiMn_2O_4 (oxyde de manganèse et de lithium). L'électrolyte solide souvent utilisé est le LIPON (oxynitride de lithium-phosphore) grâce à sa conductivité ionique suffisante (environ $3.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$) ⁵⁸. Le LIPON est utilisé sous forme de couche mince (environ $1 \mu\text{m}$) et est compatible aux techniques de dépôt utilisées pour fabriquer les micro-batteries. Du fait de la sensibilité du lithium à

l'eau, l'encapsulation des micro-batteries est primordiale. Les études successives sur la fabrication et l'optimisation des micro-batteries ont amené l'utilisation de techniques (dépôts de couches minces) et matériaux (électrolyte solides vitreux) qui leur sont propres et qui sont très différents de ce qui se fait pour les batteries conventionnelles.

Bien qu'étant les systèmes miniaturisés de stockage de l'énergie les plus connus et aboutis, certaines limites s'appliquent aux micro-batteries. En effet, comme les batteries conventionnelles, la densité de puissance d'une micro-batterie est moyenne, voire faible et entre en compétition avec la densité d'énergie lors du choix de l'épaisseur des électrodes ⁵⁹. Cela restreint leur utilisation à des systèmes qui demandent seulement de faibles puissances. La durée de vie des matériaux d'électrode et d'électrolyte est également limitée à seulement quelques centaines de charges et décharges, ce qui freine leur utilisation pour des systèmes censés être autonomes et sans maintenance ⁶⁰.

I.2.4 Les micro-supercondensateurs

Généralités

Les micro-supercondensateurs sont des systèmes de stockage de l'énergie électrochimique miniaturisés. Leurs dimensions sont semblables aux micro-batteries avec une surface de quelques mm² et une épaisseur de plusieurs micromètres voir de quelques millimètres ⁶⁰.

Les micro-supercondensateurs et les micro-batteries présentent les mêmes similitudes et différences que leur équivalent respectif de format conventionnel. En effet, les micro-supercondensateurs présentent une densité de puissance bien plus intéressante que celle des micro-batteries, et l'inverse pour la densité d'énergie. Dans la plupart des cas, aucun de ces deux systèmes ne peut satisfaire les besoins en puissance et énergie qui leur sont demandés, cela a pour effet de rendre ces deux dispositifs complémentaires ⁵².

Les micro-supercondensateurs, tout comme les supercondensateurs, présentent également une grande durée de vie grâce au type de stockage de charge (stockage capacitif) qu'ils utilisent. Cette propriété les rend attractifs pour alimenter des systèmes voulus autonomes de l'Internet des Objets ⁶¹. Leur forte densité de puissance leur permet d'être chargés rapidement et de délivrer une grande quantité de courant en peu de temps. Cependant, leur densité d'énergie, qui déjà limitée pour un supercondensateur, et encore plus restreinte dans un micro-supercondensateur à cause de la surface réduite des électrodes.

Les recherches sur les micro-supercondensateurs sont assez récentes et sont principalement concentrées sur les dix dernières années (Voir Figure I-10). L'étude des micro-supercondensateurs est un sujet qui présente un gain d'intérêt croissant, tout comme les recherches orbitant autour de l'Internet des Objets (micro-batteries, capteurs, micro gestion de l'énergie...).

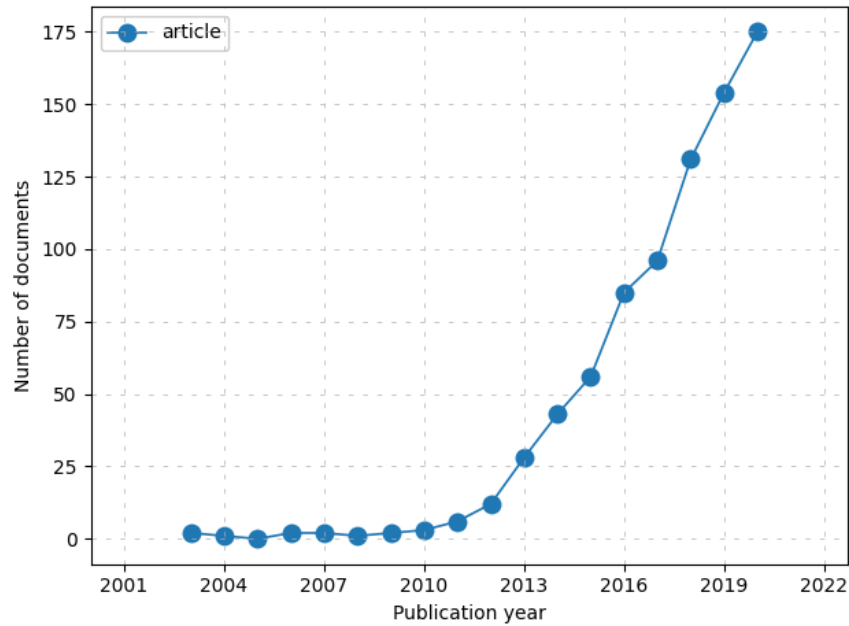


Figure I-10 : Evolution annuelle du nombre d'articles, publiés sur Web of Science et Scopus, traitant de "Micro-supercondensateurs" (Réalisé avec ScientoPy avec les mots-clés « microsupercapacitor(s) », « micro supercapacitor(s) » et « micro-supercapacitor(s) » ⁶²).

Les grandeurs utilisées pour caractériser les micro-supercondensateurs sont les mêmes que celles utilisées pour les supercondensateurs conventionnels. On retrouve principalement la capacité en farad, la densité d'énergie en joule et la densité de puissance en watt. Ces grandeurs sont normalisées en fonction de la masse de matériau actif ou de la masse totale du système pour les supercondensateurs conventionnels. Cependant, cela perd son sens dans le cas des micro-supercondensateurs où la masse et le volume de matériau actif sont très faibles devant la masse totale du système. Il est alors plus judicieux de normaliser ces grandeurs soit par la surface du système (en cm^2), soit par le volume de matériau actif d'électrode (en cm^3) ⁶³.

La configuration face-à-face 2D

Le développement des micro-supercondensateurs étant récent, les premiers travaux se sont appuyés sur les connaissances et techniques acquises avec les micro-batteries. En effet, le premier micro-supercondensateur a été présenté par Yoon et al. en 2001. Il est réalisé par un empilement de couches minces du matériau pseudocapactif RuO_2 séparées par une membrane de LIPON (d'une conductivité de $10^{-5} - 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante) ⁶⁴. La Figure I-11 montre une vue en coupe d'un de ces empilements de couches minces de RuO_2 et de LIPON ⁶⁵. Les micro-supercondensateurs obtenus présentent une capacité initiale de l'ordre de $20 - 30 \text{ mF.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ (avec taille de la surface d'échange entre les électrode en cm^2 et l'épaisseur du LIPON en μm) à une vitesse de cyclage de $100 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Cependant, cette capacité chute à une valeur inférieure à 80 % de sa valeur initiale en moins de 400 cycles. Cette chute de la capacité est attribuée à l'électrolyte solide vitreux qui possède une conductivité ionique trop faible et une interface défavorable au contact avec les électrodes ⁶⁶.

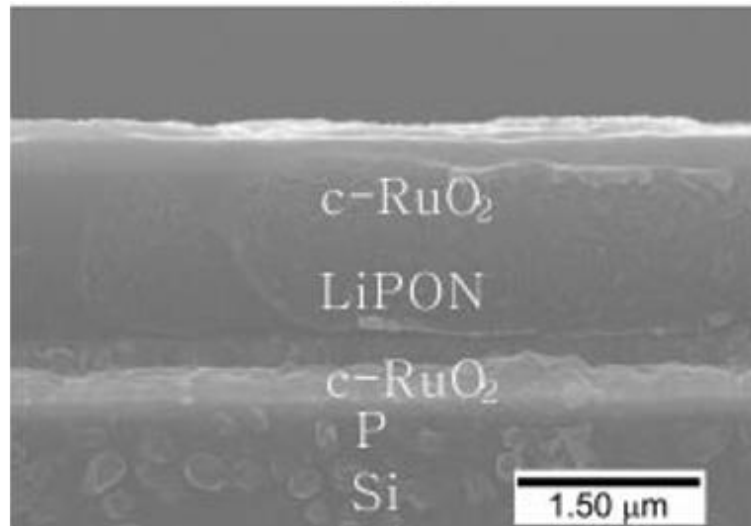


Figure I-11 : Image au microscope électronique à balayage (MEB) d'un micro-supercondensateur composé d'électrodes de RuO₂ amorphe et de LiPON comme électrolyte ⁶⁵.

La configuration obtenue par la superposition de couches minces est un choix légitime pour les micro-batteries, mais n'est pas adaptée aux micro-supercondensateurs. En effet, les électrolytes solides utilisés tels que le LiPON ne présentent pas une conductivité ionique suffisante par rapport à la cinétique des réactions capacitatives ou pseudocapacitives des supercondensateurs.

Les supercondensateurs conventionnels utilisent généralement des électrodes à base de carbone. Ces matériaux ont également été étudiés pour être utilisés dans des micro-supercondensateurs. En 2007, Sarac et al. ont utilisé des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec des polymères conducteurs. Des capacités comprises entre 0,3 et 12 mF.cm⁻² sont obtenues ⁶⁷.

La configuration interdigitée 2D

Les difficultés liées à la configuration des micro-supercondensateurs en empilement ont accéléré le développement de micro-supercondensateurs avec une configuration interdigitée. Ce type de configuration est évoqué lorsque les électrodes du micro-supercondensateur sont sur le même plan et sont disposées à la manière de doigts entrecroisés (Voir Figure I-12). L'électrolyte recouvre alors les deux électrodes en comblant l'espace les séparant.

L'un des intérêts de la configuration interdigitée est de pouvoir utiliser un électrolyte dont les propriétés mécaniques et de dépôt ne sont pas déterminantes pour l'intégrité du système, comme c'est le cas avec l'empilement de couches minces. Cela permet notamment l'utilisation d'électrolytes liquides ou gels ayant des conductivités ioniques plus adaptées aux cinétiques qui ont lieu dans un supercondensateur. Dans le cas de systèmes à deux électrodes symétriques, la configuration interdigitée permet la fabrication simultanée des deux électrodes puis de leur séparation. Dans le cas de l'intégration du micro-supercondensateur à un système électronique complet (avec un substrat de silicium), cette configuration est avantageuse et facilite l'assemblage du dispositif.

Comme un micro-supercondensateur est un dispositif de puissance, la minimisation de sa résistance est primordiale pour ne pas limiter ses performances. Pour les systèmes obtenus par empilement, cette résistance dépend principalement de l'épaisseur de l'électrolyte. La résistance d'un dispositif interdigité dépend majoritairement de la taille de l'espacement créé entre les électrodes, ainsi que de la dimension des « doigts ».

Les micro-supercondensateurs d'architecture interdigitée ont été proposés initialement par Sung et al. en 2003 avec des électrodes de polymères conducteurs⁶⁸. Les électrodes interdigitées sont obtenues par photolithographie d'une couche mince d'or, ou de platine, déposée sur un substrat de silicium, avec une largeur et un espacement de 50 μm . Les polymères conducteurs sont ensuite déposés par électropolymérisation. Ces systèmes interdigités sont cyclés dans un électrolyte aqueux et fournissent des valeurs de capacité comprises entre 0,4 et 3,5 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$.

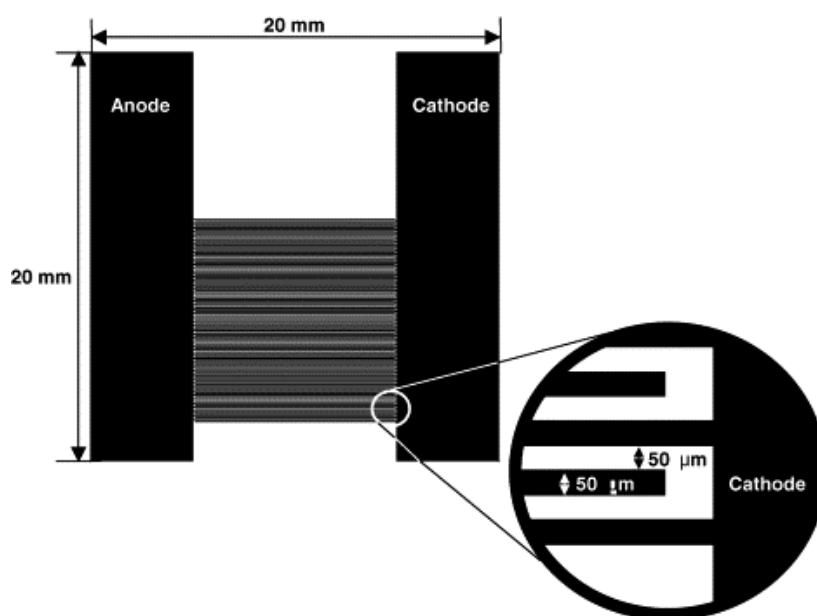


Figure I-12 : Schéma d'un micro-supercondensateur interdigité⁶⁸.

Les micro-supercondensateurs interdigités avec des électrodes de carbone ont commencé à être étudiés quelques années après. Du fait dans la grande surface qu'ils développent, l'utilisation de matériaux carbonés permet d'accroître la surface accessible des électrodes qui ont une empreinte surfacique limitée. L'utilisation de ces matériaux permet aussi de s'affranchir de la durée de vie limitée des polymères conducteurs.

Les premiers micro-supercondensateurs interdigités de ce type ont été développés par Jiang et al. en 2009⁶⁹. Leurs dispositifs sont faits d'électrodes de nanotubes de carbone, obtenus par CVD sur des collecteurs métalliques interdigités, recouvertes d'un liquide ionique, le tout encapsulé de façon étanche. La largeur et l'espacement des électrodes sont respectivement de 40 μm et 20 μm . Leur dispositif atteint une capacité assez faible de 0,43 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$. En 2010, Pech et al. réalisent ce même type de dispositif avec un électrolyte organique et des électrodes fabriquées par impression jet d'encre de carbone activé sur les collecteurs métalliques interdigités⁷⁰. Une capacité de 2,1 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ est atteinte.

De nombreux autres types de carbones, de formulations d'électrodes, de techniques de fabrication des micro-supercondensateurs et d'électrolytes ont été testés lors des travaux des années suivantes. Des capacités de l'ordre de quelques millifarads jusqu'à quelques dizaines de millifarads sont couramment obtenues ^{61,71,72}.

Comme pour les supercondensateurs conventionnels, les électrodes de carbone permettent d'atteindre de fortes densités de puissance mais à des densités d'énergie limitées. Des micro-supercondensateurs interdigités à base de matériaux pseudocapacitifs ont également fait l'objet d'études pour répondre à cette limitation. En 2010, Liu et al. présentent ce type de dispositif avec des électrodes de RuO₂ qui est déposé sur des collecteurs de courant métalliques interdigités d'une largeur de 200 μm et espacés de 20 μm ⁷³. Une capacité de 41 mF.cm^{-2} est obtenue dans un électrolyte aqueux. Par la suite, d'autres matériaux pseudocapacitifs, comme le MnO₂ ou le VN (nitrure de vanadium), ont été étudiés comme matériaux d'électrode pour micro-supercondensateurs interdigités. Ils dispensent généralement des capacités de l'ordre de plusieurs dizaines de millifarads ⁵².

Les électrodes 3D

Les travaux sur les micro-supercondensateurs (obtenus par empilement ou interdigités) et notamment sur leurs matériaux d'électrode ont permis d'obtenir des performances en puissance et énergie intéressantes. Cependant, la taille réduite du micro-supercondensateur, et donc de ses électrodes, limite ses performances. L'augmentation de l'épaisseur du matériau actif n'est pas toujours une solution à cette problématique, notamment en raison d'une autre limitation au niveau de la mobilité électronique.

L'utilisation d'électrodes ayant une microstructure ou nanostructure 3D est une voie prometteuse pour augmenter les performances des micro-supercondensateurs. Ce type d'architecture suit l'évolution de la recherche sur des micro-batteries passant de configurations 2D à 3D à partir de 2005 ⁷⁴. L'utilisation d'électrodes 3D permet d'augmenter de façon conséquente la surface réelle par rapport à une électrode 2D de même empreinte surfacique. Pour les micro-supercondensateur, la surface des électrodes est essentielle car directement reliée à la quantité de charges stockées, l'utilisation d'électrodes 3D permet donc d'améliorer leurs performances.

Les premiers travaux sur des électrodes 3D pour micro-supercondensateurs remontent à 2009. Sun et Chen ont réalisé des électrodes par gravure d'un substrat de silicium (Voir Figure I-13) et par le dépôt successif de nickel comme collecteur de courant et de polypyrrole comme matériau actif ⁷⁵. La structure du substrat de silicium est réalisée par gravure ionique réactive profonde (DRIE, « Deep Reactive Ion Etching » en anglais). Cette technique est dite anisotrope, elle permet d'obtenir des gravures homogènes dans une même direction. Le gain de surface, calculé par le quotient de la surface réelle sur l'empreinte surfacique, obtenu avec ce design est de 2,7. Le même groupe a ensuite réalisé des micro-supercondensateurs interdigités selon le même procédé ⁷⁶. Une capacité de 128 mF.cm^{-2} à une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1} est obtenue dans un solvant aqueux.

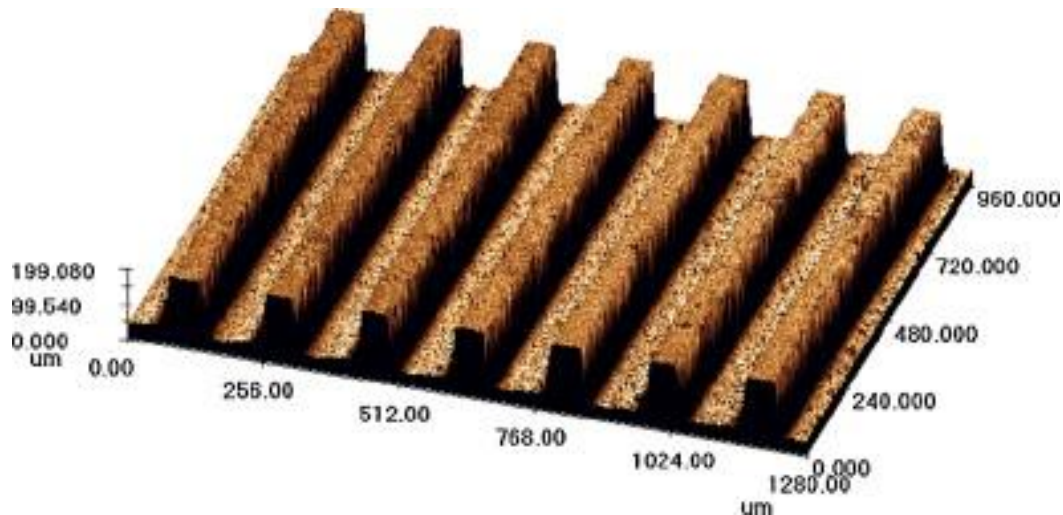


Figure I-13 : Image de l'électrode avec une microstructure 3D de Sun et Chen ⁷⁵.

Beidaghi et al. ont présenté un autre type de micro-supercondensateur 3D en 2011. Les électrodes de ces dispositifs sont interdigitées et recouvertes de micro-piliers de carbone activé ⁷⁷. Elles sont obtenues par des expositions sélectives aux UV pour former la structure puis par une pyrolyse pour activer le carbone. Leur micro-supercondensateur atteint une capacité d'environ 60 mF.cm^{-2} à une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1} dans un électrolyte aqueux.

En 2017, dans notre groupe de recherche, Eustache et al. développent des micro-supercondensateurs interdigités ayant des électrodes microstructurées et recouvertes de MnO_2 ⁷⁸. La structure des électrodes est obtenue par gravure sélective d'un substrat de silicium, formant des micro-piliers ou microtubes. Les électrodes présentent une forte augmentation de leur surface, respectivement multipliée par 32 avec les piliers et par 45 avec les tubes. Le matériau actif est déposé par dépôt électrolytique pulsé pour atteindre une épaisseur homogène de $500 \mu\text{m}$ environ. Une capacité de 460 mF.cm^{-2} à une vitesse de balayage de 25 mV.s^{-1} est obtenue dans un solvant aqueux. A 25 mV.s^{-1} également, une capacité de 50 mF.cm^{-2} est obtenue avec le liquide ionique EMImTFSI (1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide) comme électrolyte.

Les méthodes de fabrication des structures nano ou micro des électrodes à base de silicium peuvent être classées en deux catégories, dites « top-down » et « bottom-up », et sont parfois utilisées conjointement ⁵². L'approche top-down consiste de partir d'un matériau et de le modifier (gravure, exfoliation, pyrolyse, etc) ^{77,79}. L'approche bottom-up consiste à faire croître un élément, souvent des structures nanométriques ^{80,81}, sur un substrat. L'utilisation de ces deux techniques permet d'obtenir des électrodes avec un gain de surface très important.

Les études sur les micro-supercondensateurs avec des électrodes 3D sont récentes mais montrent des résultats très encourageants. La plupart de ces travaux sont regroupés dans une revue de Lethien et al. et présentent des dispositifs avec des valeurs de capacité atteignant quelques millifarads jusqu'à quelques farads par cm^2 ^{52,79-85}.

I.3 Les liquides ioniques comme électrolyte

I.3.1 Les liquides ioniques parmi les électrolytes

Généralités

Les problématiques et travaux concernant les électrodes des micro-supercondensateurs ont été abordés dans la partie précédente. Cette partie se focalise sur l'électrolyte.

L'électrolyte sert de support pour le transfert d'ions d'une électrode à l'autre au cours des cycles de charge et décharge d'un système de stockage électrochimique de l'énergie. L'utilisation d'un électrolyte adapté est primordiale pour les supercondensateurs. En effet, les supercondensateurs sont des systèmes de puissance et requièrent un électrolyte ayant une bonne conductivité ionique qui permet le transfert rapide d'ions. La conductivité ionique est liée à une valeur de résistance qui contribue majoritairement à celle du dispositif complet. La résistance totale du supercondensateur influe fortement sur ses performances et doit être la plus faible possible. Enfin, une large fenêtre de stabilité en potentiel permet à l'électrolyte de ne pas limiter la densité d'énergie du supercondensateur (Voir Equation (I-4)).

Les critères essentiels à réunir pour un électrolyte de supercondensateur sont une bonne conductivité ionique et une large fenêtre de stabilité en potentiel. En fonction de l'application visée, d'autres critères entrent en jeu, tels que la stabilité en température, l'affinité avec les autres matériaux du système, la toxicité, la tenue mécanique, etc ⁸⁶. Actuellement, trois grandes familles d'électrolytes liquides sont utilisées commercialement ou font l'objet de travaux de recherche. Ces trois familles sont les électrolytes organiques, les électrolytes aqueux et les liquides ioniques ⁵².

Les électrolytes organiques et aqueux

Les électrolytes organiques sont les électrolytes majoritairement utilisés dans les supercondensateurs commerciaux. Ils sont choisis grâce à leur bonne conductivité ionique et leur stabilité électrochimique sur 2,7 – 2,8 V. Les électrolytes organiques sont obtenus par la dissolution de sel dans un solvant organique.

Le sel le plus couramment utilisé est le tétratéthylammonium tétrafluoroborate (Et_4NBF_4). Ce sont les cations et anions composant ce sel qui contribuent au fonctionnement des supercondensateurs, en se déplaçant dans l'électrolyte et en étant adsorbé à la surface de leurs électrodes. La concentration du sel dans le solvant organique doit être adaptée pour optimiser les performances des supercondensateurs ⁸⁷.

Les solvants les plus communs sont l'acétonitrile (ACN) et le carbonate de propylène (PC). Ils permettent d'atteindre une fenêtre de potentiel élevée ⁸⁸. Lorsqu'ils sont utilisés pour solvater le sel Et_4NBF_4 (typiquement à une concentration de 1M), les électrolytes formés présentent de bonnes conductivités ioniques, respectivement $> 50 \text{ mS.cm}^{-1}$ et $> 10 \text{ mS.cm}^{-1}$ pour ACN et PC ⁸⁹.

Malgré ces avantages, les électrolytes organiques font face à plusieurs limites, principalement en raison du solvant. Ces solvants sont sensibles à l'eau ⁹⁰, cela a une influence sur leur coût de fabrication et complique leur utilisation. Le risque d'inflammabilité de ces solvants est également très élevé et, en raison de leur forte volatilité, ils ne sont généralement pas utilisables à de trop hautes températures (70 – 80 °C au maximum). Enfin, ces solvants sont généralement toxiques ⁹¹.

Les électrolytes aqueux sont obtenus par dissolution d'un sel dans de l'eau. Les électrolytes aqueux les plus souvent utilisés sont à base d'acide sulfurique (H₂SO₄) ou d'hydroxyde de potassium (KOH). Grâce à la faible viscosité de l'eau, ces électrolytes présentent une forte conductivité ionique, de l'ordre de 0,1 – 1 S.cm⁻¹, qui est favorable au fonctionnement des supercondensateurs ⁸⁸. Enfin, l'utilisation d'eau comme solvant permet d'avoir un électrolyte peu toxique et non inflammable.

Malgré ces attraits, les électrolytes aqueux sont limités à une fenêtre de potentiel théorique de 1,23 V en raison de la décomposition de l'eau. Une trop faible fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte est limitante pour la densité d'énergie des supercondensateurs. De plus, des dispositifs utilisant un électrolyte aqueux ne peuvent pas être utilisés à n'importe quelle température (en théorie entre 0 et 100 °C). Néanmoins, la présence de sels dans l'eau diminue la température de solidification de l'eau, cela permet une utilisation de l'électrolyte à des températures allant jusqu'à - 30 °C ⁹². A température ambiante et au-delà, l'eau s'évapore de façon naturelle, l'électrolyte doit donc être encapsulé pour empêcher ce phénomène.

Les électrolytes aqueux et organiques présentent des propriétés qui les rendent intéressants en fonction des applications visées. Cependant, les liquides ioniques sont une alternative prometteuse à ces électrolytes.

Les liquides ioniques

Un liquide ionique est un sel qui a une température de fusion inférieure à 100 °C par définition, mais qui peut être inférieure à la température ambiante ^{93,94}. Les liquides ioniques sont uniquement composés d'un type d'anion et d'un type de cation, comme tous les sels. Il existe une grande variété de ces ions, qui confère aux liquides ioniques un large éventail des propriétés différentes ⁹⁵. La Figure I-14 présente quelques-uns des cations et anions pouvant composer un liquide ionique.

Les ions des liquides ioniques sont généralement des molécules organiques de taille importante et souvent asymétriques. Cela entraîne une diminution de l'énergie de cohésion des ions et déplace le point de fusion du sel à de plus faibles températures ⁹⁵.

Les cations les plus couramment utilisés sont des imidazoliums, des ammoniums, des phosphoniums, des pyrrolidiniums ou encore des piperidiniums. La longueur des chaînes alkyles liés à ces cations joue un rôle sur les propriétés du liquide ionique, comme la viscosité ou l'hydrophilie. Les anions utilisés dans les liquides ioniques sont également très variés. Ils peuvent être des acétates, des fluoroborates, des imidures, des triflates, des phosphates, des nitrates, etc.

La tension de vapeur des liquides ioniques est généralement très faible ⁹⁶. Cette particularité se traduit par une évaporation quasi inexistante même à de hautes températures. Les liquides ioniques se dégradent vers 200 – 400 °C avant d'atteindre leur température d'ébullition ⁹⁷.

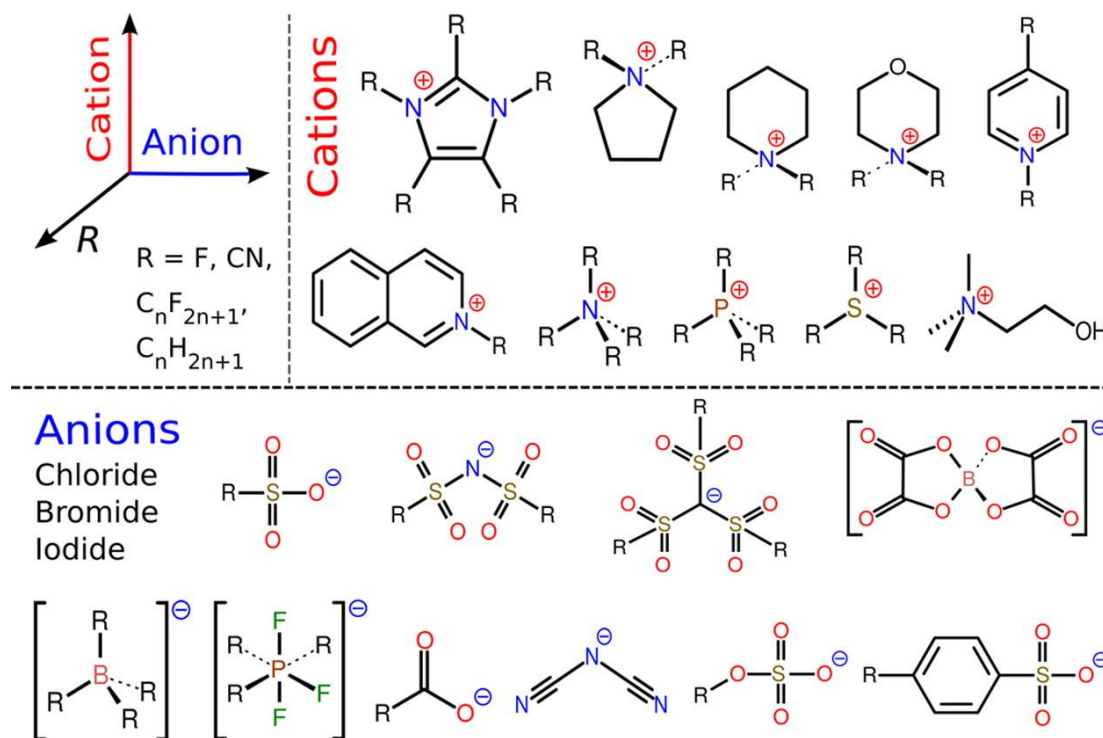


Figure I-14 : Représentation non exhaustive de cations et anions composant un liquide ionique ²¹.

Liquides ioniques protiques et aprotiques

Les liquides ioniques peuvent être classés en deux grandes catégories, les liquides ioniques protiques et aprotiques ⁹⁸. La présence de protons labiles caractérise les liquides ioniques protiques et leur absence caractérise les liquides ioniques aprotiques.

Les protons labiles peuvent créer des liaisons hydrogène entre ions, éventuellement jusqu'à entraîner une diminution de l'ionicté du liquide ionique en raison de l'aggrégation d'ions ⁹⁹. La viscosité et la conductivité ionique du liquide ionique sont influencées négativement par la mobilité des protons. Néanmoins, le mécanisme de transfert de proton entre ions est utilisable pour certaines applications telles que pour les piles à combustible ^{100,101}. Enfin, la synthèse de liquides ioniques protiques est réalisable en une seule étape sans sous-produits par transfert de proton d'un acide de Brønsted vers une base de Brønsted ⁹⁹.

Les liquides ioniques aprotiques incluent beaucoup de structures d'ions différentes. Leur synthèse est généralement composée de deux grandes étapes ¹⁰². La première consiste à former le cation désiré et la deuxième consiste à échanger l'anion obtenu lors de la première réaction par l'anion voulu. Les liquides ioniques de ce type sont généralement plus stables chimiquement et thermiquement que les liquides ioniques protiques ⁹⁸.

L'influence des impuretés

Les étapes de synthèse évoquées ci-dessus entraînent la présence possible d'impuretés résiduelles. La pureté des liquides ioniques peut influencer de façon conséquente leurs propriétés telles que les températures de fusion et de dégradation, la conductivité, la viscosité, etc ¹⁰³. Lorsqu'ils sont utilisés comme électrolyte dans un système de stockage électrochimique de l'énergie, la pureté des liquides ioniques impacte la réponse électrochimique ¹⁰⁴. Les liquides ioniques doivent être purifiés pour supprimer les sous-produits de réaction après leur synthèse et les contaminants pendant leur recyclage. Leur purification est difficile notamment en raison de leur très faible tension de vapeur. Malgré leur difficultés d'application, des méthodes de distillation sous vide sont les plus utilisées à ce jour dans le cas de recherche de pureté optimale ^{96,105}.

Etat de l'art sur les liquides ioniques

En 1914, Walden présente un sel ayant une température de fusion de 12 °C, le nitrate d'éthylamonium ([EtNH₃][NO₃]) ¹⁰⁶. Ce sel liquide à température ambiante est notamment décrit par sa conductivité ionique. Ces premiers travaux sont restés sans suite pendant 40 ans, mais ils ont servi au développement du produit de Walden qui caractérise encore les liquides ioniques ⁹⁵.

Des années 50 à 70, les travaux sur les liquides ioniques sont rares et focalisés sur des applications particulières. Hurley et Weir étudient des liquides ioniques dans le but de les utiliser comme solvants servant à l'électrodéposition de métaux ¹⁰⁷. Ils présentent un diagramme de phase du liquide ionique [EtPy][Br-AlCl₃] (éthylpyridinium - bromure de chlorure d'aluminium) qui peut rester liquide jusqu'à - 40 °C, en fonction du ratio d'aluminium qu'il contient. D'autres travaux ont été menés au laboratoire d'Oak Ridge au cours de cette période dans le but d'utiliser des liquides ioniques comme fluides pour le transfert thermique ⁹⁵. En 1974, Ford et al. s'intéressent aux liquides ioniques et étudient leur influence sur les cinétiques de différentes réactions organiques ¹⁰⁸.

A partir des années 80 et 90, les liquides ioniques sont de plus en plus étudiés, d'une part pour leurs propriétés, mais aussi pour leurs applications possibles ¹⁰⁹. Les liquides ioniques commencent à être utilisés comme catalyseurs et comme solvants passifs de réaction chimiques ¹¹⁰. En 1985, Reynolds et Dymek présentent des batteries primaires et secondaires utilisant le liquide ionique [EMIm][Cl] (chlorure d'1-éthyl-3-méthylimidazolium) comme électrolyte ¹¹¹. La batterie secondaire atteint une efficacité coulombique de 65 % après 5 cycles de charge/décharge.

Depuis le début des années 2000, certains liquides ioniques commencent à être disponibles dans le commerce avec des puretés acceptables. Les travaux sur les anions et cations composant les liquides ioniques sont très variés. Ils ont permis d'obtenir des liquides ioniques avec des propriétés intéressantes de conductivité ionique, de stabilité en température et à l'air, pour la solubilisation de certains produits, etc ^{112,113}.

I.3.2 Les propriétés et grandeurs caractéristiques des liquides ioniques

Viscosité et ionicité

La règle de Walden relie la conductivité ionique d'un liquide à sa viscosité (Voir Equation (I-7)). Selon cette équation, la conductivité d'un liquide est inversement proportionnelle à sa viscosité.

$$\Lambda * \eta = \frac{1}{r} * cste \quad (I-7)$$

Avec Λ la conductivité molaire ($S.m^2.mol^{-1}$), η la viscosité (Po), r le rayon de l'ion (m) et $cste$ une constante.

La règle de Walden permet de tracer un diagramme de Walden tel que celui présenté en Figure I-15. Un comportement idéal est décrit par une solution aqueuse de chlorure de potassium (KCl) à 1M. Ce diagramme permet de situer les liquides ioniques les uns par rapport aux autres et de les classer entre liquides ioniques « bons » et « pauvres ». Les bons liquides ioniques sont proches de l'idéal sur le diagramme de Walden et les liquides ioniques pauvres en sont éloignés. Les ions qui composent les liquides ioniques pauvres ont de fortes interactions entre eux et forment des paires, voire des agrégats. La présence de ces paires et agrégats augmente la viscosité et diminue la mobilité des ions, donc la conductivité ionique¹¹⁴. Les ions des bons liquides ioniques ont peu d'interactions entre eux et sont fortement dissociés. Leur conductivité ionique est favorisée par cette situation et leur viscosité est minimale.

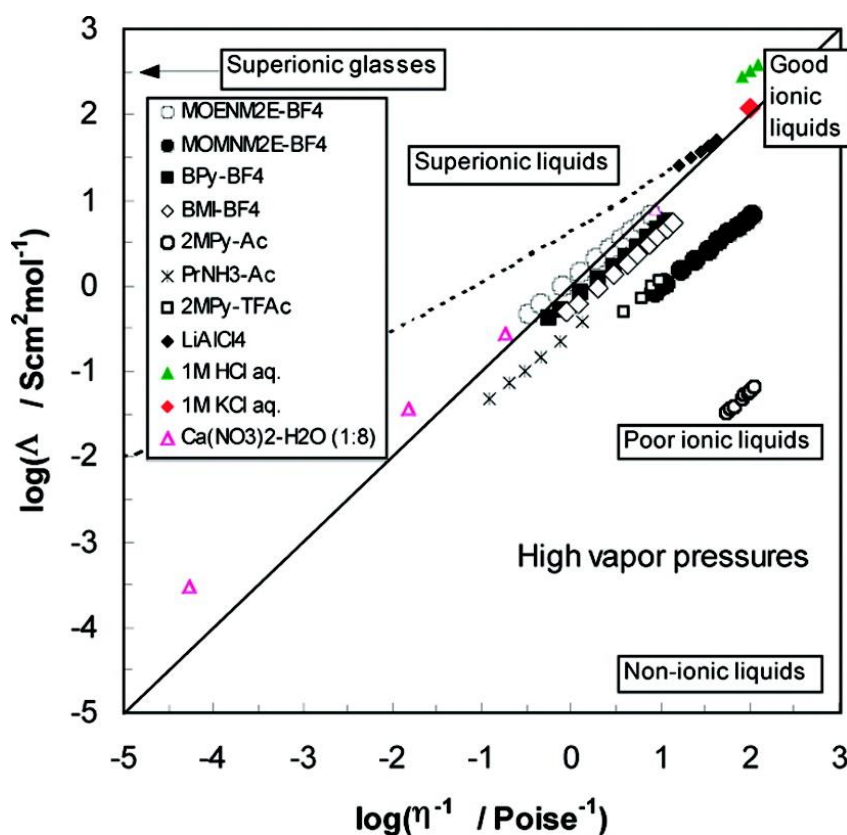


Figure I-15 : Diagramme de Walden de plusieurs liquides ioniques et solutions aqueuses¹⁰⁰.

Les interactions entre les ions qui composent les liquides ioniques dépendent de la nature de ces ions et de leur taille. Elles peuvent prendre la forme d'interactions coulombiennes ¹¹⁵, de Van der Waals ¹¹⁶ et de liaisons hydrogène ¹¹⁷. Ce sont le type et le nombre de ces interactions qui influent sur la conductivité et la viscosité du liquide ionique.

La viscosité des liquides ioniques varie généralement entre 10 mPa.s et 30 Pa.s à température et pression ambiante ¹¹⁸. Pour comparaison, la viscosité de l'eau à température ambiante est de 1 mPa.s, celles de l'huile d'olive et du sirop d'érable sont respectivement de 80 mPa.s et 3 mPa.s environ. La viscosité est un paramètre important, à prendre en compte lors du choix d'un liquide ionique comme électrolyte. En effet, elle a une forte influence sur le mouillage de la porosité des électrodes des supercondensateurs.

Dans un liquide ionique, la fraction des ions dissociés, c'est-à-dire qui sont mobiles et participent à la conductivité ionique, est reliée au paramètre d'ionité ¹¹⁹. Ce paramètre permet de voir la différence entre la conductivité réelle d'un liquide ionique et sa conductivité si tous les ions le composant étaient dissociés.

L'ionité idéale correspond à la dissociation totale des ions du liquide ionique. Sur le diagramme de Walden, l'ionité peut être estimée à partir de l'écart à l'idéal ¹²⁰.

Conductivité ionique et fragilité

A température ambiante, la conductivité ionique des liquides ioniques se trouve en général entre 0,1 et 20 mS.cm⁻¹ ^{21,121}. Ces valeurs sont deux décades plus faibles que celles des électrolytes aqueux et sont légèrement inférieures à celles des électrolytes organiques (Voir Tableau I-1).

Tableau I-1 : Conductivités ioniques à température ambiante de plusieurs liquides ioniques et électrolytes.

Electrolyte	Conductivité ionique à température ambiante (mS.cm ⁻¹)	Référence
EMImBF ₄ (1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate)	13	122
BMImBF ₄ (1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate)	5.2	
OMImBF ₄ (1-octyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate)	0.6	
EMImTFSI (1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide)	5.3	123
EMImFSI (1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(fluorométhylsulfonyl)imide)	15.3	
Pyr ₁₃ TFSI (N-méthyl-N-propylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide)	1.4	124
Pyr ₁₄ TFSI (N-méthyl-N-butylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide)	2.2	
1M Et ₄ NBF ₄ / ACN	32	125
5M KOH / H ₂ O	612	126

La conductivité ionique σ (S.cm⁻¹) peut être mesurée par l'intermédiaire de la spectroscopie d'impédance électrochimique (Voir Annexes). La conductivité ionique est ensuite calculée selon l'Equation (I-8).

$$\sigma = \frac{e}{R S} \quad (I-8)$$

Avec e l'épaisseur de l'électrolyte (cm), S la surface de contact (cm²) et R la résistance mesurée (Ω).

La conductivité ionique d'un électrolyte dépend de la température. Ce comportement est décrit par la loi d'Arrhenius pour la plupart des électrolytes. Mais, cette loi ne permet généralement pas de décrire le comportement des liquides ioniques. En effet, la forte diminution de leur conductivité avec l'abaissement de la température ne peut pas être décrite par la loi d'Arrhenius¹²¹. L'évolution de leur conductivité ionique est alors décrite par la loi de VFT (Vogel-Fulcher-Tamman) (Voir Equation (I-9)).

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-B}{T - T_0}\right) \quad (I-9)$$

Avec σ_0 la conductivité à température infinie (S.cm⁻¹), T_0 la température de transition vitreuse idéale (K), T la température (K) et B une barrière de pseudo-activation.

A partir du paramètre B , qu'il est possible d'obtenir via la loi de VFT, un indice de fragilité D peut être calculé avec l'Equation (I-10). Cet indice a été introduit par Angell et est inversement proportionnel à la fragilité qu'il décrit¹²⁷. Plus l'indice est faible, plus la fragilité du liquide ionique est grande.

$$D = \frac{B}{T_0} \quad (I-10)$$

Une grande fragilité décrit une faible viscosité, une bonne conductivité, des temps de relaxation courts et une forte variation de la conductivité ionique (et de la viscosité, selon la règle de Walden) à proximité de la température de transition vitreuse du liquide¹²⁷. Une fragilité faible correspond à une évolution faible de la conductivité et de la viscosité à proximité de la température de transition vitreuse. Le comportement du liquide ionique est proche de celui décrit par la loi d'Arrhenius dans ce cas¹²⁸. Un liquide ionique avec une fragilité faible est préférable lorsqu'il est utilisé comme électrolyte, en particulier à de basses températures.

Fenêtre de potentiel

La fenêtre de potentiel des liquides ioniques est généralement comprise entre 2 V et 6 V^{21,129}. Cette plage de potentiel est définie par la différence entre les potentiels de début de réduction du cation et de début d'oxydation de l'anion du liquide ionique.

La détermination de la fenêtre de potentiel d'un liquide ionique peut se faire par voltampérométrie cyclique avec un système à trois électrodes (Voir Figure I-16). La fenêtre de stabilité électrochimique est obtenue lorsque le courant dépasse une certaine valeur en oxydation et en réduction. La valeur de ce courant est typiquement de $\pm 0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ ^{130,131}.

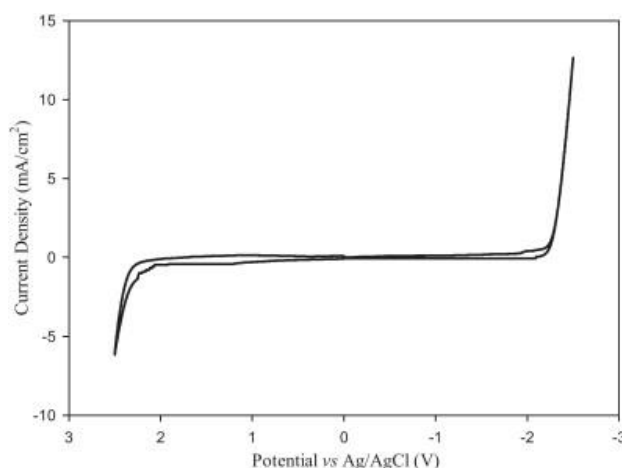


Figure I-16 : Voltampérométrie cyclique du liquide ionique EMImTFSI ¹²⁹.

La présence d'eau dans un liquide ionique modifie ses propriétés, notamment sa fenêtre de stabilité en potentiel. En fonction de la quantité d'eau présente, la plage de potentiel peut être grandement réduite en oxydation et en réduction. Elle peut diminuer jusqu'à des valeurs de l'ordre de 1,6 V au lieu de 3 V et plus ^{132,133}. Les impuretés provenant de la synthèse des liquides ioniques peuvent également interférer avec la mesure de la fenêtre de potentiel, notamment avec la présence simultanée d'eau ¹³³.

L'anion TFSI⁻ s'oxyde à un potentiel relativement élevé, c'est pourquoi il est souvent utilisé dans les liquides ioniques. Le liquide ionique EMImTFSI, possède une fenêtre de potentiel d'environ 4,2 V ^{129,133}. Une plus grande fenêtre de potentiel peut être atteinte avec l'utilisation d'un cation plus stable face à la réduction, tel que le Pyr₁₄⁺. Par exemple, le liquide ionique Pyr₁₄TFSI possède une fenêtre de potentiel de 5,9 V ¹³³.

Propriétés thermiques

Le domaine de stabilité en température des liquides ioniques est compris entre leurs températures de fusion et de dégradation. Leur température de dégradation est usuellement située entre 200 et 400 °C ¹³⁴. Leur température de fusion est fortement dépendante des ions du liquide ionique et varie entre plusieurs dizaines de degrés au-dessus et au-dessous de la température ambiante.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet, entre autres, de déterminer la température de fusion des liquides ioniques. Cette température est visible en DSC grâce au caractère endothermique de la transition du liquide ionique d'un état solide à un état liquide. La caractérisation par DSC permet aussi de déterminer les températures de transition vitreuse et de cristallisation froide sur certains liquides ioniques. Ces transitions de phases peuvent être observables lors d'un chauffage précédé par un refroidissement rapide.

La transition vitreuse est un phénomène réversible. Elle décrit le passage du liquide ionique d'un état vitreux à un état plastique lors du chauffage du liquide ionique. Cette transition est endothermique et s'explique par l'apparition d'une agitation thermique concurrente aux énergies d'interaction intermoléculaires ¹³⁵. La cristallisation froide est un phénomène exothermique qui correspond au passage d'un état amorphe à un état cristallisé ¹³⁵.

La température de dégradation des liquides ioniques peut être mesurée par analyse thermogravimétrique (ATG), la masse de l'échantillon est suivie au cours d'une rampe de température. Cette transition correspond à la température à partir de laquelle les molécules du liquide ionique se décomposent ¹³⁶. La valeur de la température de dégradation peut être obtenue soit avec le début de la dégradation, soit avec l'onset (l'intersection de la tangente de la pente de la dégradation avec l'axe des abscisses) ¹³⁵.

Les températures de transitions de phases et de dégradation sont dépendantes de plusieurs paramètres expérimentaux. Les vitesses des rampes de température, le choix du gaz et la pureté du liquide ionique sont certains de ces facteurs ¹³⁴.

I.3.3 Les utilisations des liquides ioniques

Les utilisations des liquides ioniques

Depuis qu'ils sont diffusés largement et grâce à leur grande variété et leurs propriétés, les liquides ioniques trouvent leur place dans beaucoup de domaines différents ¹³⁷.

Les liquides ioniques peuvent être utilisés comme solvant ou catalyseur pour de nombreuses réactions organiques ^{138,139}. Ils sont aussi utilisés comme solvants pour l'extraction et la séparation de certains produits chimiques ¹⁴⁰. L'intérêt des liquides ioniques comme solvant est qu'ils sont très stables chimiquement et qu'ils peuvent être recyclés et réutilisés de nombreuses fois. Les liquides ioniques sont également utilisés en chimie analytique, notamment pour différents types de chromatographie et de spectrométrie ¹³⁷.

Enfin, la large fenêtre de stabilité électrochimique, la conductivité ionique et la stabilité en température des liquides ioniques les rendent intéressants comme électrolyte dans les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie ¹⁴¹. De nombreux travaux sur les batteries ^{21,121}, piles à combustible ¹⁴² et supercondensateurs ²¹ présentent l'utilisation des liquides ioniques comme électrolytes.

Les liquides ioniques pour les supercondensateurs

Grâce à leurs propriétés, les liquides ioniques se sont montrés intéressants pour les supercondensateurs ¹³⁰. Les liquides ioniques utilisés comme électrolytes sont généralement composés des mêmes quelques ions permettant d'avoir une viscosité limitée, une bonne conductivité ionique, une large fenêtre de potentiel et une grande fenêtre de stabilité en température.

Les anions TFSI⁻ (bis(trifluorométhylsulfonylimide)), PF₆⁻ (hexafluorophosphate) et BF₄⁻ (tétrafluoroborate), découverts dans les années 90, ont permis l'obtention de liquides ioniques relativement stables face à l'air et l'eau. De plus, leurs autres propriétés sont intéressantes à leur utilisation comme électrolyte ^{112,143,144}. Depuis plus récemment, l'anion FSI⁻ est utilisé comme électrolyte grâce à sa viscosité plus faible, permettant de plus grandes conductivités ioniques ¹⁴⁵. Les

cations les plus couramment utilisés sont ceux présentant les meilleures conductivités ioniques. Parmi eux se trouvent notamment les imidazoliums ($R_1R_2Im^+$ avec R_1 = Méthyl, Ethyl, Propyl... et R_2 = Hydrogène, Méthyl, Ethyl...) avec une chaîne carbonée généralement assez courte, permettant une viscosité plus faible ¹¹⁵. Les ions pyrrolidiniums (Pyr^+) sont également souvent considérés pour les supercondensateurs grâce à leur plus grande stabilité électrochimique et la faible viscosité qu'ils permettent ¹⁴⁶.

Avec les liquides ioniques, la double couche électrochimique à l'interface des électrodes des supercondensateurs est très différente de celle existante avec les électrolytes dilués classiques ²¹. A l'interface d'une électrode chargée, le liquide ionique s'organise en couches denses de même charge dépendantes du potentiel de l'électrode. Cette organisation écranne rapidement l'effet de la charge de l'électrode sur l'électrolyte ¹⁴⁷.

L'organisation des molécules dans les liquides ioniques influe sur les mobilités ioniques et donc les performances des supercondensateurs. Le confinement dans la porosité des électrodes impacte également cette organisation. Shim et Kim montrent l'influence du diamètre de nanotubes de carbone sur l'organisation de $EMIImBF_4$ ¹⁴⁸. L'utilisation d'électrodes avec une porosité adaptée au liquide ionique permet d'augmenter les valeurs de capacité de la double couche électrochimique (Voir Figure I-17).

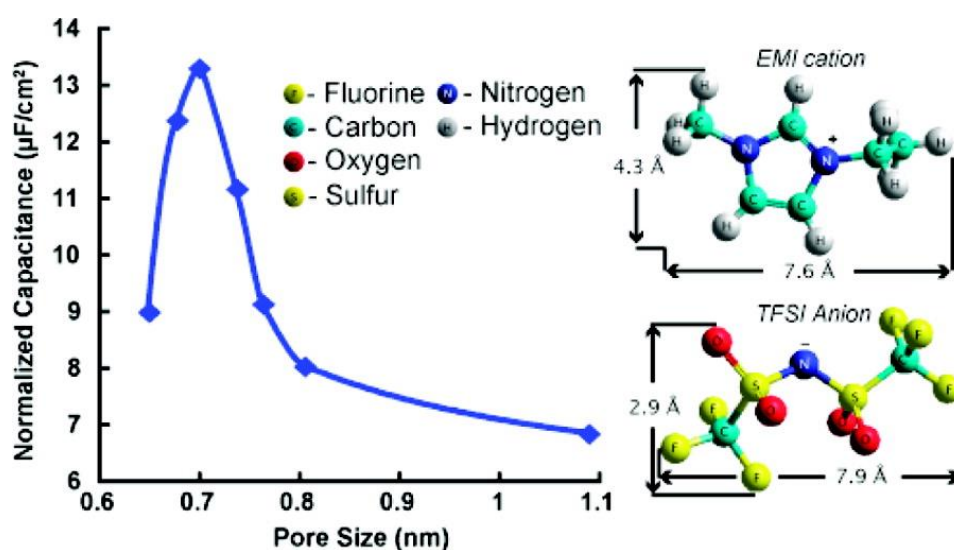


Figure I-17 : Influence de la porosité d'une électrode de carbone sur la capacité de double couche électrochimique avec EMIImTFSI comme électrolyte ¹⁴⁹.

La nature du liquide ionique utilisé comme électrolyte et les propriétés des électrodes peuvent être choisies pour optimiser les performances des supercondensateurs. Un autre moyen de parvenir à cette fin est la modification et fonctionnalisation de liquides ioniques avec des groupes moléculaires qui peuvent être oxydés et réduits. Ces « groupes redox », greffés sur l'un ou les deux ions du liquide ionique, permettent la participation de l'électrolyte au stockage de charge et peuvent augmenter grandement les performances des supercondensateurs ¹⁵⁰. Ce type de liquide ionique est cependant limité par une très grande viscosité et une forte autodécharge.

I.4 Les liquides ioniques confinés : les ionogels

I.4.1 Les ionogels parmi les électrolytes solides

Les électrolytes solides

Les électrolytes organiques, aqueux et les liquides ioniques sont tous trois utilisés comme électrolytes pour supercondensateurs et micro-supercondensateurs. Ces trois types d'électrolytes ont des propriétés différentes mais sont tous dans un état liquide. C'est grâce à leur état liquide que ces électrolytes atteignent des valeurs de conductivité suffisantes pour être utilisés dans les supercondensateurs. L'état liquide de ces électrolytes entraîne cependant un risque de fuite qui peut être dangereux en raison de la toxicité de l'électrolyte. De plus, l'assemblage des micro-supercondensateurs est complexifié par l'encapsulation nécessaire de l'électrolyte liquide.

L'utilisation d'électrolytes solides a pour but de réduire ces risques et notamment de faciliter la fabrication des micro-supercondensateurs. Les électrolytes solides les plus étudiés pour les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie sont les électrolytes céramiques, les polymères conducteurs, les hydrogels et les ionogels.

Les électrolytes céramiques sont principalement utilisés dans les piles à combustible, mais font l'objet de recherches pour les batteries et les supercondensateurs¹⁵¹. Les céramiques $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO) et $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) sont des exemples d'électrolytes céramiques communs. Ces électrolytes sont généralement sous forme de couche mince d'une céramique et présentent des conductivités ioniques assez faibles comprises entre 1 mS.cm^{-1} et $0,1 \mu\text{S.cm}^{-1}$ à température ambiante¹⁵². Ces électrolytes ont pour intérêt d'être très stables chimiquement et thermiquement. Cependant, leur fabrication coûteuse, leur fragilité et leur faible conductivité ionique restreint leur utilisation comme électrolyte pour les supercondensateurs.

Les électrolytes de polymères conducteurs sont surtout utilisés pour des applications en optoélectronique (cellule photovoltaïque, photodiode, diodes électroluminescentes, etc.). Ces électrolytes sont souples, non-inflammables et ont des propriétés optiques qui les rendent intéressants pour ce domaine¹⁵³. Leur conductivité ionique est cependant peu intéressante pour permettre leur utilisation comme électrolyte de supercondensateur.

Les hydrogels sont des matériaux diphasiques constitués d'un électrolyte aqueux et d'un réseau confinant. Les matériaux pour le réseau confinant sont généralement des polymères basés sur la cellulose, le poly(acétate de vinyle) (PVA), l'oxyde de polyéthylène (PEO) ou le polyfluorure de vinylidène – hexafluoropropylène (PVDF-HFP)¹⁵⁴. Ce type d'électrolyte présente l'avantage d'avoir un comportement mécanique solide et souple avec des propriétés proches de l'électrolyte aqueux non-confiné. En effet, les hydrogels sont majoritairement constitués de l'électrolyte aqueux qui est confiné dans le réseau polymère. Cette forte teneur en liquide facilite le contact de l'hydrogel avec les électrodes. L'électrolyte aqueux permet également d'avoir des conductivités ioniques très élevées. Cependant, la limitation de ce type d'électrolyte reste principalement la même que celle des électrolytes aqueux : les gammes de températures et de potentiels d'utilisation des supercondensateurs avec un électrolyte hydrogel sont limitées par celles de l'eau.

Enfin, les ionogels sont des électrolytes solides basés sur les liquides ioniques confinés dans un réseau solide, tel que les hydrogels. Ils font l'objet de cette dernière partie de l'état de l'art.

Les électrolytes solides permettent de s'affranchir de certains problèmes liés aux électrolytes liquides, mais ils en font face à d'autres. L'un des principaux problèmes est le contact au niveau de l'interface entre les électrodes et l'électrolyte. Ce contact est souvent difficile en raison de la nature solide des deux éléments et peut nuire au fonctionnement du dispositif.

Généralités sur les ionogels

Les ionogels sont des matériaux diphasiques, comme les hydrogels. Ils sont constitués d'un réseau solide confinant et de liquide ionique. Le réseau confinant peut être un matériau organique (polymère)¹⁵⁵⁻¹⁵⁷, inorganique (silice ou nanotubes de carbone)^{127,158} ou hybride (polymère et silice)^{159,160}.

Le comportement mécanique des ionogels est obtenu grâce au réseau confinant. L'utilisation de silices donne un comportement fragile et cassant tandis que l'utilisation de polymères ou d'hybrides permet d'avoir un ionogel souple. Le liquide ionique confiné représente la majeure partie du ionogel, entre 60 % et 90 % de la masse en général. Grâce à cela, les ionogels conservent des propriétés similaires à celles du liquide ionique avant son confinement^{161,162}. L'organisation moléculaire et les propriétés du liquide ionique sont influencées par le confinement, plus ou moins fortement en fonction de sa nature et de celle du réseau confinant^{163,164}. En effet, le réseau confinant peut interférer avec le liquide ionique en formant des interactions coulombiques, de Van der Waals ou des liaisons hydrogène¹⁶⁵. Dans les pores que forme le matériau confinant, le liquide ionique présente des comportements différents entre les régions à l'interface avec le réseau confinant et au milieu des pores.

Généralement, la synthèse des ionogels avec un polymère comme réseau confinant est simple. Elle consiste à mélanger le liquide ionique avec un polymère dilué dans un solvant, puis de faire évaporer ce solvant^{166,167}. Lors de l'évaporation du solvant, le polymère forme le réseau hôte qui confine ainsi le liquide ionique (gel physique). La polymérisation du polymère peut également être directement réalisée dans le liquide ionique dans certains cas (gel chimique)¹⁶⁸. Enfin, l'imprégnation avec le liquide ionique d'un polymère poreux est une autre voie de synthèse d'un ionogel¹⁶⁹.

Les ionogels basés sur une matrice de silice sont généralement réalisés par voie sol-gel¹⁵⁹. Le liquide ionique, un précurseur de silice et un milieu acide sont nécessaires pour synthétiser un ionogel de cette façon. Les proportions des différents éléments nécessaires à la synthèse influent sur la porosité finale du réseau confinant. L'imprégnation de silices de porosité connue par le liquide ionique permet d'avoir un meilleur contrôle de la porosité du ionogel¹⁷⁰.

Comme pour la plupart des électrolytes solides, le contact entre les ionogels et les électrodes d'un dispositif électrochimique de stockage de l'énergie peut être médiocre. En effet, lors de la synthèse des ionogels, un phénomène de retrait est souvent observé pendant la gélification. Ce contact peut être amélioré grâce à une formulation et une synthèse du ionogel limitant son retrait¹⁷¹ ou encore un traitement thermique ultérieur au dépôt du ionogel.

Etat de l'art sur les ionogels

Les travaux sur les ionogels sont assez récents. En 1997, des gels polymères sont réalisés par Fuller et al. à partir d'un mélange de EMIm-triflate comme liquide ionique, de PVDF-HFP comme réseau confinant et de propylène carbonate comme solvant¹⁷². Le ionogel obtenu est composé à 53 wt% de liquide ionique et présente une conductivité ionique à température ambiante de $1,1 \text{ mS.cm}^{-1}$ (la conductivité de EMIm-triflate non-confiné est de $9,3 \text{ mS.cm}^{-1}$ à température ambiante).

En 2000, un ionogel est réalisé par voie sol-gel comme intermédiaire pour la synthèse d'aérogel¹⁷³. La synthèse du ionogel a été réalisée avec le liquide ionique EMImTFSI et le précurseur de silice orthosilicate de tétraméthyle (TMOS) dans un milieu acidifié par de l'acide formique. Le liquide ionique était ensuite extrait de la matrice de silice par reflux d'acétonitrile pour former l'aérogel.

En 2005 Néouze et al. caractérisent les propriétés d'un ionogel réalisé par voie sol-gel composé d'environ 75 vol% du liquide ionique BMImTFSI¹⁶¹. Les ionogels présentent des propriétés de conductivité ionique et de stabilité en température très intéressantes et proches des liquides ioniques non-confinés.

De nombreuses synthèses de ionogels différentes à base de silices ou de polymères ont été réalisées par la suite pour des applications très variées^{158,174}. Les propriétés des ionogels peuvent être très différentes en fonction des liquides ioniques choisis, de l'ajout de sels, du type de matrice, des précurseurs de la synthèse, etc. La conductivité ionique, la tenue mécanique, la transparence et l'hydrophobicité sont certains des paramètres des ionogels qui peuvent être modifiés^{160,170,175}.

I.4.2 L'influence du confinement sur les propriétés du liquide ionique

L'organisation des ions dans le ionogel

Les ions composant les liquides ioniques sont plus ou moins libres ou agrégés en fonction des interactions qu'ils ont entre eux. Lorsque le liquide ionique est confiné, le réseau confinant interagit avec les ions qui le composent et influe sur certaines de ses propriétés. Dans un ionogel, le liquide ionique peut alors être séparé en deux régions différentes, l'une qui interagit avec le réseau confinant et l'autre non¹⁷⁶. Plus la région qui n'interagit pas avec le réseau confinant est importante, plus les propriétés du ionogel seront proches de celles du liquide ionique. Inversement, plus les interactions avec le réseau confinant sont nombreuses et fortes, plus les propriétés du ionogel seront différentes de celles du liquide ionique.

A proximité de la surface d'un des pores de la matrice confinante, les ions de certains liquides ioniques s'organisent et s'orientent de façon différente qu'au milieu de ce pore¹⁷⁷. Par exemple, dans le cas d'anions TFSI⁻ confinés dans une matrice de silice, l'organisation moléculaire du liquide ionique est modifiée par la création de liaisons hydrogène entre les fluors du TFSI⁻ et les silanols en surface de la silice¹⁷⁸.

La conformation des ions des liquides ioniques peut également être influencée. Par exemple, l'anion TFSI⁻, communément utilisé, peut se trouver dans une conformation cisoïde ou transoïde ¹⁷⁹ (Voir Figure I-18). Dans un liquide ionique non contraint, les TFSI⁻ se trouvent majoritairement dans la conformation transoïde ¹⁸⁰. Cependant, il a été montré qu'avec un confinement dans une matrice de silice, la conformation moyenne des TFSI⁻ est modifiée avec la forme cisoïde favorisée ¹⁸¹.

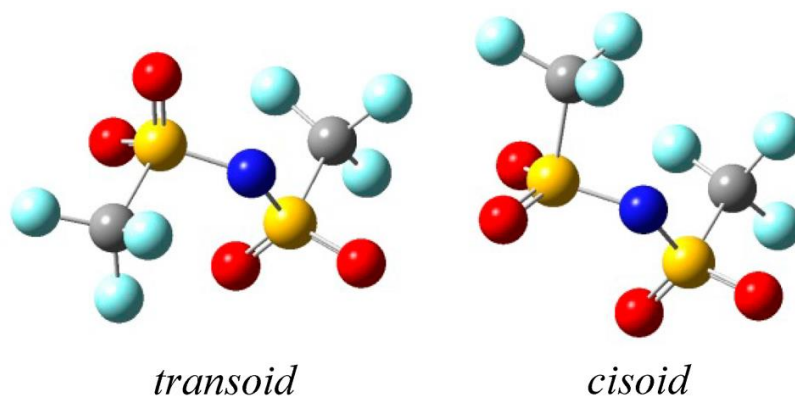


Figure I-18 : Configurations cisoïde et transoïde du bis(trifluorométhylsulfonyle)imide (TFSI⁻) ¹⁸².

Les liquides ioniques dits ternaires sont composés de trois ions différents. Ils résultent souvent du mélange d'un liquide ionique avec un sel ayant un petit cation (Li⁺, Na⁺, Mg²⁺) et le même anion que celui du liquide ionique. L'intérêt principal de cet ajout est d'avoir un cation ayant une forte mobilité et réactivité pour les applications de stockage de l'énergie (batteries et supercondensateurs).

Dans un liquide ionique avec TFSI⁻, l'ajout d'un cation supplémentaire va faire apparaître un paramètre de coordination qui correspond au nombre de cations liés à l'anion. Ce paramètre de coordination peut être étudié par spectroscopie Raman ^{170,183}.

Le confinement d'un liquide ionique ternaire a une influence sur l'organisation des ions et modifie la coordination du TFSI⁻ par exemple. En effet, le confinement de Pyr₁₄TFSI + LiTFSI (lithium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide)) dans une matrice de silice a montré une diminution de la coordination du TFSI⁻ avec le Li⁺ ¹⁷⁰. Cette diminution s'explique par une affinité plus grande des ions lithium avec la surface du réseau confinant qu'avec l'anion TFSI⁻ ¹²⁷.

Mobilité et conductivité ionique

Malgré leur confinement, la mobilité des ions dans les ionogels est très proche de celle dans les liquides ioniques ¹⁶³. Elle est proportionnelle à la taille des pores de la matrice confinante. En effet, la mobilité des ions est souvent observée comme favorisée à la surface des pores du réseau confinant ¹⁸⁴.

En général, la conductivité ionique des ionogels est légèrement inférieure à celle des liquides ioniques avant confinement, sur toute la gamme de températures et pour un même volume (Voir Figure I-19). Une conductivité plus faible s'explique par une quantité plus faible d'ions dans le ionogel que dans le liquide ionique, notamment par la présence du réseau confinant qui ne participe pas à la conductivité.

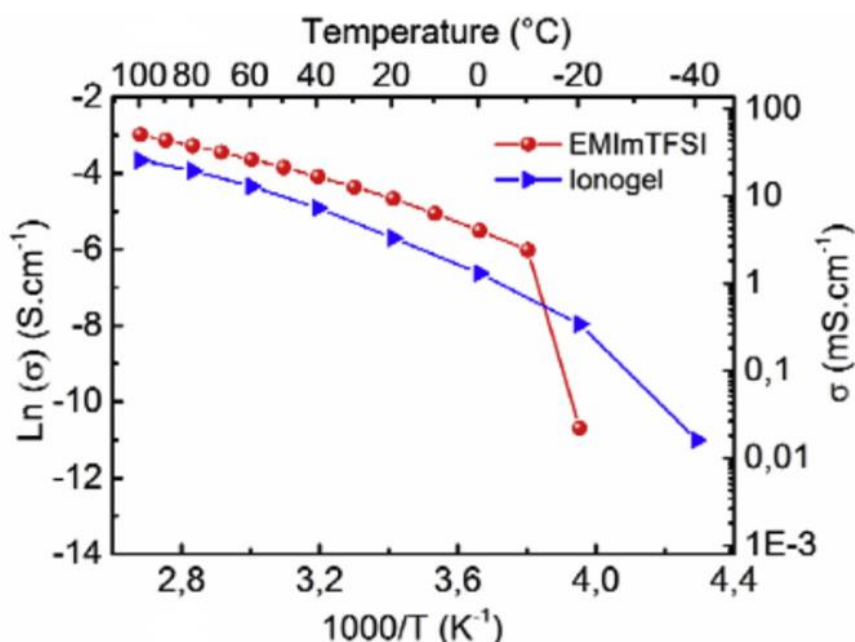


Figure I-19 : Conductivité ionique de EMIImTFSI non-confiné et confiné. Adapté de Asbani et al. ¹⁸⁵.

Les valeurs de la conductivité des ionogels peuvent être optimisées en tenant compte de la taille des pores et de la nature du liquide ionique et du réseau confinant ¹⁸⁴. Par exemple, un optimum de conductivité a été déterminé pour Pyr₁₃TFSI + LiTFSI dans une matrice de silice à porosité contrôlée. Cet optimum semble être expliqué par un équilibre entre le nombre d'ions interagissant avec la surface des pores et ceux agrégés dans le volume des pores. Cet optimum de conductivité correspond aussi à un optimum de fragilité du liquide ionique confiné.

Propriétés thermiques

Le confinement et les interactions avec la matrice des ionogels ont pour effet de modifier les transitions de phases des liquides ioniques. En général, la température de fusion des liquides ioniques est abaissée avec le confinement ¹⁸⁶. En effet, les interactions des ions avec le réseau confinant entraînent la frustration de la cristallisation du liquide ionique, la température de fusion est alors réduite. La différence de température de fusion entre le liquide ionique et le ionogel dépend de leur nature et de la taille des pores de la matrice ^{178,187}.

Pour un même système de stockage électrochimique de l'énergie qui utilise soit un liquide ionique soit un ionogel comme électrolyte, le ionogel permet généralement une utilisation à de plus basses températures, voire en dessous de sa température de fusion normale du liquide ionique.

Les températures de transition vitreuse et de cristallisation froide sont aussi influencées par le confinement des liquides ioniques. Une tendance globale de l'évolution de ces transitions dans les ionogels n'est pas encore définie. La Figure I-20 montre des mesures en DSC du BMImTFSI non-confiné et confiné dans une matrice de silice. Les pics de la fusion et de la cristallisation disparaissent avec le confinement du liquide ionique. La transition vitreuse reste à la même température ¹⁶¹.

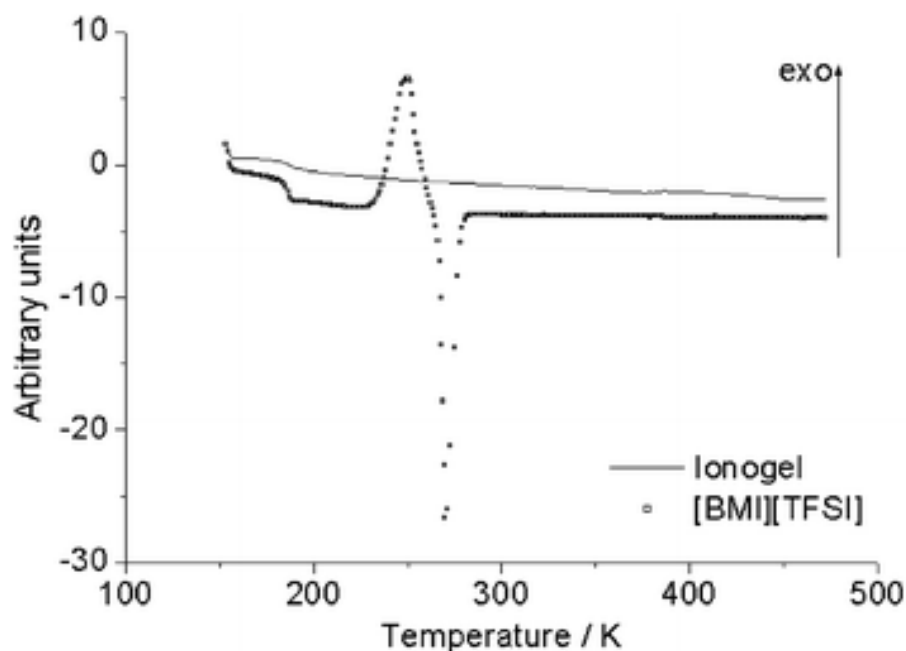


Figure I-20 : DSC du BMImTFSI non-confiné et confiné ¹⁶¹.

I.4.3 Les ionogels comme électrolyte solide

Les applications des ionogels

Grâce à leurs propriétés, les ionogels ont rapidement été utilisés comme électrolytes dans plusieurs types de systèmes ^{159,188,189}. Des cellules photovoltaïques, en particulier les cellules solaires à pigment photosensible, utilisent des ionogels ^{190,191}. La conductivité, les propriétés optiques et la mise en forme très versatile des ionogels ont permis la fabrication de cellules photovoltaïques tout-solide performantes.

Des ionogels basés sur des liquides ioniques protiques sont étudiés comme membranes échangeuses de protons dans certaines piles à combustible ^{192,193}. La température de fonctionnement de ces piles à combustible est de l'ordre de 60 – 80 °C. A ces températures, les ionogels utilisés atteignent des conductivités ioniques de l'ordre de $10^1 - 10^2 \text{ mS.cm}^{-1}$.

Le caractère solide des ionogels et leurs propriétés proches des liquides ioniques les rendent très intéressants pour leur utilisation comme électrolyte solide pour les batteries ¹⁹⁴ et supercondensateurs ¹⁹⁵. Les propriétés des liquides ioniques (fenêtre de potentiel, stabilité en température, conductivité) favorables à une utilisation dans les supercondensateurs sont presque les mêmes dans les ionogels utilisant ces liquides ioniques. Cependant, des compromis sont à réaliser au niveau du ratio de liquide ionique et de réseau confinant pour conserver des performances proches des liquides ioniques mais aussi assurer un comportement mécanique solide suffisant. Dans le cas des batteries lithium métal, l'utilisation de ionogel comme électrolyte permet de répondre au problème de croissance de dendrites.

Grâce à leurs propriétés mécaniques et la diversité d'ions dans les liquides ioniques, les ionogels ont démontré leur intérêt comme électrodes pour des capteurs ^{194,195}.

De façon similaire aux liquides ioniques non-confinés, les ionogels peuvent être utilisés pour la catalyse de certaines réactions. La porosité de la structure des ionogels est choisie de telle sorte à ce que le liquide ionique ne puisse pas s'extraire du réseau confinant ¹⁹⁸. L'utilisation de ionogel à la place de liquide ionique permet de simplifier la réutilisation du catalyseur. Les ionogels peuvent également être utilisés comme membrane pour la séparation d'espèces chimiques dans des gaz ¹⁹⁹ ou des liquides ²⁰⁰.

Les ionogels pour les micro-supercondensateurs

Les ionogels sont attractifs comme électrolytes pour les micro-supercondensateurs grâce à leur caractère solide. En effet, cela facilite l'assemblage délicat de ces dispositifs et supprime les problèmes liés à un électrolyte liquide. De plus, l'utilisation de ionogel peut permettre l'obtention de micro-supercondensateurs souples ⁵².

Les premiers micro-supercondensateurs avec un électrolyte ionogel sont développés en 2013. Ils sont constitués d'électrodes de carbone interdigitées recouvertes d'un ionogel obtenu par le mélange de BMImTFSI et de poudre de silice (gel physique) ²⁰¹. Avec une fenêtre de potentiel de 2,5 V, une capacité de $2,35 \text{ F.cm}^{-3}$ est obtenue. La même année, des micro-supercondensateurs tout-solide sont développés avec des électrodes de carbone interdigitées et un ionogel. Le ionogel est obtenu par voie sol-gel avec EMImTFSI (gel chimique) ²⁰². Une capacité de $0,98 \text{ mF.cm}^{-2}$ ($9,8 \text{ F.cm}^{-3}$) à une vitesse de $1,6 \text{ V.s}^{-1}$ est obtenue sur une fenêtre de potentiel de 3 V.

Depuis, des micro-supercondensateurs avec différents matériaux d'électrode (carbone ^{203–206}, MXene ²⁰⁷, MnO_2 ²⁰⁸) et dans différentes configurations ^{209–211} ont été synthétisés avec des ionogels comme électrolyte. Certains de ces micro-supercondensateurs sont utilisés avec des fenêtres de potentiel allant jusqu'à 3,5 V. Les valeurs de capacité qu'ils peuvent atteindre sont généralement comprises entre quelques unités et quelques dizaines de mF.cm^{-2} .

I.5 Conclusion du chapitre

Ce premier chapitre regroupe des éléments permettant la compréhension de ce sujet de thèse. Dans un premier temps, le fonctionnement et les propriétés des supercondensateurs ont été décrits. Les problématiques liées aux micro-supercondensateurs et leur taille, ainsi que des éléments de réponse ont été présentés. Grâce à leurs propriétés, les liquides ioniques sont intéressants pour de nombreuses applications, notamment comme électrolyte de supercondensateur. Des ionogels peuvent également être utilisés comme électrolyte solide grâce à leurs propriétés proches des liquides ioniques. Leur caractère solide permet notamment de répondre à certains problèmes liés à l'électrolyte dans les supercondensateurs.

Le deuxième chapitre de cette thèse est focalisé sur l'étude de liquides ioniques et ionogels ternaires. L'influence du confinement et de l'ajout de sels de cations métalliques sur leurs propriétés est évalué

dans un premier temps. Les modifications des interactions moléculaires sont ensuite étudiées par spectroscopie Raman. Le troisième chapitre est axé sur la caractérisation de micro-supercondensateurs pseudocapacitifs à électrodes 3D. Les liquides ioniques et ionogels présentés dans le deuxième chapitre sont utilisés comme électrolyte. Les performances obtenues avec ces différents électrolytes sont évaluées. Le quatrième et dernier chapitre s'intéresse aux interactions entre les électrodes et l'électrolyte (liquides ioniques et ionogels). Deux méthodes spectroscopiques *operando* et leurs résultats sont présentées.

Chapitre II : Caractérisation des liquides ioniques et ionogels

II.1 Introduction	46
II.2 Synthèse des ionogels et caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique	46
II.2.I Synthèse des ionogels	46
II.2.II Influence du confinement sur les propriétés de EMImTFSI	49
II.2.II Influence de l'ajout de sels de lithium ou de sodium sur la conductivité ionique du liquide ionique.....	52
II.2.IV Influence de l'ajout de sels de lithium et de sodium sur la conductivité ionique du ionogel	54
II.3 Etude de la conformation et du nombre de coordination des ions TFSI⁻	56
II.3.I Introduction.....	56
II.3.II Etude de la conformation du TFSI ⁻	57
II.3.III Etude de la coordination de TFSI ⁻	63
II.4 Conclusion du chapitre	69

II.1 Introduction

L'objectif de ce travail de thèse a été présenté dans l'introduction de ce manuscrit. Il consiste à réaliser des micro-supercondensateurs tout-solide. Pour cela, le choix de l'électrolyte s'est porté sur les ionogels. Le deuxième chapitre de ce manuscrit est donc focalisé sur l'étude et la compréhension de ionogels dans le but de les utiliser comme électrolyte solide pour micro-supercondensateur.

Les micro-supercondensateurs utilisés dans ce travail utilisent des électrodes pseudocapacitives à base de MnO_2 . L'électrolyte employé doit être compatible avec ce matériau et permettre les réactions redox pseudocapacitive de MnO_2 . Dans les liquides ioniques, les cations doivent pouvoir être adsorbés facilement à la surface de MnO_2 et les anions doivent pouvoir compenser cette charge ²¹².

En milieu aqueux, avec un MnO_2 de structure birnessite, les petits ions de type H^+ , Li^+ , Na^+ ou K^+ s'intercalent entre les feuillets et participent aux réactions redox pseudocapacitives ^{32,45}. Les cations présents dans les liquides ioniques peuvent permettre ces réactions redox ²⁰⁸, mais leur fort encombrement stérique limite sûrement leur participation aux réactions pseudocapacitives de MnO_2 .

L'ajout de sels alcalins (LiTFSI et NaTFSI) dans le liquide ionique EMImTFSI permet l'obtention de liquides ioniques ternaires. La présence de ces ions alcalins permet de se rapprocher de la situation présentée précédemment avec les électrolytes aqueux et favorise les réactions redox au niveau de MnO_2 ²¹³. La conductivité ionique de ces liquides ioniques et leur ionogels correspondants est étudiée dans ce chapitre. Les interactions moléculaires au sein de EMImTFSI , modifiées par la présence de sel et par le confinement, sont analysées par spectroscopie Raman.

II.2 Synthèse des ionogels et caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique

II.2.1 Synthèse des ionogels

Choix du liquide ionique et du réseau confinant

Ici, le choix du liquide ionique pour être utilisé comme électrolyte dans les micro-supercondensateurs s'est porté sur le EMImTFSI (Voir Figure II-1). Ce liquide ionique est couramment utilisé comme électrolyte grâce à ses propriétés. Le EMImTFSI est peu visqueux, à température ambiante sa viscosité est de l'ordre de 30 cP (ou 0,03 Pa.s) ^{112,214,215}. Sa conductivité à température ambiante est d'environ 9 mS.cm^{-1} , ce qui est plutôt élevé pour un liquide ionique ^{214,216}. La fenêtre électrochimique de EMImTFSI est de l'ordre de 4,3 V ¹³³. La température de fusion du liquide ionique est à -18°C ¹¹⁵, cela permet son utilisation à des températures réduites avec une conductivité ionique décente. Sa température de dégradation est environ à 420°C ²¹⁷ et permet au liquide ionique de supporter de fortes températures qui peuvent être atteintes lors de la fabrication des micro-supercondensateurs, notamment lors du procédé de brasage ²⁰⁸. Enfin, EMImTFSI est relativement stable vis-à-vis de l'eau ¹¹².

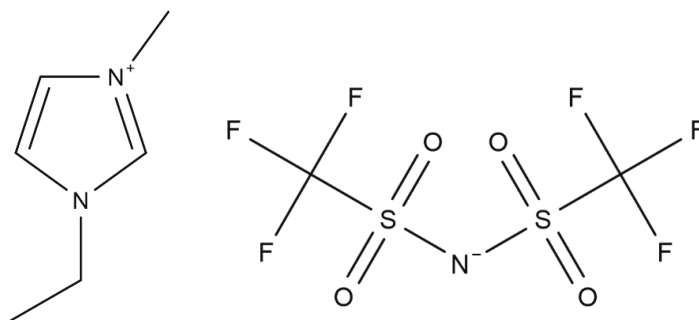


Figure II-1 : Schéma des molécules de Ethyl-méthylimidazolium (EMIm⁺), à gauche, et bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (TFSI⁻), à droite, qui composent le liquide ionique EMImTFSI.

Pour être utilisé comme électrolyte solide, le liquide ionique EMImTFSI peut être confiné dans une matrice solide (de silice le plus souvent pour les gels chimiques inorganiques, ou polymère ou hybride) pour former un ionogel. Grâce à sa composition, majoritairement une phase liquide, les propriétés du ionogel sont proches de celles du liquide ionique. Pour être utilisé comme électrolyte solide, le choix du liquide ionique, mais aussi celui du matériau confinant, sont importants. En effet, les constituants du ionogel et les étapes de sa synthèse doivent être compatibles avec les autres éléments du micro-supercondensateur.

Les micro-supercondensateurs utilisés dans ce travail sont constitués d'électrodes pseudocapacitives de MnO₂. Ce matériau est sensible à l'acidité de l'environnement : il est dissous dans un milieu trop acide²¹⁸. Or, une synthèse ordinaire de ionogel, avec EMImTFSI et une matrice de silice, est réalisée dans un milieu contenant de l'acide formique. L'utilisation d'électrodes contenant MnO₂ avec ce type de ionogel comme électrolyte solide entraînera sa dissolution progressive au cours des cycles de charge et décharge.

Dans ce travail, le matériau pour le réseau confinant des ionogels s'est alors porté sur le polymère PVDF. La synthèse de ce type de ionogels polymère est simple et n'utilise pas de milieu acide. Cela permet leur utilisation comme électrolyte solide dans un dispositif avec des électrodes de MnO₂ sans provoquer leur dissolution irréversible. De plus, ce type de ionogel polymère s'est montré compatible avec les températures atteintes par le processus de brasage utilisé pour la fabrication de circuits électroniques²⁰⁸. Etant donné qu'il est envisagé d'intégrer les micro-supercondensateurs sur des circuits électroniques, il est préférable que leur électrolyte puisse supporter ce type de procédé.

Méthode de synthèse

La méthode de synthèse des ionogels utilisés dans ce travail est décrite dans cette partie. Les éléments nécessaires à cette synthèse sont le liquide ionique (1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide) ou EMImTFSI, 99,9%, Solvionic), le polymère (polyfluorure de vinylidène ou PVDF, Solef 6008) qui confine le liquide ionique et un solvant (N,N-diméthylformamide ou DMF, Acros Organics). Le DMF a été choisi car il est un bon solvant du PVDF et il a une forte volatilité. Les impuretés dans le liquide ionique sont des halogénures (< 1 ppm) et de l'eau (< 20 ppm).

Le PVDF, sous forme de poudre, est d'abord dissous dans le DMF, à hauteur de 8 wt% pour permettre sa dissolution complète après 2h d'agitation à température ambiante dans un flacon scellé. Le liquide ionique EMImTFSI est ensuite ajouté au mélange PVDF/DMF pour former le précurseur du ionogel. Après l'ajout du liquide ionique, le mélange (le précurseur du ionogel) est homogénéisé pendant 5 minutes puis déposé sur le substrat voulu.

Pour réaliser les caractérisations présentées dans la suite de ce chapitre, le précurseur de ionogel est déposé dans des moules en Teflon afin d'obtenir des pastilles (Voir Figure II-2). Le précurseur de ionogel est sous forme liquide et c'est par l'évaporation du solvant DMF que le réseau de PVDF qui confine la matrice liquide va se former. Le ionogel (gel physique) est obtenu après l'évaporation totale du solvant. Cette évaporation est contrôlée pour permettre un déploiement homogène des pelotes de polymère et ainsi éviter l'apparition de contraintes qui peuvent mener à la formation de fissures dans le ionogel. Pour cela, durant les deux premiers jours suivant le dépôt du précurseur, les ionogels en devenir sont placés dans une boîte fermée pour ralentir l'évaporation du DMF. La formation des ionogels est ensuite complétée par l'évaporation naturelle du DMF deux jours de plus.

Enfin, toujours pour les raisons citées ci-dessus, un traitement thermique est ensuite réalisé sur les ionogels pour renforcer leurs propriétés mécaniques. Ce traitement est réalisé à 120 °C pendant 40 minutes sous vide modéré ($\approx 0,5$ mbar). Dans ces conditions, les chaînes polymères du PVDF se déploient, ce qui favorise l'augmentation du nombre d'interactions entre un plus grand nombre de chaînes, et améliore alors la tenue mécanique. A cette température, EMImTFSI n'est pas altéré. Après l'évaporation du DMF et ce traitement thermique, les ionogels contiennent exclusivement EMImTFSI confiné dans une matrice de PVDF. Ils présentent un caractère solide et souple en étant composés en grande partie d'une phase de liquide ionique, à 83 wt% pour l'exemple présenté en Figure II-2.

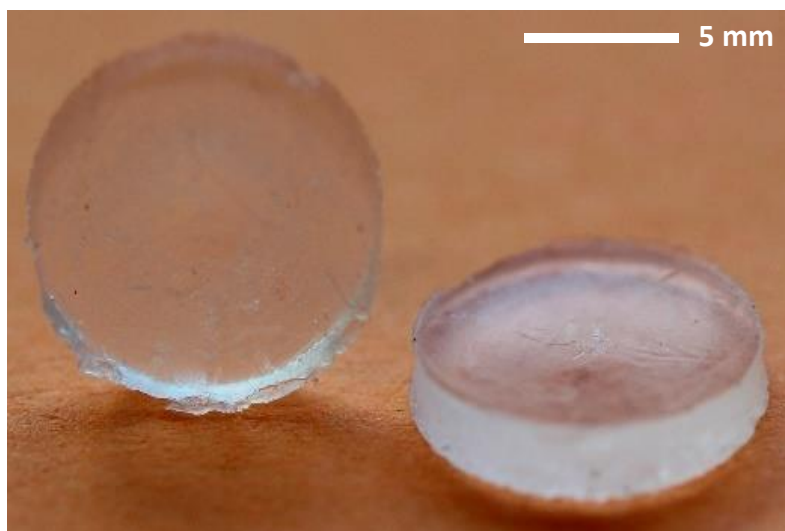


Figure II-2 : Pastilles de ionogel [PVDF]/EMImTFSI 17/83 wt%.

Dans la suite du manuscrit, les ionogels sont mentionnés avec le matériau du réseau confinant entre crochets, suivi par le liquide ionique confiné puis par le ratio massique entre les deux éléments. La notation aura cette forme par exemple : [PVDF]/EMImTFSI 17/83 wt%.

II.2.II Influence du confinement sur les propriétés de EMImTFSI

Spectroscopie Raman

La Figure II-3 présente les spectres Raman de EMImTFSI avant et après son confinement. Ils sont réalisés avec un spectromètre à transformée de Fourier Bruker avec un laser Nd-YAG de longueur d'onde 1064 nm et de puissance 300 mW. Les spectres présentés ont été réalisés avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} entre 50 et 3200 cm^{-1} et avec une moyenne sur 100 acquisitions.

Le spectre du ionogel est très similaire à celui du liquide ionique grâce à sa composition majoritaire en liquide ionique. Les intensités et largeurs à mi-hauteur des bandes des modes de vibration de EMImTFSI sont très proches entre les deux spectres. Ces similitudes permettent de comparer des spectres de liquides ioniques et de ionogels, ainsi que de montrer que le confinement n'affecte pas la grande majorité du liquide ionique confiné. L'attribution de certaines bandes de EMImTFSI sera étudiée dans la seconde partie de ce chapitre. La différence la plus notable entre le spectre du ionogel et celui du liquide ionique est l'apparition de bandes entre 780 cm^{-1} et 900 cm^{-1} après le confinement de EMImTFSI (Voir l'encart sur la Figure II-3). Ces bandes sont attribuables aux modes de vibration des méthylènes présents sur les chaînes de PVDF ²¹⁹.

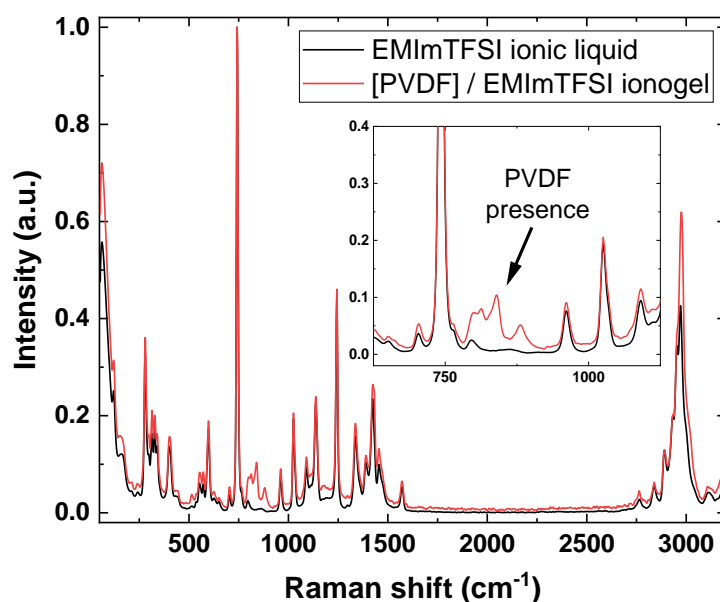


Figure II-3 : Spectres Raman du liquide ionique EMImTFSI (en noir) et du ionogel [PVDF]/EMImTFSI (en rouge).

Mesure de conductivité ionique

La conductivité ionique des liquides ioniques et ionogels est mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Une mesure d'impédance est réalisée tous les 10 °C sur un intervalle de température allant de -20 °C à 90 °C. Avant la première mesure d'impédance, un palier de stabilisation en température à -20 °C est réalisé pendant 11h30. Puis à chaque température, un palier de 2h est respecté avant la mesure. Pour les mesures, une tension sinusoïdale (crête à crête) de 20 mV est appliquée dans l'intervalle de fréquence 184 kHz – 100 mHz.

Les liquides ioniques et ionogels sont placés dans une cellule Swagelok pour les mesures d'impédance (Voir Figure II-4). Un anneau de Teflon de dimensions connues est ajouté pour contrôler le volume des liquides ioniques non-confinés. Dans cette configuration, la résistance de polarisation est considérée comme négligeable face à la résistance de l'électrolyte. Sur le diagramme de Nyquist, une droite représentant la capacité de double couche est observée pour chaque mesure. La valeur de résistance obtenue au niveau du croisement de cette droite avec l'axe des abscisses est utilisée pour le calcul de la conductivité ionique de chaque échantillon à chaque température. L'Equation (II-1) permet ensuite d'obtenir une valeur de conductivité pour chaque valeur de résistance mesurée.

$$\sigma = \frac{e}{R S} \quad (\text{II-1})$$

Avec e l'épaisseur de l'échantillon (cm), S sa surface de contact avec une électrode (cm²) et R la résistance mesurée (Ω).



Figure II-4 : Photo d'une cellule Swagelok et de l'anneau en Teflon utilisé pour les mesures de conductivité des liquides ioniques non-confinés.

Les conductivités ioniques du liquide ionique EMImTFSI et des ionogels [PVDF]/EMImTFSI 20/80 wt% et [PVDF]/EMImTFSI 25/75 wt% sont présentées en Figure II-5. Les trois échantillons se comportent de manière similaire avec l'augmentation progressive de leur conductivité avec la température. Dans les ionogels, plus le ratio de polymère est important (de 15 wt% à 20 wt% de PVDF), plus la conductivité globale diminue. Cette évolution est principalement due au volume du PVDF utilisé dans ce travail qui ne participe pas à la conductivité ionique mais qui est pris en compte dans son calcul¹⁷⁰. Une quantité optimale du PVDF utilisé pour la préparation des ionogels est à déterminer pour atteindre le compromis le plus intéressant entre une bonne tenue mécanique et une diminution minimisée de la conductivité ionique.

Grâce au confinement du liquide ionique, les transitions de phase sont déplacées vers de plus basses températures²¹⁰. Cet effet n'est pas visible en Figure II-5, mais à des températures largement à -20 °C, la conductivité ionique de EMImTFSI non-confiné ne peut pas être mesurée. Néanmoins, la conductivité devrait pouvoir être mesurée en dessous de -20 °C pour les ionogels.

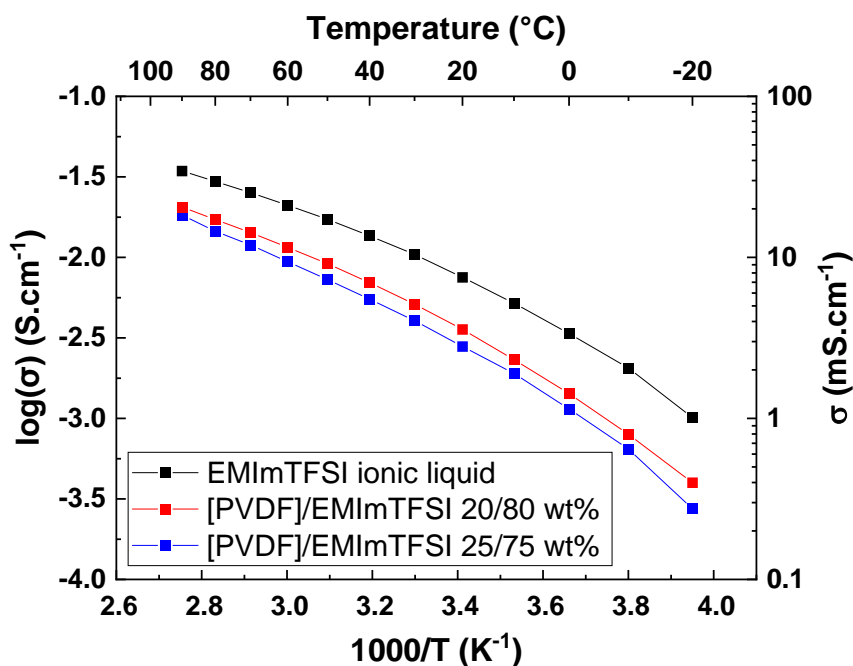


Figure II-5 : Conductivités ioniques du liquide ionique EMImTFSI non-confiné et des ionogels [PVDF]/EMImTFSI contenant 20 et 25 wt% de PVDF.

Evolution de la fragilité avec le confinement

L'évolution de la conductivité ionique en fonction de la température de EMImTFSI et des ionogels peut être décrite par la loi de Vogel-Fulcher-Tamman (Voir l'Equation (II-2)). Pour chaque échantillon, cela permet de définir les valeurs de σ_0 , la conductivité à température infinie (S.cm^{-1}), de T_0 , la température de transition vitreuse idéale (ou de Vogel, K) et de B , une barrière de pseudo-activation (J.K). Un indice de fragilité D , introduit par Angell ²²⁰, peut ensuite être obtenu via l'Equation (II-3). Pour rappel, l'indice de fragilité est inversement proportionnel à la fragilité de l'échantillon. La fragilité est liée aux propriétés dynamiques des liquides ioniques ¹²⁷ : plus son indice est faible, plus la fragilité est élevée et plus les propriétés dynamiques de viscosité et de conductivité ionique varient de façon importante avec la température. Une fragilité élevée (soit un indice de fragilité D faible) traduit une conductivité élevée, un temps de relaxation faible et donc une viscosité faible. Inversement, une fragilité faible (soit un indice de fragilité D élevé) traduit une conductivité plus faible, un temps de relaxation plus grand et une viscosité plus élevée ¹⁸⁴. Par exemple, suite à l'application d'une même contrainte, le temps de relaxation de l'eau (faible viscosité) est plus court que celui du miel (grande viscosité) : la fragilité de l'eau est alors plus élevée que celle du miel.

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-B}{T-T_0}} \quad (\text{II-2})$$

Avec σ la conductivité ionique (mS.cm^{-1}) et T la température (K).

$$D = \frac{B}{T_0} \quad (\text{II-3})$$

Les paramètres obtenus par l'ajustement de la loi VFT aux valeurs expérimentales des trois échantillons sont regroupés dans le Tableau II-1. Il est possible d'observer une diminution de la fragilité avec l'augmentation du degré de confinement de EMImTFSI (en passant de 15 wt% à 20 wt% de PVDF). Dans certains cas, un optimum du diamètre des pores ou des mailles du réseau confinant peut permettre d'obtenir une fragilité plus élevée que celle du liquide ionique non-confiné¹⁸⁴. La distribution et l'optimisation de la taille des pores dans les ionogels polymères caractérisés dans ce travail n'ont pas été étudiées. Les ratios massiques, entre le réseau confinant et le liquide ionique des ionogels utilisés dans le reste de ce travail, ont été choisis en tenant compte de l'objectif de leur utilisation comme électrolyte solide. La proportion de liquide ionique est alors choisie comme la plus grande possible pour que le transport ionique ne soit pas limité.

Tableau II-1 : Evolution des paramètres de conductivité théorique à température infinie, de température de transition vitreuse idéale et d'indice de fragilité de EMImTFSI en fonction de son confinement.

	EMImTFSI ionic liquid	[PVDF]/EMImTFSI 20/80 wt% ionogel	[PVDF]/EMImTFSI 25/75 wt% ionogel
σ_0 (mS.cm ⁻¹)	264	281	490
T_0 (K)	165	160	149
D	3.35	4.21	5.36

II.2.II Influence de l'ajout de sels de lithium ou de sodium sur la conductivité ionique du liquide ionique

Les micro-supercondensateurs caractérisés dans ce manuscrit utilisent des électrodes pseudocapacitives de MnO₂. Lors des cycles de charge et décharge du dispositif, des réactions redox ont lieu en surface et dans une couche de faible épaisseur sous la surface de MnO₂ avec les ions présents dans l'électrolyte⁴². L'intercalation et désintercalation des cations dans la structure provoque une évolution réversible de la structure de MnO₂, dite « respiration »⁴⁵ qui sera étudiée dans le quatrième chapitre de ce manuscrit, par spectroscopie Raman *operando*. Ces réactions redox et l'insertion des cations à faible profondeur dans la structure de MnO₂ sont dépendantes de la mobilité ionique et sont favorisées par la présence d'ions de petite taille. Cependant, les liquides ioniques sont uniquement composés d'ions, mais leur taille importante est défavorable.

Dans cette partie, des liquides ioniques ternaires sont obtenus à partir du liquide ionique EMImTFSI et des sels de cations alcalins LiTFSI ou NaTFSI ajoutés dans différentes concentrations. La présence des ions Li⁺ et Na⁺ dans l'électrolyte a pour objectif de favoriser les réactions redox au niveau de MnO₂ et d'améliorer les performances des micro-supercondensateurs. Trois concentrations en sel de lithium ou de sodium dans EMImTFSI ont été testées pour la suite de ces travaux : 0,05M, 0,1M et 0,5M.

Le choix des concentrations à 0,05M et 0,1M résulte de l'idée d'essayer d'observer l'influence de l'ajout de faibles quantités de sel sur le liquide ionique et sur les micro-supercondensateurs. La concentration à 0,5M correspond notamment à la limite supérieure de solubilité de NaTFSI dans EMImTFSI à température ambiante.

Les graphes en Figure II-6 représentent les conductivités ioniques des liquides ioniques ternaires contenant respectivement du LiTFSI (a) et du NaTFSI (b). Les liquides ioniques contenant les mêmes concentrations de sel de lithium ou de sodium ont des comportements proches. Pour les faibles concentrations en sel, les conductivités des liquides ioniques ternaires restent très proches de celle de EMImTFSI pur, qui est de $7,2 \text{ mS.cm}^{-1}$ à température ambiante. Les liquides ioniques ternaires contenant 0,5M de sel ont une conductivité globale plus faible ($4,6 \text{ mS.cm}^{-1}$ avec LiTFSI et $4,5 \text{ mS.cm}^{-1}$ avec NaTFSI à température ambiante), en lien avec leur viscosité plus élevée.

Pour comparaison, la conductivité ionique d'un électrolyte aqueux avec 5M de nitrate de lithium (LiNO_3) est également tracée sur les graphes en Figure II-6. Grâce à sa viscosité bien plus faible que celle de EMImTFSI, sa conductivité est une décade plus élevée. A une concentration de 5 mol.L^{-1} dans l'eau, la présence de LiNO_3 permet à l'électrolyte aqueux d'être encore liquide à -20°C ²²¹, mais dès 40°C , l'évaporation naturelle de l'eau empêche la mesure de la conductivité. Enfin, les liquides ioniques présentent un comportement stable sur toute la plage de température, de -20°C à 80°C .

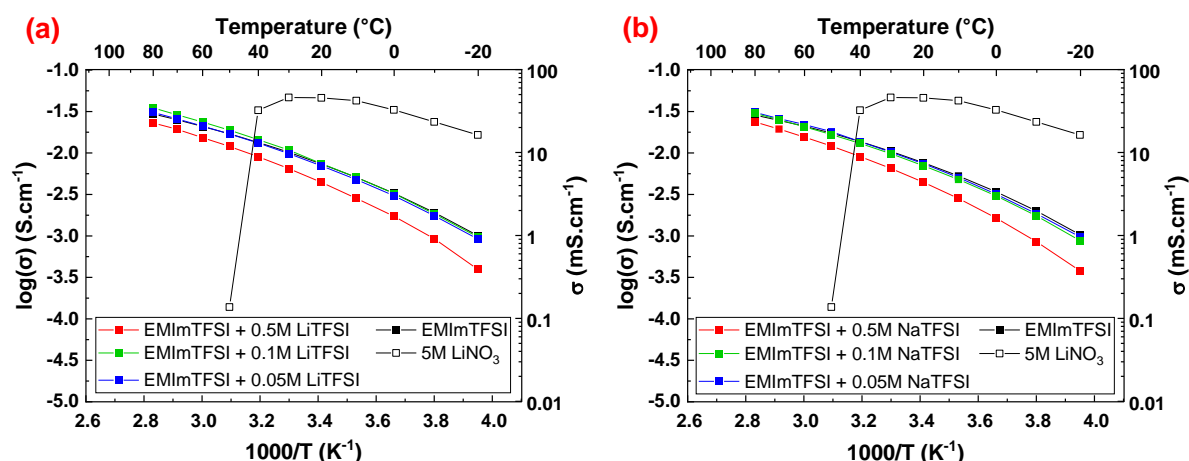


Figure II-6 : Conductivités ioniques de liquides ioniques ternaires basés sur EMImTFSI et (a) LiTFSI ou (b) NaTFSI. Les conductivités de l'électrolyte aqueux 5M LiNO_3 et de EMImTFSI pur sont aussi affichées à titre de comparaison.

L'évolution de la conductivité à température ambiante des liquides ioniques avec la concentration en sel est tracée en Figure II-7. Avec la présence de sel de lithium ou de sodium, la conductivité semble décroître de manière linéaire avec la concentration en sel et de façon similaire avec les deux cations.

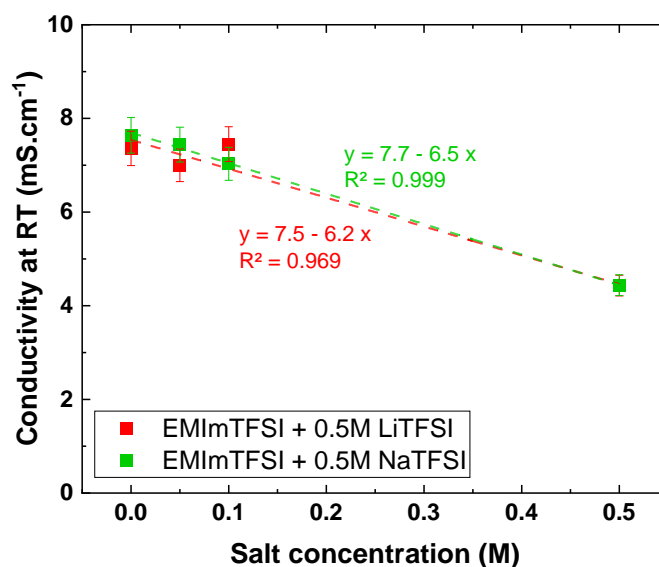


Figure II-7 : Conductivité ionique à 20 °C des liquides ioniques ternaires en fonction de la concentration en LiTFSI et NaTFSI.

II.2.IV Influence de l'ajout de sels de lithium et de sodium sur la conductivité ionique du ionogel

Tous les liquides ioniques précédemment caractérisés sont confinés dans une matrice solide de PVDF pour former des ionogels (contenant 17 wt% de PVDF et 83 wt% de liquide ionique). La même méthode de mesure de conductivité via la spectroscopie d'impédance électrochimique est appliquée sur des pastilles de ces ionogels. Les résultats sont présentés en Figure II-8(a) pour les ionogels contenant du LiTFSI et en Figure II-8(b) pour les ionogels contenant du NaTFSI. Une partie de la masse totale de ces ionogels (17 wt%) est celle du réseau confinant de PVDF. Le PVDF n'étant pas conducteur ionique, il participe alors à l'abaissement de la conductivité globale du ionogel. A température ambiante, la conductivité ionique de EMImTFSI pur passe de 7,2 mS.cm⁻¹ à 3,0 mS.cm⁻¹ après son confinement.

Les évolutions de la conductivité, dues aux variations de concentration en LiTFSI ou NaTFSI, dans les ionogels sont similaires à celles dans les liquides ioniques non-confinés correspondants. Avec les plus fortes concentrations en sel, la diminution de la conductivité est plus visible. A température ambiante, les conductivités des ionogels avec 0,5M de LiTFSI ou de NaTFSI sont respectivement de 2,0 mS.cm⁻¹ et 1,2 mS.cm⁻¹.

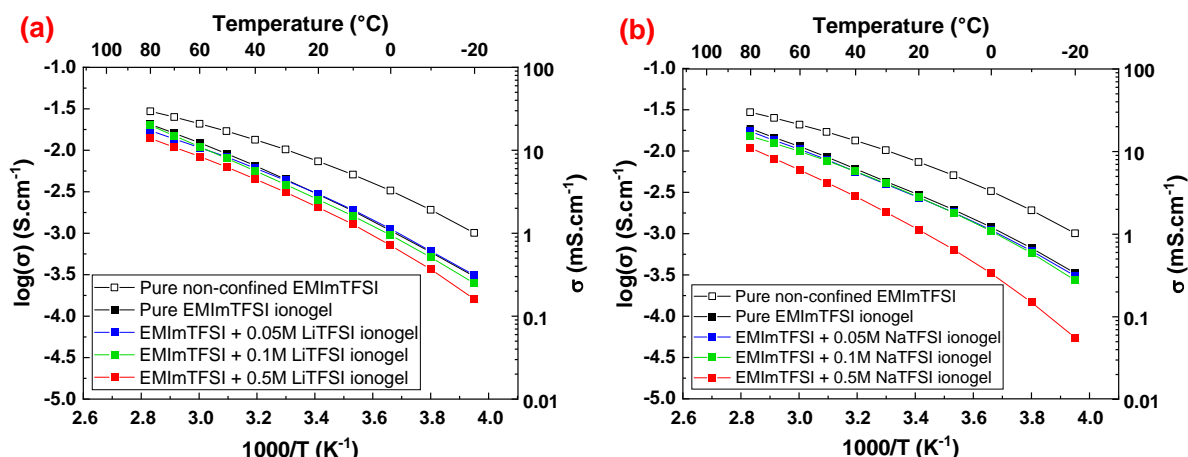


Figure II-8 : Conductivités ioniques des ionogels basés sur les liquides ioniques ternaires EMImTFSI avec (a) LiTFSI ou (b) NaTFSI. La conductivité du liquide ionique EMImTFSI est aussi affichée à titre de comparaison.

La Figure II-9 présente l'évolution de la conductivité des ionogels avec la concentration en sel de lithium ou de sodium. Les valeurs de conductivité sont plus faibles que celles des liquides ioniques avant leur confinement mais suivent la même tendance. La conductivité des ionogels contenant NaTFSI diminue plus fortement que celles des ionogels contenant LiTFSI. Cela pourrait s'expliquer par une viscosité plus forte des liquides ioniques contenant NaTFSI, ainsi que par une mobilité ionique moins favorisée dans le ionogel. Les ions alcalins présentent des interactions compétitives avec les ions TFSI⁻ ou la surface du PVDF. Cela mène à une coordination différente des ions Li⁺ ou Na⁺ avec les ions TFSI⁻, impactant leur mobilité. La coordination de ces cations fait l'objet de la partie II.3.III de ce chapitre.

D'une part, le confinement et l'ajout de sels de lithium ou de sodium au liquide ionique EMImTFSI entraînent une diminution de sa conductivité ionique. Mais d'autre part, la présence des cations alcalins a pour but de favoriser les réactions pseudocapacitives de MnO₂ et d'influencer favorablement les performances des micro-supercondensateurs. Il y a donc un compromis à réaliser entre le désavantage d'avoir un électrolyte de plus faible conductivité et l'avantage apporté au niveau des réactions pseudocapacitives du MnO₂. Enfin, le confinement du liquide ionique permet de maîtriser les risques de fuite lorsqu'il est utilisé comme électrolyte.

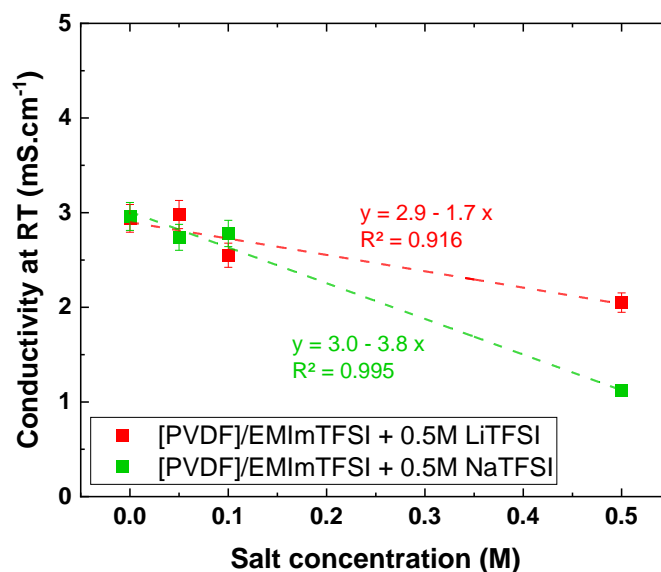


Figure II-9 : Conductivité ionique à 20 °C des ionogels ternaires en fonction de la concentration en LiTFSI et NaTFSI.

II.3 Etude de la conformation et du nombre de coordination des ions TFSI⁻

11.3.1 Introduction

La deuxième partie de ce chapitre présente une étude des interactions moléculaires dans le liquide ionique EMImTFSI. Ces interactions sont notamment modifiées par l'ajout des sels LiTFSI et NaTFSI. En effet, dans la partie précédente, il a été observé que l'ajout de ces sels augmente la viscosité et diminue la conductivité ionique. La modification de ces propriétés est liée à une modification des interactions moléculaires au sein des liquides ioniques. De plus, le confinement de ces liquides ioniques entraîne la création d'interactions nouvelles entre les molécules des liquides ioniques et l'interface du réseau confinant, le polymère PVDF.

L'utilisation de la spectroscopie Raman est un moyen aisé et non destructif pour caractériser les liquides ioniques et ionogels. Cette technique permet d'étudier les différents modes de vibrations des liaisons entre atomes (Voir Annexes). Dans ce travail, l'étude par spectroscopie Raman est focalisée sur l'anion TFSI⁻. Les bandes attribuées au TFSI⁻ sont intenses et bien visibles sur les spectres Raman. C'est aussi l'unique type d'anion présent dans les liquides ioniques et ionogels à base de EMImTFSI et des sels LiTFSI ou NaTFSI. L'étude par spectroscopie Raman de TFSI⁻ permet de caractériser sa conformation dans différents environnements avec ou sans les cations alcalins, et aussi sa coordination avec ces mêmes cations.

Dans cette partie, six composés sont étudiés et comparés. Ce sont les liquides ioniques et les ionogels suivants :

- | | | |
|--------------------------|----|---|
| - EMImTFSI pur | et | [PVDF]/EMImTFSI 17/83 wt% |
| - EMImTFSI + 0,5M LiTFSI | et | [PVDF]/EMImTFSI + 0,5M LiTFSI 17/83 wt% |
| - EMImTFSI + 0,5M NaTFSI | et | [PVDF]/EMImTFSI + 0,5M NaTFSI 17/83 wt% |

Seuls les liquides ioniques ternaires de concentration 0,5M en sels de lithium ou sodium ont été choisis pour cette étude. En effet, ils permettent une meilleure observation des modifications des interactions moléculaires grâce à leur plus grande concentration en sel.

Les spectres Raman présentés dans cette partie ont été réalisés dans des conditions identiques, à température ambiante. Ils ont été obtenus avec un spectromètre à transformée de Fourier Bruker équipé d'un laser Nd-YAG de longueur d'onde 1064 nm avec une puissance de 300 mW. Les spectres présentés ont été réalisés avec une résolution spatiale de 2 cm^{-1} entre 50 et 3200 cm^{-1} et avec une moyenne sur 400 acquisitions.

Les spectres Raman des six échantillons étudiés sont présentés en Figure II-10. Tous ces spectres sont similaires entre eux et présentent des variations locales d'intensité et de positions sur certaines bandes. Ce sont ces variations sur les bandes de vibration du TFSI⁻, qui permettent d'étudier sa conformation et sa coordination, qui font l'objet des paragraphes suivants ^{222,223}.

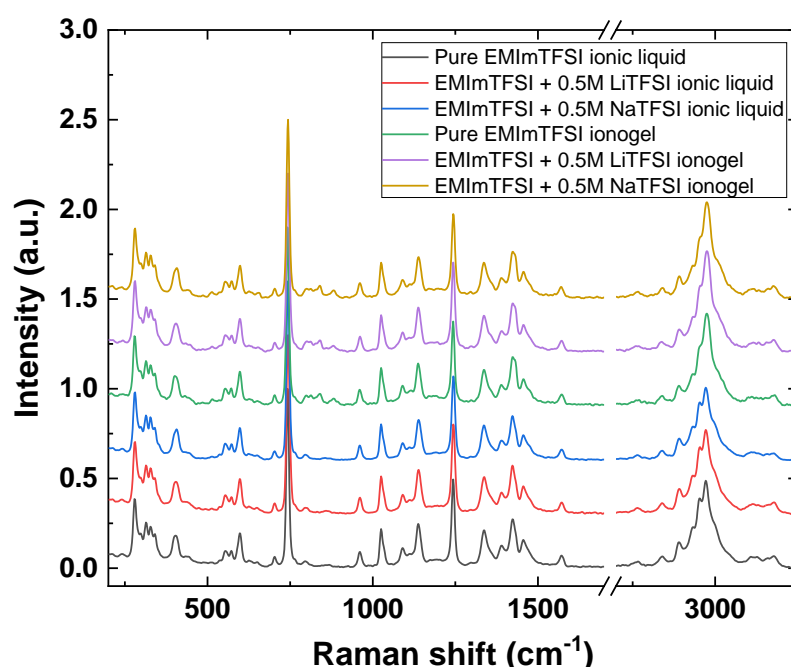


Figure II-10 : Spectres Raman des liquides ioniques EMImTFSI, EMImTFSI + 0.5M LiTFSI, EMImTFSI + 0.5M NaTFSI et des ionogels [PVPF]/EMImTFSI 17/83 wt% (pur, avec 0.5M LiTFSI ou 0.5M NaTFSI). Les spectres sont normalisés entre eux par rapport à la bande la plus intense à 742 cm^{-1} et décalés en intensité.

II.3.II Etude de la conformation du TFSI⁻

L'anion TFSI⁻ peut se trouver sous deux conformations différentes, transoïde (trans) et cisoïde (cis) (Voir Figure II-11). En général, ces deux conformations du TFSI⁻ coexistent car l'énergie qui sépare ces deux conformations est assez faible ²²⁴. Leur proportion est facilement influençable par divers paramètres dont la température et l'environnement chimique. Dans le EMImTFSI pur non-confiné, à température ambiante, le TFSI⁻ est majoritairement dans sa conformation transoïde ^{225,226}. Ici, l'environnement chimique, modifié par la présence de cations alcalins Li⁺ et Na⁺ et le confinement des liquides ioniques, influence le ratio entre conformères cis et trans de TFSI⁻.

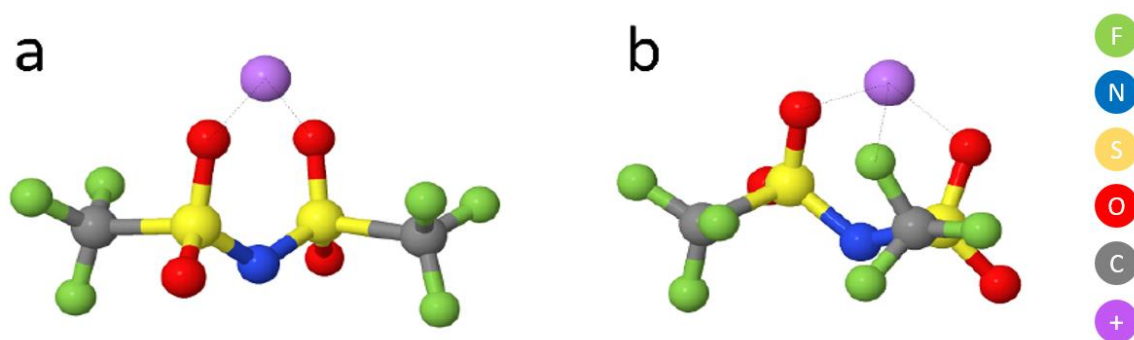


Figure II-11 : Conformères de l'anion TFSI⁻ (a) transoïde et (b) cisoïde. L'atome symbolisé par une sphère violette est un cation métallique (Li⁺, Na⁺...). Adapté de Borodin et al.²²⁷.

L'étude des spectres Raman des échantillons entre 240 cm⁻¹ et 440 cm⁻¹ permet de mesurer la proportion des conformères cis et trans de l'anion TFSI⁻. En effet, cette partie du spectre Raman comporte plusieurs bandes correspondant à des modes de vibration de certaines liaisons chimiques d'atomes qui composent TFSI⁻. La position de ces bandes, le mode de vibration auquel elles sont liées et leur attribution à la conformation cis ou trans du TFSI⁻ sont regroupés dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Modes de vibration et nombres d'onde des bandes caractéristiques des conformères cis et trans de l'anion TFSI⁻ ^{225,226,228}.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Conformère du TFSI ⁻
298	ρ CF ₃	trans
306	-	cis
314	ρ SO ₂	trans
326	ρ SO ₂	cis
333	τ SO ₂	cis
339	τ SO ₂	trans
350	τ SO ₂	cis
398	ω SO ₂	trans
406	ω SO ₂	cis

Avec ρ un mode de vibration de balancement, τ un mode de vibration de torsion, et ω un mode de vibration de balancement hors plan.

Il est possible d'obtenir la proportion relative des conformères de TFSI⁻ via l'Equation (II-4). Cette équation donne un ratio indicatif entre conformations cisoïdes et transoïdes. Cela permet la comparaison des proportions relatives de conformations entre chaque échantillon étudié^{225,229}. Cette équation peut être résolue simplement en prenant les intensités maximales des bandes mentionnées dans le Tableau II-2. Il est également possible de décomposer cette partie du spectre Raman par des contributions gaussiennes ou lorentziennes des bandes de vibrations du TFSI⁻ et d'utiliser les intensités obtenues dans l'Equation (II-4)²²⁵. Néanmoins, cette méthode est moins précise en raison des incertitudes liées au fort recouvrement de certaines bandes.

$$r_{cis/trans} = \frac{I_{cis}}{I_{trans}} = \frac{I_{306} + I_{326} + I_{333} + I_{350}}{I_{298} + I_{314} + I_{339}} \quad (II-4)$$

L'influence de l'ajout de LiTFSI et NaTFSI dans le liquide ionique EMImTFSI et de son confinement sur la conformation de TFSI⁻ peut être observée de manière qualitative grâce à cette méthode.

Sur la zone d'intérêt présentée, seules les bandes entre 298 cm⁻¹ et 350 cm⁻¹ sont prises en compte pour le calcul des ratios $r_{cis/trans}$. Les bandes à 280 cm⁻¹ et 289 cm⁻¹ ne permettent pas d'obtenir des informations servant à la différenciation des conformations cis et trans. Enfin, la différence d'intensité des bandes présentes à 398 cm⁻¹ et 406 cm⁻¹ permet aussi de confirmer la tendance de proportion de conformations cis et trans²²⁵.

La conformation de TFSI⁻ dans les liquides ioniques

Les spectres Raman entre 240 et 470 cm⁻¹ des liquides ioniques avec EMImTFSI pur, EMImTFSI + 0,5M LiTFSI et EMImTFSI + 0,5M NaTFSI sont présentés en Figure II-12. La comparaison de ces trois spectres permet de connaître l'effet de la présence des cations métalliques sur la conformation des ions TFSI⁻ dans le liquide ionique.

L'application de l'Equation (II-4) sur les maximums d'intensité des bandes correspondant au TFSI⁻ dans le EMImTFSI pur (en noir sur la Figure II-12) donne un ratio $r_{cis/trans} = 1,06$. Ici, la proportion de TFSI⁻ de conformation cis est surestimée²³⁰, mais cette valeur du ratio sert ici de point de référence pour étudier les différences avec les autres ratios obtenus dans d'autres échantillons.

Le ratio $r_{cis/trans}$ trouvé pour le liquide ionique ternaire EMImTFSI + 0,5M LiTFSI (en rouge sur la Figure II-12) est de 1,18. L'ajout du sel LiTFSI dans EMImTFSI a augmenté la valeur du ratio de 1,06 à 1,18. La présence des cations Li⁺ dans le liquide ionique modifie donc la proportion cis / trans des ions TFSI⁻ avec l'augmentation de la proportion de conformères cisoïdes. Sur le spectre Raman, cette évolution est particulièrement visible au niveau de la bande caractéristique des conformères trans à 298 cm⁻¹. En effet, avec la présence des cations Li⁺, cette bande est très largement réduite.

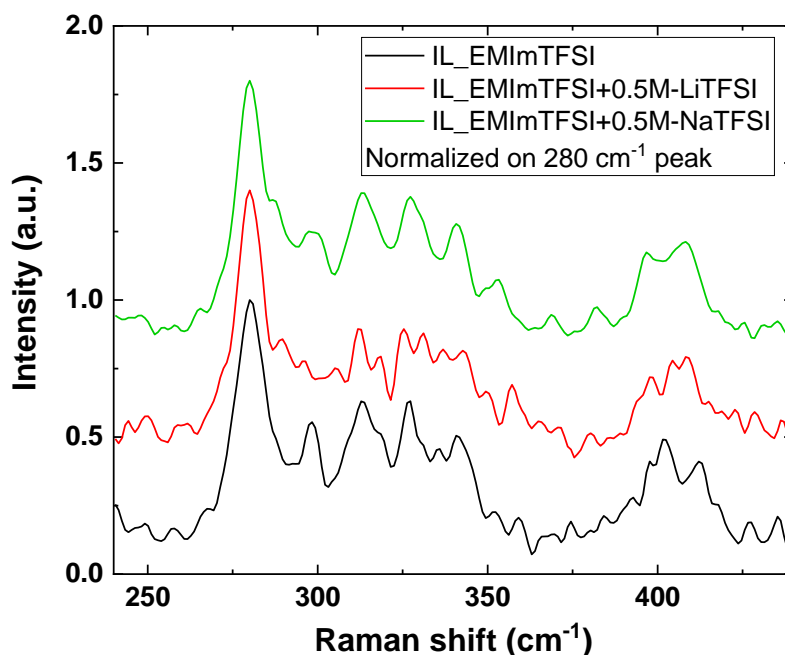


Figure II-12 : Spectres Raman dans la zone 240-470 cm^{-1} des liquides ioniques EMImTFSI, EMImTFSI + 0.5M LiTFSI et EMImTFSI + 0.5M NaTFSI après normalisation sur la bande à 280 cm^{-1} et décalage en intensité.

En présence des cations Na^+ dans EMImTFSI + 0,5M NaTFSI (en vert sur la Figure II-12), le ratio $r_{\text{cis/trans}}$ est de 1,11. La conformation cis du TFSI^- est favorisée avec les ions Na^+ , comme elle l'était avec la présence des ions Li^+ . La différence sur la valeur du ratio obtenue avec les deux cations peut être à l'origine d'une différence de forces d'interactions avec TFSI^- des ions Li^+ et Na^+ . En effet, les cations métalliques Li^+ et Na^+ sont introduits dans EMImTFSI dans des quantités égales et pour une même charge, l'ion sodium a une taille plus importante que l'ion lithium : le rayon des ions lithium est de 76 pm et celui des ions sodium de 102 pm. Enfin, sur le spectre de EMImTFSI + 0,5M NaTFSI, la bande à 298 cm^{-1} présente une intensité relative intermédiaire par rapport à celles observées pour les deux autres liquides ioniques. Cela confirme la diminution de la conformation trans avec la présence des cations Na^+ , mais dans des proportions plus faibles qu'avec des cations Li^+ .

Les ratios $r_{\text{cis/trans}}$ des liquides ioniques sont regroupés dans le Tableau II-3. La conformation cisoïde du TFSI^- est favorisée par la présence de petits cations alcalins dans EMImTFSI. Cette tendance est en accord avec la littérature où l'augmentation de la proportion de TFSI^- cisoïdes est également observée dans d'autres liquides ioniques aprotiques lors de l'ajout de cations métalliques ^{226,231,232}.

Tableau II-3 : Ratios $r_{\text{cis/trans}}$ du TFSI^- dans les liquides ioniques étudiés.

Liquide ionique	EMImTFSI	EMImTFSI + 0.5M LiTFSI	EMImTFSI + 0.5M NaTFSI
$r_{\text{cis/trans}}$	1.06	1.18	1.11

Les bandes à 398 cm^{-1} et 406 cm^{-1} ne sont pas prises en compte pour le calcul du ratio $r_{\text{cis/trans}}$ mais permettent aussi d'avoir des informations sur la proportion des conformères du TFSI⁻. La bande à 398 cm^{-1} est liée à la conformation transoïde du TFSI⁻, et celle à 406 cm^{-1} à sa conformation cisoïde. Ces bandes peuvent être séparées en deux signaux distincts, mais le bruit sur la mesure limite la précision de cette décomposition. Cependant, il est possible d'observer qualitativement l'évolution de la différence entre les maximums d'intensité de ces bandes pour chaque liquide ionique (Voir Figure II-12).

Pour EMImTFSI pur, la bande à 298 cm^{-1} a une plus grande l'intensité que celle à 406 cm^{-1} . Cette observation correspond à une majorité de TFSI⁻ trans. L'ajout des cations Li⁺ ou Na⁺ dans EMImTFSI fait diminuer l'intensité de la bande à 398 cm^{-1} par rapport à celle à 406 cm^{-1} . Cette évolution indique une diminution du nombre de conformères transoïdes et corrobore les observations précédentes.

La conformation de TFSI⁻ dans les ionogels

Les trois liquides ioniques étudiés dans la partie précédente ont été confinés dans une matrice PVDF pour former des ionogels. L'influence du confinement sur la conformation des liquides ioniques est également étudié grâce aux spectres Raman, sur la même gamme spectrale s'étendant de 240 cm^{-1} à 470 cm^{-1} (Voir Figure II-13).

Le ionogel [PVDF]/EMImTFSI 17/83 wt% (en noir sur la Figure II-13) présente un ratio $r_{\text{cis/trans}} = 1,08$. Ce ratio est proche et légèrement supérieur de celui du liquide ionique non-confiné ($r_{\text{cis/trans}} = 1,06$). Le confinement du liquide ionique pur a donc une faible influence sur la conformation des anions TFSI⁻. Cela peut s'expliquer par une affinité limitée entre la surface du réseau confinant et les ions TFSI⁻, mais peut-être aussi par des tailles de pores du réseau confinant assez grandes, où seulement un faible volume de TFSI⁻ interagit avec la matrice confiante. Le faible écart entre les ratios pré et post-confinement montre néanmoins une légère favorisation de la conformation cis dans le ionogel. Cette évolution est en accord avec les observations réalisées dans d'autres travaux^{170,233}.

Le ratio $r_{\text{cis/trans}}$ du ionogel [PVDF]/EMImTFSI + 0,5M LiTFSI (en rouge sur la Figure II-13) est de 1,15. Par rapport au ratio de 1,08 du ionogel avec EMImTFSI pur, la présence des cations Li⁺ dans le ionogel favorise la conformation cis du TFSI⁻. Cette tendance est la même que celle observée avec les liquides ioniques non-confinés. Cependant, la différence entre les ratios précédant et suivant l'ajout de cations Li⁺ est plus faible dans les ionogels que dans les liquides ioniques ($\Delta r_{\text{IL}} = 0,12$ et $\Delta r_{\text{ionogel}} = 0,07$). Les interactions entre la surface des pores (mailles du polymère) et les cations Li⁺ peuvent être l'une des explications de cette augmentation plus faible de la proportion de TFSI⁻ cisoïdes.

Le calcul du ratio $r_{\text{cis/trans}}$ sur [PVDF]/EMImTFSI + 0,5M NaTFSI (en vert sur la Figure II-13) donne une valeur de 1,16. Dans ce cas aussi, après confinement des liquides ioniques, la conformation cis du TFSI⁻ est favorisée par la présence des cations Na⁺. L'écart entre les ratios $r_{\text{cis/trans}}$ avant et après l'ajout de NaTFSI est légèrement plus grand dans les ionogels que dans les liquides ioniques ($\Delta r_{\text{IL}} = 0,05$ et $\Delta r_{\text{ionogel}} = 0,08$).

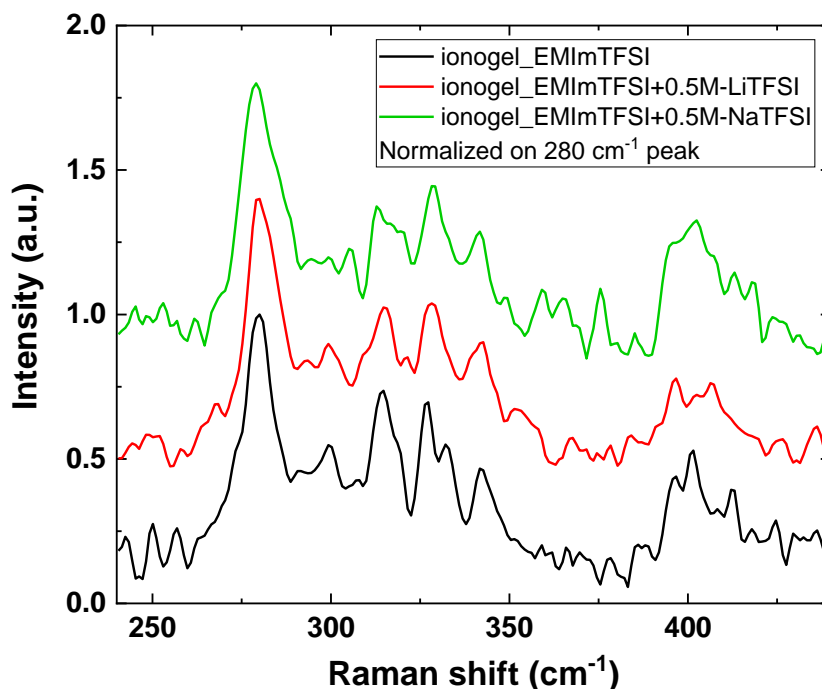


Figure II-13 : Spectres Raman dans la zone 240-470 cm^{-1} des ionogels [PVDF]/EMImTFSI 17/83 wt% basés sur EMImTFSI pur, avec 0.5M LiTFSI ou avec 0.5M NaTFSI après normalisation sur la bande à 280 cm^{-1} et décalage en intensité.

Les ratios $r_{\text{cis/trans}}$ obtenus dans les ionogels sont récapitulés dans le Tableau II-4. Comme pour les liquides ioniques, la conformation cis du TFSI⁻ est favorisée par la présence des cations métalliques. Il apparaît également que les intensités des bandes sur le spectre Raman à 398 cm^{-1} et 406 cm^{-1} suivent la même tendance que celle observée avec les liquides ioniques non-confinés.

Tableau II-4 : Ratios $r_{\text{cis/trans}}$ du TFSI⁻ dans les ionogels basés sur EMImTFSI étudiés.

Ionogel	EMImTFSI	EMImTFSI + 0.5M LiTFSI	EMImTFSI + 0.5M NaTFSI
$r_{\text{cis/trans}}$	1.08	1.15	1.16

Conclusion intermédiaire

Les ratios des conformations de TFSI⁻ dans les six échantillons étudiés sont regroupés sur la Figure II-14. L'ajout de cations alcalins dans le liquide ionique non-confiné EMImTFSI entraîne une augmentation de la proportion de conformères cisoïdes du TFSI⁻. Ce phénomène est également observé dans les ionogels.

Les interactions entre les cations métalliques et EMImTFSI semblent être modifiées par le confinement du liquide ionique. La partie ci-après de ce chapitre s'intéresse à l'évolution de la coordination des ions TFSI⁻ avec les cations ajoutés (Li^+ et Na^+) dans les liquides ioniques et les ionogels.

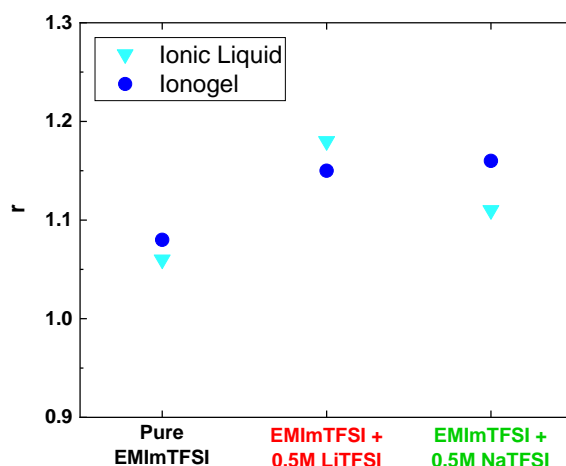


Figure II-14 : Ratio $r_{cis/trans}$ entre les configurations cis et trans du TFSI⁻ dans les liquides ioniques EMImTFSI, EMImTFSI + 0.5M LiTFSI et EMImTFSI + 0.5M NaTFSI et leurs ionogels correspondant.

II.3.III Etude de la coordination de TFSI⁻

Les anions TFSI⁻ sont coordonnés aux cations alcalins ajoutés dans le liquide ionique EMImTFSI. Le nombre moyen d'ions TFSI⁻ entourant un cation est appelé nombre de coordination et peut être obtenu par l'intermédiaire de la spectroscopie Raman. Les mêmes spectres Raman que ceux exploités pour l'analyse de la conformation de TFSI⁻ sont utilisés, mais dans une autre région spectrale. Les bandes étudiées dans cette partie sont visibles sur le spectre Raman autour de 742 cm⁻¹, elles correspondent aux modes d'élongations symétriques de la liaison S – C du TFSI⁻ (Voir Figure II-10).

Cette bande du spectre Raman résulte de la quasi-superposition des contributions des deux conformères du TFSI⁻. Ces bandes sont larges et séparées d'environ 2 cm⁻¹ d'après des calculs par DFT, ce qui les rend difficiles à séparer lors de la décomposition de la bande ¹⁸⁰.

L'addition de cations alcalins Li⁺ ou Na⁺ entraîne l'apparition d'une bande supplémentaire créée par les modes d'élongations symétriques caractéristiques des anions TFSI⁻ coordonnés par ces cations. En effet, les anions TFSI⁻ peuvent coordonner les cations métalliques grâce aux doublets non-liants des atomes d'oxygène qu'ils possèdent. Cette nouvelle contribution forme un épaulement sur la bande à 742 cm⁻¹ en raison de sa proximité avec les bandes des TFSI⁻ non-coordonnés. La présence d'ions lithium crée une bande autour de 748 cm⁻¹ ²²⁶ et celle d'ions sodium vers 746 cm⁻¹ ²³⁴. L'écart de position entre les bandes créées avec Li⁺ et Na⁺ s'explique par des interactions entre les ions TFSI⁻ et Li⁺ plus fortes qu'avec les ions Na⁺. Les ratios charge/surface et charge/distance sont plus élevés avec les ions lithium qu'avec les ions sodium ¹⁸³. Un nombre d'onde plus élevé correspond à une plus grande énergie.

La décomposition de ce groupement de bandes peut permettre d'obtenir le nombre de coordination des anions TFSI⁻ dans les échantillons étudiés. Trois contributions sont alors à prendre en compte pour la décomposition : celles des anions TFSI⁻ non-coordonnés de conformations cis et trans et celle des anions TFSI⁻ coordonnés aux cations métalliques. Chaque contribution peut être représentée par une fonction de type pseudo-Voigt, présentée par l'Equation (II-5) ¹⁷⁰. L'utilisation de ce type de fonction permet de se rapprocher au mieux de la forme de la bande à décomposer.

$$y = y_0 + A \times \left[\mu \frac{2}{\pi} \frac{\omega}{4(x-x_c)^2 + \omega^2} + (1-\mu) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\omega\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{\omega^2}(x-x_c)^2\right) \right] \quad (II-5)$$

Avec, pour chaque bande, y_0 la ligne de base, A l'aire intégrée, ω la largeur à mi-hauteur, x_c le centre et μ le facteur de forme (le ratio Lorentzienne / Gaussienne).

La décomposition de la bande permet notamment d'obtenir les aires de chacune des trois contributions. Ces aires sont alors utilisées dans l'Equation (II-6) pour calculer le nombre de coordination n des anions TFSI⁻.

$$n = \frac{1}{x} * \frac{A_{coord}}{A_{coord} + \sum(A_{non-coord})} \quad (II-6)$$

Avec x la fraction molaire et A les aires intégrées des bandes obtenues par la décomposition. Pour les liquides ioniques et ionogels utilisés ici, la fraction molaire des ions lithium et sodium à 0,5M dans EMImTFSI est $x = 0,114$.

La coordination de TFSI⁻ dans les liquides ioniques

La Figure II-15 présente le spectre Raman entre 720 et 770 cm⁻¹ des liquides ioniques non-confinés EMImTFSI pur, avec 0,5M LiTFSI et 0,5M NaTFSI. L'effet de la présence des cations métalliques Li⁺ et Na⁺ est visible sur le spectre Raman de ces liquides ioniques. En effet, la présence des cations lithium dans le liquide ionique entraîne l'apparition d'un épaulement sur la bande. Cet épaulement correspond au mode de vibration à 748 cm⁻¹ caractéristique des anions TFSI⁻ coordonnés avec les Li⁺. Les anions TFSI⁻ coordonnés avec les cations Na⁺ ont leur mode de vibration caractéristique centré sur 746 cm⁻¹, cette contribution ne forme pas d'épaulement mais élargit la bande à 742 cm⁻¹.

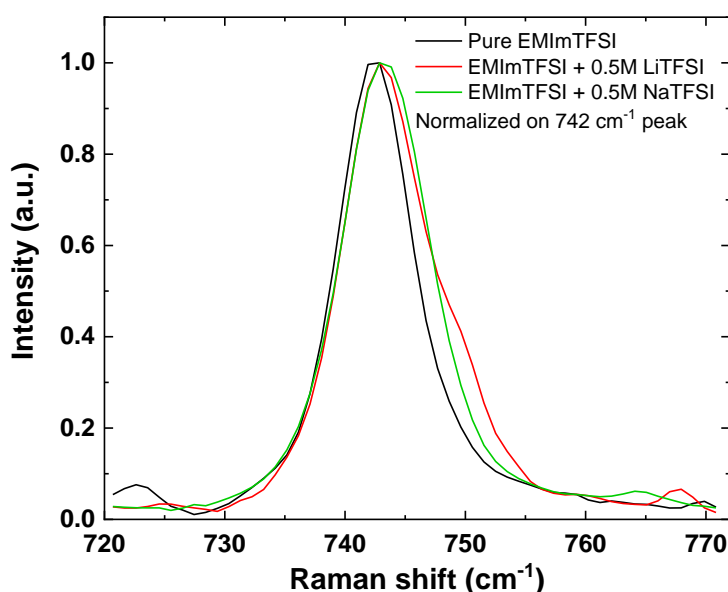


Figure II-15 : Spectres Raman dans la zone 720-770 cm⁻¹ des liquides ioniques EMImTFSI, EMImTFSI + 0.5M LiTFSI et EMImTFSI + 0.5M NaTFSI.

Pour réaliser la décomposition du spectre du liquide ionique EMImTFSI + 0,5M LiTFSI, les positions des bandes correspondant aux ions TFSI⁻ non-coordinés ont été choisies à 741,2 cm⁻¹ et 743,1 cm⁻¹ car ces valeurs permettent la meilleure approche du modèle aux points expérimentaux¹⁷⁰. L'écart entre ces bandes est alors de 1,9 cm⁻¹, il a été déterminé pour respecter au mieux leur écart théorique de 2 cm⁻¹¹⁸⁰ et permettre à la décomposition d'être la plus précise possible. La position de la bande caractéristique des TFSI⁻ coordinés a été choisie à 749,0 cm⁻¹. La décomposition du spectre de ce liquide ionique tertiaire est affichée en Figure II-16(a). Le nombre de coordination obtenu via l'Equation (II-6) est $n_{\text{IL-Li}} = 2,4$. Cela veut dire qu'en moyenne, il y a 2,4 anions TFSI⁻ coordinés à 1 cation Li⁺.

La décomposition de la bande Raman avec EMImTFSI + 0,5M NaTFSI se trouve en Figure II-16(b). Les positions des bandes qui correspondent aux ions TFSI⁻ non-coordinés ont été fixées à 741,2 cm⁻¹ et 743 cm⁻¹. L'écart entre ces bandes est de 1,8 cm⁻¹ et permet le meilleur compromis entre la qualité de la décomposition et l'écart théorique de 2 cm⁻¹ entre ces bandes. La bande du mode de vibration caractéristique des TFSI⁻ coordinés aux Na⁺ a été fixée à 746,6 cm⁻¹. Le nombre de coordination calculé est $n_{\text{IL-Na}} = 3,1$.

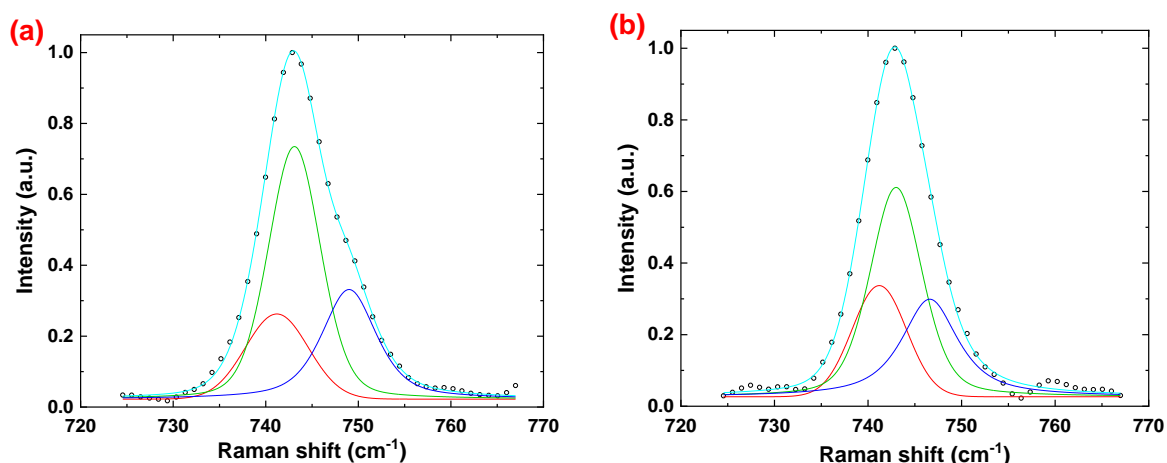


Figure II-16 : Décomposition de la bande à 742 cm⁻¹ du TFSI⁻ dans (a) EMImTFSI + 0.5M LiTFSI et (b) EMImTFSI + 0.5M NaTFSI. Les bandes en rouge et vert correspondent aux modes de vibration des caractéristiques des TFSI⁻ cis et trans non-coordinés. La bande en bleu foncé correspond au mode de vibration correspondant aux TFSI⁻ coordinés aux Li⁺ ou Na⁺. La bande bleu clair est la résultante de la somme des trois bandes. La bande en pointillés est la bande obtenue expérimentalement.

Le nombre de coordination est plus grand quand les ions TFSI⁻ sont coordinés avec des ions sodium qu'avec des ions lithium. Les ions sodium sont donc entourés de plus d'anions TFSI⁻ que les ions lithium. Cette différence peut principalement s'expliquer par le diamètre des cations. Pour la même charge que Na⁺, Li⁺ a un diamètre plus faible, ce qui accroît sa force d'interaction avec les TFSI⁻¹⁸³. Enfin, pour des raisons d'encombrement stérique, les ions TFSI⁻ seront en moyenne moins nombreux à coordonner les cations lithium que les cations sodium^{235,236}.

La coordination de TFSI⁻ dans les ionogels

La Figure II-17(a) présente la bande à 742 cm^{-1} des spectres Raman des liquides ioniques confinés. Les ionogels caractérisés ici sont synthétisés de façon identique aux ionogels précédemment analysés, avec 17 wt% de PVDF et 83 wt% de liquides ioniques. Le confinement des liquides ioniques a pour effet de diminuer l'intensité de la contribution des ions TFSI⁻ coordonnés sur leur spectre. Cet effet est particulièrement visible dans le EMImTFSI + 0,5M LiTFSI confiné, avec la quasi-disparition de l'épaule à 748 cm^{-1} dû aux ions TFSI⁻ coordonnés aux Li⁺. La bande à 742 cm^{-1} pour les ionogels contenant des cations Li⁺ et Na⁺ est cependant toujours décalée vers de plus hauts nombres d'onde par rapport au ionogel contenant EMImTFSI pur. Cela montre qu'il y a toujours la présence d'interactions entre les anions TFSI⁻ et les cations alcalins dans les ionogels. Sur la Figure II-17(b), il est possible d'observer que le confinement du liquide ionique EMImTFSI pur n'a pas d'effet sur les modes de vibration des ions TFSI⁻. La position des modes de vibration des ions TFSI⁻ non coordonnés aux cations métalliques reste donc la même, des liquides ioniques aux ionogels. Enfin, cette observation permet de montrer que le confinement des liquides ioniques a seulement une influence sur l'interaction entre les TFSI⁻ et les cations métalliques ajoutés.

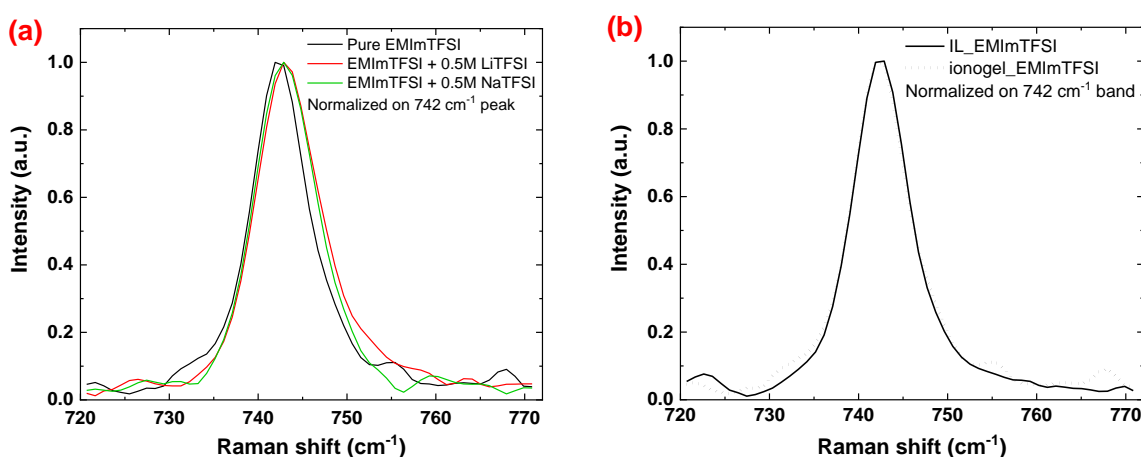


Figure II-17 : (a) Spectres Raman dans la zone $720\text{--}770\text{ cm}^{-1}$ de EMImTFSI et de [PVDF]/EMImTFSI 17/83 wt%. (b) Spectres Raman des ionogels [PVDF]/EMImTFSI 17/83 wt% basés sur EMImTFSI pur, avec 0.5M LiTFSI ou avec 0.5M NaTFSI.

Grâce à la même méthode de décomposition que celle utilisée pour les liquides ioniques non-confinés, les nombres de coordination des anions TFSI⁻ ont pu être calculés dans les ionogels [PVDF]/EMImTFSI + 0,5M LiTFSI et [PVDF]/EMImTFSI + 0,5M NaTFSI. Pour la décomposition des spectres de ces ionogels, les centres des bandes x_c et leurs facteurs de forme μ ont été choisis comme identiques à ceux utilisés pour la décomposition de leur liquide ionique respectif.

Pour [PVDF]/EMImTFSI + 0,5M LiTFSI, les positions des contributions qui correspondent aux ions TFSI⁻ non-coordinés sont placées à $741,2\text{ cm}^{-1}$ et $743,1\text{ cm}^{-1}$ et la position de la contribution caractéristique des TFSI⁻ coordonnés aux ions Li⁺ est à $749,0\text{ cm}^{-1}$. La décomposition est affichée en Figure II-18(a), le nombre de coordination obtenu est $n_{\text{ionogel-Li}} = 1,7$. Le nombre de coordination des TFSI⁻ avec les Li⁺ passe donc de 2,4 à 1,7 lors du confinement du liquide ionique.

Les positions des contributions utilisées pour la décomposition du spectre du ionogel [PVDF]/EMImTFSI + 0,5M NaTFSI sont fixées à $741,2 \text{ cm}^{-1}$, $743,0 \text{ cm}^{-1}$ et $746,6 \text{ cm}^{-1}$ comme pour le liquide ionique non-confiné. La décomposition de la bande est affichée sur la Figure II-18(b). Le nombre de coordination est $n_{\text{ionogel-Na}} = 2,6$. Il est également inférieur à celui du liquide ionique non-confiné correspondant ($n_{\text{IL-Na}} = 3,1$), mais dans une moindre mesure qu'avec les ions lithium.

Pour les deux liquides ioniques ternaires, le nombre de coordination des ions TFSI⁻ avec les cations métalliques diminue après leur confinement. En effet, le nombre de coordination baisse de 29 % (de 2,4 à 1,7) et 16 % (de 3,1 à 2,6) respectivement en présence des ions lithium et des ions sodium. Cette diminution du nombre de coordination peut s'expliquer par deux types de mécanismes qui peuvent coexister. Le départ de la sphère de coordination d'un anion TFSI⁻ ou le retrait d'un atome d'oxygène de TFSI⁻ (sur les deux possibles) qui coordine le cation alcalin peuvent faire diminuer le nombre de coordination. Enfin, cette diminution du nombre de coordination est en accord avec une interaction préférentielle des cations lithium ou sodium avec la surface du réseau confinant. Ce phénomène d'attraction des cations métalliques par la surface des pores a été observé aussi bien dans des ionogels à matrice silice qu'à matrice PVDF^{170,237}. Les atomes de fluor présents à la surface des pores du réseau confinant semblent en effet coordonner les cations métalliques Li⁺ ou Na⁺ grâce à leurs doublets non-liants. Cela a pour effet de réduire les possibilités de leur coordination par les anions TFSI⁻.

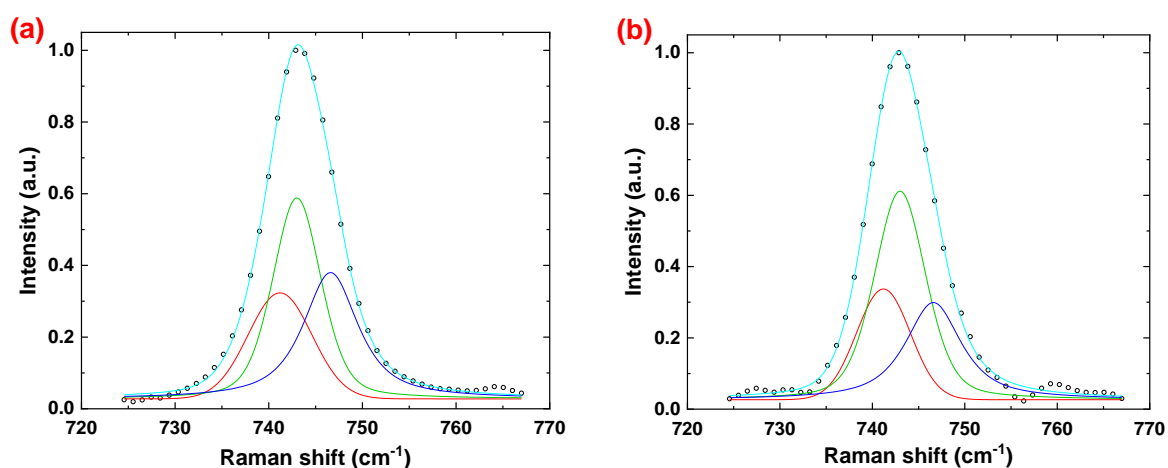


Figure II-18 : Décomposition de la bande à 742 cm^{-1} du TFSI⁻ dans les ionogels (a) [PVDF]/EMImTFSI + 0.5M LiTFSI 17/83 wt% et (b) [PVDF]/EMImTFSI + 0.5M NaTFSI 17/83 wt%. Les bandes en rouge et vert correspondent aux modes de vibration caractéristiques des TFSI⁻ cis et trans non-coordonnés. La bande en bleu foncé correspond au mode de vibration lié aux TFSI⁻ coordonnés aux Li⁺ ou Na⁺. La bande bleu clair est la résultante de la somme des trois bandes. La bande en pointillés est la bande obtenue expérimentalement.

Conclusion intermédiaire

Tableau II-5 : Nombres de coordination de TFSI⁻ dans les liquides ioniques et ionogels ternaires étudiés.

Nombre de coordination	Liquide ionique	Ionogel
EMImTFSI + 0.5M LiTFSI	2.4	1.7
EMImTFSI + 0.5M NaTFSI	3.1	2.6

Les nombres de coordination des liquides ioniques et ionogels ternaires contenant des ions lithium ou sodium sont regroupés dans le Tableau II-5. Les nombres de coordination dans le liquide ionique sont différents en fonction du cation ajouté. Un plus faible nombre d'ions TFSI⁻ est coordonné avec les ions lithium en raison de leur plus petit diamètre et plus grande force d'interaction et de l'encombrement stérique des TFSI⁻. Plusieurs travaux estiment que les cations Li⁺ et Na⁺ dans EMImTFSI sont coordonnés à respectivement environ 2 et 3 anions TFSI⁻ ^{226,236}. Les valeurs des nombres de coordinations dans les liquides ioniques ternaires caractérisés ici sont semblables et légèrement supérieures aux valeurs décrites dans la littérature.

Le confinement des liquides ioniques ternaires dans une matrice polymère PVDF a pour effet de diminuer le nombre de coordination des ions TFSI⁻ avec les cations alcalins. Cette diminution est assez semblable pour les deux ions alcalins. Elle semble avoir pour origine une interaction favorable entre les cations et la surface des pores du ionogel. Cela a pour effet de diminuer le nombre de TFSI⁻ pouvant être coordonnés aux cations métalliques. L'interaction entre les cations alcalins Li⁺ et Na⁺ et la surface de la porosité des ionogels, observée dans d'autres types de ionogels, est également présente ici dans le EMImTFSI confiné avec une matrice de PVDF. La diminution observée du nombre de coordination est également du même ordre de grandeur que celles observées dans d'autres travaux ¹⁷⁰. Enfin, il est possible de relier cet abaissement de coordination à une plus grande diffusivité des ions alcalins à l'interface avec le réseau confinant. Ce phénomène a pour effet d'améliorer partiellement la mobilité ionique dans les liquides ioniques confinés et de contrecarrer la tendance à l'abaissement de la conductivité d'un ionogel par rapport à un liquide ionique ternaire non confiné.

Les paramètres utilisés et obtenus pour les décompositions des bandes à 742 cm⁻¹ des quatre échantillons sont présentés dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 : Valeurs des paramètres des bandes C₁, C₂ et C_{coord} utilisés pour la décomposition de la bande à 742 cm⁻¹ des liquides ioniques et ionogels ternaires étudiés.

	Paramètre	IL + Li	Ionogel + Li	IL + Na	Ionogel + Na
	y ₀	0.022	0.040	0.028	0.026
C ₁	A	2.05	0.96	2.52	2.26
	ω	8	7.6	8	6.8
	μ	0	0	0	0
	x _c	741.2	741.2	741.2	741.2
C ₂	A	5.61	6.94	4.20	4.72
	ω	6.66	7.2	6.1	6.6
	μ	0.31	0.31	0.42	0.42
	x _c	743.1	743.1	743	743
C _{coord}	A	2.93	1.94	3.61	2.87
	ω	6.98	8	7.0	7.2
	μ	0.67	0.67	0.86	0.86
	x _c	749.0	749.0	746.6	746.6

Avec μ et x_c des paramètres fixés pour être égaux dans les liquides ioniques et ionogels et ω contraint entre 6 et 8.

II.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, le choix des constituants des ionogels a d'abord été présenté en visant leur utilisation comme électrolyte solide pour micro-supercondensateurs à électrodes pseudocapacitives. Le liquide ionique EMImTFSI a été choisi principalement pour sa conductivité ionique et sa stabilité. Le réseau confinant utilisé pour la synthèse des ionogels est le polymère PVDF. La synthèse de ce type de ionogel polymère est simple à réaliser et est compatible avec les autres matériaux des dispositifs dans lequel il est amené à être utilisé. En effet, le MnO_2 des électrodes des micro-supercondensateurs ne réagit pas avec le solvant utilisé lors de la synthèse des ionogels.

La conductivité ionique d'un ionogel [PVDF]/EMImTFSI est légèrement plus faible que celle de EMImTFSI non confiné. Cet abaissement est majoritairement dû au volume de PVDF qui ne participe pas à la conductivité. Plus la part de PVDF est grande dans le ionogel, plus la conductivité diminue. De plus, plus la part de PVDF est faible dans le ionogel, plus sa tenue mécanique sera faible. Un compromis entre une conductivité ionique maximale (pour favoriser l'échange d'ions d'une électrode à l'autre dans les micro-supercondensateurs) et la tenue mécanique solide (pas de flux) du ionogel a été défini. Un ratio de 17/83 wt% entre le PVDF et le liquide ionique a été choisi. L'emploi d'un électrolyte solide permet de résoudre les problèmes de risque de fuite d'électrolyte.

Des liquides ioniques ternaires à base de EMImTFSI ont ensuite été préparés avec différentes concentrations des sels LiTFSI ou NaTFSI. La conductivité ionique de ces liquides ioniques est décroissante avec l'augmentation de la concentration en sel. Cependant, l'apport des petits cations alcalins Li^+ et Na^+ dans le liquide ionique permet de favoriser les réactions d'oxydoréduction des électrodes de MnO_2 .

Une fois ces liquides ioniques confinés dans une matrice de PVDF, leur conductivité ionique conserve la même évolution mais à des valeurs plus faibles. Les ionogels ternaires ont une conductivité plus faible de quelques mS.cm^{-1} que celle du liquide ionique pur et non confiné. Cependant, la présence des cations alcalins et le caractère solide des ionogels ont un intérêt pour les micro-supercondensateurs.

La deuxième partie du chapitre était axée sur l'étude des interactions moléculaires dans les liquides ioniques non-confinés et ionogels. Les conformations cisoïde et transoïde des anions TFSI⁻ peuvent coexister et leur ratio peut varier en fonction de leur environnement. La conformation cis des TFSI⁻ est favorisée en présence des cations Li^+ ou Na^+ , mais aussi par le confinement du liquide ionique. L'évolution de la conformation moyenne des TFSI⁻ est due aux interactions avec les cations ajoutés. Les ions TFSI⁻ forment une sphère de coordination autour des cations lithium ou sodium avec en moyenne 2,4 TFSI⁻ interagissant avec un ion Li^+ et 3,1 TFSI⁻ avec un ion Na^+ . Ces sphères de coordinations sont perturbées par le confinement des liquides ioniques ternaires. Pour les ionogels contenant des ions lithium ou sodium, les nombres de coordination diminuent respectivement à 1,7 et 2,6. Les ions alcalins Li^+ et Na^+ interagissent préférentiellement avec la surface des pores du réseau confinant. Ce mécanisme compense donc en partie la diminution de conductivité qui fait suite au confinement des liquides ioniques.

Chapitre III : Caractérisation des micro-supercondensateurs

III.1 Introduction	72
III.2 Electrodes 3D et préparation des micro-supercondensateurs	72
III.2.I Les électrodes 3D	72
III.2.II Le dépôt de MnO_2	77
III.2.III Le dépôt de ionogel	79
III.3 Micro-supercondensateurs face-à-face	81
III.3.I Choix de la fenêtre de potentiel.....	81
III.3.II Influence des microstructures et de MnO_2 et choix des concentrations des sels alcalins ajoutés	82
III.3.III Influence de la concentration en sels alcalins ajoutés sur les micro-supercondensateurs avec des liquides ioniques.....	86
III.3.IV Influence de la concentration en sels alcalins ajoutés sur les micro-supercondensateurs avec des ionogels.....	88
III.3.V Tests en température.....	90
III.3.VI Tenue au cyclage	93
III.3.VII Conclusion de la partie.....	94
III.4 Micro-supercondensateurs interdigités et hiérarchiques	95
III.4.I Micro-supercondensateurs Interdigités	95
III.4.II Comparaison des configurations face-à-face et interdigitée	97
III.4.III Micro-supercondensateurs à électrodes hiérarchiques.....	97
III.7 Conclusion du chapitre	99

III.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, des ionogels à base de EMImTFSI ont été étudiés dans l'optique de les utiliser comme électrolyte. L'utilisation d'électrolyte solide permet d'améliorer la fiabilité des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie. L'ajout de différentes concentrations de sels de lithium ou de sodium dans EMImTFSI a été caractérisé via des méthodes de spectroscopie d'impédance électrochimique et de spectroscopie Raman. La présence des cations Li^+ ou Na^+ ajoutés entraîne la modification de l'organisation moléculaire de EMImTFSI comme liquide ionique non-confiné ou dans un ionogel. Dans ce chapitre, les ionogels et liquides ioniques caractérisés au cours du chapitre précédent sont employés dans des micro-supercondensateurs.

Dans un premier temps, les électrodes 3D microstructurées utilisées dans ce travail sont présentées, ces électrodes sont recouvertes de MnO_2 avant d'être assemblées. Leur architecture permet d'augmenter leur surface réelle par rapport à leur empreinte surfacique. Ces électrodes sont développées et fabriquées à l'IEMN (Institut d'Électronique de Microélectronique et de Nanotechnologie) à Lille.

Ensuite, des micro-supercondensateurs en configuration face-à-face ont été assemblés et ont permis d'étudier l'influence des différents liquides ioniques et ionogels ternaires sur leurs performances. Enfin, d'autres micro-supercondensateurs d'architectures différentes ont été testés avec des ionogels.

Sauf indication contraire, tous les micro-supercondensateurs présentés au cours de ce chapitre ont été testés à l'air ambiant et à température ambiante. Aucune protection particulière à l'air ou l'humidité ambiante n'a été utilisée au cours des tests réalisés.

III.2 Electrodes 3D et préparation des micro-supercondensateurs

III.2.1 Les électrodes 3D

Les électrodes utilisées pour les micro-supercondensateurs présentés dans ce travail sont fabriquées à l'IEMN grâce à des méthodes propres à la micro-électronique. Elles sont obtenues par la gravure sélective de silicium d'orientation (100) et de type p. Ce type de substrat est couramment utilisé en micro-électronique. Plusieurs électrodes sont gravées simultanément sur un même wafer (un disque fin de matériau semi-conducteur, ici le silicium). Un wafer d'un diamètre de 3 pouces sur lequel 40 paires d'électrodes interdigitées sont gravées est présenté en Figure III-1(a). Grâce à l'orientation cristalline du wafer, les électrodes peuvent être séparées facilement par clivage. La Figure III-1(b) présente une photographie d'une paire d'électrodes interdigitées. Les deux électrodes sont microstructurées sur une surface de 4 mm^2 ($2 \times 2 \text{ mm}^2$) et sont chacune reliées à une bande de platine pour permettre le contact électrique.

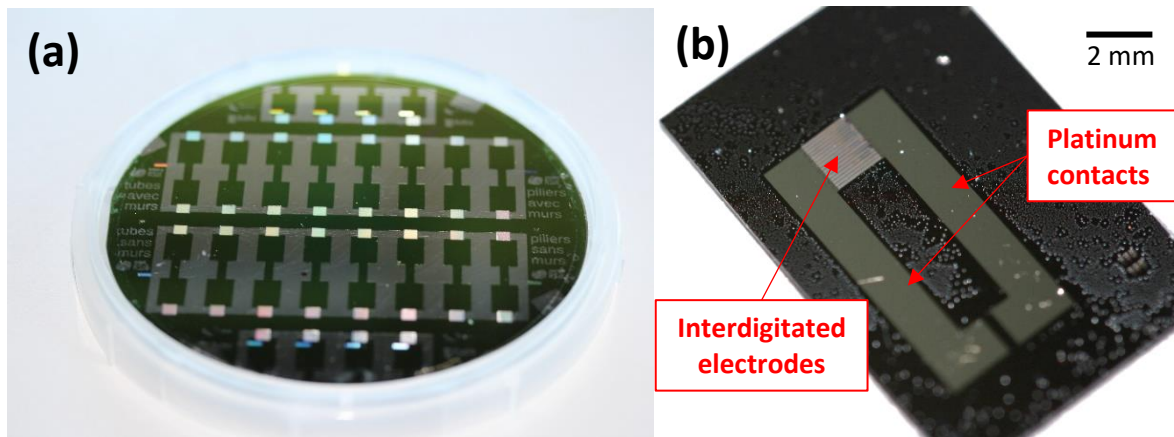


Figure III-1 : (a) Wafer de silicium sur lequel sont gravées 40 électrodes interdigitées et (b) une électrode interdigitée. L'électrode est microstructurée et interdigitée sur la surface carrée de 4 mm² seulement. Les autres parties recouvertes de platine servent à la prise des contacts.

Les illustrations (a) et (b) en Figure III-2 présentent des schémas de micro-supercondensateurs de configurations interdigitée et face-à-face qui seront utilisées dans ce travail. La microstructure des électrodes est obtenue par la présence de microtubes qui résultent de la gravure du wafer de silicium. Le choix de la forme, des dimensions et des espacements des microtubes a été réfléchi au cours de travaux précédents^{238–240,78,85}. C'est un compromis entre le gain de surface effectif et les limites des techniques de fabrication, la résistance mécanique des microstructures et la surface réellement accessible après le dépôt du matériau actif de l'électrode.

La profondeur de gravure du silicium, c'est-à-dire la hauteur des microtubes, est limitée par la technique de fabrication. De plus, leur hauteur et dimensions doivent leur permettre une résistance mécanique suffisante pour ne pas se casser lors des étapes de préparation des micro-supercondensateurs. La réduction de la taille des espaces entre les microtubes permettrait d'augmenter le gain de surface de l'électrode. Cependant, un espacement minimum est à conserver pour permettre le dépôt d'une couche de MnO₂ sur l'électrode et ensuite le mouillage de ces espaces par l'électrolyte.

Le gain de surface obtenu avec les microtubes peut être calculé à l'aide de l'Equation (III-1) et des dimensions en Figure III-2(c).

$$G = 1 + \frac{4 (l_{ext} * d_{ext} + l_{in} * d_{in})}{SP^2} \quad (III-1)$$

Avec G le gain, l_{ext} et l_{in} les hauteurs extérieures et intérieures des tubes, d_{ext} et d_{in} les diamètres extérieurs et intérieurs des tubes et SP le pas de répétition de structure.

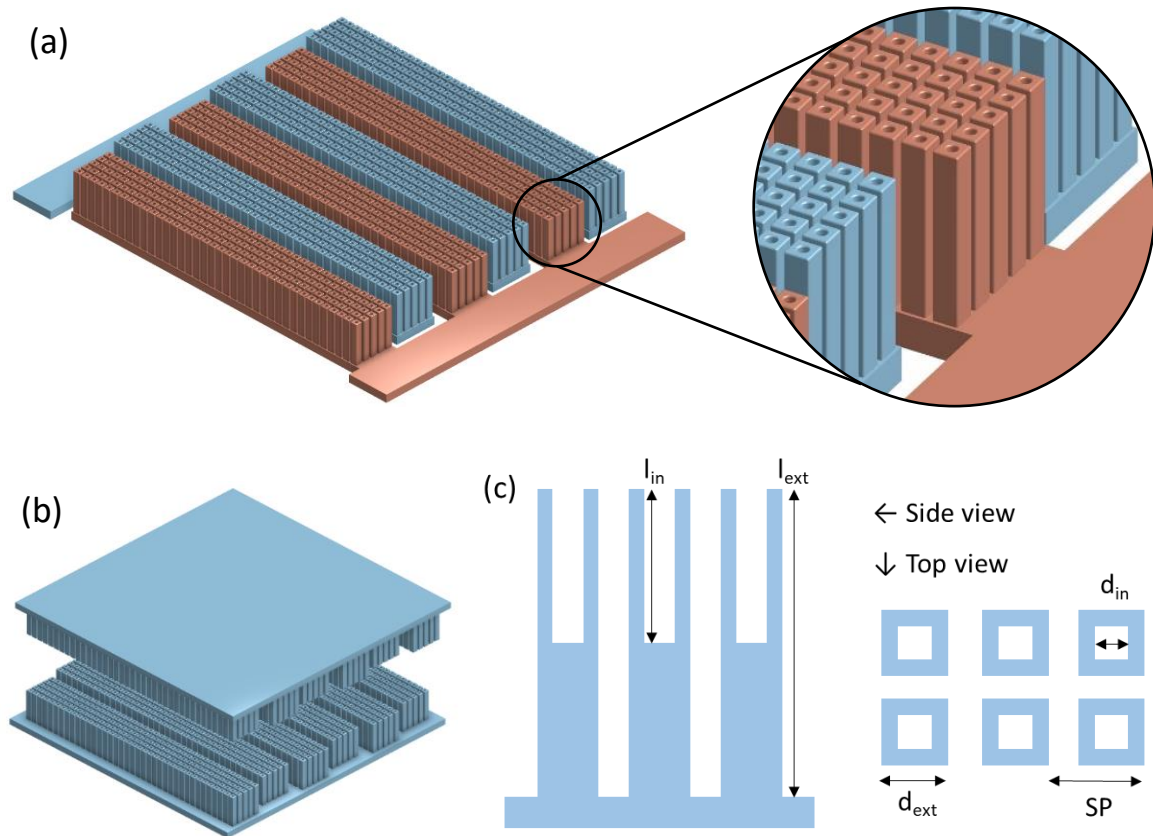


Figure III-2 : Schémas d'un micro-supercondensateur avec (a) des électrodes interdigitées et (b) des électrodes placées face-à-face. Le zoom sur un doigt d'une électrode interdigitée montre les microtubes constituant la structure 3D des électrodes. (c) Schémas d'une vue en coupe et par-dessus de microtubes.

La gravure des microtubes est réalisée en deux étapes. La première est une photolithographie et permet de définir les motifs à graver ²³⁸. Pour cela, une couche de résine photosensible est appliquée sur le wafer à graver. Un masque comportant des zones transparentes et des zones opaques aux rayons UV est ensuite placé et aligné sur le wafer. L'application de lumière UV provoque l'insolation de la résine dans les zones où elle n'est pas protégée, cela modifie sa solubilité à certains solvants. La dissolution des zones où la résine est devenue soluble permet ensuite d'obtenir le motif qui sert de masque pour la gravure.

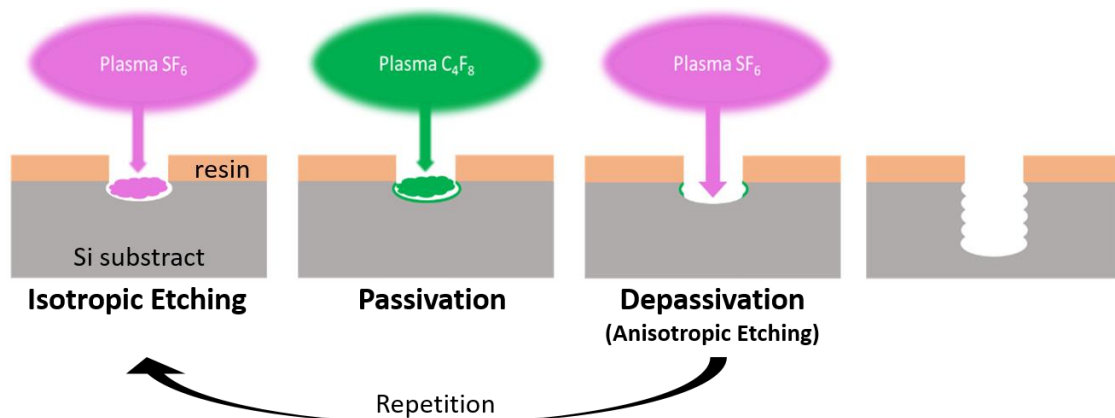


Figure III-3 : Etapes de la gravure du wafer de silicium par le procédé Bosh Deep Reactive Ion Etching.

La gravure du substrat de silicium est effectuée via le procédé Bosch DRIE (« Deep Reactive Ion Etching »). Ce procédé permet une gravure profonde et anisotrope, c'est-à-dire dans une seule direction. La gravure consiste en une alternance de trois étapes courtes, de gravure, de passivation et de dépassivation (Voir Figure III-3).

L'exposition à un plasma SF_6 permet une gravure multidirectionnelle (isotrope) du wafer sur quelques nanomètres au niveau des zones non recouvertes par la résine. Puis, une couche de passivation qui protège les parois du wafer est créée avec un plasma C_4F_8 . Une troisième étape, de dépassivation, est réalisée avec un plasma SF_6 directionnel qui creuse la couche de passivation dans le fond de la cavité (et laisse intacte la couche de passivation sur les côtés de la cavité) et « guide » l'étape de gravure suivante. La répétition de ces trois étapes, avec les paramètres adéquats, permet d'obtenir une gravure contrôlée et anisotrope sur plusieurs micromètres. Dans ce travail, les microtubes gravés sur les électrodes sont longs de $45\text{ }\mu\text{m}$ (Voir Figure III-4(a)). Les étapes de la gravure sont visibles au niveau du profil de surface ondulée des microtubes (Voir Figure III-4(b)).

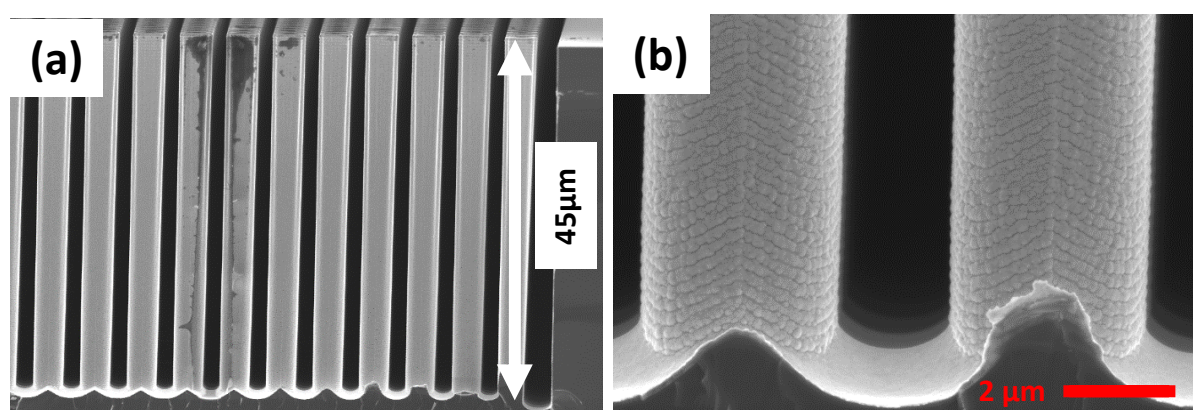


Figure III-4 : Vue de côté des microtubes d'une électrode au microscope électronique à balayage.

Après la gravure, des couches minces d'alumine (100 nm) et de platine (40 nm) sont déposées successivement par ALD (« Atomic Layer Deposition », dépôt de couches atomiques). Ces couches minces servent respectivement d'isolant électrique et de conducteur électronique (collecteur de courant). Le silicium utilisé comme substrat est alors isolé et ne prend pas part aux futures réactions électrochimiques qui auront lieu sur les électrodes. Le procédé d'ALD permet d'obtenir des dépôts conformes malgré la surface irrégulière des microtubes. L'uniformité du dépôt est obtenue grâce à la méthode de croissance de la couche mince. En effet, le procédé fait appel à un cycle avec deux types de gaz précurseurs qui réagissent l'un après l'autre, séparés par une purge. A chaque étape, un précurseur réagit exclusivement, donc de manière limitée, avec la surface précédemment modifiée par l'autre précurseur.

La Figure III-5 présente les images au microscope optique d'une électrode microstructurée non-interdigitée et d'une paire d'électrode microstructurées interdigitées. Les images (a) et (c) montrent une vue de la surface gravée de 4 mm² pour les électrodes interdigitées ou non. La gravure réalisée présente de longues bandes non gravées qui séparent des zones avec des microtubes. Pour l'électrode non-interdigitée (Figure III-5(a) et (b)), ces zones non gravées sont conservées. Elles forment des murs recouverts de platine ; toute la surface de l'électrode est conductrice. Pour les électrodes interdigitées, ces murs sont creusés pour séparer les zones avec les microtubes. Cette étape supplémentaire est réalisée également par une photolithographie suivie d'une gravure par DRIE. Le platine assurant la conductivité est supprimé où le mur est creusé. Cela assure la séparation des électrodes et l'obtention d'électrodes interdigitées sur le même plan. Ces murs ou espaces creusés correspondent à 1/5^{ème} de la surface de 4 mm² de ces électrodes, les 4/5^{ème} restants sont les zones avec les microtubes.

Les électrodes microstructurées utilisées dans ces travaux présentent un gain de surface $G = 25$ avec une longueur des microtubes et une profondeur intérieure respectivement de 45 µm et 22,5 µm, des diamètres extérieurs et intérieurs de 4 µm et 2 µm respectivement et un pas de répétition de motif de 6 µm (les microtubes sont espacés de 2 µm chacun).

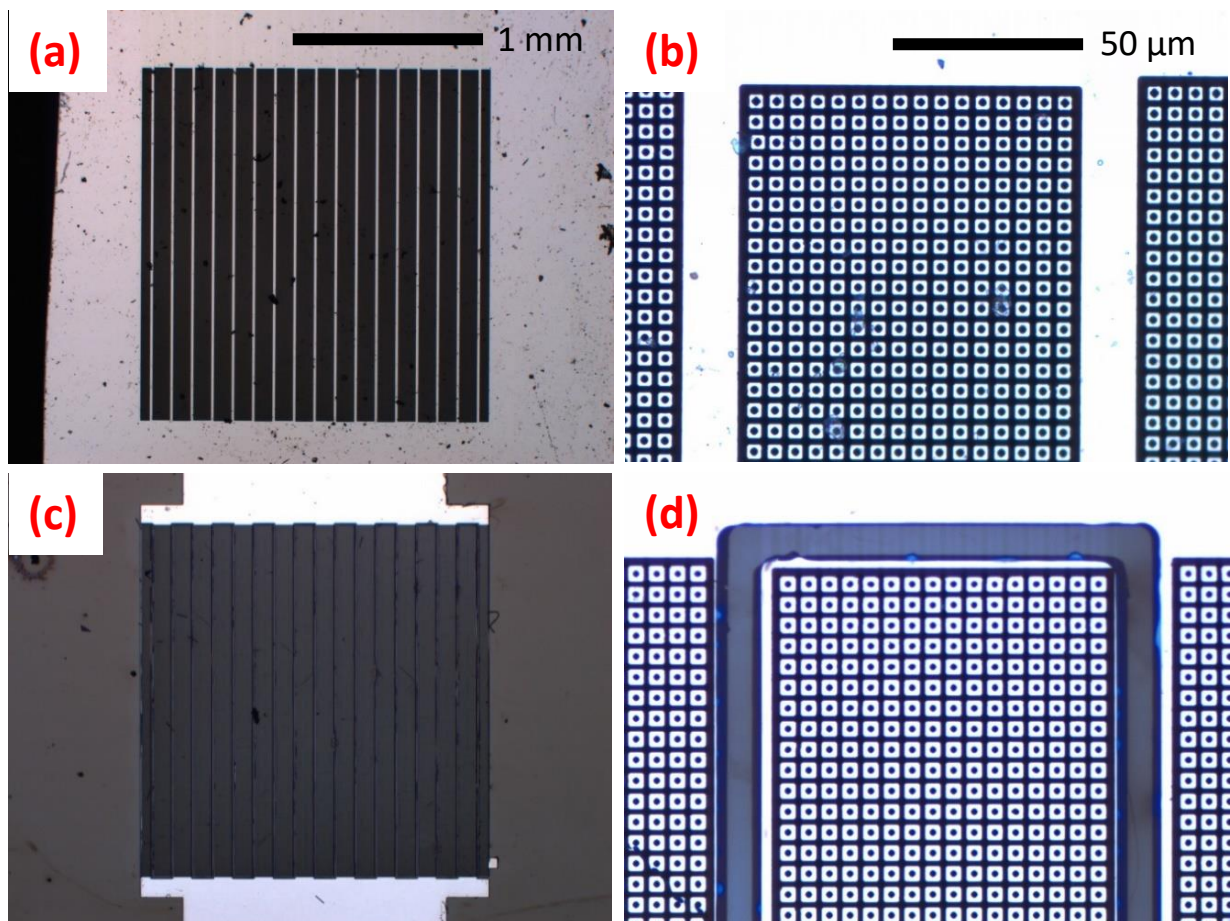
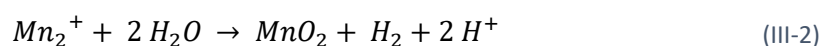


Figure III-5 : Vues du dessus obtenues au microscope optique d'une électrode microstructurée non-interdigitée (a, b) et d'électrodes microstructurées interdigitées (c, d).

III.2.II Le dépôt de MnO₂

Le dioxyde de manganèse est un matériau permettant des réactions pseudocapacitives sous ses formes amorphes et cristallines ³². Son utilisation comme matériau d'électrode permet d'améliorer la densité d'énergie limitée des supercondensateurs. Plusieurs méthodes de synthèse existent et permettent d'obtenir MnO₂ sous des formes différentes. En général, la synthèse de MnO₂ est réalisée par les méthodes suivantes : synthèse sol-gel ²⁴¹, coprécipitation ³⁹, voie solvothermale ²⁴², voie hydrothermale ²⁴³ ou électrodéposition ²⁴⁴.

L'électrodéposition permet notamment d'obtenir un dépôt d'une épaisseur relativement conforme et contrôlable. Elle peut être anodique, avec l'oxydation d'ions Mn²⁺ dissous ²⁴⁵, ou cathodique, avec la réduction des ions MnO₄⁻ ²⁴⁶. L'électrodéposition choisie dans ce travail est anodique et est réalisée dans une solution aqueuse selon l'équation de réaction (III-2) ci-dessous.



Quatre modes différents peuvent être employés pour effectuer l'électrodéposition. Ce sont les modes galvanostatique (application d'un courant d'intensité fixe), potentiostatique (application d'un potentiel fixe), potentiodynamique (application d'un balayage de potentiel entre deux bornes) et pulsé ²⁴⁷. Ces techniques donnent des résultats différents avec des dépôts de MnO₂ de structure, morphologie et porosité différentes ²⁴⁸. L'électrodéposition pulsée est obtenue par l'application d'un potentiel ou d'un courant qui alterne entre deux valeurs pendant de courtes durées. Cette technique permet un dépôt rapide et conforme. En effet, la nucléation de nouveaux cristaux de MnO₂ a lieu pendant un temps très court grâce à la surtension appliquée et leur croissance est plus importante et plus uniforme pendant les premières secondes du dépôt ²⁴⁹. De plus, cette technique est facilement modifiable en jouant sur les durées et les valeurs de potentiel ou de courant appliquées. C'est cette technique qui est utilisée dans ce travail pour le dépôt de MnO₂ sur les électrodes microstructurées.

Avant le dépôt de MnO₂, les électrodes subissent un nettoyage chimique pour enlever les impuretés pouvant être présentes à la surface du platine. Ce nettoyage est effectué dans une solution aqueuse acide avec 0,1M de H₂SO₄. L'électrode à nettoyer est connectée comme électrode de travail face à une contre-électrode de platine et une électrode de référence Ag/AgCl. Une voltampérométrie cyclique à 50 mV.s⁻¹ entre 1,5 V et -0,35 V a été appliquée jusqu'à la disparition de contributions irréversibles.

Après leur nettoyage, les électrodes sont directement placées dans une solution aqueuse avec 0,1M H₂SO₄ et 0,1M MnSO₄ (sulfate de manganèse(II)) pour le dépôt de MnO₂. Une électrode de platine est utilisée comme contre-électrode et une électrode Ag/AgCl comme électrode de référence. Le programme appliqué pour réaliser le dépôt pulsé consiste en une alternance entre des phases potentiostatiques à 1,15 V et à 0 V, chacune d'une durée de 0,3 s. Le choix des durées de chaque étape repose sur une optimisation réalisée par B. Bounor dans ses travaux de thèse ²⁵⁰. Une plus grande valeur de capacité est obtenue avec ces paramètres. Le choix des valeurs de potentiel appliquées fait également suite à des travaux antécédents ²⁰⁸.

L'épaisseur du dépôt de MnO_2 dépend du nombre de « pulses » effectuées, c'est-à-dire de la charge totale qui a été appliquée sur l'électrode. La Figure III-6 présente des vues de dessus des microtubes d'électrodes après le dépôt de MnO_2 . Un dépôt trop épais obstrue les espaces entre microtubes et annule le gain de surface obtenu par la gravure. Un dépôt trop peu épais entraîne un gain de performance plus faible de l'électrode en raison d'un nombre réduit de sites réactifs sur le MnO_2 . Le compromis choisi ici est défini par l'application du dépôt jusqu'à atteindre une charge de 120 mC.

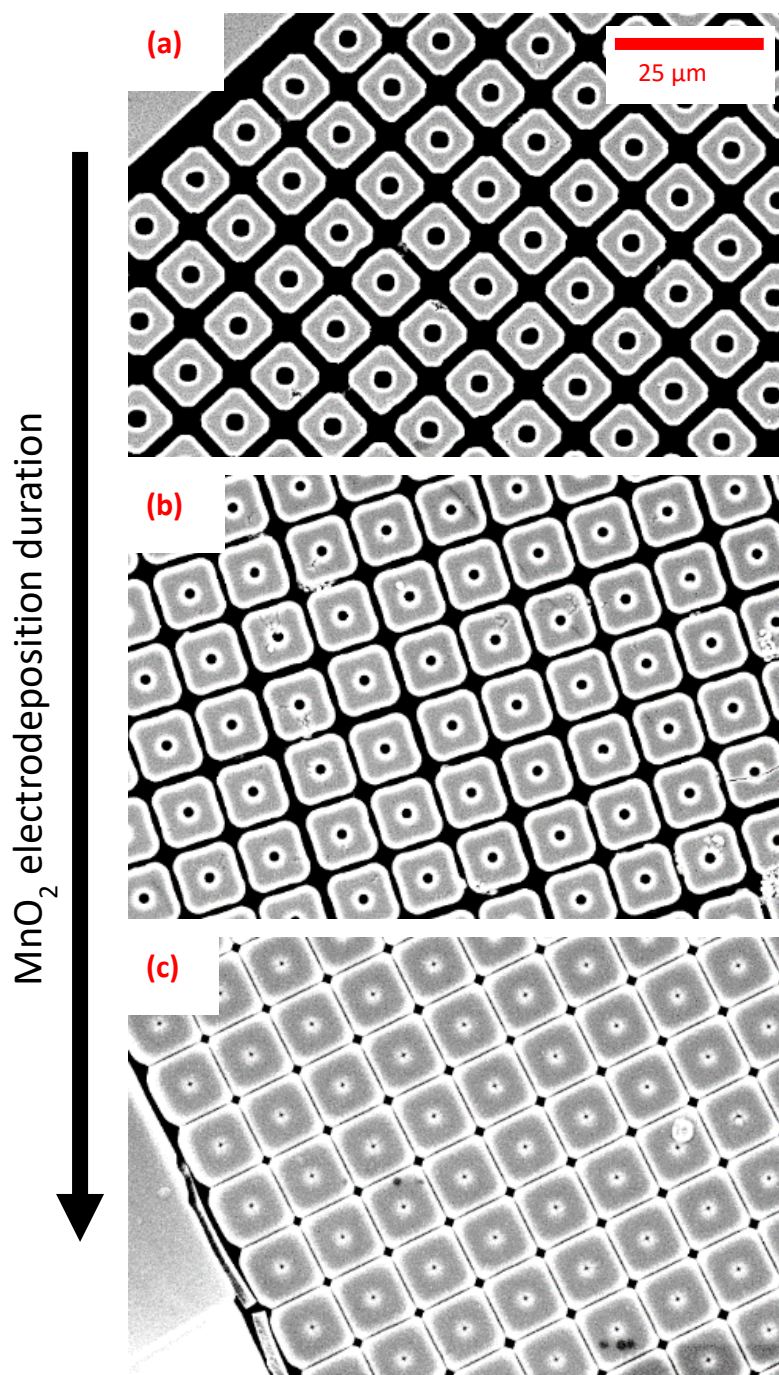


Figure III-6 : Vues du dessus, obtenues au MEB, d'électrodes microstructurées après le dépôt de MnO_2 avec des durées différentes.

L'épaisseur du dépôt de MnO_2 obtenu avec cette limite de 120 mC est d'environ 450 nm. Les espaces de 2 μm entre les microtubes sont alors d'environ 1 μm après gravure. La Figure III-7(a) présente la superposition d'images MEB d'un microtube avant et après dépôt de MnO_2 . L'utilisation de l'électrodéposition pulsée permet d'obtenir un dépôt conforme sur tout le diamètre et la hauteur des microtubes (Voir Figure III-7(a) et (b)). Le dépôt de MnO_2 est majoritairement amorphe (à faible tendance cristalline de type birnessite) et poreux. Enfin, la surface irrégulière des microtubes est bénéfique à la tenue du dépôt qui est médiocre sur un substrat plat.

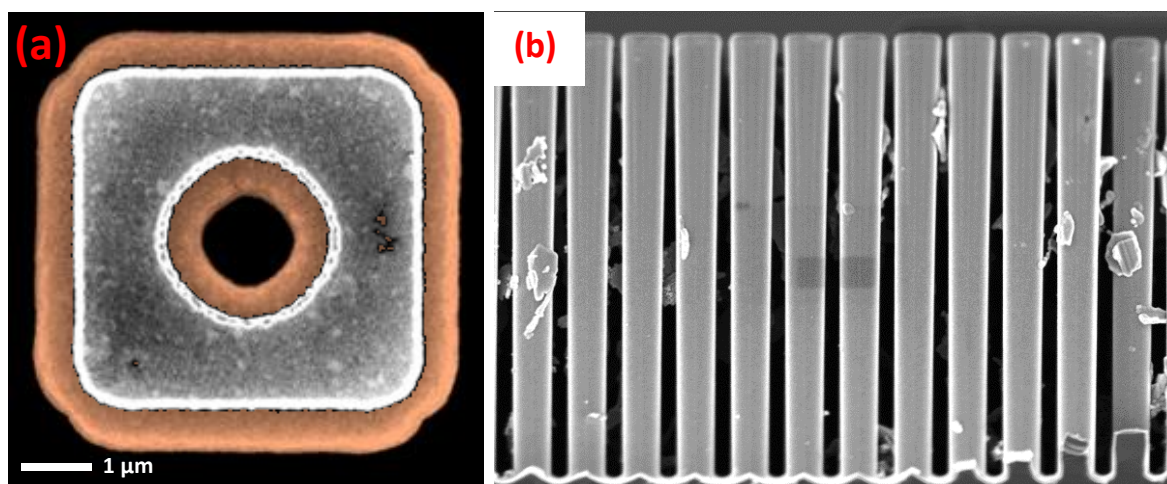


Figure III-7 : (a) Superposition de vues de dessus, obtenues au MEB, d'un microtube avant (en gris) et après le dépôt de MnO_2 (en orange, colorisé). (b) Vue de côté, obtenue au MEB, des microtubes d'une électrode recouverts de MnO_2 .

III.2.III Le dépôt de ionogel

La préparation des ionogels a été présentée dans le chapitre précédent. La différence ici est que le précurseur de ionogel n'est pas déposé dans un moule pour former une pastille mais est déposé directement sur l'électrode. Le choix du type de la synthèse du ionogel est crucial à ce niveau-là. En effet, l'utilisation d'une synthèse de ionogels à matrice silice avec de l'acide formique comme catalyseur aurait rendu acide l'environnement de MnO_2 et provoqué sa dégradation. Ainsi, lors du cyclage des électrodes, ce milieu aurait continué d'entraîner la dissolution progressive du matériau. La synthèse des ionogels à matrice polymère permet d'éviter ce problème.

Après le dépôt du précurseur, la procédure de gélification des ionogels présentée au chapitre précédent est suivie avec l'évaporation progressive du DMF et le traitement thermique du ionogel. La Figure III-8 présente une électrode non-interdigitée recouverte de ionogel, qui servira d'électrolyte solide lorsque le micro-supercondensateur sera assemblé. Le film de ionogel déposé sur les électrodes possède une épaisseur d'environ 80-120 μm . Pour l'assemblage d'électrodes face-à-face, cette épaisseur de ionogel assure le contact ionique entre les électrodes et empêche leur court-circuit.

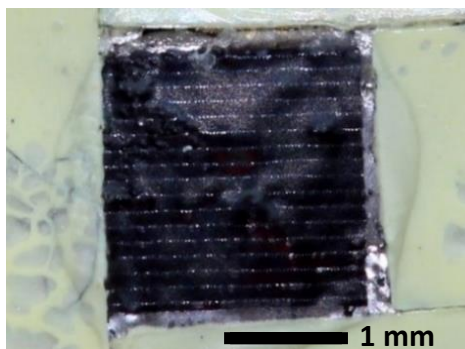


Figure III-8 : Photo d'une électrode microstructurée après dépôt de MnO_2 sur l'électrode, puis du ionogel comme électrolyte.

A cause de sa viscosité, le précurseur de ionogel n'occupe pas entièrement les espaces entre les microtubes lorsqu'il est déposé sur les électrodes microstructurées (Voir Figure III-9(a)). Le traitement thermique à 120 °C et 0,5 mbar pendant 40 min, qui sert à renforcer la tenue mécanique du ionogel par la relaxation et le déploiement des chaînes du PVDF, améliore également le mouillage des microstructures avec le comblement des espaces vides entre les tubes (Voir Figure III-9(b)). Le remplissage par l'électrolyte des espaces entre les microtubes est essentiel pour tirer profit du gain de surface apporté par la microstructure.

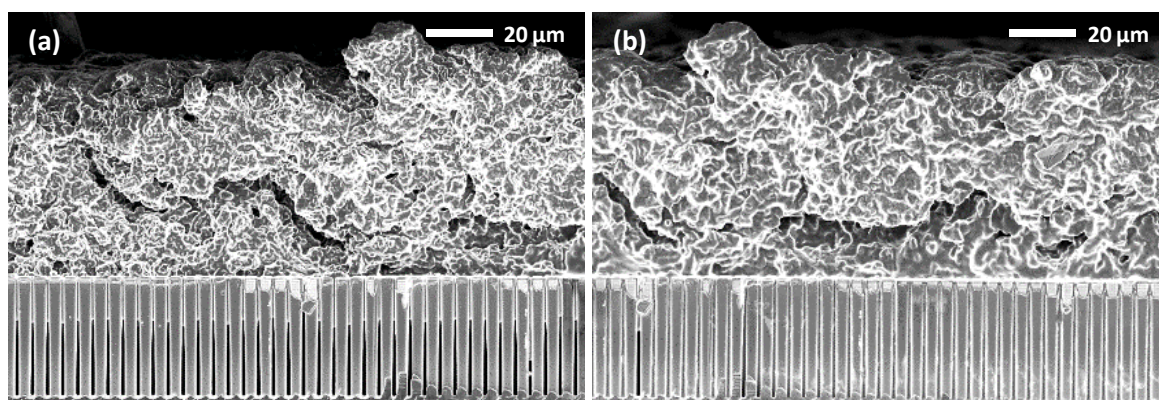


Figure III-9 : Images au MEB d'une coupe transversale d'une électrode 3D recouverte de ionogel montrant le mouillage des électrodes par le ionogel (a) avant le traitement thermique et (b) après le traitement thermique. Les espaces noirs entre les microtubes suggèrent un défaut de mouillabilité.

Des cartographies EDX (« Energy-Dispersive X-ray spectroscopy », ou spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie) en Figure III-10 ont été réalisées sur des électrodes microstructurées avant et après le traitement thermique du ionogel. L'élément cible de ces cartographies est le fluor car il est présent dans le EMImTFSI qui compose le ionogel. Sur la Figure III-10(a), la présence du fluor indique que le ionogel (ou au moins le liquide ionique) a mouillé les microtubes en surface, mais que certains espaces entre microtubes sont vides. La cartographie réalisée après le traitement thermique (en Figure III-10(b)) montre une forte concentration en fluor au niveau des espaces entre les microtubes. Cela confirme les observations au MEB qui indiquent la présence du ionogel entre les microtubes après le traitement thermique, qui permet alors le contact ionique de toute la surface de l'électrode.

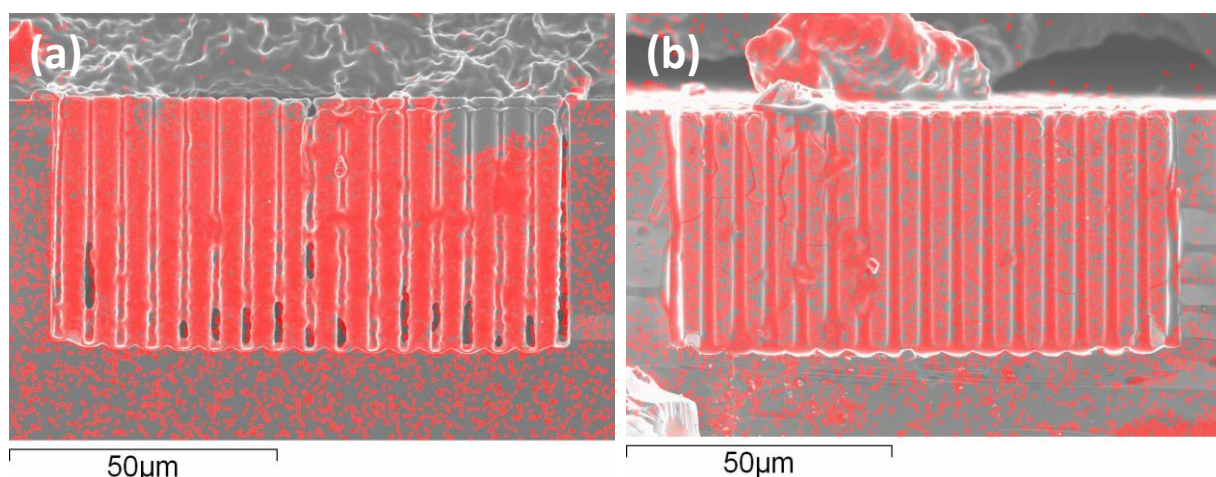


Figure III-10 : Cartographies EDX de l'élément fluor présent dans le liquide ionique EMImTFSI sur les coupes transversales d'électrodes 3D recouvertes de ionogel (a) avant le traitement thermique et (b) après le traitement thermique.

III.3 Micro-supercondensateurs face-à-face

Dans cette partie, les micro-supercondensateurs caractérisés sont assemblés en configuration face-à-face. Après le dépôt de la couche mince de MnO_2 et du ionogel, deux électrodes microstructurées sont placées et maintenues face-à-face pour former un micro-supercondensateur. Sauf mention contraire, tous les micro-supercondensateurs sont testés à température ambiante à l'air libre.

III.3.1 Choix de la fenêtre de potentiel

Les micro-supercondensateurs avec MnO_2 et un liquide ionique comme électrolyte étaient caractérisés avec une fenêtre de 1 V dans des travaux précédents du groupe ^{78,208}. Ce choix avait notamment été fait pour des raisons de comparaison avec des micro-supercondensateurs à électrolyte aqueux, mais aussi en raison de la fenêtre de stabilité en potentiel de MnO_2 . En effet, le liquide ionique EMImTFSI a une fenêtre de potentiel d'environ 4,2 V ¹²⁹ et le MnO_2 d'environ 1,2 V ³⁸. L'utilisation de MnO_2 permet d'améliorer la densité d'énergie des micro-supercondensateurs, mais elle empêche le gain de performance qui pourrait être apporté par la plus grande fenêtre de potentiel permise par le liquide ionique.

Un micro-supercondensateur avec le ionogel [PVDF]/EMImTFSI + 0,5M NaTFSI 17/83 wt% a été soumis à des voltampérométries cycliques avec des fenêtres de potentiel allant de 1 V à 2 V, avec un agrandissement progressif de la fenêtre de 100 mV. A chaque nouvelle fenêtre de potentiel, cinquante cyclages à 10 mV.s^{-1} ont été appliqués sur le micro-supercondensateur pour s'assurer qu'il ait atteint un régime stable. Les derniers cycles de voltampérométrie pour chaque fenêtre de potentiel sont présentés en Figure III-11(a). Jusqu'à une fenêtre de 1,3 V, la forme des cycles de voltampérométrie du micro-supercondensateur est visiblement satisfaisante : ils sont quasi-rectangulaires et symétriques au niveau de l'axe des abscisses. Cependant, au-delà de cette valeur, la forme des voltampérométries change. Les réactions redox réversibles au niveau de MnO_2 sont accompagnées

d'autres réactions non-réversibles qui sont atteintes à de plus hauts potentiels²⁵¹. Ces réactions peuvent entraîner la dissolution de MnO_2 ou sa transformation en un oxyde ne participant pas aux réactions pseudocapacitives.

Sur la Figure III-11(b), la capacité sur micro-supercondensateur augmente avec l'élargissement de la fenêtre de potentiel jusqu'à 1,3 V puis diminue. Ce comportement s'explique par la diminution progressive de la quantité de MnO_2 permettant des réactions pseudocapacitives. De plus, l'écart des capacités obtenues pendant la charge et la décharge du dispositif est de plus en plus important avec l'agrandissement de la fenêtre de potentiel du micro-supercondensateur. Pour limiter les réactions de conversion irréversibles de MnO_2 et la perte progressive de capacité liée, la fenêtre de potentiel des micro-supercondensateurs a été conservée à 1 V.

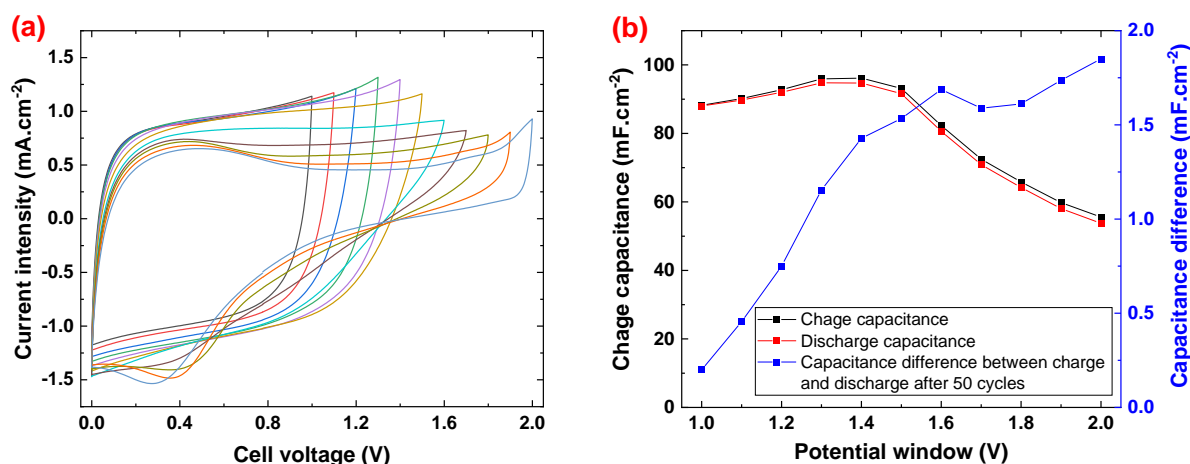


Figure III-11 : (a) Voltampérométries cycliques à 10 mV.s⁻¹ d'un micro-supercondensateur face-à-face tout-solide obtenues en élargissant progressivement sa fenêtre de potentiel de fonctionnement de 1 V à 2 V. Ses électrodes sont microstructurées et recouvertes de MnO_2 et l'électrolyte est le ionogel [PVDF]/EMImTFSI 17/83 wt%. (b) Evolution des capacités de charge et décharge du micro-supercondensateur et de leur écart en fonction de la fenêtre de potentiel du dispositif. Un écart entre les capacités de charge et décharge traduit la présence d'un phénomène irréversible.

III.3.II Influence des microstructures et de MnO_2 et choix des concentrations des sels alcalins ajoutés

Quatre micro-supercondensateurs tout-solide en configuration face-à-face sont comparés dans cette partie. L'électrolyte utilisé pour chaque dispositif est le ionogel [PVDF]/EMImTFSI 17/83 wt%. Chaque micro-supercondensateur est composé de deux électrodes symétriques d'empreinte surfacique de 4 mm². Les quatre électrodes différentes utilisées sont schématisés en Figure III-12. Les quatre dispositifs sont respectivement composés d'électrodes de platine planes ou microstructurées et recouvertes ou non d'une couche mince de MnO_2 . Toutes les électrodes utilisées sont obtenues à partir d'un wafer de silicium, gravé ou non, sur lequel sont déposés une couche mince d'alumine et une couche mince de platine.

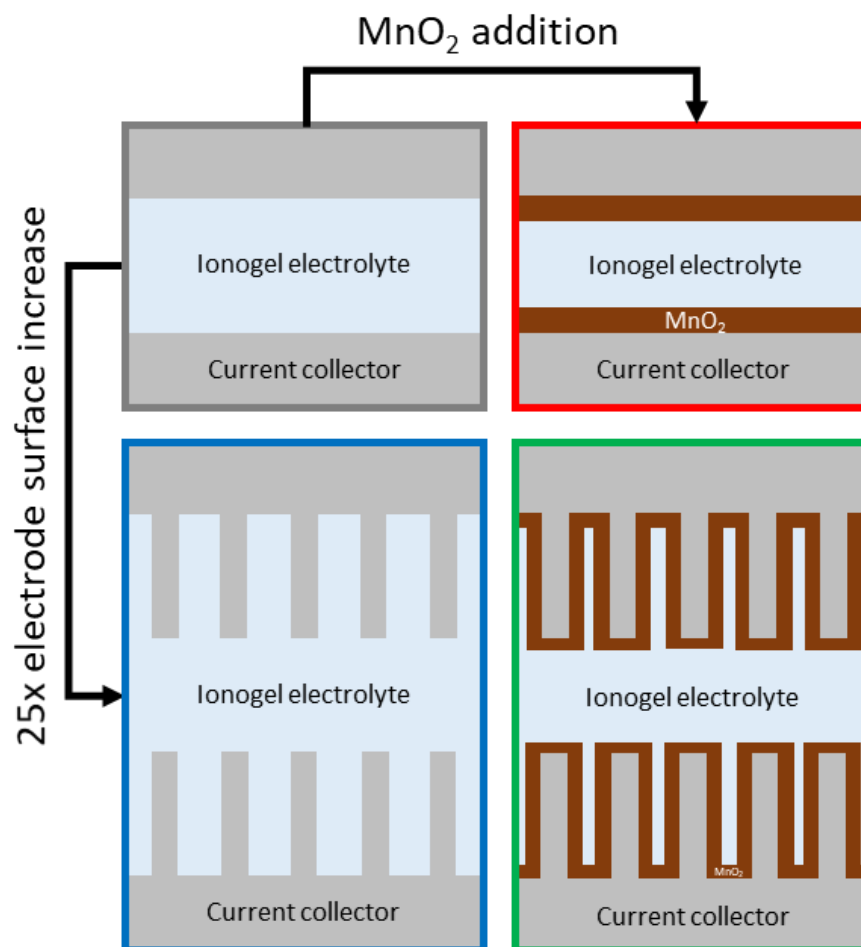


Figure III-12 : Schémas des quatre micro-supercondensateurs utilisés pour l'étude du rôle des microstructures 3D des électrodes et de la couche mince de MnO_2 . L'électrolyte utilisé est le ionogel [PVDF]/EMImTFSI 17/83 wt%.

Des voltampérométries cycliques ont été appliquées à chaque micro-supercondensateur entre 0 et 1 V et à plusieurs vitesses de balayage. Les voltampérométries cycliques à 20 mV.s^{-1} sont présentées en Figure III-13. L'influence des microstructures de l'électrode peut être observée en comparant les voltampérométries en noir et en bleu sur la Figure III-13. L'intensité de courant mesurée pour ces micro-supercondensateurs est exclusivement dépendante de la double couche électrochimique à la surface des électrodes. L'accroissement de surface obtenue avec les microtubes permet d'augmenter significativement la densité de courant. En termes de capacité, la présence de microtubes sur les électrodes à la place d'une surface plane permet de passer de $21 \mu\text{F.cm}^{-2}$ à $275 \mu\text{F.cm}^{-2}$ pour le micro-supercondensateur complet. Pour une électrode, les valeurs de capacité sont alors respectivement de $42 \mu\text{F.cm}^{-2}$ et $550 \mu\text{F.cm}^{-2}$.

La capacité pour les électrodes planes de platine correspond aux valeurs de la littérature^{252–254}. Cependant, la capacité mesurée pour l'électrode microstructurée est seulement 13 fois plus grande que la capacité de l'électrode plane alors que le gain de capacité devrait être de l'ordre de 25, d'après le gain de surface calculé avec la présence des microtubes. Cet écart peut être dû à un défaut d'alignement des électrodes ou à une moindre mesure, un défaut du mouillage des électrodes.

Les voltampérométries cycliques des micro-supercondensateurs à électrodes pseudocapacitives, recouvertes de MnO_2 , sont affichées en rouge et en vert sur la Figure III-13 respectivement pour les électrodes planes et les électrodes microstructurées. Avec les électrodes planes, l'ajout de la couche mince de MnO_2 augmente la capacité de $21 \mu\text{F.cm}^{-2}$ à $1800 \mu\text{F.cm}^{-2}$. La voltampérométrie cyclique obtenue est fortement résistive, avec une forme éloignée d'un rectangle. Le mauvais contact entre la couche de MnO_2 déposée et la surface plane de platine doit être principalement à l'origine de ce comportement résistif. La capacité d'une électrode avec MnO_2 est de $3,6 \text{ mF.cm}^{-2}$, cela dépasse largement la valeur qu'il est possible d'obtenir avec seulement la capacité de double couche. Cela induit que les ions EMI^+ du liquide ionique participent aux réaction pseudocapacitives de MnO_2 et confirme la participation des réactions redox de MnO_2 à la capacité totale de l'électrode ³⁸.

L'utilisation d'électrodes microstructurées avec une couche mince de MnO_2 permet d'augmenter considérablement la densité de courant face aux trois autres dispositifs (voltampérométrie cyclique en vert sur la Figure III-13). La comparaison entre les voltampérométries en vert et en bleu permet d'avoir une idée de l'amélioration en densité de courant que permet le MnO_2 . La capacité de ces deux dispositifs est respectivement de $0,275 \text{ mF.cm}^{-2}$ et de 43 mF.cm^{-2} . De plus, le courant mesuré présente une forme rectangulaire caractéristique d'un stockage capacitif ou pseudocapacitif, ce dernier étant attendu pour une électrode de MnO_2 en milieu aqueux neutre.

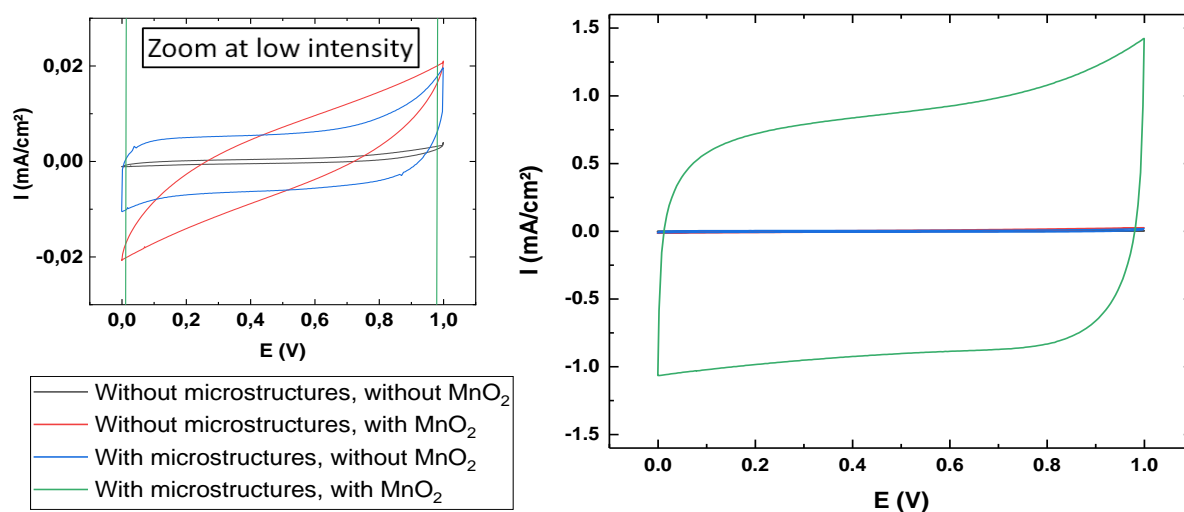


Figure III-13 : Voltampérométries cycliques à 20 mV.s^{-1} des quatre micro-supercondensateurs tout-solide schématisés en Figure III-12 avec l'électrolyte ionogel [PVDF]/EMIImTFSI 17/83 wt%).

Les mêmes observations ont également été réalisées pour des micro-supercondensateurs avec le liquide ionique non-confiné comme électrolyte (Voir Figure III-14). L'intensité de courant des dispositifs contenant MnO_2 est légèrement plus grande ici qu'avec le ionogel. Pour les électrodes microstructurées, cela peut provenir d'un meilleur mouillage des espaces entre les microtubes avec le liquide ionique qu'avec le ionogel. Cet écart peut être dû à une meilleure interface entre le liquide ionique et le MnO_2 et aussi à une mobilité ionique plus forte dans le liquide ionique que dans le ionogel.

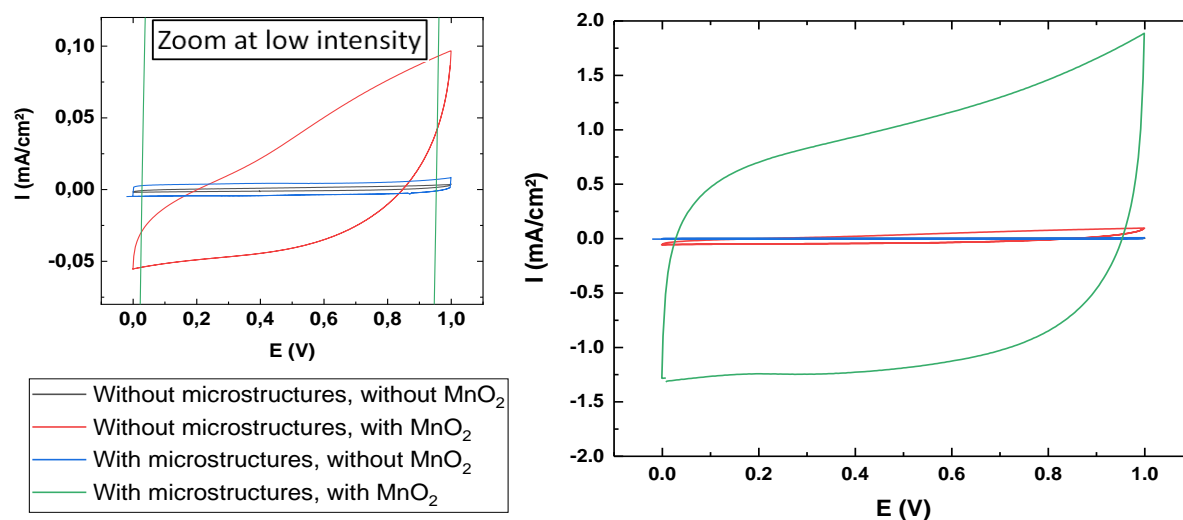


Figure III-14 : Voltampérométries cycliques à 20 mV.s^{-1} des quatre micro-supercondensateurs schématisés en Figure III-12 avec EMImTFSI pur non-confiné comme électrolyte.

Dans le chapitre précédent, des mesures de conductivité ionique ont été réalisées sur des liquides ioniques non-confinés et ionogels contenant différentes concentrations d'ions alcalins lithium ou sodium. Afin d'être comparable, les concentrations en sel ajouté dans EMImTFSI ont été choisies à 0,05M, 0,1M et 0,5M pour LiTFSI et NaTFSI. Le choix de ces concentrations a principalement été dicté par leur influence sur le fonctionnement des micro-supercondensateur, il est commenté dans les parties suivantes III.3.III et III.3.IV.

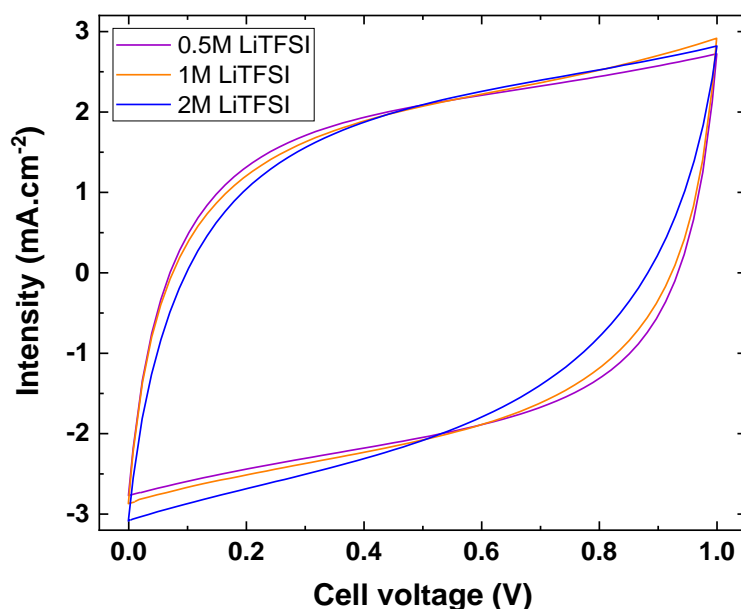


Figure III-15 : Voltampérométries cycliques à 20 mV.s^{-1} de micro-supercondensateurs face-à-face tout-solide avec [PVDF]/EMImTFSI + x M LiTFSI 17/83 wt% ($x = 0,5 ; 1 ; 2$).

Les concentrations maximales de 0,5M de LiTFSI ou NaTFSI ajoutés dans EMImTFSI ont été choisies pour deux raisons. D'une part, à cette concentration, le mélange EMImTFSI/NaTFSI est à saturation. Et d'autre part, une plus forte concentration en LiTFSI dans EMImTFSI est défavorable aux performances des micro-supercondensateurs. La Figure III-15 montre les voltampérométries cycliques de trois micro-supercondensateurs à électrodes microstructurées placées face-à-face et recouvertes de MnO_2 avec des électrolytes ionogel contenant 0,5M, 1M et 2M de LiTFSI. Avec des concentrations supérieures à 0,5M, il n'y a pas d'augmentation d'intensité de courant. Ce phénomène peut s'expliquer par une quantité d'ions lithium en excès (au-delà de 0,5M LiTFSI) par rapport au nombre de site de réaction accessibles à la surface du MnO_2 . De plus, la résistivité du dispositif augmente légèrement à cause de l'augmentation de la concentration en sel, donc de la viscosité du liquide ionique.

III.3.III Influence de la concentration en sels alcalins ajoutés sur les micro-supercondensateurs avec des liquides ioniques

Les micro-supercondensateurs caractérisés dans cette partie sont en configuration face-à-face avec deux électrodes symétriques microstructurées recouvertes d'une couche mince de MnO_2 d'environ 450 nm. Les liquides ioniques non-confinés EMImTFSI pur ou avec différentes concentrations de LiTFSI ou NaTFSI sont utilisés comme électrolyte.

Comme présenté dans le chapitre précédent, l'addition de sels de lithium ou de sodium a pour conséquence de diminuer légèrement la conductivité ionique du liquide ionique tertiaire obtenu. Néanmoins, l'effet attendu de l'utilisation de ces liquides ioniques ternaires dans les micro-supercondensateurs à électrodes pseudocapacitives était l'amélioration de leurs performances. En effet, il a déjà été mis en évidence que la présence d'ions alcalins dans l'électrolyte d'un système avec des électrodes MnO_2 améliore ses valeurs de capacité ³².

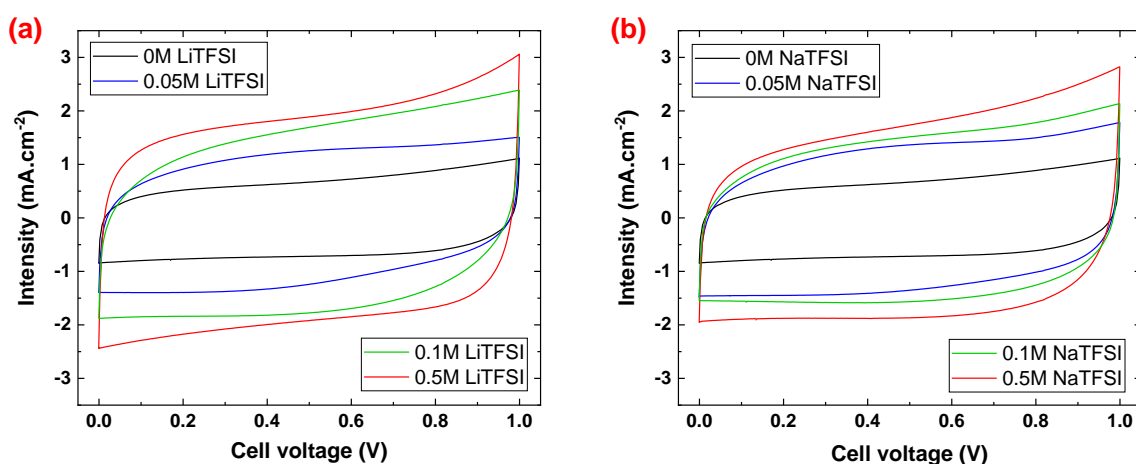


Figure III-16 : Voltampérométries cycliques à 20 mV.s^{-1} de micro-supercondensateurs face-à-face avec (a) EMImTFSI + x M LiTFSI et (b) EMImTFSI + x M NaTFSI ($x = 0,05$ ou $0,1$ ou $0,5$).

La Figure III-16 présente les voltampérométries cycliques à 20 mV.s^{-1} des micro-supercondensateurs testés. Les systèmes contenant des ions lithium ou sodium se comportent de façon similaire entre eux. L'intensité du courant augmente avec la concentration en sels ajoutés dans le liquide ionique. Cette augmentation s'explique par la participation des ions alcalins aux réactions redox au niveau de MnO_2 . La taille de ces cations leur permet une meilleure mobilité et aussi d'atteindre des sites de réaction à la surface de MnO_2 qui ne sont pas accessibles pour les ions EMI^+ du liquide ionique, à cause de leur encombrement stérique. Au-delà d'un ajout de 0,5M de sel alcalin, il a été vu que l'intensité du courant n'augmentait plus. La quantité d'ions apportés avec cette concentration semble permettre d'exploiter au mieux les réactions pseudocapacitives de MnO_2 . Avec les concentrations de 0,05M et 0,1M, le nombre de cations ajouté est encore trop faible pour exploiter complètement les réactions pseudocapacitives de MnO_2 .

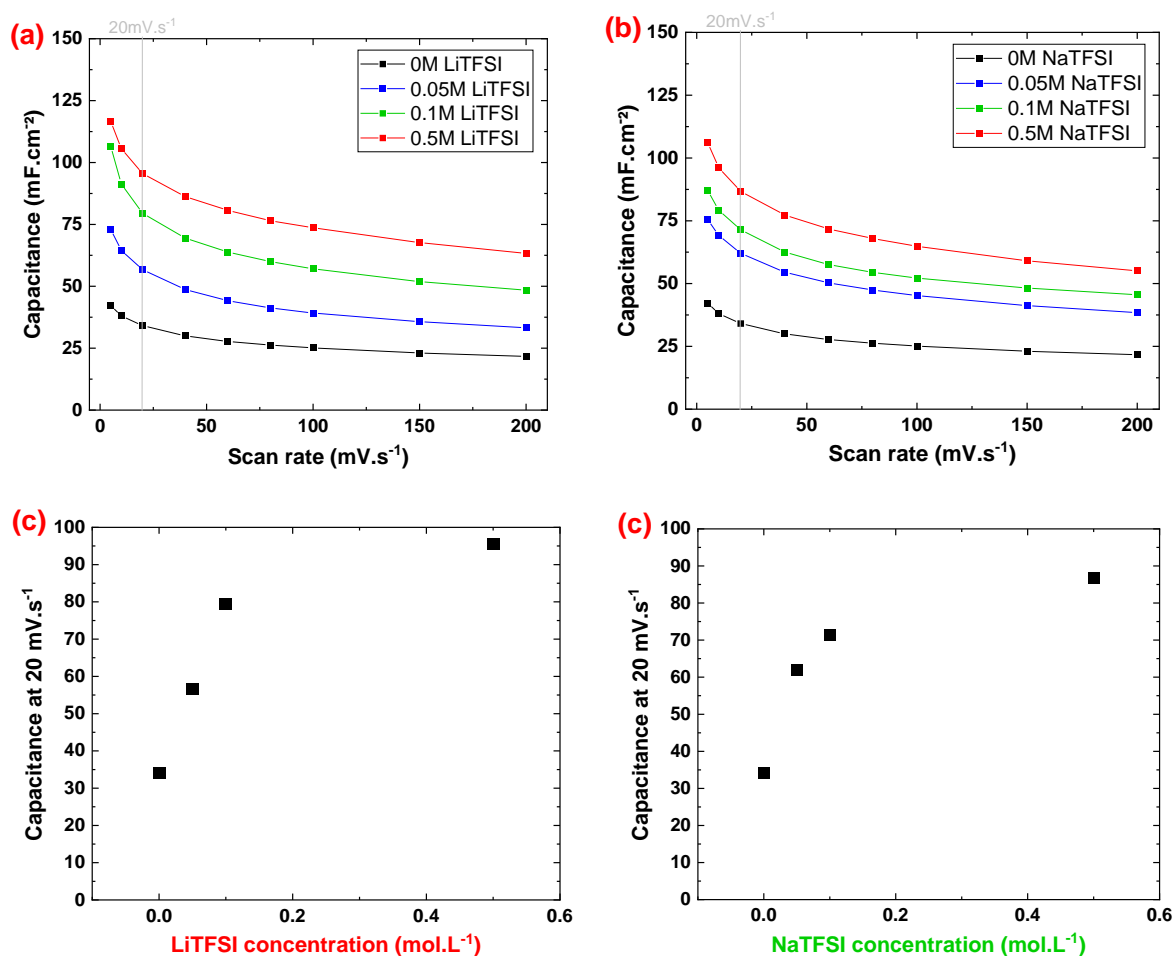


Figure III-17 : Capacité en fonction de la vitesse de balayage de micro-supercondensateurs face-à-face avec (a) $\text{EMI}^+\text{TFSI}^- + x \text{ M LiTFSI}$ et (b) $\text{EMI}^+\text{TFSI}^- + x \text{ M NaTFSI}$ ($x = 0,05$ ou $0,1$ ou $0,5$). Evolution de la capacité des micro-supercondensateurs en fonction de la concentration en (c) LiTFSI et (d) NaTFSI dans $\text{EMI}^+\text{TFSI}^-$.

L'ajout de sels de lithium ou de sodium améliore les valeurs de capacités des micro-supercondensateurs sur toute la gamme de vitesse de balayage utilisée (Voir Figure III-17(a) et (b)). Cette amélioration est plus importante pour les plus faibles vitesses de balayage où la mobilité ionique est moins un facteur limitant. A 20 mV.s^{-1} , la capacité du micro-supercondensateur avec EMImTFSI pur est de $34,4 \text{ mF.cm}^{-2}$. A la même vitesse de balayage, la capacité mesurée passe à $95,5 \text{ mF.cm}^{-2}$ avec l'ajout de $0,5\text{M LiTFSI}$ et à $87,0 \text{ mF.cm}^{-2}$ avec l'ajout de $0,5\text{M NaTFSI}$.

L'évolution de la capacité des micro-supercondensateurs en fonction de la concentration en sels de lithium ou sodium ajouté dans leur électrolyte est présentée en Figure III-17(c) et (d). L'utilisation des deux sels alcalins donne des tendances similaires. Il y a une augmentation rapide des valeurs de capacité avec l'ajout de faibles quantités d'ions alcalins puis sa stabilisation à une valeur palier. Le test de concentrations intermédiaires entre $0,1\text{M}$ et $0,5\text{M}$ aurait peut-être permis de trouver un optimum avec une valeur de capacité un peu plus grande. C'est l'équilibre entre l'augmentation de la viscosité de l'électrolyte et l'augmentation du nombre de sites redox de MnO_2 utilisés qui dicte la capacité obtenue en fonction de la quantité de cations ajoutés.

III.3.IV Influence de la concentration en sels alcalins ajoutés sur les micro-supercondensateurs avec des ionogels

Les liquides ioniques utilisés dans la partie précédente ont été confinés dans des ionogels du type [PVDF]/ 'liquide ionique' 17/83 wt% et employés comme électrolytes solides ici. La configuration face-à-face avec des électrodes microstructurées recouvertes de MnO_2 est également choisie. Après l'assemblage des micro-supercondensateurs, le traitement thermique à 120°C pendant 40 min sous vide modéré favorise le mouillage des microstructures des électrodes par le ionogel et améliore le contact entre les surfaces des ionogels déposés préalablement sur chaque électrode.

Les voltammogrammes des micro-supercondensateurs contenant des ions lithium et des ions sodium sont respectivement présentés en Figure III-18(a) et (d). Leur évolution avec la concentration en ions alcalins ajoutés est la même que celle observée avant le confinement de l'électrolyte. Le confinement de l'électrolyte ne semble pas avoir un effet significatif sur le fonctionnement et les performances des micro-supercondensateurs. A 20 mV.s^{-1} , la capacité du micro-supercondensateur avec EMImTFSI pur est de $31,6 \text{ mF.cm}^{-2}$, celle du système avec $0,5\text{M LiTFSI}$ ajouté de $100,0 \text{ mF.cm}^{-2}$ et celle du système avec NaTFSI ajouté de $87,6 \text{ mF.cm}^{-2}$, soit des valeurs très similaires à celles obtenues pour les liquides ioniques non confinés.

Les capacités des micro-supercondensateurs en fonction de la vitesse de balayage sont présentées en Figure III-18(b) et (e). Les mêmes remarques que celles données précédemment pour les dispositifs avec les électrolytes liquides peuvent être faites ici. En effet, les valeurs de capacités augmentent avec la concentration en sels, en particulier au niveau des plus faibles vitesses de balayage. Aux plus grandes vitesses de balayage, le gain de capacité obtenu avec l'ajout des sels LiTFSI ou NaTFSI est toujours significatif. A 200 mV.s^{-1} , la valeur de capacité mesurée passe de $21,4 \text{ mF.cm}^{-2}$ à $46,3 \text{ mF.cm}^{-2}$ et $47,5 \text{ mF.cm}^{-2}$ respectivement pour les micro-supercondensateurs avec EMImTFSI pur, EMImTFSI + $0,5\text{M LiTFSI}$ et EMImTFSI + $0,5\text{M NaTFSI}$.

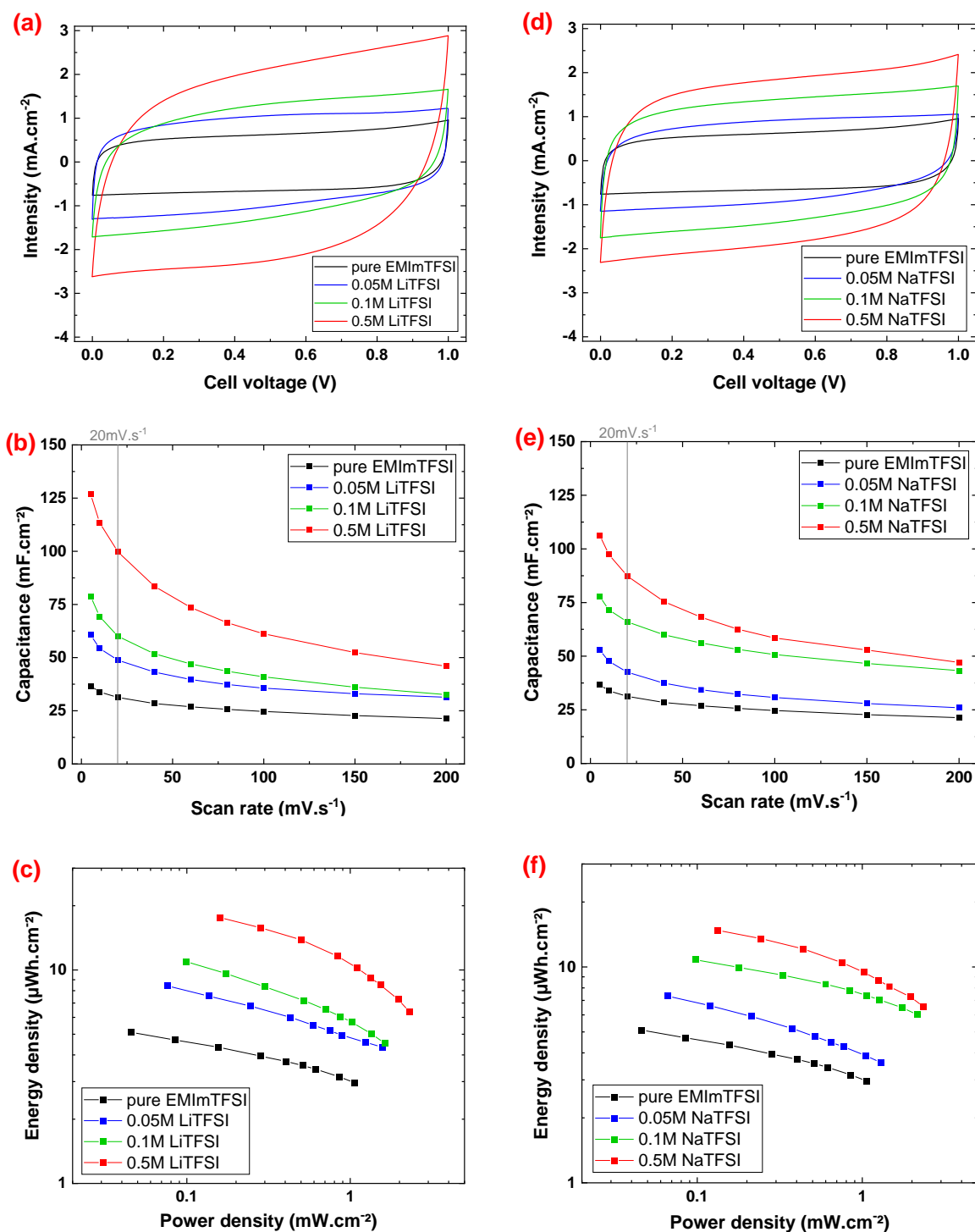


Figure III-18 : (a) Voltampérométries cycliques à 20 mV.s⁻¹, (b) capacité en fonction de la vitesse de balayage et (c) diagramme de Ragone des micro-supercondensateurs tout-solide face-à-face contenant différentes concentrations de LiTFSI ; (d) Voltampérométries cycliques, (e) capacité en fonction de la vitesse de balayage et (f) diagramme de Ragone des micro-supercondensateurs tout-solide face-à-face contenant différentes concentrations de NaTFSI.

Les graphes (c) et (f) en Figure III-18 présentent les diagrammes de Ragone des micro-supercondensateurs à électrolytes ionogels qui contiennent respectivement des ions lithium et sodium. La présence des cations Li^+ ou Na^+ donne une tendance similaire. Pour de mêmes densités de puissance, l'ajout des cations alcalins permet d'améliorer la densité d'énergie des micro-supercondensateurs. A une densité de puissance de $1,07 \text{ mW.cm}^{-2}$, la densité d'énergie du micro-supercondensateur avec un électrolyte ionogel contenant EMImTFSI pur est de $2,96 \text{ }\mu\text{Wh.cm}^{-2}$. A des densités de puissance équivalentes, les dispositifs avec les ionogels ternaires ont des densités d'énergie plus élevées. A $1,10 \text{ mW.cm}^{-2}$, le système contenant $0,5\text{M LiTFSI}$ présente une densité d'énergie de $10,22 \text{ }\mu\text{Wh.cm}^{-2}$ et à $1,02 \text{ mW.cm}^{-2}$, le système contenant $0,5\text{M NaTFSI}$ a une densité d'énergie de $9,47 \text{ mWh.cm}^{-2}$.

III.3.V Tests en température

L'un des avantages des liquides ioniques par rapport à des électrolytes organiques ou aqueux est de pouvoir être utilisables sans risque à des températures élevées. En effet, le liquide ionique EMImTFSI présente une température de dégradation $T_d \approx 420 \text{ }^\circ\text{C}$ et une pression de vapeur négligeable. Le PVDF utilisé a sa température de ramollissement Vicat autour de $140 \text{ }^\circ\text{C}$ et sa température de fusion à $170 \text{ }^\circ\text{C}$. Avec un ionogel comme électrolyte, les micro-supercondensateurs avec des électrodes microstructurées recouvertes de MnO_2 doivent pouvoir fonctionner à des températures élevées¹⁸⁵. Pour étudier leur comportement, trois micro-supercondensateurs tout-solide contenant EMImTFSI pur, EMImTFSI + $0,5\text{M LiTFSI}$ et EMImTFSI + $0,5\text{M NaTFSI}$ ont été caractérisés à température ambiante ($23 \text{ }^\circ\text{C}$), $50 \text{ }^\circ\text{C}$ et $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Les concentrations à $0,5\text{M}$ des sels alcalins ajoutés dans les ionogels ont été choisies de façon préférentielle face à $0,05\text{M}$ et $0,1\text{M}$ car ce sont celles qui permettent aux micro-supercondensateurs d'atteindre des performances plus élevées et plus différenciables de celles avec EMImTFSI pur.

Les diagrammes de Nyquist (a),(b),(c) en Figure III-19 présentent l'évolution des résistances avec la température des trois dispositifs, respectivement avec le liquide ionique pur, avec l'ajout de LiTFSI et avec l'ajout de NaTFSI. Les trois dispositifs ont un comportement similaire avec des résistances à température ambiante de plusieurs centaines d'ohms qui diminuent avec l'augmentation de la température. Cette diminution des valeurs de résistances est principalement liée à la diminution de la viscosité des liquides ioniques dans les ionogels et à l'augmentation de la mobilité ionique.

Les trois micro-supercondensateurs ont aussi été soumis à des voltampérométries cycliques à ces trois températures entre 0 V et 1 V et à des vitesses de balayage comprises entre 2 mV.s^{-1} et 200 mV.s^{-1} . Les évolutions de leurs capacités sont regroupées en Figure III-19(d). L'ajout de sels de lithium ou de sodium dans l'électrolyte ionogel a déjà montré son intérêt, comme il l'est présenté dans les parties précédentes de ce chapitre. A température ambiante, les micro-supercondensateurs contenant des sels alcalins ont une capacité plus grande que celle du dispositif avec EMImTFSI pur. Cette augmentation est particulièrement visible pour les plus faibles vitesses de balayage.

L'augmentation de la température de fonctionnement à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ a entraîné une augmentation significative de la capacité des trois dispositifs. La différence de capacité entre les micro-

supercondensateurs contenant les sels alcalins et celui n'en contenant pas est toujours présente après cette augmentation de température. Avec l'augmentation de température, à 20 mV.s^{-1} , la capacité du micro-supercondensateur avec EMImTFSI pur passe de $49,2 \text{ mF.cm}^{-2}$ à $58,3 \text{ mF.cm}^{-2}$. Pour les dispositifs avec lithium et sodium, l'augmentation de capacité est respectivement de $57,0 \text{ mF.cm}^{-2}$ à $75,2 \text{ mF.cm}^{-2}$ et de $59,8 \text{ mF.cm}^{-2}$ à $77,8 \text{ mF.cm}^{-2}$. Cette augmentation s'explique sûrement par l'augmentation de la mobilité ionique avec l'augmentation de la température.

A 100°C , les capacités des micro-supercondensateurs étaient proches de celles mesurées à 50°C . Seule la capacité du dispositif contenant des ions lithium montre une légère augmentation et se rapproche des valeurs de la capacité du dispositif contenant des ions sodium. Pour chaque micro-supercondensateur, la capacité atteinte à 20 mV.s^{-1} à 100°C est de $54,8 \text{ mF.cm}^{-2}$, $78,5 \text{ mF.cm}^{-2}$ et $75,7 \text{ mF.cm}^{-2}$, respectivement avec EMImTFSI pur, avec LiTFSI ajouté et avec NaTFSI ajouté. Ce comportement proche de celui obtenu à 50°C peut s'expliquer par une plus faible augmentation de la mobilité ionique entre 50°C et 100°C qu'entre 23°C et 50°C . L'augmentation de la température à 50°C a également pu améliorer le mouillage aux interfaces entre le ionogel et les électrodes et entre le ionogel déposé sur chaque électrode avant l'assemblage face-à-face.

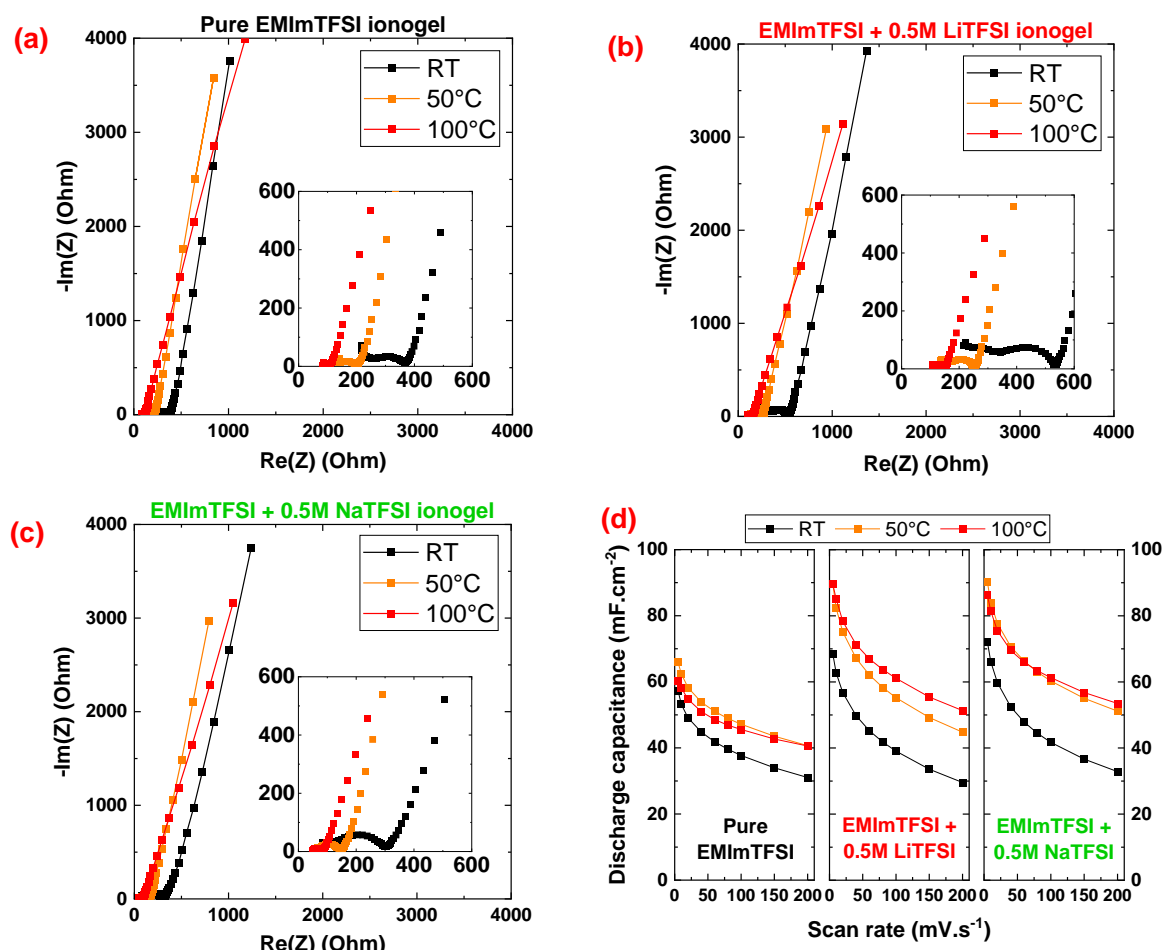


Figure III-19 : Mesures d'impédance à différentes températures des micro-supercondensateurs face-à-face tout-solide contenant (a) EMImTFSI pur, (b) EMImTFSI + 0,5M LiTFSI et (c) EMImTFSI + 0,5M NaTFSI. (d) Capacité des trois dispositifs en fonction de la vitesse de balayage et de la température.

Le temps de relaxation τ_0 est une constante de temps caractéristique d'un supercondensateur complet²⁵⁵. Cette constante de temps correspond à la durée à partir de laquelle il y a plus d'énergie dissipée sous forme de chaleur que d'énergie stockée. A basse fréquence, le supercondensateur présente un comportement capacitif et à haute fréquence un comportement exclusivement résistif. La valeur de fréquence f_0 à laquelle le supercondensateur passe d'un comportement majoritairement capacitif à majoritairement résistif est relié au temps de relaxation par $\tau_0 = 1/f_0$ ²⁵⁶. τ_0 peut être calculé à partir de l'évolution de la partie imaginaire de la capacité du dispositif en fonction de la fréquence, qui présente un maximum qui correspond à la fréquence f_0 .

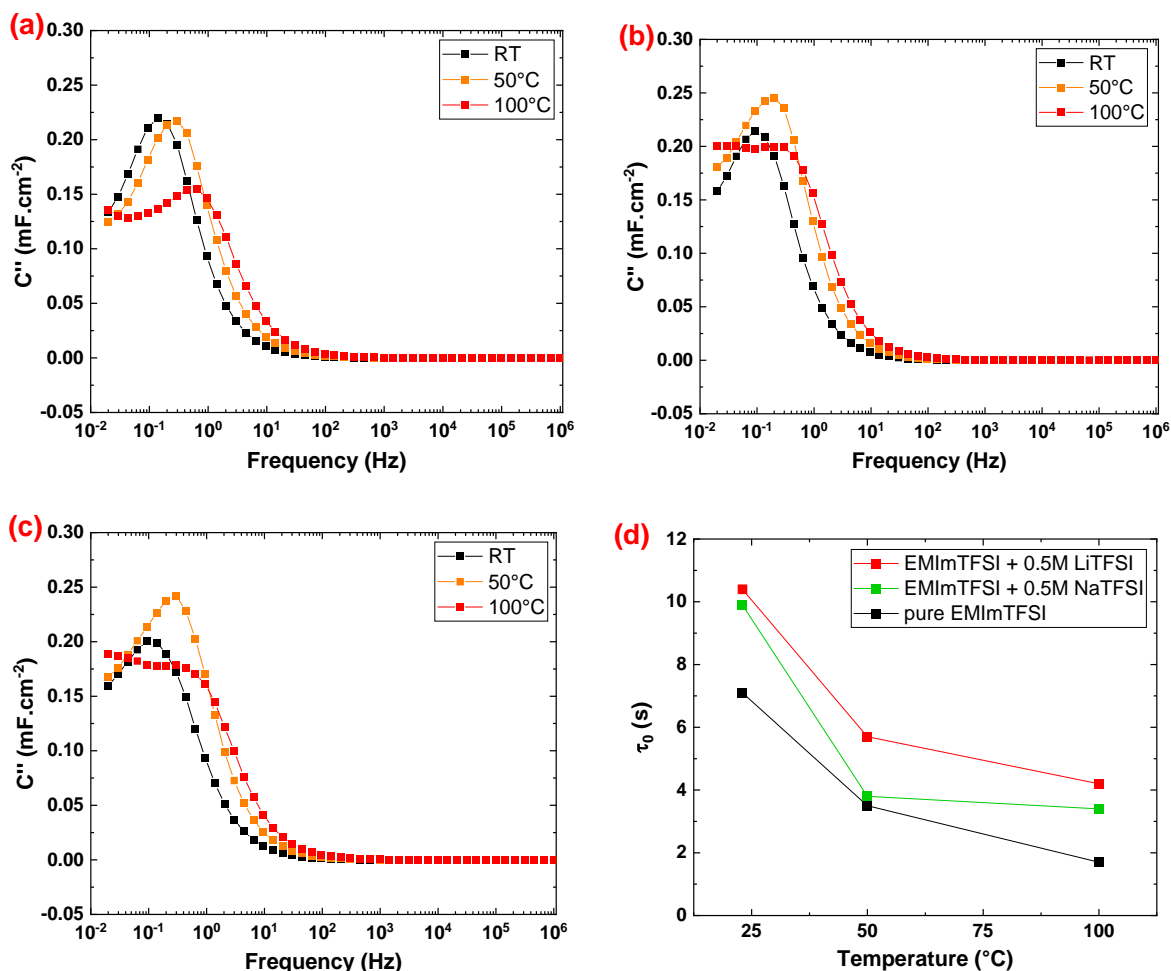


Figure III-20 : Evolution de la capacité imaginaire en fonction de la fréquence et de la température des micro-supercondensateurs face-à-face tout-solide avec (a) EMImTFSI pur, (b) EMImTFSI + 0,5M LiTFSI et (c) EMImTFSI + 0,5M NaTFSI. (d) Temps de relaxation τ_0 des trois micro-supercondensateurs en fonction de la température.

Les évolutions de la fréquence des parties imaginaires des capacités des trois micro-supercondensateurs sont présentées en Figure III-20(a),(b),(c). Les trois dispositifs présentent une évolution similaire en fonction de la température. En effet, la fréquence f_0 (où se trouve le maximum de capacité imaginaire) augmente avec la température. Le temps de relaxation τ_0 est donc réduit pour chaque micro-supercondensateur avec l'augmentation de la température. Encore une fois, cela peut s'expliquer par une diminution de la viscosité et une augmentation de la mobilité ionique dans les liquides ioniques avec la température.

L'évolution des valeurs de τ_0 des trois micro-supercondensateurs est affichée en Figure III-20(d). Pour les trois micro-supercondensateurs, τ_0 diminue plus fortement entre 23 °C et 50 °C qu'entre 50 °C et 100 °C. Cela peut provenir d'une variation plus rapide de la viscosité des électrolytes à plus faible température avec la présence des ions ajoutés. En effet, la viscosité et la conductivité ionique sont inversement proportionnelles selon la règle de Walden : les différences d'évolution de τ_0 correspondent à l'évolution des conductivités des ionogels qui est plus rapide aux plus basses températures.

A température ambiante, le temps de relaxation du dispositif contenant le ionogel avec EMImTFSI pur est de 7,1 s. A 50 °C, $\tau_0 = 3,6$ s puis à 100 °C, $\tau_0 = 1,7$ s. Les temps de relaxation des micro-supercondensateurs contenant les sels de lithium et sodium sont plus élevés à température ambiante, respectivement de 10,7 s et 9,9 s, en raison de la plus forte viscosité de l'électrolyte. Par rapport à un système sans sel ajouté, l'évolution de τ_0 de ces systèmes présente une plus forte diminution entre 23 °C et 50 °C ($\tau_0 = 5,7$ et $\tau_0 = 3,8$ respectivement avec lithium ou sodium) puis une diminution plus modérée jusqu'à 100 °C ($\tau_0 = 4,2$ et $\tau_0 = 3,4$ respectivement avec lithium ou sodium).

III.3.VI Tenue au cyclage

Grâce à leur type de fonctionnement, les micro-supercondensateurs ont de grandes durées de vie avec une bonne rétention de leur capacité initiale après plusieurs dizaines de milliers de cycles au moins^{85,208}. La durée de vie des micro-supercondensateurs est l'un de leurs intérêts face aux micro-batteries qui réalisent seulement plusieurs centaines de cycles avant la dégradation de leurs performances. Des micro-supercondensateurs face-à-face tout-solide présentés précédemment dans ce travail ont été soumis à un cyclage long pour suivre leur comportement pendant une longue période de fonctionnement. Pour cela, un cyclage galvanostatique a été appliqué à deux dispositifs contenant respectivement 0,5M LiTFSI et 0,5M NaTFSI dans leur électrolyte ionogel pendant 50 000 cycles à 1,75 mA.cm² entre 0 V et 1 V.

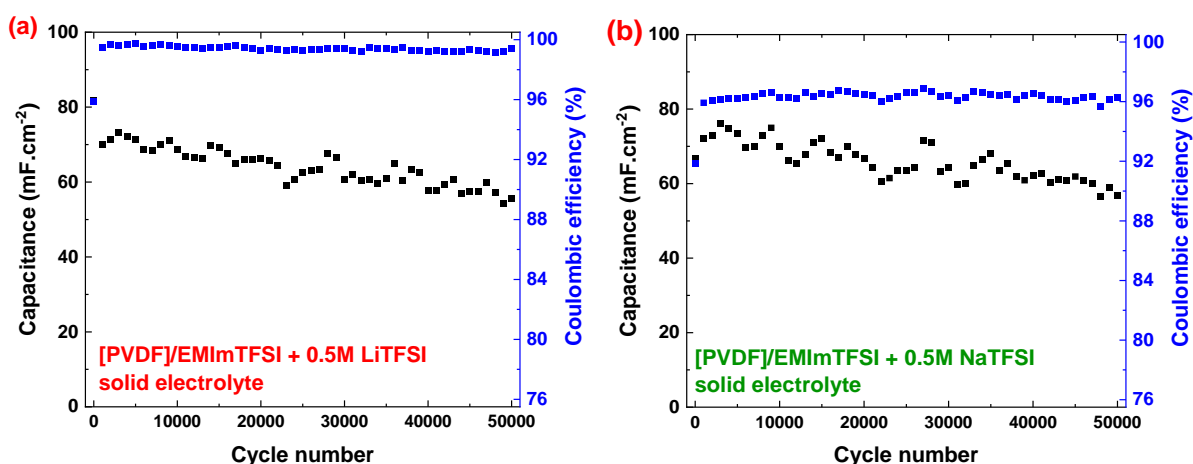


Figure III-21 : Evolution de la capacité en décharge et de l'efficacité coulombique pendant un cyclage long des micro-supercondensateurs tout-solide contenant (a) 0,5M LiTFSI et (b) 0,5M NaTFSI. Les dispositifs sont testés à l'air et à température ambiante.

L'évolution de la capacité et de l'efficacité coulombique de ces deux micro-supercondensateurs sont présentées en Figure III-21. L'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycle réalisé est similaire pour les deux dispositifs. Les valeurs de capacité observées en début de cyclage sont de l'ordre de 70 mF.cm^{-2} . Au cours des 50 000 cycles appliqués, la capacité des deux dispositifs diminue progressivement, jusqu'à environ 60 mF.cm^{-2} , soit une perte de capacité d'environ 15 %.

L'efficacité coulombique des deux micro-supercondensateurs reste constante au cours du cyclage. Le dispositif contenant des ions lithium présente une efficacité de 99 % et celui contenant des ions sodium 96 %. Ces valeurs correspondent aux valeurs couramment obtenues pour les supercondensateurs²⁵⁷. La différence d'efficacité observée entre les deux dispositifs indique sûrement la présence d'un plus grand nombre de réactions parasites en présence du sodium. Une perte plus importante d'ions Na^+ que d'ions Li^+ dans des réactions non-réversibles est moins probable à cause de l'évolution similaire de la capacité des deux micro-supercondensateurs.

III.3.VII Conclusion de la partie

Plusieurs micro-supercondensateurs en configuration face-à-face ont été étudiés dans cette partie du chapitre et différents points ont été relevés :

- La fenêtre de potentiel d'utilisation de ces dispositifs a été choisie entre 0 V et 1 V afin de respecter la fenêtre de stabilité électrochimique de MnO_2 .
- Le rôle de l'utilisation des électrodes microstructurées avec le matériau pseudocapacitif MnO_2 a été montrée. Leur utilisation conjointe permet d'améliorer de façon conséquente les performances des micro-supercondensateurs.
- L'ajout de sels alcalins de lithium et sodium dans l'électrolyte EMImTFSI permet une meilleure exploitation des réactions pseudocapacitives possibles à la surface de MnO_2 . Une amélioration significative des valeurs de capacité est observée avec les deux types d'ions ajoutés.
- Le confinement de l'électrolyte en un ionogel permet d'avoir des micro-supercondensateurs tout-solide avec des performances similaires à celles des systèmes avec liquides ioniques non-confinés.
- L'utilisation d'un électrolyte ionogel permet aux micro-supercondensateurs de fonctionner correctement jusqu'à 100°C au moins. L'augmentation de température favorise la mobilité ionique et permet un gain de capacité.
- Le cyclage de longue durée de micro-supercondensateurs tout-solide avec des ionogels ternaires a permis de suivre l'évolution de leur capacité, stable et lentement décroissante, au cours des 50 000 cycles appliqués.

La Figure III-22 présente le diagramme de Ragone avec deux micro-supercondensateurs tout-solide face-à-face, qui contiennent respectivement 0,5M de LiTFSI et NaTFSI dans leur électrolyte ionogel, comparés à d'autres micro-supercondensateurs tout-solide. Ces deux dispositifs présentent des densités d'énergie de l'ordre de $6 - 17 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$ qui sont intéressantes parmi celles de dispositifs équivalents. Ces valeurs seront encore à améliorer pour atteindre un objectif de $100 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$ qui permettrait une utilisation plus large des micro-supercondensateurs⁵². Dans la partie suivante de ce

chapitre, des micro-supercondensateurs dans d'autres configurations sont testés avec des électrolytes ionogels dans l'objectif d'améliorer leur performance et de faciliter leur utilisation.

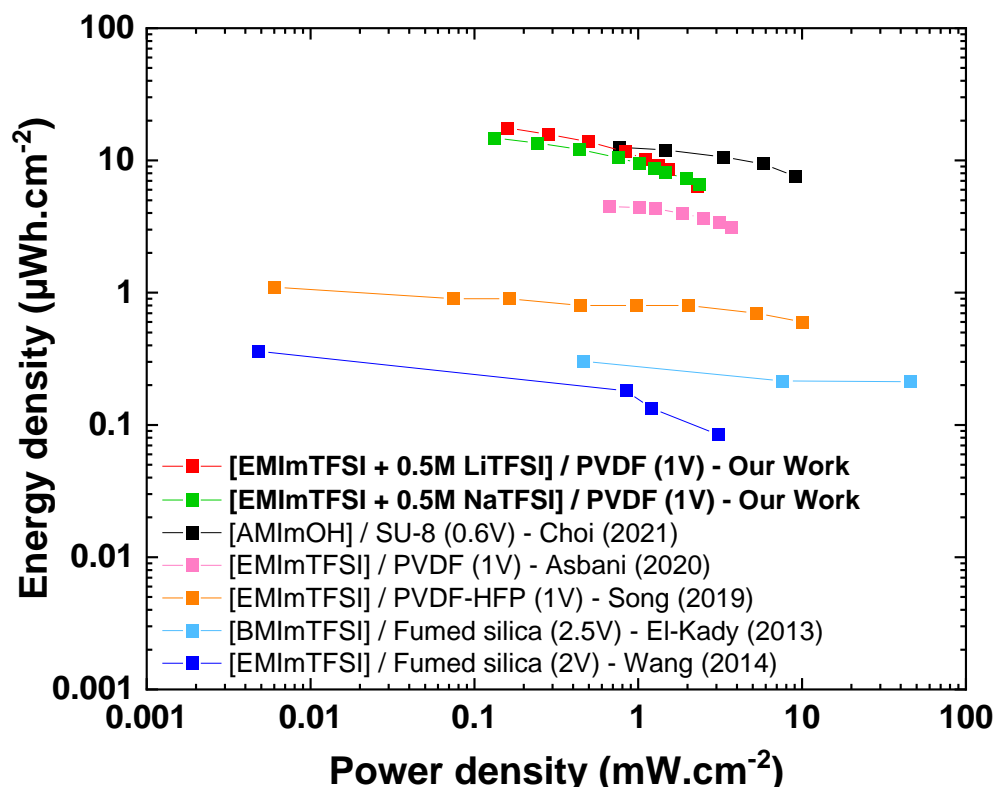


Figure III-22 : Diagramme de Ragone présentant les densités d'énergie et de puissance de plusieurs micro-supercondensateurs face-à-face tout-solide ^{201,208,258-260}.

III.4 Micro-supercondensateurs interdigités et hiérarchiques

III.4.1 Micro-supercondensateurs Interdigités

Les micro-supercondensateurs interdigités sont obtenus à partir des mêmes électrodes microstructurées que celles utilisées dans des dispositifs en face-à-face. Sur ces électrodes, une étape de gravure supplémentaire est appliquée pour séparer les « doigts » et former deux électrodes sur le même plan. Par rapport à un dispositif en configuration face-à-face, la surface de chaque électrode du micro-supercondensateur est divisée par deux. L'empreinte surfacique d'une de ces électrodes est alors $2/5^{\text{ème}}$ de la surface totale de 4 mm^2 du dispositif. Pour rappel, les murs qui séparent les deux électrodes représentent $1/5^{\text{ème}}$ de la surface du dispositif.

L'un des principaux avantages des électrodes interdigitées est qu'elles ne nécessitent pas d'être assemblées entre elles pour obtenir un micro-supercondensateur fonctionnel. Ces électrodes sont recouvertes d'une couche mince de MnO_2 et d'une goutte du précurseur de ionogel, qui permet le contact ionique entre les électrodes, selon les méthodes décrites précédemment. Des ionogels à base de EMImTFSI pur et avec l'ajout de 0,5M LiTFSI ou 0,5M NaTFSI sont utilisés comme électrolytes solides ici.

Des voltampérométries cycliques des trois micro-supercondensateurs interdigités avec ces trois ionogels sont présentées en Figure III-23(a),(b),(c). La forme rectangulaire des voltammogrammes montre une plus grande résistivité avec les plus grandes vitesses de balayage qui s'explique principalement par la limitation en mobilité ionique dans l'électrolyte. Pour une même vitesse de balayage, la présence des ions Li^+ ou Na^+ améliore de façon significative l'intensité du courant mesuré.

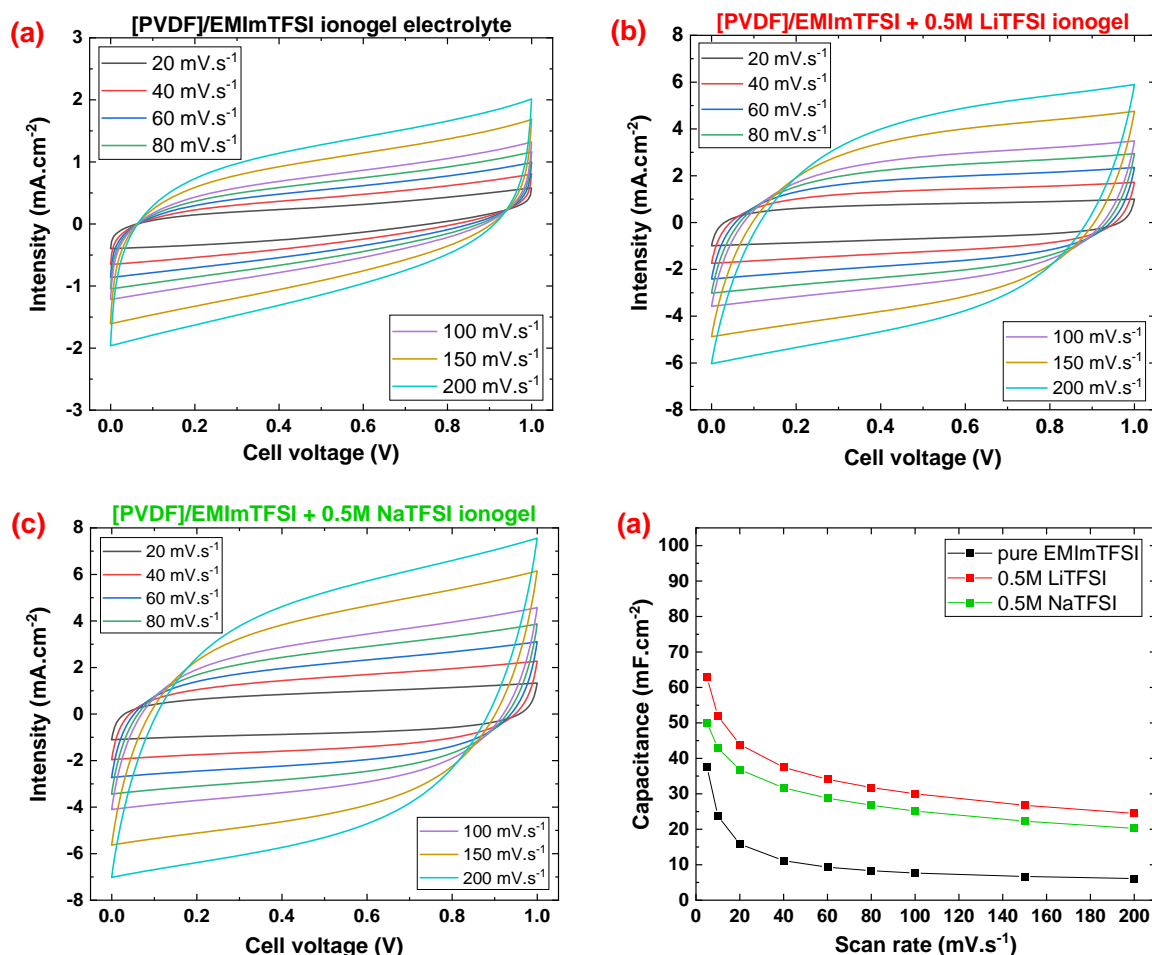


Figure III-23 : Voltampérométries cycliques à différentes vitesses de balayage de micro-supercondensateurs tout-solide interdigités avec (a) EMImTFSI pur, (b) EMImTFSI + 0,5M LiTFSI et (c) EMImTFSI + 0,5M NaTFSI. (d) Evolution de la capacité en fonction de la vitesse de balayage. Les échelles de l'intensité de courant sont différentes entre les micro-supercondensateurs avec EMImTFSI pur et avec les sels alcalins ajoutés.

Les valeurs des capacités en fonction de la vitesse de balayage de ces micro-supercondensateurs sont présentées en Figure III-23(d). Les dispositifs contenant des ions alcalins présentent des capacités similaires entre elles et supérieures à celles du dispositif contenant le EMImTFSI pur confiné. A une vitesse de balayage de 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, les micro-supercondensateurs tout-solide interdigités contenant EMImTFSI pur, EMImTFSI + 0,5M LiTFSI et EMImTFSI + 0,5M NaTFSI ont respectivement des capacités de 16,5 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, 33,1 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 44,3 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les valeurs de capacité obtenues sur la plage de vitesses de balayage utilisée sont de l'ordre de la moitié des capacités des micro-supercondensateurs en configuration face-à-face. Cette différence est cohérente et provient du fait que la surface de chaque électrode est réduite de moitié dans les dispositifs interdigités.

III.4.II Comparaison des configurations face-à-face et interdigitée

Les micro-supercondensateurs de configuration face-à-face caractérisés dans ce travail ont une épaisseur d'environ 1 mm comprenant une épaisseur d'électrolyte ionogel d'environ 200 μm et deux épaisseurs du substrat silicium des électrodes de 400 μm . L'épaisseur des micro-supercondensateurs interdigités est de l'ordre de la moitié des dispositifs face-à-face grâce au placement des deux électrodes sur un même plan. L'utilisation de la configuration interdigitée permet alors un gain de volume du système. A terme, cette configuration des micro-supercondensateurs facilitera leur intégration à des circuits imprimés. En effet, aucun assemblage n'est nécessaire étant donné que le dépôt de l'électrolyte, qui permet le contact ionique, est réalisé de façon simultanée sur les deux électrodes.

Les graphes en Figure III-24 présentent les capacités des micro-supercondensateurs en configuration interdigitée et face-à-face normalisées par le volume total de matériau actif dans chaque système. Sur toute la gamme de vitesses de balayage utilisée, les capacités des micro-supercondensateurs interdigités sont légèrement supérieures. A 20 mV.s^{-1} , les capacités des dispositifs interdigités et face-à-face sont respectivement de 152,5 mF.cm^{-3} et de 139,0 mF.cm^{-3} . Cette légère différence peut notamment s'expliquer par la disposition des électrodes interdigitées qui leur permet une meilleure proximité et qui facilite les échanges ioniques.

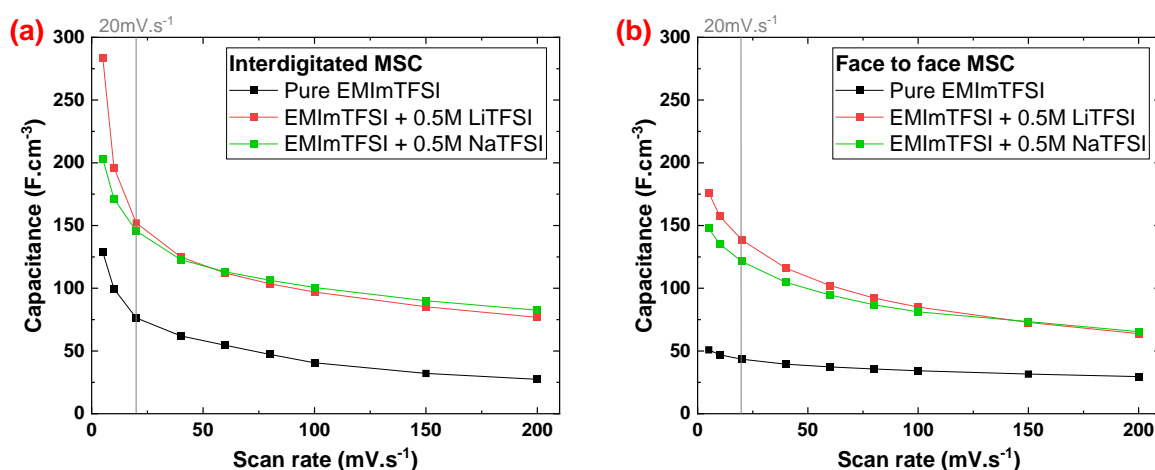


Figure III-24 : Evolution de la capacité en fonction de la vitesse de balayage de micro-supercondensateurs tout-solide de configuration (a) interdigitée et (b) face-à-face. Les valeurs de capacité sont normalisées par le volume total de matériau actif.

III.4.III Micro-supercondensateurs à électrodes hiérarchiques

Les électrodes hiérarchiques sont constituées de microstructures et de nanostructures. Ces électrodes ont également été fabriquées à l'IEMN à Lille²⁵⁰. Ici, les microstructures de ces électrodes sont des micromurs obtenus par les mêmes procédés de gravure qui ont été utilisés pour la création des microtubes sur les électrodes caractérisées précédemment. Les nanostructures sont composées de nanofils de SiO₂ qui sont formés directement sur les micromurs. Des couches minces de Al₂O₃ (alumine) et de Pt (platine) sont déposées ensuite pour former les électrodes qui ont une très grande surface spécifique.

Un micro-supercondensateur tout-solide en configuration face-à-face a été assemblé. Ses électrodes hiérarchiques ont été recouvertes par une couche de MnO_2 électrodéposé et l'électrolyte utilisé était le ionogel [PVDF]/EMIImTFSI 17/83 wt%. Le précurseur de ionogel a été déposé directement sur les électrodes et a subi le traitement thermique à 120 °C pendant 40 min sous vide modéré. Le micro-supercondensateur a été assemblé en plaçant et maintenant deux électrodes face-à-face.

Des voltampérométries cycliques à différentes vitesses de balayage ont été appliquées au dispositif (Voir Figure III-25(a)). Les voltammogrammes présentent un comportement similaire à ceux qui ont été observés pour les micro-supercondensateurs avec les électrodes composées de microtubes. En fonction de la vitesse de balayage, les intensités de courant observées sont de 2,5 à 8 fois supérieures avec les électrodes hiérarchiques qu'avec les électrodes avec les microtubes.

La Figure III-25(b) présente un diagramme de Ragone comparant les micro-supercondensateurs avec des électrodes hiérarchiques et avec des électrodes composées de microtubes. Pour une même gamme de puissance, la densité d'énergie du dispositif avec les électrodes hiérarchiques est significativement plus grande. A 0,67 mW.cm^{-2} , le dispositif avec les microtubes présente une densité d'énergie surfacique de 6,5 $\mu\text{Wh.cm}^{-2}$ et à 0,65 mW.cm^{-2} le dispositif avec les électrodes hiérarchiques montre une densité d'énergie surfacique de 25,2 $\mu\text{Wh.cm}^{-2}$. Cette augmentation significative de la densité d'énergie s'explique principalement par l'augmentation de la surface des électrodes apportée par les nanofils et par une plus grande surface accessible disponible pour les réactions pseudocapacitives.

D'une part, ces résultats montrent l'intérêt de ce type d'électrodes avec une grande surface spécifique, les nanostructures des électrodes permettant au micro-supercondensateur d'atteindre de plus fortes densités d'énergie. D'autre part, ces résultats confortent l'utilisation d'un ionogel comme électrolyte solide. En effet, malgré les faibles espaces entre les nanofils à la surface des micromurs, ces électrodes semblent être mouillées convenablement par le ionogel, permettant la mobilité ionique entre électrodes et donc le gain de performance observé.

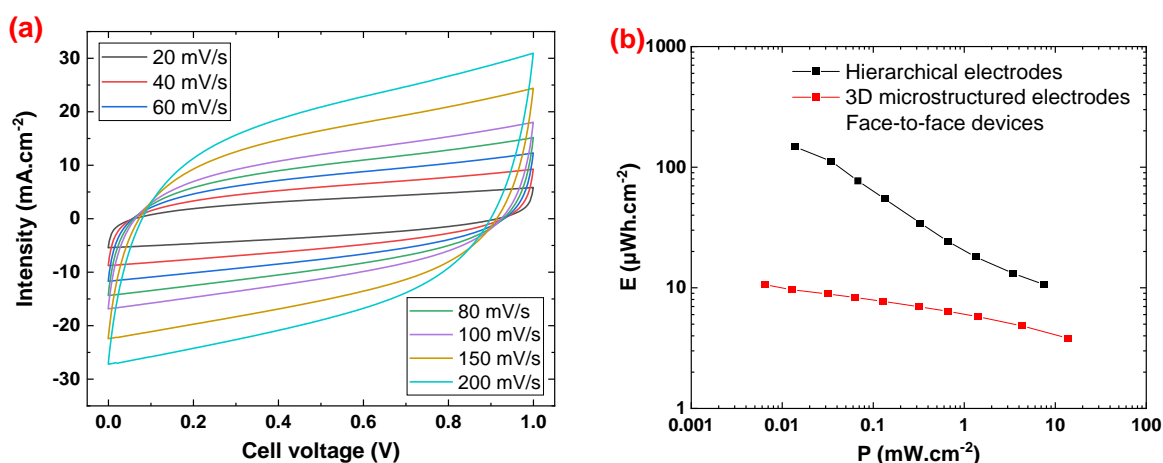


Figure III-25 : (a) Voltampérométries cycliques à plusieurs vitesses de balayage d'un micro-supercondensateur face-à-face tout-solide avec des électrodes hiérarchiques et (b) diagramme de Ragone comparant un micro-supercondensateur tout-solide avec des électrodes hiérarchiques et un avec des électrodes microstructurées.

III.7 Conclusion du chapitre

Ce chapitre est dédié à la caractérisation de micro-supercondensateurs tout-solide. Les électrodes microstructurées par la gravure de microtubes et recouvertes du matériau pseudocapacitif MnO_2 ont d'abord été présentées. Le traitement thermique réalisé pour les ionogels, pour améliorer leur tenue mécanique, permet également d'améliorer le mouillage des microtubes par le ionogel et donc d'exploiter au maximum la surface des électrodes. L'utilisation d'électrodes microstructurées, présentant un gain de surface de 25, avec une couche mince de 450 nm de MnO_2 , permet d'améliorer de façon conséquente les performances des micro-supercondensateurs qui ont une empreinte surfacique limitée de 4 mm².

Il a été montré que l'ajout de sels alcalins (LiTFSI ou NaTFSI) dans le liquide ionique permet d'améliorer les performances des micro-supercondensateurs, de façon similaire avec les deux sels. Le faible diamètre des cations Li^+ et Na^+ leur permet une plus grande mobilité ionique et un meilleur accès à la surface des électrodes que les ions EMI^+ du liquide ionique. Leur présence semble permettre d'occuper un plus grand nombre de sites de réactions à la surface de MnO_2 , ce qui permet de plus que doubler la densité d'énergie des micro-supercondensateurs. Le gain de performance obtenu par l'ajout des sels alcalins consiste en un équilibre entre l'augmentation de la viscosité de l'électrolyte et l'augmentation de la quantité d'ions alcalins qui participent aux réactions pseudocapacitives de MnO_2 . L'étude des interactions entre le matériau pseudocapacitif MnO_2 et les cations présents dans les liquides ioniques font l'objet du chapitre suivant.

L'emploi de ionogels, composés de 83 wt% de liquide ionique et 17 wt% de matériau confinant, à la place de liquides ionique non-confinés n'a pas montré de dégradation significative sur les valeurs de capacité mesurées. Les micro-supercondensateurs assemblés avec un ionogel sont tout-solide et ont des performances équivalentes aux micro-supercondensateurs avec un liquide ionique non-confiné comme électrolyte. Les densités d'énergie obtenues avec ces micro-supercondensateurs tout-solide sont de l'ordre de 10 $\mu\text{Wh.cm}^{-2}$ pour une densité de puissance d'environ 1 mW.cm^{-2} , ce qui est compétitif par rapport à d'autres travaux similaires. Les ionogels permettent l'utilisation des micro-supercondensateurs à des températures élevées sans risque. De plus, à 50 °C et à 100 °C, les valeurs de capacité des micro-supercondensateurs sont améliorées grâce à la baisse de la viscosité des liquides ioniques confinés. Les cyclages longs effectués sur ces micro-supercondensateurs ont montré une lente diminution de la capacité au cours de 50 000 cycles galvanostatiques qui est semblable à celle observée avec des dispositifs similaires^{203,210,261}. Cette dégradation peut être en partie expliquée par la perte progressive des cations alcalins dans des réactions irréversibles.

Enfin, des voltampérométries cycliques réalisés avec les micro-supercondensateurs à électrodes interdigitées avec des ionogels ont montré des performances comparables aux systèmes en configuration face-à-face. Ce type de configuration permet une plus grande proximité entre les électrodes et rend aisé l'assemblage et l'intégration de ces micro-supercondensateurs tout-solide. Des électrodes hiérarchiques, qui sont composées de micromurs et nanofils, présentent d'encore plus grandes surfaces spécifiques. Ces électrodes placées en face-à-face avec un électrolyte ionogel permettent d'atteindre des densités d'énergie de plusieurs dizaines de $\mu\text{Wh.cm}^{-2}$.

Chapitre IV : Influence de la nature de l'électrolyte sur le caractère pseudocapacitif de MnO₂

IV.1 Introduction	102
IV.2 SPECS : Step Potential ElectroChemical Spectroscopy.....	102
IV.2.I Introduction au SPECS.....	102
IV.2.II Montages et paramètres expérimentaux	105
IV.2.III SPECS sur les systèmes avec électrolytes liquides	106
IV.2.IV SPECS sur les systèmes avec électrolytes ionogels.....	116
IV.3 Raman <i>in situ</i>	117
IV.3.I Données de la littérature	117
IV.3.II Montage et paramètres expérimentaux.....	120
IV.3.III Raman <i>in situ</i> sur une électrode de dioxyde de manganèse dans des électrolytes liquides ioniques	123
IV.3.IV Raman <i>in situ</i> sur une électrode de dioxyde de manganèse dans des électrolytes ionogels	127
IV.4 Conclusion du chapitre	128

IV.1 Introduction

Les interactions au sein du liquide ionique EMImTFSI ont été présentées dans le deuxième chapitre de ce manuscrit. Le confinement du liquide ionique et l'ajout de sels alcalins (LiTFSI et NaTFSI) modifient les interactions entre les ions présents dans le liquide ionique. Dans le troisième chapitre, ces liquides ioniques et ionogels ont été utilisés comme électrolytes pour micro-supercondensateurs pseudocapacitifs. L'utilisation de dioxyde de manganèse pour sa pseudocapacité a montré son intérêt via le gain de capacité observé. Enfin, l'ajout des ions Li^+ ou Na^+ dans l'électrolyte permet de favoriser ces réactions.

Ce quatrième et dernier chapitre est centré sur l'étude des interactions entre l'électrolyte (liquides ioniques et ionogels) et le MnO_2 . Deux techniques différentes ont été utilisées pour cela ; ce chapitre est donc séparé en deux parties, présentant chacune d'entre elles. En début de chaque partie, un paragraphe introduit chaque technique et met en contexte le choix de son utilisation et son objectif. Les paramètres et montages expérimentaux sont ensuite présentés, puis les résultats mesurés sont analysés et commentés.

La première technique utilisée est le SPECS, pour « Step Potential ElectroChemical Spectroscopy », la spectroscopie électrochimique par pas de potentiel. La seconde technique est la spectroscopie Raman. Les deux techniques sont *operando* car réalisées sur une électrode de dioxyde de manganèse qui cycle dans le liquide ionique ou ionogel choisi.

IV.2 SPECS : Step Potential ElectroChemical Spectroscopy

IV.2.1 Introduction au SPECS

Le SPECS est une technique d'analyse électrochimique développée récemment ^{262–264}. Cette technique permet de séparer les différentes composantes du courant délivré par une électrode au cours de son cyclage. Le SPECS consiste à réaliser un cycle d'oxydoréduction d'une électrode par pas de potentiels limités à quelques dizaines de mV, séparés par des périodes à potentiel constant. Après chaque modification du potentiel, c'est-à-dire au cours du palier potentiostatique, le courant de l'électrode diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre. La durée des périodes potentiostatiques est choisie pour permettre au courant d'atteindre sa valeur d'équilibre à potentiel constant. Le nombre de paliers de potentiel effectué impacte la résolution du résultat global. Le SPECS s'apparente à une voltampérométrie cyclique sur une électrode avec une vitesse de balayage extrêmement faible. Par exemple, l'utilisation de pas de potentiel de 25 mV toutes les 300 secondes est équivalent à une vitesse de balayage de $0,083 \text{ mV.s}^{-1}$. Cela permet d'accéder à des mécanismes lents qui sont plus difficiles à observer à des vitesses de balayage normales ²⁶⁴.

La Figure IV-1 présente des exemples typiques de l'évolution du courant en fonction du temps au cours de la période à potentiel constant. La diminution du courant est différente en fonction du type d'électrode et d'électrolyte utilisés, mais aussi du pas de potentiel appliqué. Pour chaque échantillon et à chaque palier de potentiel, le courant en fonction du temps peut être modélisé. Cela permet de le décomposer en plusieurs contributions, dont le courant capacitif (qui provient de l'accumulation des

ions au niveau de la double couche électrochimique) et le courant faradique (ici originaire des réactions pseudocapacitives de MnO₂). Le courant capacitif correspond au pic de courant initial observé au début de chaque palier. L'évolution de la taille de ce pic est une indication de ses variations au cours du cyclage. Le courant faradique correspond à la partie où le courant mesuré présente une diminution plus lente. Les limitations cinétiques et de diffusion des réactions associées sont également prises en compte.

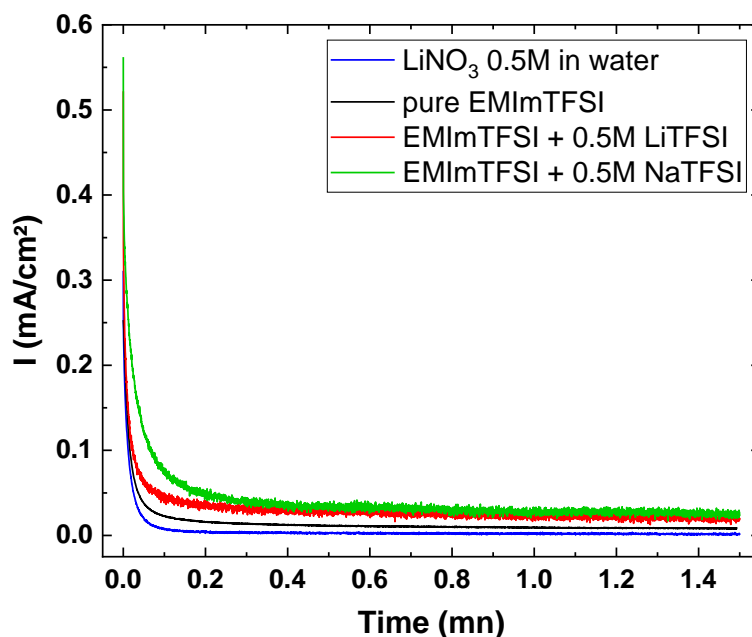


Figure IV-1 : Evolution du courant en fonction du temps d'une électrode de MnO₂ dans différents électrolytes au cours d'un palier potentiostatique de 90 s. Pour chaque échantillon, le palier présenté est celui à 0,5 V pendant l'oxydation.

L'équation utilisée pour modéliser le courant total i_T (en ampère) est composée de quatre termes qui représentent respectivement le courant capacitif lié à la surface de l'électrode i_{C1} , le courant capacitif lié à la porosité de l'électrode i_{C2} , le courant limité par la diffusion i_D et le courant résiduel i_R (originaire de réactions parasites)²⁶⁵. Chaque terme est explicité dans l'Equation (IV-1) suivante.

$$i_T = i_{C1} + i_{C2} + i_D + i_R = \frac{E_S}{R_1} * \exp\left(-\frac{t}{R_1 * C_1}\right) + \frac{E_S}{R_2} * \exp\left(-\frac{t}{R_2 * C_2}\right) + \frac{B}{\sqrt{t}} + i_R \quad (IV-1)$$

Avec E_S la taille du pas de potentiel (V), R_1 et R_2 des résistances de série (Ω), C_1 et C_2 des capacités de double couche (F), t la durée du plateau (s) et B un paramètre lié à la diffusion ($A.s^{1/2}$). R , C , B et i_R sont les paramètres qui servent à ajuster le modèle aux données expérimentales.

Pour chaque palier, la résistance de l'électrode et les courants liés à chaque contribution sont estimés grâce à cette équation. Ensuite, l'intégration du courant sur la durée de la période potentiostatique permet d'obtenir les valeurs de capacité de chaque contribution en fonction du potentiel.

Le SPECS est une méthode assez proche du fonctionnement des programmes de voltampérométrie cyclique utilisés dans les potentiostats. La méthode utilisée pour programmer les potentiostats peut être décomposée en trois étapes, dont les deux premières présentent des similitudes avec le programme du SPECS.

La première de ces étapes consiste à l'application d'un très petit pas de potentiel. La seconde étape est un régime potentiostatique de très courte durée au cours duquel le courant est enregistré. Le potentiel et la durée du plateau sont définis pour correspondre à la vitesse de balayage appliquée. La troisième étape consiste au calcul de la valeur moyenne du courant sur la durée du plateau de potentiel. La répétition de ces trois étapes permet de tracer l'évolution du courant au cours d'une voltampérométrie cyclique.

A partir des données du SPECS, l'application de cette dernière étape permet de reconstruire les voltammogrammes de chaque contribution à une vitesse de balayage choisie. Sur la plage de potentiel sur laquelle le cyclage de l'électrode est réalisé, cela permet de mieux visualiser l'influence sur le courant total de chaque contribution. Comme chaque plateau de potentiel est d'une longue durée avec le SPECS, n'importe quelle vitesse de balayage v (V.s⁻¹) peut être obtenue selon l'Equation (IV-2), en choisissant un intervalle de temps t_c d'une durée définie inférieure à celle du plateau de potentiel utilisé pour le SPECS.

$$v = \frac{\Delta E_s}{\Delta t_c} \quad (IV-2)$$

Avec ΔE_s la taille du pas de potentiel (V) et Δt_c la durée choisie (s).

Le courant moyen i_{moy} (A) dans l'intervalle de temps choisi, soit la vitesse de balayage choisie, peut être retrouvé selon l'Equation (IV-3) ²⁶⁵.

$$i_{moy} = \sum_{n=1}^n i_{moy} = \sum_{n=1}^n v * C_n * \left\{ \exp\left(-\frac{t_n}{R_n C_n}\right) - \exp\left(-\frac{t_{n+1}}{R_n C_n}\right) \right\} \quad (IV-3)$$

Avec n correspondant à chaque palier de potentiel, C_n la capacité (F) et R_n la résistance (Ω) pour chaque palier de potentiel.

Le calcul des courants moyens permet alors de reconstruire des voltammogrammes en fonction de la vitesse de balayage. Le courant de chaque contribution en fonction du potentiel et de l'état de charge est facile à visualiser grâce à ce type de reconstruction. Les valeurs de densités d'énergie et de puissance peuvent également être estimées à partir des paramètres précédents.

L'application du SPECS sur une électrode de MnO₂ dans un électrolyte liquide ionique doit permettre d'avoir une meilleure vision du rôle des différentes contributions mises en jeu pendant son cyclage. L'addition de sels alcalins dans le liquide ionique peut être étudiée grâce à cette technique.

IV.2.II Montage et paramètres expérimentaux

Les électrodes utilisées pour les mesures de SPECS sont similaires à celles caractérisées dans le deuxième chapitre de cette thèse. Ce sont des électrodes microstructurées d'une surface de 16 mm^2 qui sont obtenues par la gravure d'un substrat de silicium. Les microstructures des électrodes sont des microtubes de $100 \mu\text{m}$ de hauteur, qui permet de multiplier par 40 la surface apparente de l'électrode. Les électrodes sont recouvertes d'une couche mince de MnO_2 d'une épaisseur de $300 - 400 \text{ nm}$, obtenue par dépôt électrolytique pulsé.

Plusieurs électrolytes liquides ont été utilisés pour caractériser le courant délivré par l'électrode : les trois liquides ioniques EMImTFSI, EMImTFSI + $0,5\text{M LiTFSI}$, EMImTFSI + $0,5\text{M NaTFSI}$ et, à titre de comparaison, les électrolytes aqueux 5M LiNO_3 et $0,5\text{M LiNO}_3$. Pour le SPECS, l'électrode est utilisée dans un système à trois électrodes. La contre-électrode est un fil de platine. L'électrode de référence est un fil d'argent (quasi-référence Ag/Ag^+) pour les systèmes avec des liquides ioniques et une référence Ag/AgCl pour les systèmes avec un électrolyte aqueux. L'électrode est placée dans une « flat-cell » remplie d'environ 1 mL d'électrolyte dans lequel sont plongées les deux autres électrodes du système (Voir Figure IV-2).

Avant chaque analyse SPECS, des voltampérométries cycliques et mesures d'impédance sont réalisées sur l'électrode. Les voltampérométries sont réalisées à des vitesses de balayage comprises entre 2 et 100 mV.s^{-1} entre $-0,3 \text{ V}$ et $0,7 \text{ V}$ vs Ag/Ag^+ et sont encadrées par les mesures d'impédance entre 2 mHz et 200 kHz avec une amplitude de 20 mV . Le SPECS est réalisé également entre $-0,3 \text{ V}$ et $0,7 \text{ V}$ vs Ag/Ag^+ , avec des pas de potentiel de 10 mV et des paliers à potentiel constant de 90 s . La durée choisie permet d'assurer le retour à la stabilité du courant après chaque pas de potentiel dans chacun des systèmes testés. La fenêtre de potentiel utilisée avec les électrolytes aqueux est $[0 ; 1] \text{ V}$ vs Ag/AgCl .

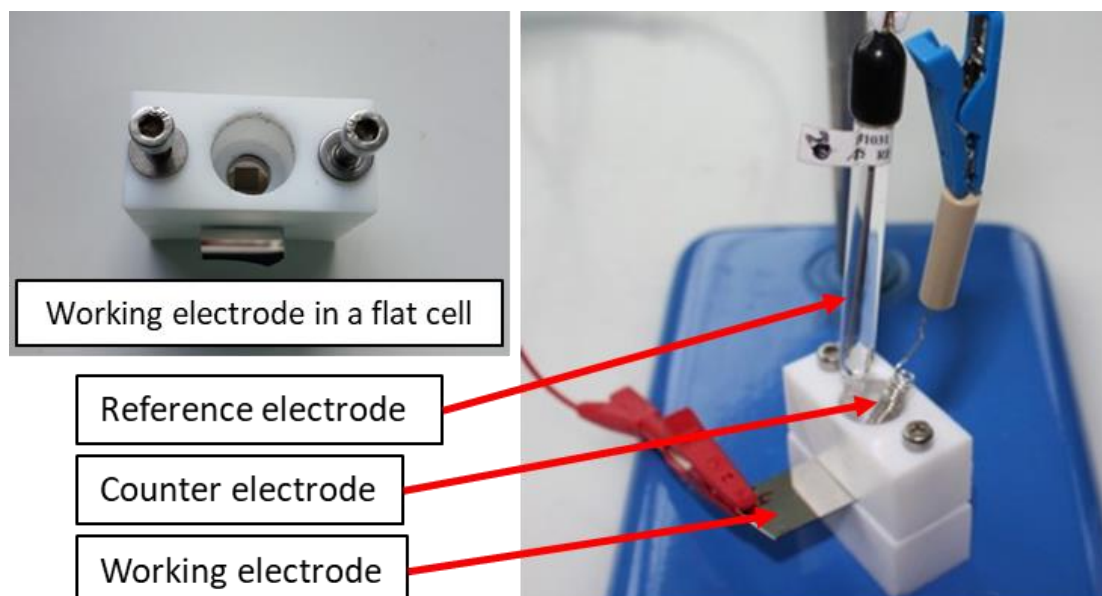


Figure IV-2 : Photo d'une flat-cell dans laquelle est cyclée une électrode avec des électrolytes liquides. L'électrode de travail est maintenue entre les deux parties de la cellule grâce à un joint torique. Sur la photo de droite, c'est une référence Ag/AgCl , utilisée pour les électrolytes aqueux.

IV.2.III SPECS sur les systèmes avec électrolytes liquides

Les graphes en Figure IV-3 présentent l'évolution du courant au cours de la durée d'un plateau de potentiel réalisé pour tous les systèmes caractérisés. Le système avec EMImTFSI pur a un comportement inusuel par rapport à ce qui est couramment observé : le courant diminue rapidement à zéro avant d'augmenter sensiblement entre 0 s et 0,5 s. Ce comportement peut avoir pour origine la composition de l'électrolyte. En effet, EMImTFSI pur est le seul électrolyte utilisé qui ne contient pas de cations alcalins, seulement les EMIm^+ du liquide ionique. Malgré sa viscosité plus faible que celle des liquides ioniques ternaires (EMImTFSI avec LiTFSI ou NaTFSI), le nombre de porteurs de charge par unité de volume est plus faible dans EMImTFSI pur. Cela pourrait expliquer un temps de réponse plus grand suite à l'application d'un potentiel.

Les systèmes avec les liquides ioniques ternaires ont un comportement similaire entre eux qui est dû à leur viscosité et composition similaire. Les valeurs initiales en début de plateau des systèmes avec les électrolytes aqueux sont plus élevées car une plus grande intensité de courant est obtenue au cours de l'étape potentiodynamique qui précède la période potentiostatique.

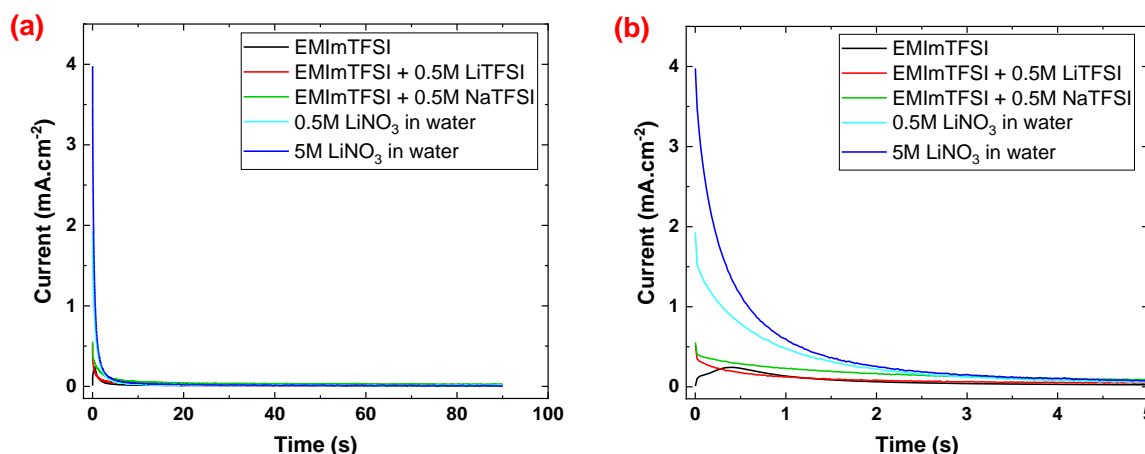


Figure IV-3 : (a) Evolution du courant en fonction du temps d'une électrode de MnO_2 dans différents électrolytes pendant un palier potentiostatique de 90 s. (b) Détail sur les premières secondes du plateau.

Dans les quatre figures suivantes, les valeurs sont présentées en fonction de la durée totale de l'analyse SPECS, avec l'oxydation puis la réduction des électrodes, séparées par la ligne verticale en pointillé. Les valeurs de capacité sont liées aux valeurs de résistance : plus la résistance est élevée, plus la capacité est faible et son évolution est difficilement discernable. L'irréversibilité d'une contribution est visible lorsque son comportement n'a pas la même évolution pendant l'oxydation et la réduction.

La Figure IV-4 présente l'évolution de la résistance R_0 et de la capacité C_0 . Ces paramètres correspondent à une contribution i_{c0} additionnelle ajoutée au courant total décrit dans l'Equation (IV-1) (avec i_{c0} de la même forme que i_{c1} ou i_{c2}). Cette contribution permet au modèle d'approcher la forme inhabituelle du courant mesurée dans le système avec EMImTFSI pur. R_0 et C_0 évoluent fortement lors de l'oxydation mais relativement peu lors de la réduction, ce qui indique la présence d'une transformation irréversible lors de l'oxydation.

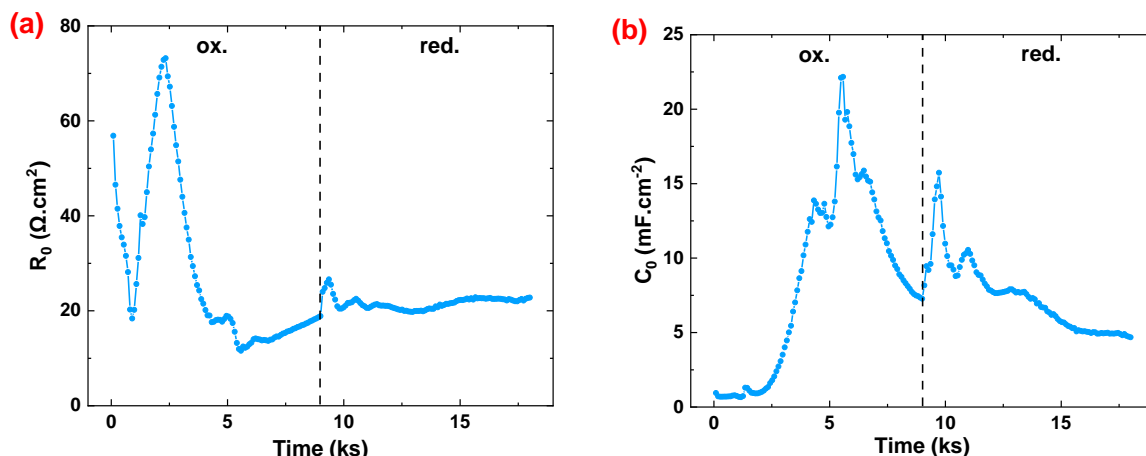


Figure IV-4 : Evolution des valeurs de (a) résistances et de (b) capacité au cours du temps attribuées au courant d'une contribution permettant de prendre en compte l'évolution inhabituelle du courant mesuré avec EMImTFSI. Le trait vertical en pointillé symbolise la fin de l'oxydation et le début de la réduction.

Les paramètres R_1 et C_1 présentés en Figure IV-5 sont obtenus via l'Equation (IV-1) avec la composante i_{c1} qui correspond à un processus rapide. Ce courant est associé à la capacité de double couche électrochimique qui a lieu à la surface des électrodes.

La résistance R_1 du système avec EMImTFSI pur évolue fortement pendant l'oxydation puis se stabilise autour de $20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pendant sa réduction, ce qui indique un changement irréversible dans le matériau d'électrode pendant l'oxydation. Les résistances avec les liquides ioniques ternaires sont les plus élevées, vers $40 \Omega \cdot \text{cm}^2$, du fait de leur viscosité élevée et sont stables au cours du cyclage de l'électrode. La capacité C_1 avec EMImTFSI pur présente un pic pendant l'oxydation après 5000 s, lorsque R_1 est plus faible. La capacité des électrodes en présence des trois liquides ioniques présente une évolution similaire entre 10 et $60 \text{ mF} \cdot \text{cm}^2$, avec une plus grande valeur de capacité autour des plus hautes valeurs de potentiel.

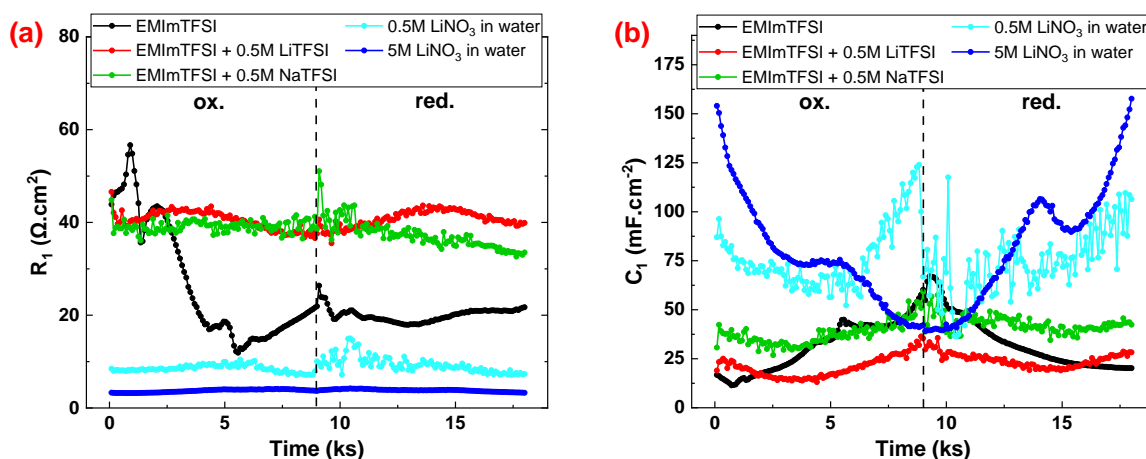


Figure IV-5 : Evolution des valeurs de (a) résistances et de (b) capacité au cours du temps attribuées au courant lié à la surface de l'électrode. Chaque couleur correspond à un système avec un électrolyte liquide différent. Le trait vertical en pointillé symbolise la fin de l'oxydation et le début de la réduction.

Les résistances R_1 avec les électrolytes aqueux sont plus faibles (autour de 9 et de 4 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour 0,5M LiNO_3 et 5M LiNO_3 respectivement) qu'avec les liquides ioniques grâce à leur plus faible viscosité et à leur conductivité ionique nettement plus élevée. Les deux systèmes ont des capacités similaires, qui sont supérieures à celles obtenues avec les liquides ioniques. Les capacités estimées sont comprises entre 40 et 160 $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ et sont plus faibles à plus haut potentiel.

La Figure IV-6 présente les évolutions de R_2 et C_2 au cours de l'oxydation et de la réduction des cinq systèmes. Ces paramètres sont liés à la composante i_{c2} dans l'Equation (IV-1). Ils sont associés à un processus plus lent que celui décrit par i_{c1} , qui correspond au courant capacitif obtenu dans la porosité de l'électrode. Ici, seule la couche mince de MnO_2 déposée sur l'électrode est poreuse, cette contribution est donc associée à la porosité de MnO_2 et également aux réactions pseudocapacitives qui ont lieu à la surface et à la proche surface (intercalation partielle de cations) du matériau.

Les valeurs de résistance obtenues avec les liquides ioniques sont également ici plus élevées que celles avec les électrolytes aqueux. Il en est de même avec leurs valeurs de capacité plus faibles pour les liquides ioniques. Les évolutions des capacités C_2 et résistances R_2 de chaque système sont similaires à celles observées précédemment avec R_1 et C_1 . Les liquides ioniques ternaires ont des comportements différents entre eux, avec celui contenant des ions sodium qui a une résistance moyenne plus faible et une capacité plus grande. Avec la présence de lithium ou de sodium, R_2 est proche de 180 et 110 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivement et C_2 est proche de 41 et 75 $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ respectivement.

Les systèmes avec électrolytes aqueux présentent une évolution similaire de leur capacité, mais qui présente des valeurs bien plus élevées pour la concentration à 5M. Cela est en accord avec la participation des ions alcalins aux réactions redox pseudocapacitives qui est plus visible et importante avec une concentration plus élevée en sel. Le système avec 0,5M LiNO_3 dans l'eau présente une augmentation irréversible de R_2 (et une diminution de C_2) au niveau de la fin de l'oxydation (autour de 1 V vs Ag/AgCl).

En moyenne, les valeurs de R_2 sont plus élevées que celles de R_1 , ce qui correspond au fait que R_2 est associé à un processus plus lent que celui associé à R_1 . En effet, l'accès des cations à la porosité de l'électrode et aux sites des réactions redox surfaciques de MnO_2 est plus contraint en raison des limites de taille et d'interactions ioniques. Cependant, les capacités C_1 et C_2 sont du même ordre de grandeur pour tous les systèmes. Cela indique que des quantités similaires de charges sont stockées avec la double couche électrochimique et avec les réactions pseudocapacitives.

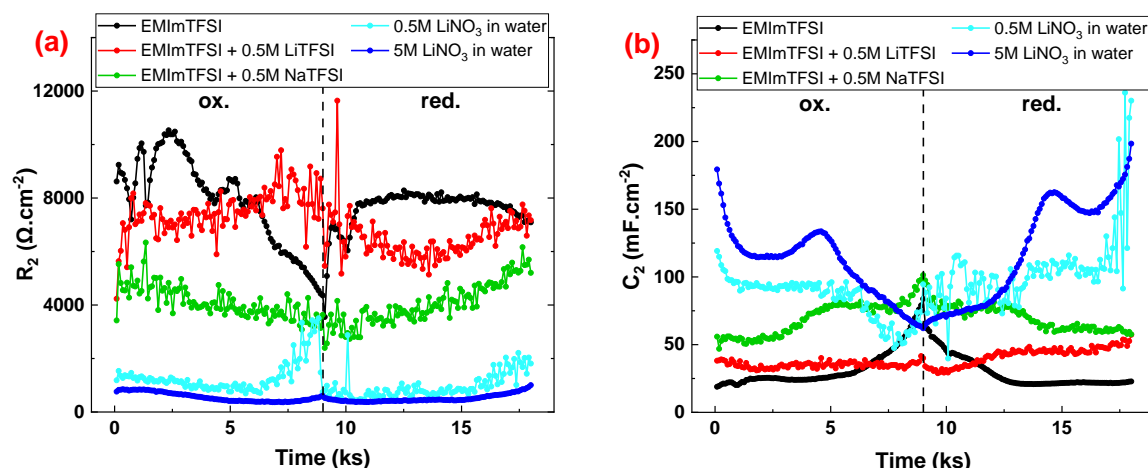


Figure IV-6 : Evolution des valeurs de (a) résistances et de (b) capacité au cours du temps attribuées au courant lié à la porosité de l'électrode. Chaque couleur correspond à un système avec un électrolyte liquide différent. Le trait vertical en pointillé symbolise la fin de l'oxydation et le début de la réduction.

Les graphes en Figure IV-7 montrent l'évolution du paramètre de diffusion B et du courant résiduel (ce dernier étant dû à des réactions parasites) qui correspondent respectivement aux composantes i_D et i_R dans l'Equation (IV-1). Ce sont les processus les plus lents, la faible vitesse de balayage appliquée pendant le SPECS les rendant facilement visibles.

Pour les cinq systèmes, la diffusion est très faible au cours du cyclage et est quasiment négligeable. Elle a cependant des valeurs plus grandes avec les électrolytes aqueux qu'avec les liquides ioniques ternaires. En effet, cette tendance est proportionnelle au courant total délivré par l'électrode, qui est plus grand avec les électrolytes aqueux, grâce à leur plus faible viscosité. La similitude entre les paramètres de diffusion des deux liquides ioniques ternaires indique que les cations lithium et sodium interagissent de façon similaire dans le liquide ionique et avec MnO_2 . Le système avec EMImTFSI pur présente un comportement inattendu qui peut être expliqué par les difficultés d'approcher le courant mesuré avec le modèle utilisé (Voir Figure IV-3(b)). Enfin, le paramètre de diffusion avec EMImTFSI pur est attendu comme plus faible du fait de la seule présence des cations EMIm^+ qui ont une mobilité plus faible et ont plus de difficulté à s'insérer entre les feuillets d'octaèdres $[\text{MnO}_6]$ que les cations alcalins.

Les courants résiduels des cinq systèmes ont un comportement similaire avec des extremums atteints aux niveaux des bornes de potentiel. Cette contribution est bien plus faible avec les liquides ioniques qu'avec les électrolytes aqueux. Cela s'explique principalement par la dégradation de l'eau à ces potentiels. A moindre échelle, les transformations irréversibles de MnO_2 participent à ce courant résiduel.

Que ce soit au niveau de la diffusion ou du courant résiduel, les deux liquides ioniques ternaires et les deux électrolytes aqueux suivent respectivement la même tendance entre eux.

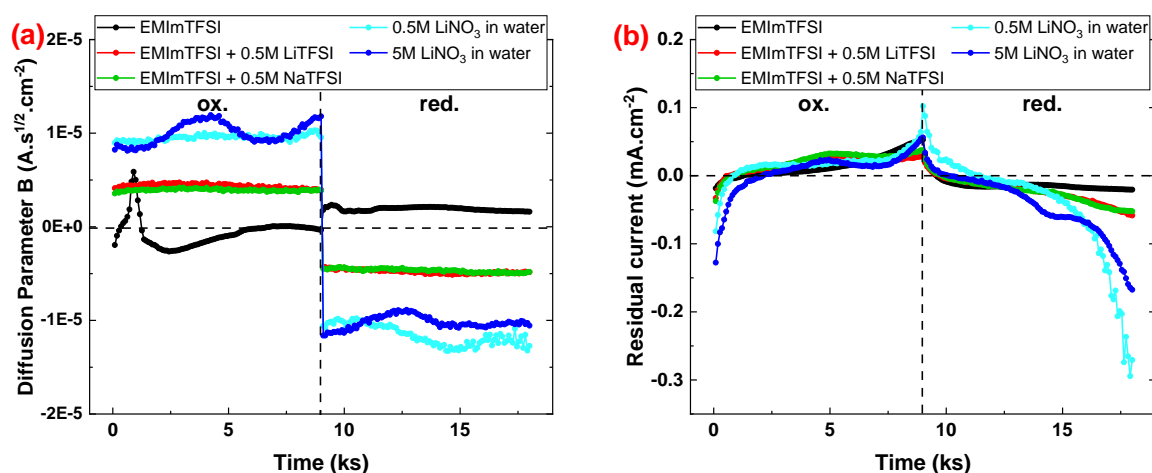


Figure IV-7 : Evolution du paramètre de diffusion B (a) et du courant résiduel (b). Chaque couleur correspond à un système avec un électrolyte liquide différent. Le trait vertical en pointillé symbolise la fin de l'oxydation et le début de la réduction.

Pour chaque système étudié, le courant de l'électrode au cours d'un cycle entier d'oxydoréduction a été décomposé en quatre composantes. Les contributions de la double couche électrochimique, des réactions redox pseudocapacitives de MnO_2 , de la diffusion ionique et des réactions parasites ont été analysées. Pour les cinq systèmes, l'évolution de la capacité de chaque contribution (et leur somme) a été calculée en fonction de la vitesse de balayage appliquée sur l'électrode et est présentée dans les figures suivantes. Les reconstructions de voltammogrammes avec chacune des contributions sont également présentées pour des vitesses de balayage de 100 et 1 $\text{mV}.\text{s}^{-1}$.

Electrolyte liquide ionique : EMImTFSI pur

La Figure IV-8(a) présente les différentes contributions à la capacité totale de l'électrode dans l'électrolyte EMImTFSI pur pour différentes vitesses de balayage. En plus des quatre composantes mentionnées précédemment, les valeurs R_0 et C_0 sont ajoutées pour cet électrolyte, ils ont servi à ajuster le modèle de l'Equation (IV-1) pour prendre en compte la forme atypique du courant mesuré lors des étapes potentiostatiques (Voir Figure IV-3(b)). Cette contribution, tout comme celle de la diffusion, est faible sur la gamme de vitesse de balayage présentée (0,1 – 10 000 $\text{mV}.\text{s}^{-1}$). Les réactions résiduelles irréversibles à cinétique lente sont majoritaires à des vitesses de balayage très faibles ($< 1 \text{ mV}.\text{s}^{-1}$) et contribuent grandement à la capacité totale de l'électrode. Au-delà de 1 $\text{mV}.\text{s}^{-1}$, cette contribution devient faible puis négligeable.

Les capacités C_1 et C_2 contribuent de façon semblable à la capacité totale jusqu'à 10 $\text{mV}.\text{s}^{-1}$ (à 35 et 29 $\text{mF}.\text{cm}^{-2}$ respectivement). Au-delà de cette vitesse de balayage, la contribution de la pseudocapacité (C_2) diminue. A une plus grande vitesse, la majorité de la capacité de l'électrode est originaire du stockage de charge dans la double couche électrochimique. Puis, C_1 diminue à partir d'une vitesse de balayage de 100 $\text{mV}.\text{s}^{-1}$. Ces diminutions peuvent être principalement expliquées par

des limitations cinétiques. Enfin, la capacité de plateau, entre 2 et 20 mV.s^{-1} , de l'électrode dans EMImTFSI pur est d'environ 57 mF.cm^{-2} .

Les reconstructions des voltammogrammes de l'électrode dans EMImTFSI à 100 mV.s^{-1} et 1 mV.s^{-1} sont présentées en Figure IV-8(b) et (c) respectivement. Les intensités totales de courant calculées correspondent aux comportements usuellement mesurés à ces vitesses de balayage. A 100 mV.s^{-1} , le courant total est plus faible que C_1 en raison de la contribution négative de C_0 . La comparaison de ces deux voltammogrammes permet d'observer l'influence de la vitesse de balayage sur la contribution C_2 de la pseudocapacité. En effet, à haute vitesse, la contribution est assez faible et très résistive, tandis qu'à plus basse vitesse, elle a un comportement semblable à celui de la capacité de double couche C_1 . De plus, à 1 mV.s^{-1} , le courant lié aux réactions parasites contribue de façon importante au courant total, en particulier aux plus hautes valeurs de potentiel.

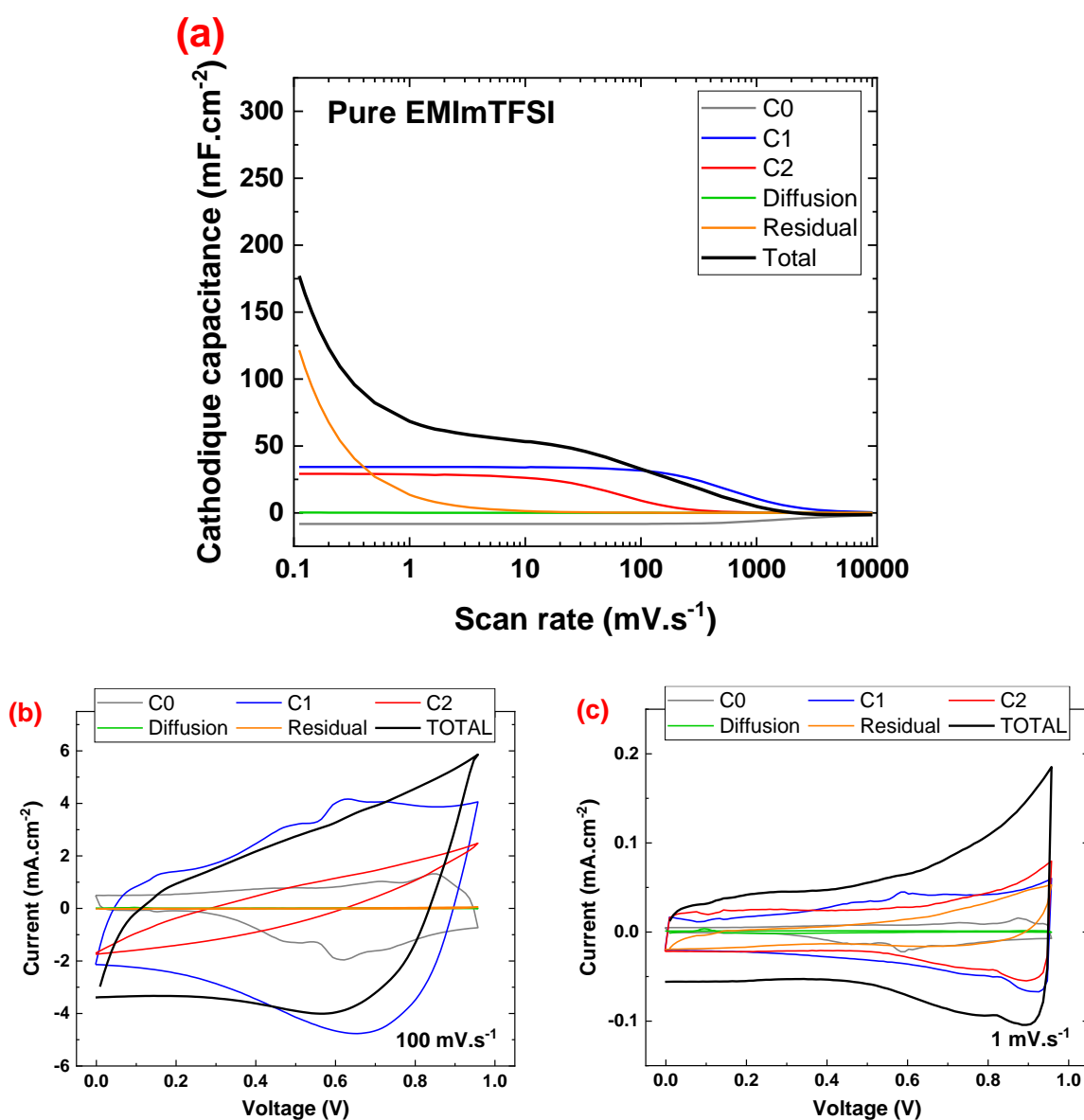


Figure IV-8 : (a) Evolution des valeurs de capacités en fonction de la vitesse de balayage de chaque contribution au courant de l'électrode dans EMImTFSI. Reconstruction des voltammogrammes de chaque contribution à une vitesse de balayage de (b) 100 mV.s^{-1} et (c) 1 mV.s^{-1} .

Electrolyte liquide ionique : EMImTFSI + 0,5M LiTFSI

Pour le système avec EMImTFSI + 0,5M LiTFSI, les contributions à la capacité totale ont des comportements similaires à ceux décrits dans le système précédent avec EMImTFSI pur (Voir Figure IV-9(a)). La principale différence à noter est la contribution plus importante de la pseudocapacité, de l'ordre de 40 mF.cm^{-2} ici, jusqu'à sa diminution progressive au-delà de 10 mV.s^{-1} . Cette augmentation par rapport au système avec EMImTFSI pur peut s'expliquer par la plus grande mobilité ionique des Li^+ et leur participation aux réactions redox au niveau de MnO_2 . La contribution de la capacité de double couche est plus faible dans ce système (25 mF.cm^{-2} , avant sa diminution). Les électrodes utilisées étant les mêmes, cela peut s'expliquer par un moins bon mouillage de la microstructure par cet électrolyte. A très basse vitesse de balayage, la contribution de la diffusion peut être observée ici. Enfin, la capacité de plateau de l'électrode dans EMImTFSI + 0,5M LiTFSI est de 67 mF.cm^{-2} .

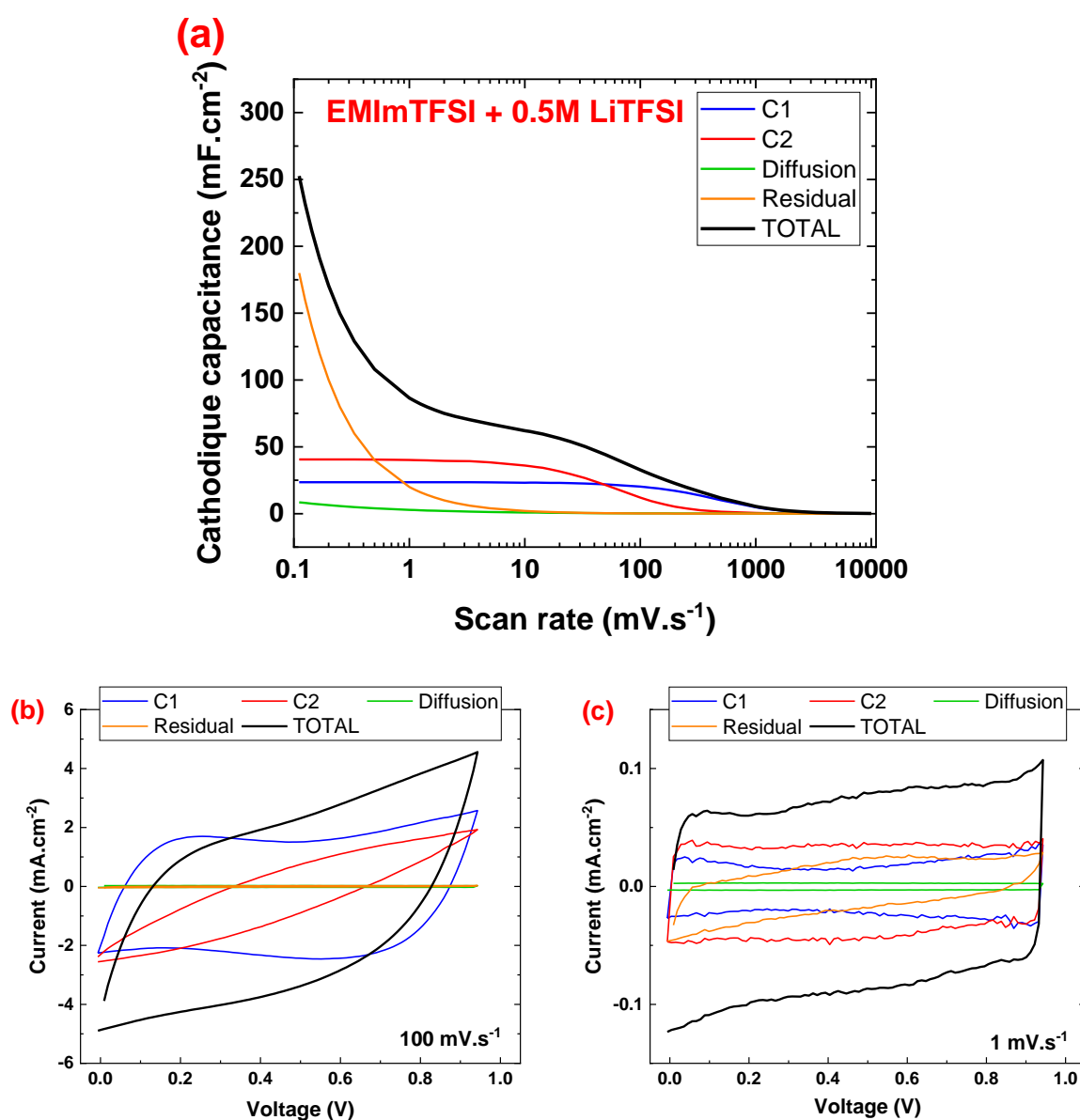


Figure IV-9 : (a) Evolution des valeurs de capacités en fonction de la vitesse de balayage de chaque contribution au courant de l'électrode dans EMImTFSI + 0,5M LiTFSI. Reconstruction des voltammogrammes de chaque contribution à une vitesse de balayage de (b) 100 mV.s^{-1} et (c) 1 mV.s^{-1} .

Les reconstructions des voltammogrammes montrent également un courant total de forme rectangulaire à 1 mV.s^{-1} et une forme plus résistive à 100 mV.s^{-1} (Voir Figure IV-9(b) et Figure IV-9(c)). La comparaison des deux graphes permet de montrer que la forme résistive du courant à haute vitesse de balayage est principalement due à la contribution de la pseudocapacité (C_2). Enfin, à 1 mV.s^{-1} , les courants de diffusion et résiduel peuvent être observés et sont non-négligeables.

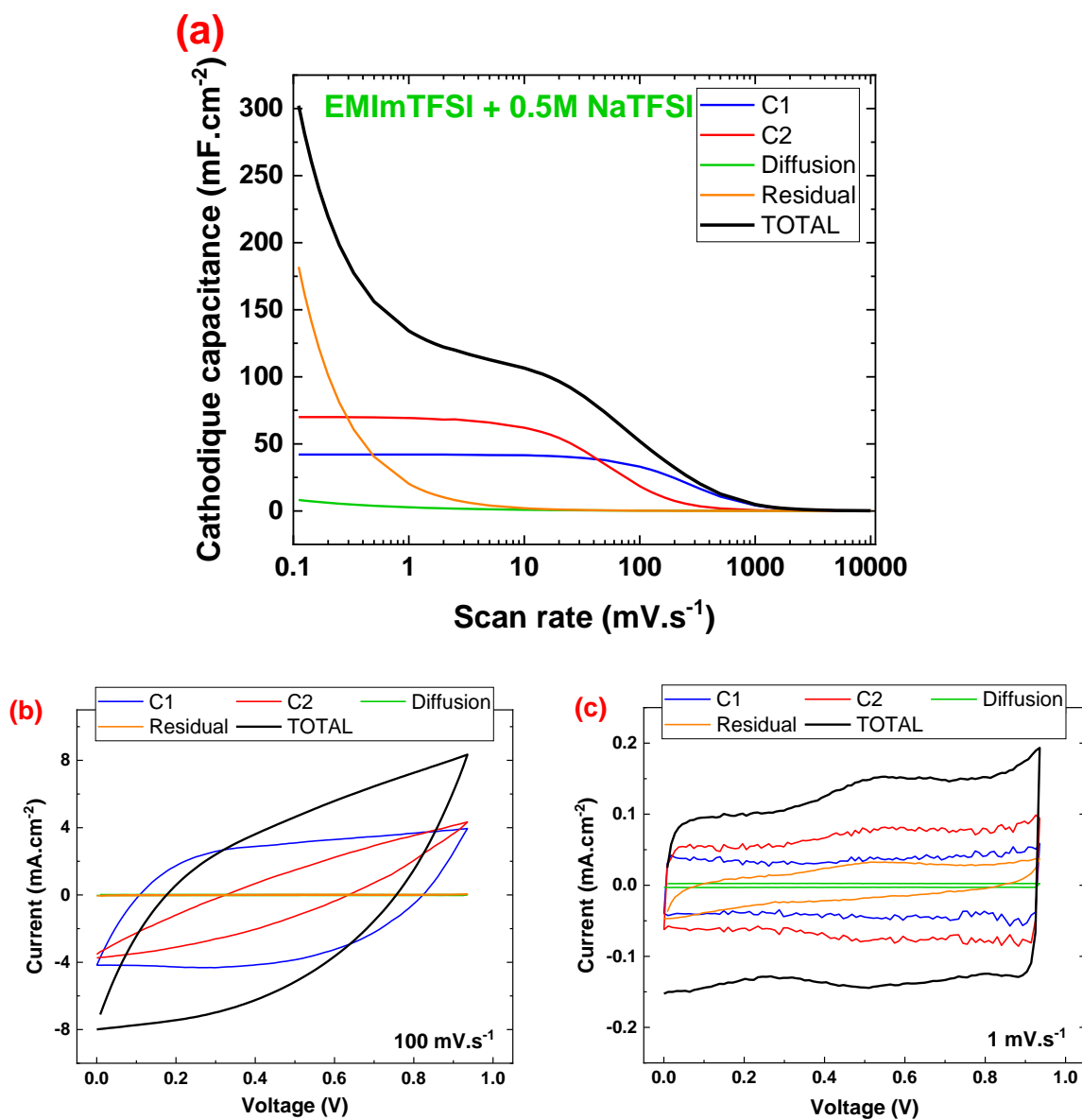


Figure IV-10 : (a) Evolution des valeurs de capacités en fonction de la vitesse de balayage de chaque contribution au courant de l'électrode dans EMImTFSI + 0,5M NaTFSI. Reconstruction des voltammogrammes de chaque contribution à une vitesse de balayage de (b) 100 mV.s^{-1} et (c) 1 mV.s^{-1} .

Electrolyte liquide ionique : EMImTFSI + 0,5M NaTFSI

Les capacités en fonction de la vitesse de balayage et les voltammogrammes reconstruits du système avec EMImTFSI + 0,5M NaTFSI sont regroupés en Figure IV-10. Les mêmes remarques faites sur le système avec les ions lithium peuvent être réitérées pour ce système. Cependant, les contributions de C_1 (41 mF.cm^{-2} avant diminution à haute vitesse de balayage) et C_2 (70 mF.cm^{-2} avant diminution) sont plus grandes ici. La capacité de plateau de l'électrode dans cet électrolyte, entre 2 et 20 mV.s^{-1} , est d'environ 114 mF.cm^{-2} .

Sur la voltampérométrie cyclique à 1 mV.s^{-1} , le courant d'origine pseudocapacitive (C_2) présente un « pic » redox autour de 0,5 V qui influence la forme du courant total. La présence de ce pic indique normalement la présence d'une intercalation partielle et réversible des cations dans la structure de MnO_2 à faible vitesse de balayage. Dans nos dispositifs, avec des électrodes de MnO_2 amorphe et à faible tendance cristalline de type birnessite, ce phénomène pourrait être relié à l'intercalation des cations alcalins dans les espaces interfeuillets sous-surfaciques de l'électrode.

Electrolytes aqueux : 0,5M LiNO_3 et 5M LiNO_3

La Figure IV-11(a) présente les capacités des différentes contributions dans le système avec l'électrolyte aqueux 0,5M LiNO_3 . La même quantité d'ions lithium que dans le liquide ionique EMImTFSI + 0,5M LiTFSI est présente dans cet électrolyte aqueux. Mais grâce à la faible viscosité de l'eau et la forte compatibilité de MnO_2 avec les solvants aqueux, de plus grandes valeurs de capacité de double couche (C_1) et de pseudocapacité (C_2) sont obtenues, et ceci jusqu'à des vitesses de balayage plus importantes. Avant leur diminution en raison des limitations cinétiques, elles sont respectivement de 69 mF.cm^{-2} et 97 mF.cm^{-2} . La capacité de plateau est d'environ 169 mF.cm^{-2} .

La capacité due aux réactions parasites est plus importante avec l'électrolyte aqueux qu'avec un électrolyte liquide ionique. Cette contribution est largement majoritaire en dessous de 1 mV.s^{-1} et non-négligeable jusqu'à 10 mV.s^{-1} . Le courant dû à la diffusion est également non-négligeable pour des vitesses de balayage inférieures à 1 mV.s^{-1} .

Le voltammogramme reconstitué, à 100 mV.s^{-1} , du système est présenté en Figure IV-11(b) : il a une forme moins résistive que ceux obtenus avec les électrolytes liquides ioniques. La contribution de la pseudocapacité est effectivement moins résistive dans ce système à cette vitesse de balayage et est du même ordre de grandeur que la contribution de la double couche électrochimique à cette vitesse. La Figure IV-11(c) présente le voltammogramme du système à 1 mV.s^{-1} . A cette vitesse, les réactions parasites sont importantes et déforment la signature rectangulaire du courant total au niveau des bornes de potentiel.

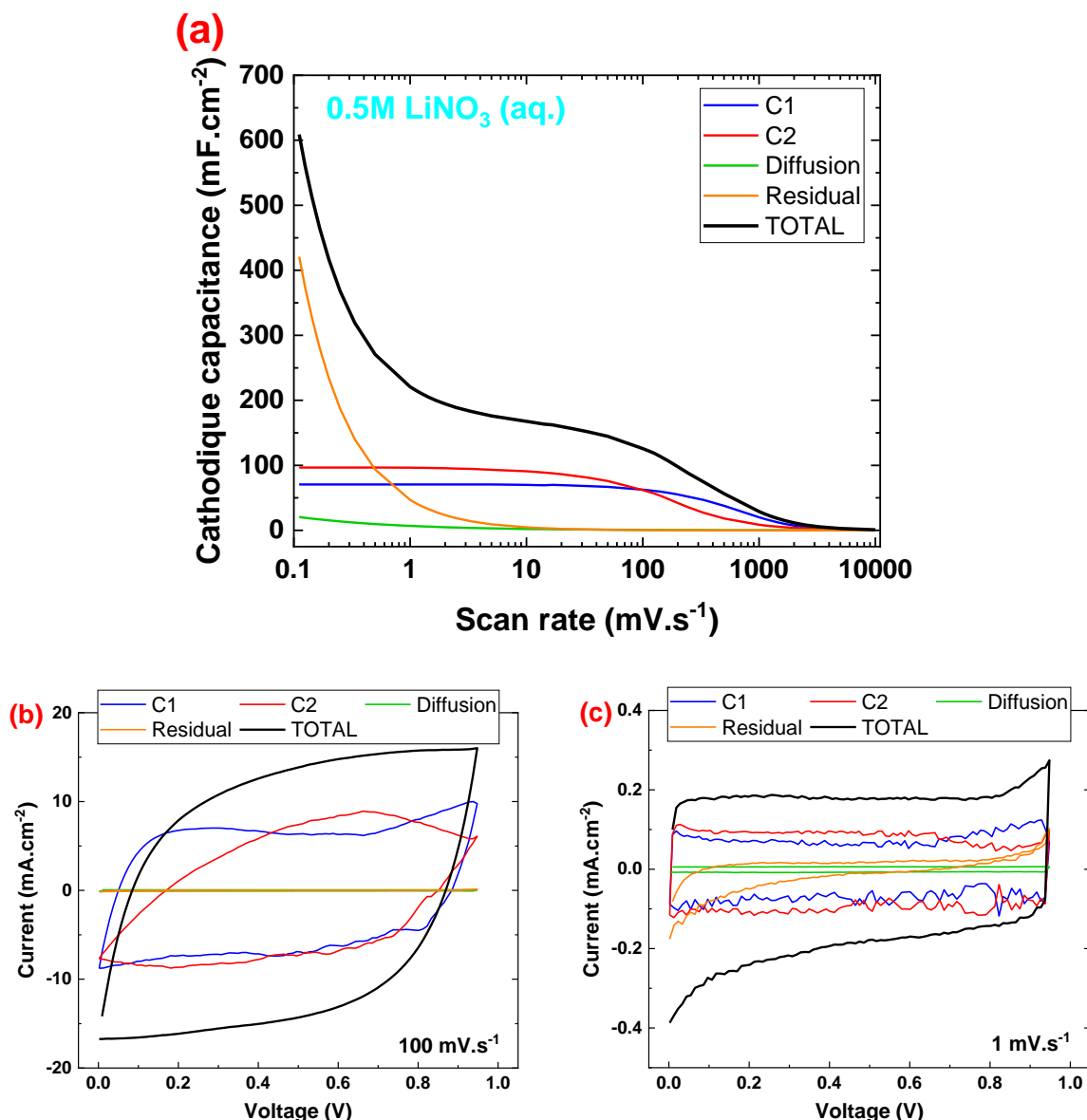


Figure IV-11 : (a) Evolution des valeurs de capacités en fonction de la vitesse de balayage de chaque contribution au courant de l'électrode dans $\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{M LiNO}_3$. Reconstruction des voltammogrammes de chaque contribution à une vitesse de balayage de (b) 100 mV.s^{-1} et (c) 1 mV.s^{-1} .

Enfin, les capacités et voltammogrammes à 100 mV.s^{-1} et 1 mV.s^{-1} du système avec l'électrolyte aqueux 5M LiNO_3 sont présentées en Figure IV-12. Les mêmes observations que celles réalisées dans le système avec $0,5\text{M LiNO}_3$ peuvent être faites. Les différences à noter sont les plus grandes valeurs de capacité de C_1 et C_2 , respectivement à 80 mF.cm^{-2} et 116 mF.cm^{-2} . Une capacité plateau totale de 202 mF.cm^{-2} est obtenue dans ce système.

Les « pics » redox observés sur la voltampérométrie cyclique à 1 mV.s^{-1} dans le système avec EMImTFSI + $0,5\text{M NaTFSI}$ sont également visibles sur les voltampérométries cycliques avec cet électrolyte (Voir Figure IV-12). Cela indique l'intercalation et désintercalation partielle des cations dans la structure de MnO_2 . Les pics redox sont également visibles à plus haute vitesse de balayage grâce à la plus grande mobilité ionique dans cet électrolyte.

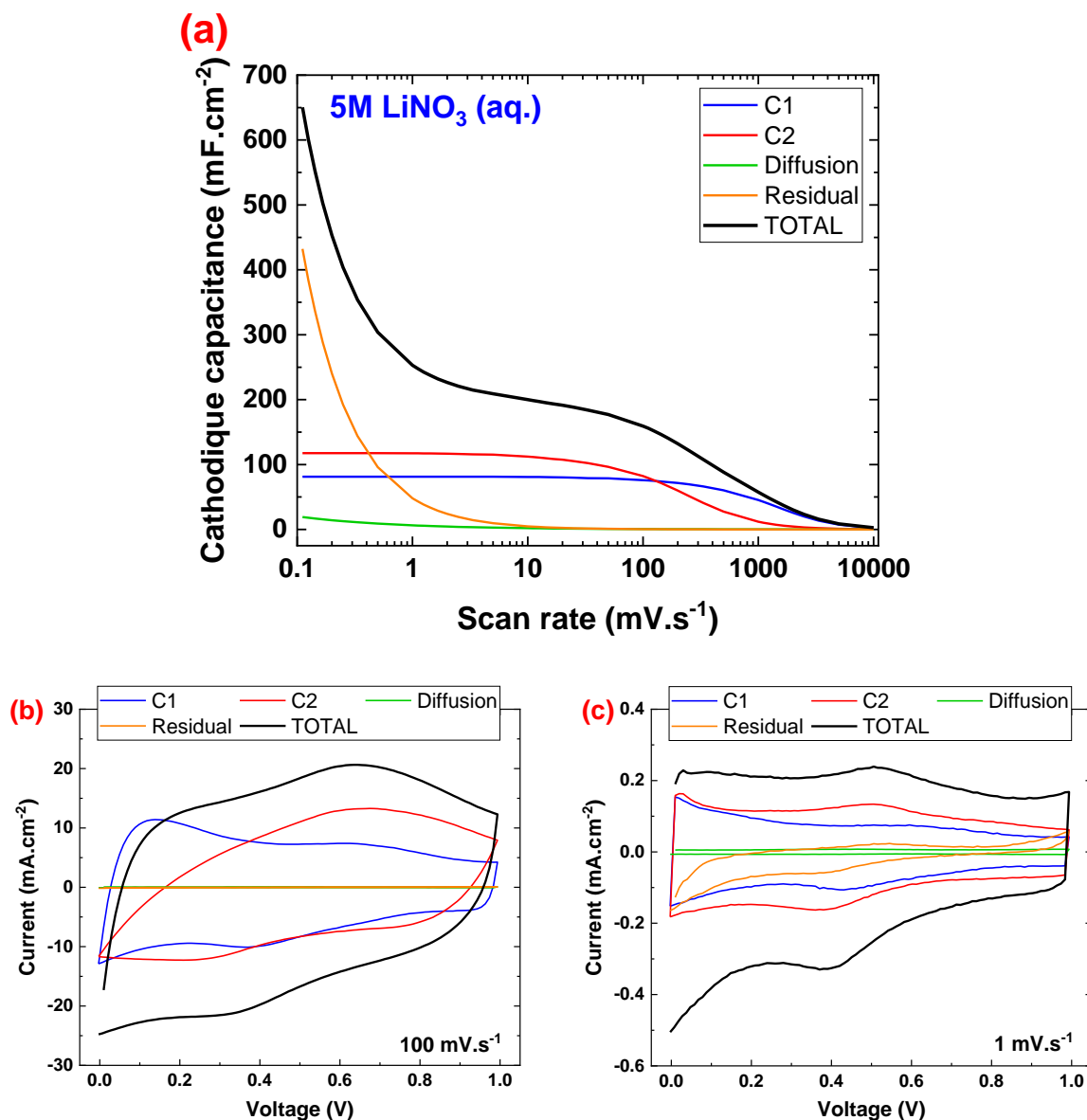


Figure IV-12 : (a) Evolution des valeurs de capacités en fonction de la vitesse de balayage de chaque contribution au courant de l'électrode dans $\text{H}_2\text{O} + 5\text{M LiNO}_3$. Reconstruction des voltammogrammes de chaque contribution à une vitesse de balayage de (b) 100 mV.s^{-1} et (c) 1 mV.s^{-1} .

IV.2.IV SPECS sur les systèmes avec électrolytes ionogels

Des systèmes avec un électrolyte solide ont été assemblés selon le schéma en Figure IV-13(a). L'application du SPECS sur ces dispositifs a pu être réalisée, mais les résultats sont encore en cours d'analyse.

L'assemblage de ces dispositifs avec un ionogel comme électrolyte a nécessité l'utilisation de films de ionogel (Voir Figure IV-13(b)). Ces films sont réalisés en déposant $200 \mu\text{L}$ de précurseur de ionogel sur une lame de verre. La lame de verre et le précurseur sont placés à 60°C pendant 10 h. Grâce à la faible épaisseur de la couche de précurseur et l'évaporation rapide du solvant, un film mince et homogène

est obtenu. Enfin, le traitement thermique à 120 °C pendant 40 min à 0,5 mbar complète la synthèse du film de ionogel. L'épaisseur des films de ionogel obtenus est d'environ 100 μm .

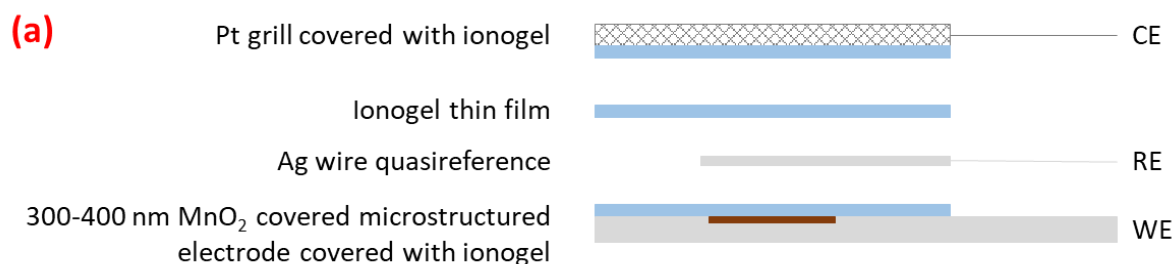


Figure IV-13 : (a) Schéma de l'assemblage de la cellule utilisée avec un électrolyte ionogel. (b) Photo de l'un des films de ionogel utilisé.

IV.3 Raman *in situ*

IV.3.1 Données de la littérature

La spectroscopie Raman est une technique courante pour caractériser le dioxyde de manganèse. En général, la signature de MnO_2 est principalement visible entre 400 et 800 cm^{-1} avec la présence de deux bandes intenses appelées ν_1 et ν_2 ²⁶⁶, indépendamment du type de sa structure (birnessite, cryptomélane, pyrolusite, todorokite...) ²⁶⁷. En fonction de la structure cristalline de MnO_2 , les spectres Raman mesurés présentent des différences ; les positions des bandes ν_1 et ν_2 peuvent être décalées en nombre d'onde, mais surtout, leurs intensités varient ²⁶⁷. Plus la structure est cristallisée, plus les bandes sont intenses et bien définies. Et, au contraire, plus le MnO_2 est amorphe, moins ces bandes sont discernables ²⁶⁸. Pour rappel, le MnO_2 étudié ici est principalement amorphe avec une faible cristallisation de type birnessite.

Pour le MnO_2 birnessite, les bandes ν_1 et ν_2 sont situées respectivement entre 620 et 650 cm^{-1} et entre 580 et 590 cm^{-1} . La structure cristalline birnessite est composée d'octaèdres $[\text{MnO}_6]$ qui partagent leurs arêtes de sorte à former des structures planaires ; le MnO_2 birnessite est composé de feuillets d'octaèdres séparés entre eux (Voir Figure IV-14). L'espace interfeuillets crée des sites trigonaux où

des molécules et ions peuvent s'intercaler. Les bandes Raman ν_1 et ν_2 sont respectivement assignées aux modes de vibration d'étirement symétrique et d'étirement dans le plan basal des liaisons Mn – O des octaèdres ^{266,269,270}. La position de ces bandes sur le spectre Raman est liée à la force des liaisons Mn – O dans les octaèdres, et par extension à la distance entre les feuillets d'octaèdres $[\text{MnO}_6]$. Plusieurs travaux utilisant la spectrométrie Raman sur une électrode de MnO_2 et un électrolyte aqueux ont déjà été réalisés ^{266,268,271}. La structure de MnO_2 et l'électrolyte aqueux utilisés diffèrent entre ces travaux, mais des conclusions similaires sont obtenues.

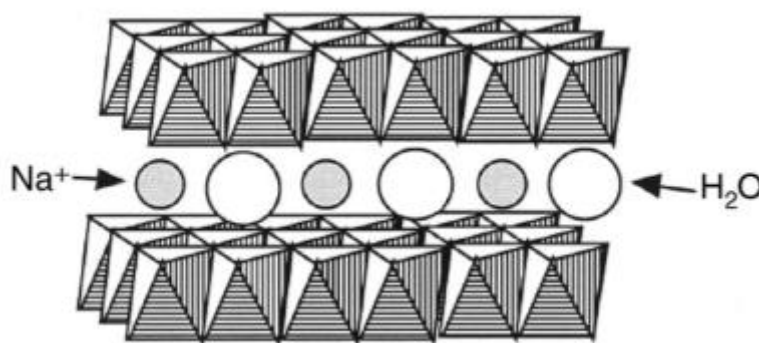


Figure IV-14 : Schéma de la structure birnessite de MnO_2 . Des sites trigonaux entre les feuillets d'octaèdres $[\text{MnO}_6]$ permettent l'intercalation de molécules d'eau et de cations. Adapté de Julien et al. ²⁷⁰.

Julien et al. ont comparé des diffractogrammes et des spectres Raman d'électrodes de MnO_2 de type birnessite ²⁷⁰. Une augmentation du nombre d'onde de la position de ν_1 a été observée avec la désintercalation de cations de MnO_2 et est attribuée au changement de l'état d'oxydation du manganèse ²⁶⁸ et à l'affaiblissement des interactions entre feuillets, d'où l'augmentation de leur espacement. Inversement, l'intercalation de cations entraîne une diminution du nombre d'onde de ν_1 , qui est également liée à une réduction partielle des $\text{Mn}^{\text{IV}+}$ en $\text{Mn}^{\text{III}+}$. Cela correspond à un raccourcissement des liaisons Mn – O lié à la rigidification des feuillets et à leur rapprochement entre eux.

La Figure IV-15 présente les résultats de Chen et al. avec une électrode de MnO_2 de type birnessite et différents électrolytes aqueux ²⁶⁶. Les spectres présentés, obtenus par Raman *in situ*, présentent une évolution en fonction de l'état de charge de l'électrode. Les bandes ν_1 et ν_2 sont décalées en nombre d'onde et leur intensité varie. A l'état oxydé, la position de ν_2 est décalée à un plus faible nombre d'onde et celle de ν_1 à un plus grand nombre d'onde. En oxydant le MnO_2 , les deux bandes s'écartent et sont mieux résolues. L'évolution de la position de ces bandes est corrélée à l'espacement entre les feuillets d'octaèdres. A l'état réduit, les cations sont intercalés dans l'espace interfeuillets de la structure birnessite (feuillets d'octaèdres $[\text{MnO}_6]$) et à l'état oxydé ces cations se trouvent dans l'électrolyte. Lorsque les cations sont dans l'électrolyte (non-intercalés), les interactions entre les feuillets d'octaèdres $[\text{MnO}_6]$ les éloignent les uns des autres ⁴⁵. L'utilisation d'électrolytes contenant différents cations entraîne une évolution différente des positions des bandes Raman au cours du cyclage de l'électrode, qui peut être corrélé à une modification des espacements interfeuillets dépendante de la nature des ions intercalés.

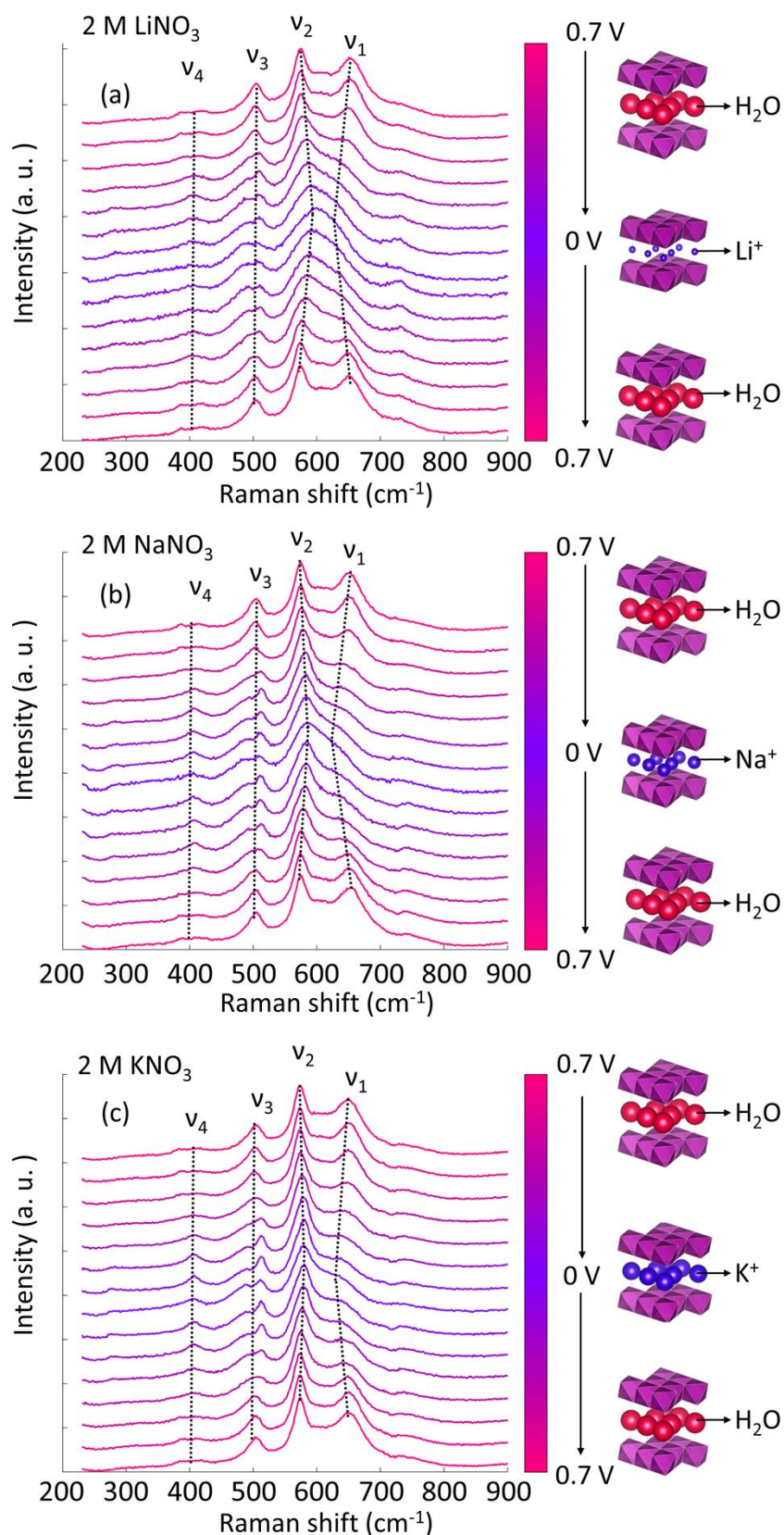


Figure IV-15 : Figure de Chen et al. ²⁶⁶. Evolution des spectres Raman de MnO_2 au cours de son cyclage entre 0,7, 0 et 0,7 V (vs Ag/AgCl) dans les électrolytes aqueux 2M LiNO_3 , 2M NaNO_3 et 2M KNO_3 . L'évolution du potentiel est schématisée par un gradient de couleur et par des schémas de l'environnement de MnO_2 .

La Figure IV-16 est issue des travaux de Scheitenberger et al. ²⁷¹, où une électrode de MnO_2 birnessite fortement cristallisée est utilisée dans l'électrolyte aqueux 0,5M Na_2SO_4 et est caractérisée par DRX (Diffraction des Rayons X) et Raman *in situ*. Les mêmes observations que celles des travaux de Chen et al. ont été faites et une mesure précise des positions des bandes ν_1 et ν_2 a pu être réalisée grâce à la forte cristallinité du MnO_2 utilisé. Cette évolution est présentée sur la Figure IV-16(a) et est réversible avec l'oxydation et la réduction de l'électrode. Dans ces travaux, l'évolution de la position de ν_1 est notamment comparée à l'évolution de la distance d_{001} obtenue par DRX *in situ* (Voir Figure IV-16(b)). Cette comparaison indique le lien entre l'évolution de l'espace interfeuillets et de la position de la bande Raman en fonction de la tension. Ces travaux permettent de montrer de façon claire la relation de la position de ν_1 (et aussi celle de ν_2) avec l'espacement interfeuillets dans MnO_2 .

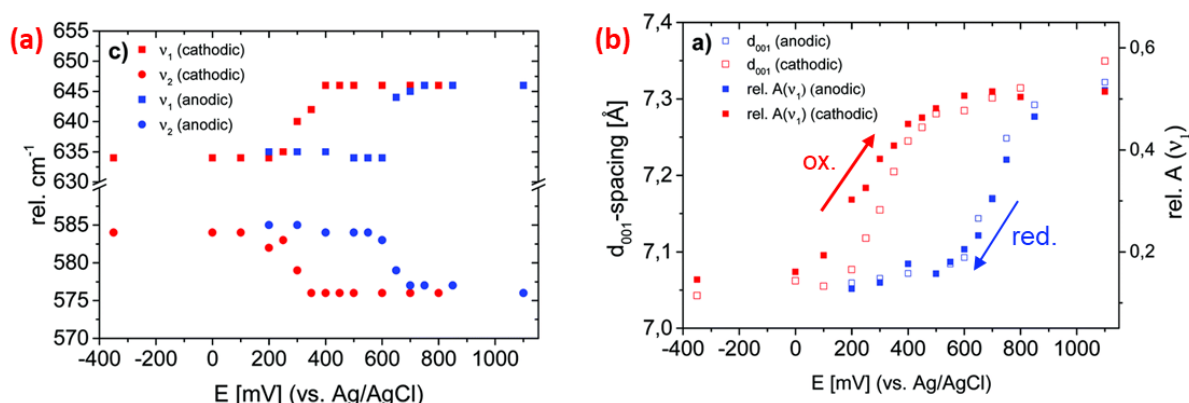


Figure IV-16 : Figure de Scheitenberger et al. ²⁷¹. Evolution de la position des bandes Raman ν_1 et ν_2 en fonction du potentiel appliqué. L'électrolyte utilisé était 0,5M Na_2SO_4 dans l'eau.

L'utilisation de liquide ionique à la place d'un électrolyte aqueux change complètement l'environnement dans lequel se trouve l'électrode de MnO_2 . En effet, l'électrode est alors uniquement entourée d'ions, sans molécules de solvant, ce qui laisse supposer qu'un comportement différent peut avoir lieu au niveau de la structure de MnO_2 . La spectrométrie Raman *in situ* a donc été choisie pour étudier l'évolution de la structure de MnO_2 au cours de son cyclage dans des électrolytes liquides ioniques et ionogels.

IV.3.II Montage et paramètres expérimentaux

Les électrodes (DropSens C550, Metrohm) utilisées pour les caractérisations Raman sont présentées en Figure IV-17(a). Le substrat de l'électrode de travail est en platine et présente une surface de 16 mm^2 . Une couche mince de MnO_2 amorphe (et à faible cristallisation de type birnessite) est déposée de façon électrolytique selon la même méthode utilisée dans le chapitre précédent. Le dépôt a été effectué sur chaque électrode jusqu'à ce qu'une charge totale de $1,7 \text{ C.cm}^{-2}$ soit atteinte. Les trois électrodes du système sont sur le même plan et sont mises en contact ionique par le dépôt d'une goutte de liquide ionique, ou du précurseur de ionogel qui est ensuite gélifié. Le système est ensuite connecté à un support qui peut être placé dans le microscope Raman (Renishaw) (Voir Figure IV-17(b)).

Afin de stabiliser le comportement de l'électrode, 150 cycles à 10 mV.s^{-1} entre -0,3 et 0,7 V (vs Ag/Ag^+) sont réalisés avant le cyclage réalisé pendant le Raman *in situ*.

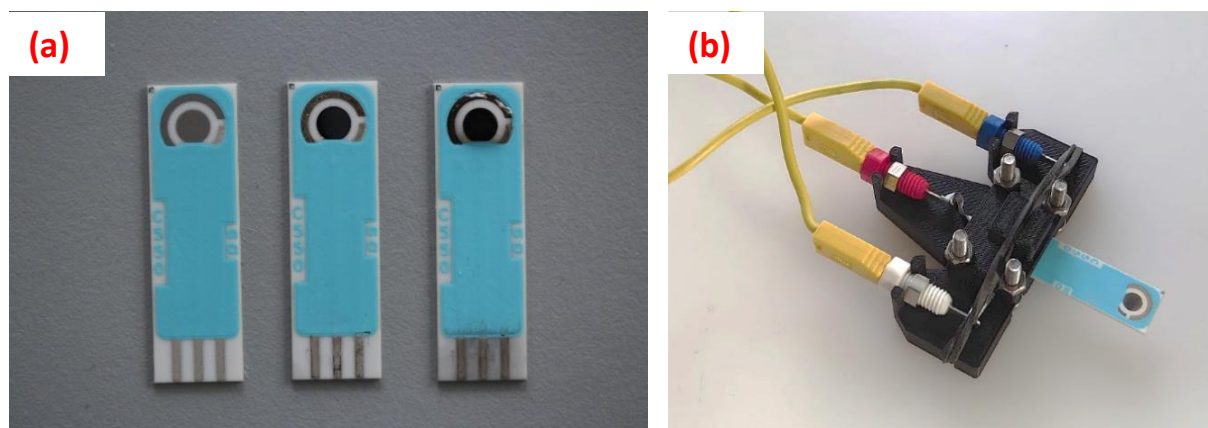


Figure IV-17 : (a) Dispositifs utilisés, l'électrode de travail est la partie ronde avec un substrat de platine, la contre-électrode est l'arc de cercle également en platine et l'électrode de référence est une quasi-référence Ag/Ag^+ en argent. De gauche à droite : électrode de travail en platine, recouverte d'une couche mince de MnO_2 et recouverte de liquide ionique. Les contacts de chaque électrode à l'extrémité du dispositif sont en platine. (b) Support des électrodes réalisé par impression 3D.

La Figure IV-18(a) présente les spectres Raman d'une électrode recouverte d'un film mince de MnO_2 sous une goutte d'un électrolyte aqueux et d'un électrolyte liquide ionique. L'électrolyte aqueux présente une bande intense vers 1050 cm^{-1} et le signal de MnO_2 autour de 600 cm^{-1} . Le liquide ionique présente un grand nombre de bandes intenses dont une à 595 cm^{-1} et une à 742 cm^{-1} qui interfèrent avec le signal de MnO_2 . De plus, des compromis ont dû être réalisés au niveau de la puissance du laser et de sa longueur d'onde. En effet, le signal de MnO_2 est peu intense face à celui du liquide ionique. Cependant, avec un laser de trop forte puissance, le MnO_2 est dégradé, et avec une trop faible longueur d'onde du laser, le liquide ionique EMImTFSI fluoresce. Pour chaque mesure Raman, un laser de longueur d'onde 633 nm à une puissance de 0,5 mW est donc utilisé entre 50 et 1400 cm^{-1} . Quinze accumulations de périodes de 30 s d'exposition sont réalisées pour chaque mesure.

Un spectre de MnO_2 , après la soustraction de la contribution du liquide ionique et de la ligne de base, est présenté en Figure IV-18(b). Du fait du compromis réalisé au niveau de la puissance et la longueur d'onde du laser, le signal de MnO_2 est bruité. Cependant, les bandes ν_1 et ν_2 sont visibles mais peu définies, ce qui confirme le caractère majoritairement amorphe de MnO_2 ²⁶⁸. De plus, des bandes de plus faible intensité sont discernables à 281, 382 et 510 cm^{-1} . Ces bandes se trouvent sur le spectre de MnO_2 birnessite²⁶⁷ et corroborent le caractère faiblement cristallin de type birnessite déjà observé avec ce type de dépôt de MnO_2 ⁸⁵.

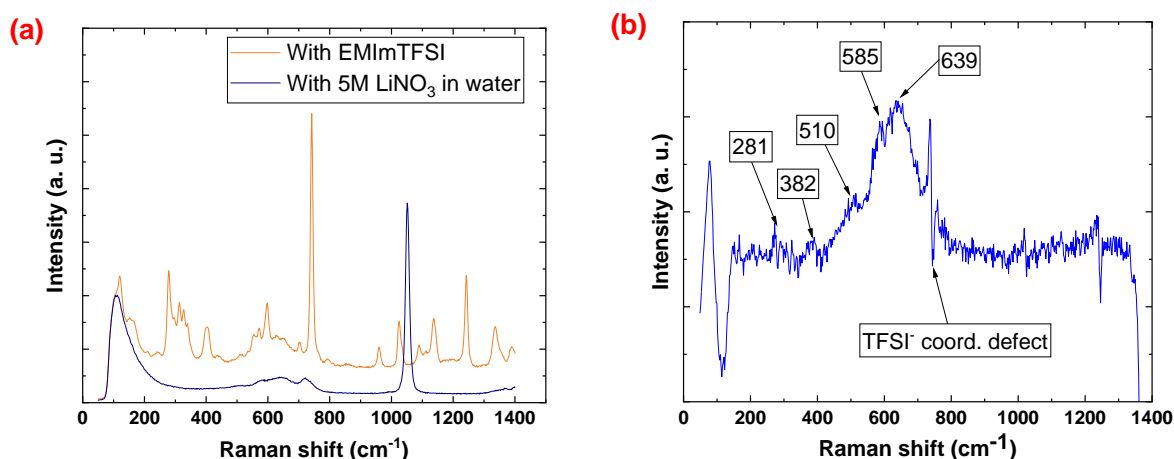


Figure IV-18 : (a) Spectres Raman entre 50 et 1400 cm^{-1} d'une électrode de MnO_2 dans EMImTFSI et dans le solvant aqueux 5M LiNO_3 . (b) Spectre Raman entre 50 et 1400 cm^{-1} de MnO_2 après soustraction des contributions de EMImTFSI. Le défaut à 740 cm^{-1} correspond à l'emplacement de la bande de coordination des ions TFSI^- du liquide ionique.

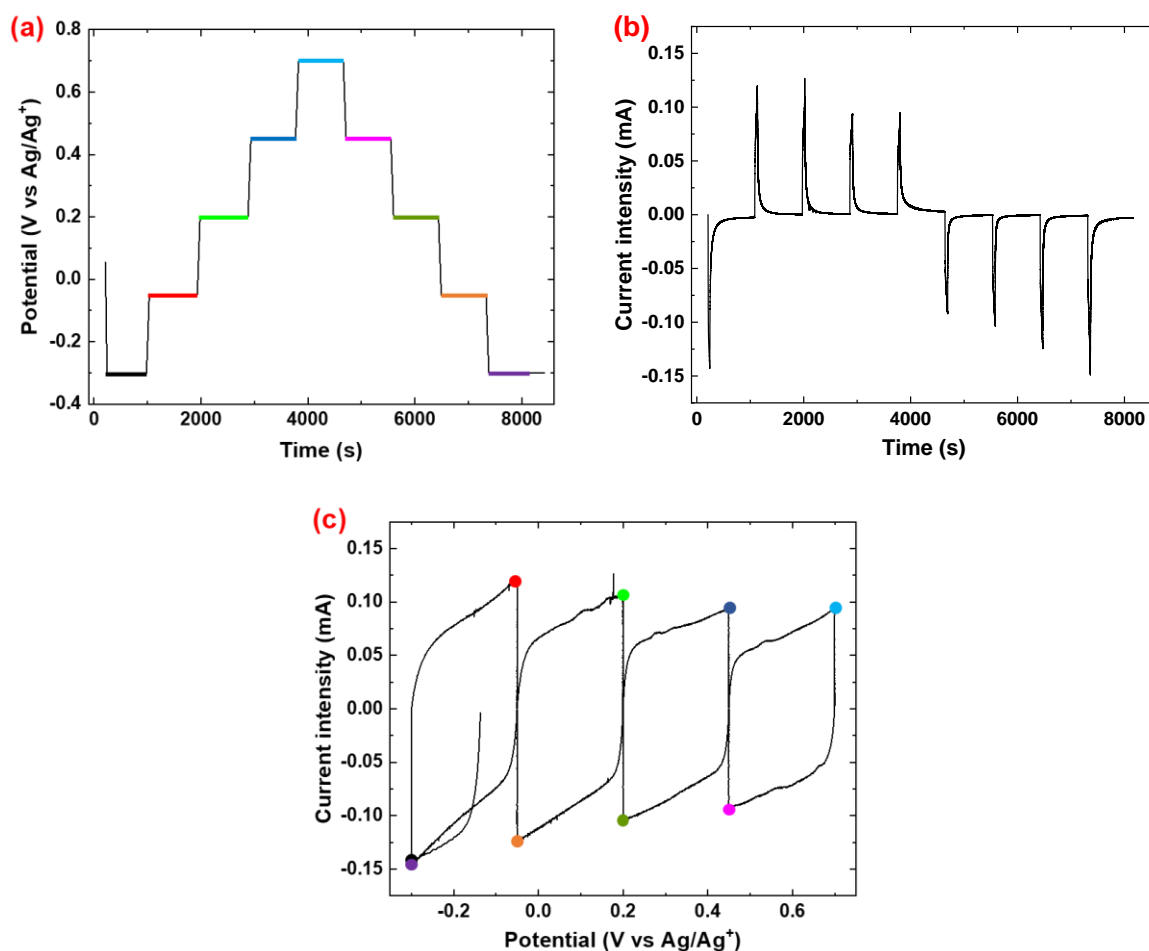


Figure IV-19 : (a) Evolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps. Neuf paliers potentiostatiques sont réalisés pendant la durée de la prise du spectre Raman, le code couleur utilisé permet de les associer aux spectres dans les figures suivantes. Courant mesuré en fonction (b) du temps et (c) du potentiel.

Le cyclage réalisé pour la prise de mesure *operando* présente une fenêtre de potentiel de 1 V, située entre -0,3 V et 0,7 V vs Ag/Ag^+ . Au cours du cyclage, neuf paliers potentiostatiques sont imposés tous les 250 mV durant lesquels une mesure Raman est réalisée (Voir Figure IV-19(a)). Lors de chaque modification du potentiel, le courant délivré par l'électrode augmente, puis il décroît rapidement pour se stabiliser à une valeur faible pendant le palier en potentiel (Voir Figure IV-19(b)). Une durée d'une minute avant le début de chaque mesure Raman est laissée pour permettre la stabilisation du courant. La Figure IV-19(c) présente la voltampérométrie cyclique d'une électrode avec des points de couleur correspondant aux mesures Raman. Les points noir et violet correspondent respectivement à la première et dernière mesure Raman, avec l'électrode à l'état réduit (cations intercalés dans le MnO_2). L'électrode est à l'état oxydé (cations dans l'électrolyte, non-intercalés dans le MnO_2) au cinquième plateau potentiostatique (en bleu ciel sur les graphes en Figure IV-19). La signature globale du signal est rectangulaire et correspond à ce qui est observable pour un supercondensateur à base de MnO_2 .

IV.3.III Raman *in situ* sur une électrode de dioxyde de manganèse dans des électrolytes liquides ioniques

La Figure IV-20(a) présente les spectres Raman de l'électrode de MnO_2 à différentes valeurs de potentiel après la soustraction des contributions de l'électrolyte EMImTFSI pur et de la ligne de base. Tous les spectres Raman réalisés à chaque palier de potentiel sont présentés avec un décalage en intensité pour plus de visibilité. Le spectre en noir correspond au premier palier de potentiel, à un état initial réduit (-0,3 V vs Ag/Ag^+). Le spectre en bleu clair correspond à l'état oxydé (0,7 V vs Ag/Ag^+) et le spectre en violet correspond au retour à l'état réduit. Les spectres sont fortement bruités en raison de la puissance restreinte du laser et du compromis sur sa longueur d'onde. De plus, certains défauts apparaissent au niveau des bandes du liquide ionique soustraites.

Les bandes Raman relatives au MnO_2 sont toutefois visibles autour de 600 cm^{-1} . Un zoom des spectres entre 200 et 900 cm^{-1} est présenté en Figure IV-20(b). Pour une meilleure visibilité, les défauts apportés par les bandes de EMImTFSI sont recouverts par des zones hachurées. Sur cette figure, les bandes ν_1 autour de $620\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ et ν_2 autour de $580\text{--}590\text{ cm}^{-1}$ sont discernables.

Les spectres sont lissés pour rendre les bandes ν_1 et ν_2 plus facilement visibles (Voir Figure IV-20(c)). La définition des bandes et le bruit du signal ne permettent pas une analyse précise, mais l'évolution de la position des bandes ν_1 et ν_2 peut être observée. A l'état initial réduit, les bandes ν_1 et ν_2 sont respectivement centrées sur 633 et 587 cm^{-1} . A l'état oxydé, ces bandes sont légèrement décalées en nombre d'onde, avec ν_1 à 648 cm^{-1} et ν_2 à 578 cm^{-1} , et sont donc plus éloignées l'une de l'autre. Ces décalages de ν_1 et ν_2 sont similaires à ceux observés dans la littérature avec des électrolytes aqueux. Cela correspond au rapprochement des feuillettes d'octaèdres $[\text{MnO}_6]$ constituant le MnO_2 lorsque l'électrode est à l'état réduit, quand les cations du liquide ionique sont intercalés dans sa structure. Ces observations sont en accord avec celles réalisées dans le chapitre précédent. En effet, les réactions redox pseudocapacitives de MnO_2 au cours du cyclage de micro-supercondensateurs avaient permis un gain important de capacité.

Au retour à l'état réduit, les positions des bandes ν_1 et ν_2 se décalent à 630 cm^{-1} et 588 cm^{-1} respectivement. Ces valeurs sont très proches de celles observées à l'état réduit initial, avant le cyclage de l'électrode. Cela indique la réversibilité des modifications sur la structure de MnO_2 qui ont eu lieu lors de son cyclage.

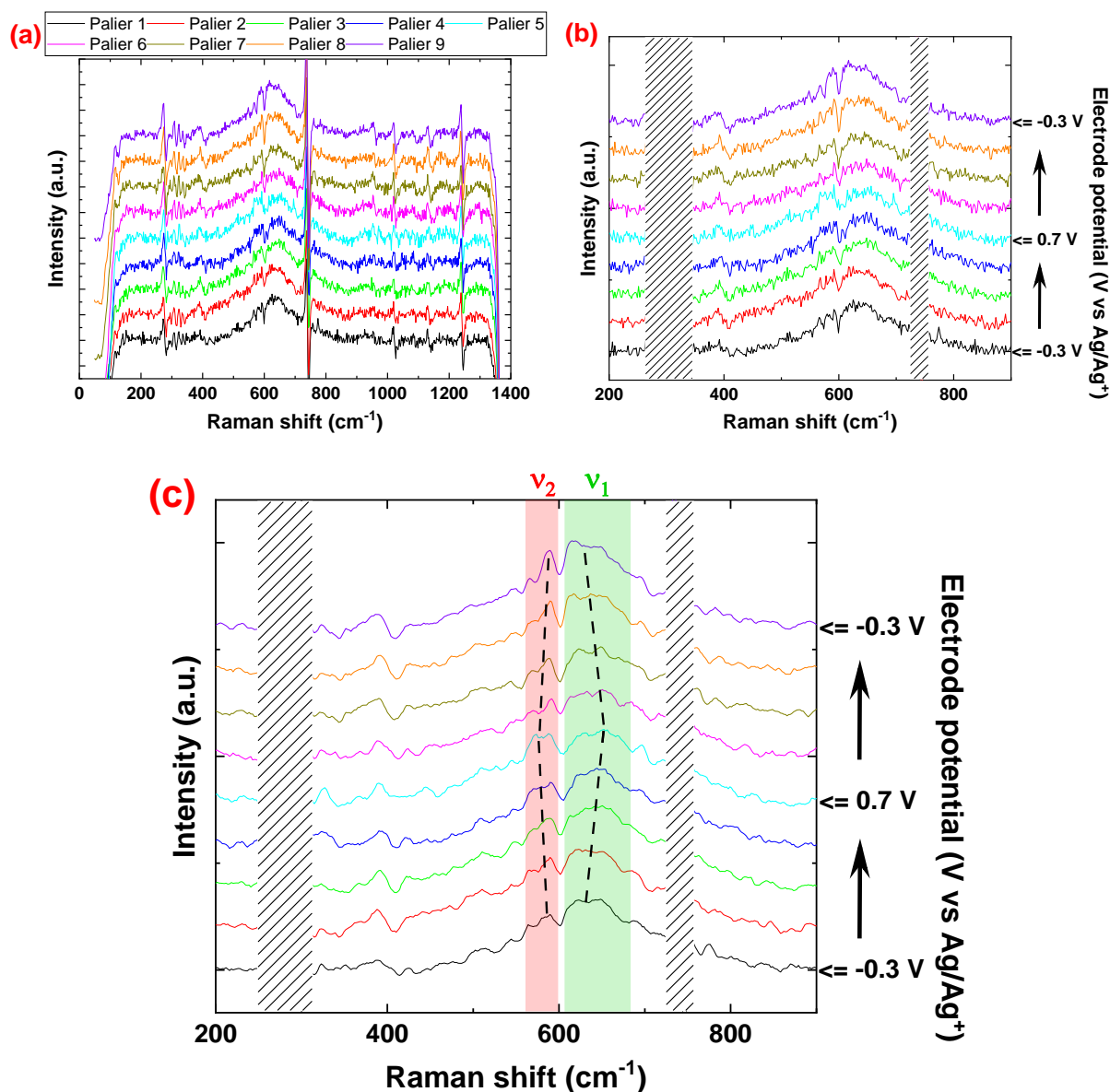


Figure IV-20 : Spectres Raman d'une électrode de MnO_2 , (a) entre 50 et 1400 cm^{-1} après la soustraction du spectre de EMImTFSI, (b) entre 200 et 900 cm^{-1} et (c) après lissage du bruit. Pour une meilleure lisibilité, les zones hachurées cachent les défauts liés à la soustraction du spectre de EMImTFSI.

La Figure IV-21 présente les spectres Raman lissés, entre 200 et 900 cm^{-1} , d'une électrode de MnO_2 cyclée dans les liquides ioniques ternaires EMImTFSI + 0,5M LiTFSI et EMImTFSI + 0,5M NaTFSI. La forme du signal correspondant aux modes de vibrations des liaisons $\text{Mn}-\text{O}$ et les intensités des bandes de ν_1 et ν_2 sont différentes en fonction du liquide ionique. La nature des ions interagissant avec MnO_2 peut expliquer ces différences. Les bandes de ν_1 et ν_2 sont les plus discernables avec le liquide ionique contenant des ions Na^+ . Avec la présence de Li^+ , la définition des bandes est plus faible.

Pour le dispositif avec l'électrolyte EMImTFSI + 0,5M LiTFSI, les bandes de ν_1 et ν_2 sont respectivement à 620 cm^{-1} et 582 cm^{-1} à l'état initial réduit. Les bandes sont décalées à 633 cm^{-1} et 577 cm^{-1} à l'état oxydé, puis repassent à 622 cm^{-1} et 586 cm^{-1} quand l'électrode de MnO_2 est à nouveau à l'état réduit. La même tendance que celle observée dans le dispositif avec EMImTFSI pur est observée au niveau du décalage en nombre d'onde des bandes ν_1 et ν_2 lors du cyclage de l'électrode. Cependant, les positions des bandes ν_1 et ν_2 ne sont pas les mêmes. Il a été vu dans le chapitre précédent que les ions lithium ajoutés dans l'électrolyte liquide ionique participent aux réactions redox pseudocapacitives. La présence des ions Li^+ dans l'électrolyte et leur interaction avec le MnO_2 peut avoir une influence sur les distances interfeuillets au sein de la structure de MnO_2 . Les positions observées des bandes ν_1 et ν_2 peuvent être corrélées à ces distances différentes.

La position et l'évolution des bandes ν_1 et ν_2 liées au MnO_2 de l'électrode cyclée dans EMImTFSI + 0,5M NaTFSI sont similaires à ce qui a été observé avec EMImTFSI + 0,5M LiTFSI. Les bandes ν_1 et ν_2 sont à 618 cm^{-1} et 587 cm^{-1} à l'état réduit initial, puis passent respectivement à un nombre d'onde de 638 cm^{-1} et 582 cm^{-1} lorsque l'électrode est oxydée. Au retour à l'état réduit, les bandes ν_1 et ν_2 sont à 620 cm^{-1} et 587 cm^{-1} . Les ions Na^+ ajoutés semblent interagir avec MnO_2 de manière similaire à ce qui est observé avec les ions Li^+ .

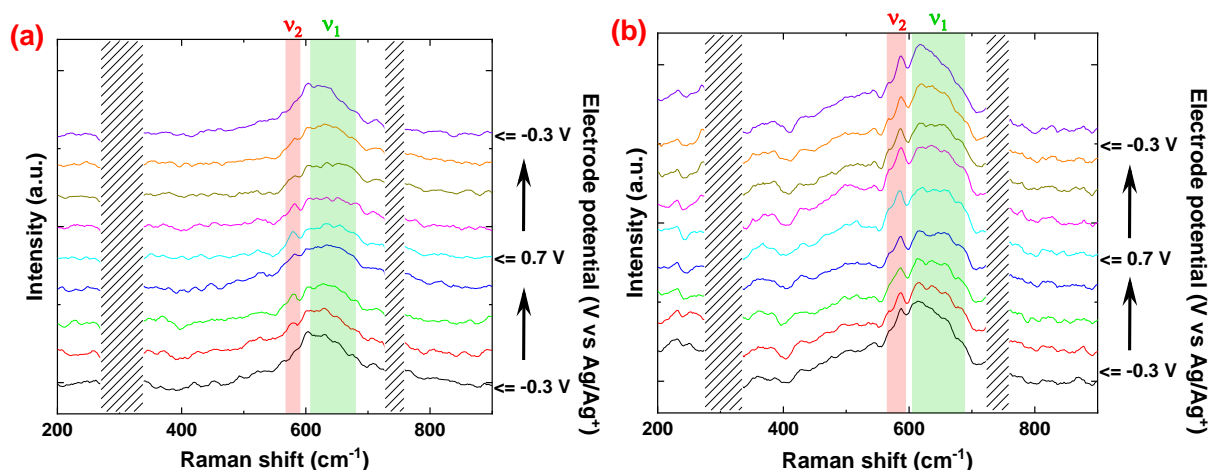


Figure IV-21 : Spectres Raman entre 200 et 900 cm^{-1} , après lissage, d'électrodes de MnO_2 dans les liquides ioniques (a) EMImTFSI + 0,5M LiTFSI et (b) EMImTFSI + 0,5M NaTFSI.

Les déplacements des bandes ν_1 et ν_2 observés pour chaque système avec un électrolyte différent sont présentés en Figure IV-22. Ce graphique permet de mieux visualiser l'évolution des positions des bandes ν_1 et ν_2 en présence ou non d'ions alcalins dans l'électrolyte. La bande ν_2 présente des évolutions de position similaires pour les trois systèmes caractérisés. La liaison $\text{Mn} - \text{O}$ correspondante à ce mode de vibration n'est donc pas influencée de façon significative par la nature de l'électrolyte.

La bande ν_1 est positionnée à un plus bas nombre d'onde en présence d'ions alcalins. En suivant le même raisonnement que celui décrit en IV.3.I, ce décalage en nombre d'onde signifie que l'espacement entre les feuillets de $[\text{MnO}_6]$ est en moyenne plus faible, ce qui peut être expliqué par de plus grandes forces d'interactions ioniques avec la présence des ions alcalins.

De plus, l'évolution des positions de ν_1 est la même avec les trois liquides ioniques. Cela indique que la modification structurale de MnO_2 (i.e. l'espacement interfeuillets) au cours du cyclage est du même ordre de grandeur pour les trois systèmes. Les feuillets de $[\text{MnO}_6]$ sont plus proches entre eux lorsque les cations sont intercalés et plus éloignés lorsque les cations sont dans l'électrolyte. Les cation EMIm^+ , communs aux trois systèmes, semblent alors être à l'origine de cette évolution identique de l'espacement interfeuillets. Les ions EMIm^+ semblent imposer les déplacements des feuillets lors de leur intercalation en raison de leur plus fort encombrement stérique. Pour rappel, les rayons des ions EMIm^+ , Li^+ et Na^+ sont respectivement de 3,10 Å, 0,76 Å et 1,02 Å.

La participation des cations alcalins Li^+ et Na^+ aux réactions pseudocapacitives a été montrée dans le chapitre précédent et avec le SPECS. Au cours du cyclage, ces cations sont certainement intercalés de façon partielle dans l'espace interfeuillets. Cette intercalation semble alors ne pas influencer l'évolution structurale de MnO_2 qui est la même pour avec les trois électrolytes. Les ions EMIm^+ intercalés semblent alors jouer un rôle structurant sur l'espace interfeuillet en formant des « piliers » entre les feuillets. Grâce à leur faible encombrement stérique face aux ions EMIm^+ , les cations alcalins intercalés dans l'espace interfeuillet n'ont alors pas ou peu d'influence sur la distance interfeuillet.

La présence de pic redox qui se superposent à la signature rectangulaire pseudocapacitive des voltampérométries cycliques reconstruites à partir des données SPECS n'est pas incompatible avec ces observations. En effet, les pics redox indiquent simplement que les ions impliqués viennent s'intercaler dans des positions spécifiques de la structure cristalline, ce qui n'interdit pas l'intercalation de cations EMIm^+ de façon plus aléatoire, donc sans position attirée dans la structure du MnO_2 birnessite. De plus, la grande largeur de ces pics redox est compatible avec le caractère majoritairement amorphe du MnO_2 , où la notion de sites d'intercalation est floue.

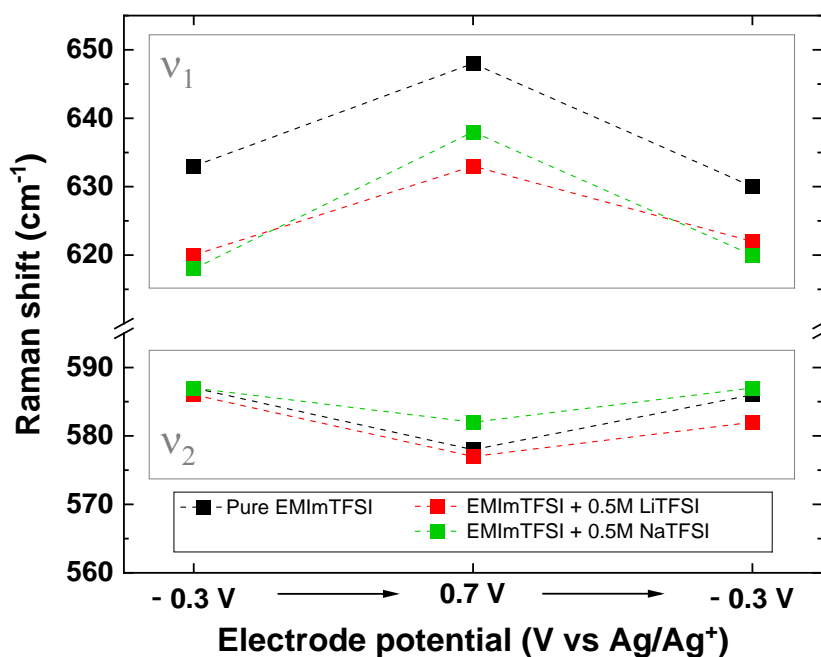


Figure IV-22 : Evolution des positions des bandes ν_1 et ν_2 en fonction de l'état de charge de l'électrode de MnO_2 et de l'électrolyte. Les positions de ν_1 sont entre 610 et 650 cm^{-1} et celles de ν_2 entre 570 et 590 cm^{-1} .

IV.3.IV Raman *in situ* sur une électrode de dioxyde de manganèse dans des électrolytes ionogels

Des systèmes semblables avec des ionogels comme électrolytes ont été caractérisés via la même méthode de Raman *in situ*. Ces ionogels contiennent 83 wt% de liquide ionique et 17 wt% de PVDF et sont obtenus par le dépôt d'une goutte de précurseur sur le système puis par l'évaporation du DMF. Les liquides ioniques utilisés pour ces ionogels sont les trois utilisés dans la partie précédente, c'est-à-dire EMImTFSI pur, EMImTFSI + 0,5M LiTFSI et EMImTFSI + 0,5M NaTFSI. Les systèmes tout-solide obtenus sont également cyclés avant leur caractérisation *in situ* de sorte à atteindre un régime stable. Lors de la prise de mesure Raman, pour réduire la diffusion du laser sur la surface irrégulière du ionogel, une goutte du même liquide ionique que celui utilisé pour la synthèse du ionogel est ajoutée à la surface du système.

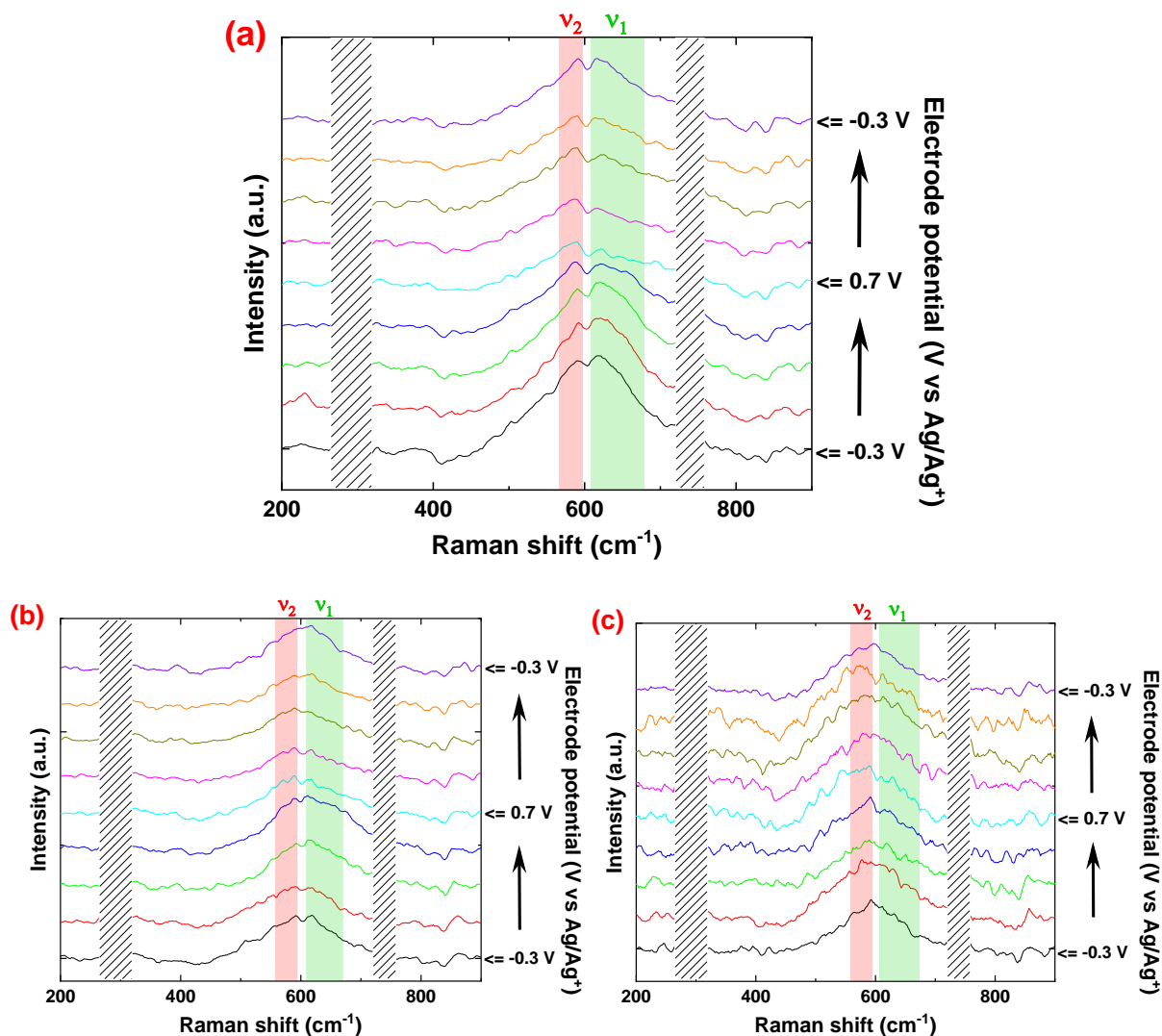


Figure IV-23 : Spectres Raman entre 200 et 900 cm^{-1} , après lissage, d'électrodes de MnO_2 dans les ionogels (a) EMImTFSI + 0,5M LiTFSI et (b) EMImTFSI + 0,5M NaTFSI.

Les spectres Raman en fonction de l'état de charge des électrodes dans les systèmes tout-solide caractérisés sont présentés en Figure IV-23. Les spectres sont centrés sur la zone 200 – 900 cm^{-1} , sont lissés et les contributions de l'électrolyte et de la ligne de base ont été retirées.

Dans le système avec [PVDF]/EMImTFSI 17/83 wt%, les deux bandes ν_1 et ν_2 , caractéristiques de MnO_2 , sont visibles. A l'état initial réduit, elles sont respectivement à 623 cm^{-1} et 588 cm^{-1} . Lorsque le MnO_2 est oxydé, ν_1 passe à 633 cm^{-1} et ν_2 à 583 cm^{-1} . Puis, quand l'électrode est de nouveau à l'état réduit, ν_1 et ν_2 repassent à respectivement 621 cm^{-1} et 589 cm^{-1} . Un plus grand écartement des deux bandes Raman est également visible avec ce système lorsque l'électrode est à l'état oxydé. Les écarts de positions des bandes entre les états réduits et oxydés sont plus faibles avec le ionogel qu'avec le liquide ionique.

Les spectres Raman du système contenant des ions alcalins ajoutés sont difficilement lisibles au niveau de la position des bandes ν_1 et ν_2 . Plusieurs paramètres expérimentaux peuvent expliquer cette difficulté et rendent impossible une interprétation des résultats. La surface irrégulière du ionogel, une mauvaise interface entre le ionogel et l'électrode, la saturation du liquide ionique (en particulier avec NaTFSI) sont certains de ces paramètres qui, ajoutés aux autres limites liées au montage expérimental, rendent difficile l'analyse de ces deux systèmes.

IV.4 Conclusion du chapitre

L'objectif de ce chapitre était d'avoir une meilleure compréhension du fonctionnement des réactions pseudocapacitives de MnO_2 dans des électrolytes liquides ioniques. Pour cela, deux techniques de spectroscopie ont été utilisées sur des systèmes avec une électrode de travail recouverte de MnO_2 (majoritairement amorphe mais à tendance birnessite) et avec différents électrolytes : le SPECS et la spectroscopie Raman *in situ*.

Dans un premier temps, le SPECS a permis de décomposer le courant délivré par une électrode de MnO_2 au cours de son cyclage dans des environnements différents. Le courant capacitif dû à la double couche électrochimique et le courant pseudocapacitif dû aux réactions redox au niveau de MnO_2 ont pu être séparés, ainsi que les courants de diffusion et résiduel. Des systèmes avec des liquides ioniques et des solvants aqueux comme électrolytes ont été présentés. Les systèmes avec des électrolytes ionogels basés sur les liquides ioniques testés sont en cours d'analyse.

Les capacités, ainsi que des voltammogrammes, de chaque contribution ont été calculés pour différentes vitesses de balayage pour chaque système. C'est avec le EMImTFSI pur que les capacités les plus faibles ont été calculées. La présence unique des larges cations EMIm⁺ du liquide ionique limite la cinétique des réactions capacitives en raison de leur mobilité réduite, et limite aussi les réactions pseudocapacitives à cause de leur encombrement stérique. L'utilisation des liquides ioniques ternaires améliore en particulier la capacité due aux réactions pseudocapacitives. Cela montre l'implication des ions alcalins ajoutés dans les réactions redox au niveau de MnO_2 .

Il a également été observé que la forme résistive des voltammogrammes à haute vitesse est principalement due aux réactions pseudocapacitives qui ont une cinétique plus lente que celle des réactions de capacité de double couche électrochimique. A de trop faibles vitesses de cyclage, les réactions résiduelles deviennent majoritaires. C'est à des vitesses de balayage intermédiaires autour de $2 - 20 \text{ mV.s}^{-1}$ que l'utilisation de MnO_2 , pour son caractère pseudocapacitif, montre son plus grand

intérêt. La présence des cations Li^+ et Na^+ confère aux voltammogrammes un couple de pics redox qui indique une intercalation partielle de ces cations sur des sites spécifiques.

Dans un second temps, la spectroscopie Raman *in situ* a été exploitée sur des systèmes avec des liquides ioniques et ionogels caractérisés dans les chapitres précédents. L'analyse a été focalisée sur deux bandes Raman correspondant au MnO_2 de type birnessite (ν_1 et ν_2) et l'évolution de leur position au cours du cyclage de l'électrode. Ces bandes caractérisent des modes de vibration des liaisons Mn – O dans les octaèdres $[\text{MnO}_6]$ et l'évolution de leur position et espacement est lié à l'évolution de la distance interfeuillets. Le caractère *in situ* de l'analyse a permis de suivre l'évolution des positions de ν_1 et ν_2 au cours d'un cycle d'oxydoréduction.

Les données obtenues des trois systèmes avec des liquides ioniques ont montré une tendance similaire montrant l'expansion et la contraction des espaces interfeuillets de MnO_2 au cours de son cyclage (« respiration »). En effet, à l'état oxydé (cations dans l'électrolyte, non-intercalés), les feuillets composants le MnO_2 sont plus espacés, et à l'état réduit (cations intercalés dans l'espace interfeuillets), ils sont plus proches entre eux. Ce phénomène s'explique par la distribution de charge dans l'électrolyte et en surface de l'électrode, qui est modifiée au cours du cyclage de l'électrode et qui favorise ou non la proximité des feuillets entre eux. Les systèmes avec les liquides ioniques ternaires (contenant des ions lithium et sodium) montrent un écart entre les positions de ν_1 et de ν_2 en moyenne plus faible que dans EMImTFSI pur. Cet écart plus faible avec les ions alcalins peut être lié à une proximité des feuillets plus grande ; la présence des ions alcalins dans l'électrolyte et leur participation aux réactions redox pseudocapacitives en est certainement l'origine.

L'évolution de la position de ν_1 au cours du cyclage est la même avec les trois liquides ioniques. Cependant, il a été montré précédemment que les cations Li^+ ou Na^+ participent aux réactions pseudocapacitives de MnO_2 et doivent alors être en partie intercalés entre les feuillets qui composent le MnO_2 (dans une faible épaisseur du matériau proche de la surface). L'évolution structurale de MnO_2 semble alors être seulement imposée par l'intercalation des ions EMIm⁺, dans des sites non spécifiques de la structure cristalline, et non des ions alcalins qui présentent un encombrement stérique plus faible. Cette hypothèse sur le fonctionnement de la pseudocapacité dans des milieux liquides ioniques demandera des caractérisations supplémentaires pour être validée.

En raison du bruit sur les mesures réalisées sur les systèmes tout-solide avec les électrolytes ionogel, les mêmes observations ont seulement pu être réalisées sur le système avec EMImTFSI pur. La même tendance qu'avec les liquides ioniques non confinés a été observée. Les mesures étant fortement bruitées, il n'a pas été possible de mettre clairement en évidence un potentiel effet du confinement de l'électrolyte.

Pour finir, les deux techniques de caractérisation présentées ont donné des résultats concordants. Elles confirment toutes les deux la présence des réactions pseudocapacitives dans les liquides ioniques, et montrent en particulier les différences entraînées par la présence d'ions alcalins. Les ions lithium et sodium ajoutés au liquide ionique impactent favorablement la capacité totale de l'électrode grâce à leur mobilité ionique et leur participation aux réactions redox pseudocapacitives de MnO_2 .

Conclusions et Perspectives

Les systèmes miniaturisés et autonomes de l'Internet des Objets ont besoin d'une source d'énergie efficace et performante pour être alimentés au cours de leur durée de vie. L'utilisation de micro-supercondensateurs pour répondre à ces besoins est une voie prometteuse, notamment grâce à leur durée de vie importante et à leur grande densité de puissance. Néanmoins, les limites en densité d'énergie et en taille des micro-supercondensateurs doivent être étudiées pour les rendre plus compétitifs. Le choix de la nature de l'électrolyte est également essentiel pour des raisons de sécurité et fiabilité. Le contexte introduisant ces travaux de thèse et les notions nécessaires à sa compréhension ont été développées au cours du premier chapitre de ce manuscrit.

Dans ces travaux, des électrodes 3D microstructurées ont été utilisées dans le but d'optimiser la surface contrainte des micro-supercondensateurs. Le matériau pseudocapacitif MnO_2 a été déposé comme couche mince sur ces électrodes afin d'améliorer la densité d'énergie des micro-dispositifs. Des ionogels, basés sur le liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (EMImTFSI) confiné, ont été choisis comme électrolyte en raison de leurs bonnes propriétés électrochimiques et thermiques attractives et de leur nature solide. Les effets de l'ajout de sels alcalins de lithium et de sodium dans le liquide ionique et le ionogel ont été étudiés. Une attention particulière a été accordée à la caractérisation des propriétés des électrolytes et de leurs interactions et avec les électrodes des micro-supercondensateurs.

Le deuxième chapitre de cette thèse est axé sur la compréhension des propriétés des électrolytes choisis. Des liquides ioniques ternaires à base de EMImTFSI et de LiTFSI ou NaTFSI ainsi que les ionogels correspondants ont été caractérisés. Les choix des liquides ioniques et de la synthèse des ionogels ont été justifiés en fonction de leur compatibilité avec les autres éléments des micro-supercondensateurs. Des ionogels avec le polymère polyfluorure de vinylidène (PVDF) comme matrice confinante et une proportion de 83 wt% de liquide ionique confiné ont été élaborés. Ils présentent une tenue mécanique adéquate à leur utilisation comme électrolyte solide, sans observation de fuite du liquide ionique. Avec cette composition majoritairement liquide, la conductivité ionique des ionogels est très proche de celles des liquides ioniques correspondant (respectivement 3 et 9 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante pour EMImTFSI confiné et non-confiné). L'ajout de sels alcalins LiTFSI ou NaTFSI à différentes concentrations a entraîné de légères baisses de conductivité dues à l'augmentation de viscosité. Cependant, la présence des cations ajoutés est favorable au fonctionnement des micro-supercondensateurs.

Les interactions moléculaires dans les liquides ioniques et ionogels avec et sans la présence des ions lithium et sodium ont été étudiées par l'analyse de bandes Raman caractéristiques de l'ion TFSI⁻. Il a été montré que la conformation (cisoïde ou transoïde) de l'anion est influencée par la modification de son environnement avec le confinement du liquide ionique et l'ajout des sels alcalins : la conformation cisoïde du TFSI⁻ est favorisée par ces deux modifications. Enfin, le nombre de coordination des anions TFSI⁻ autour des cations Li^+ ou Na^+ a été déterminé avant et après le confinement des liquides ioniques.

Dans les liquides ioniques non-confinés, 2,4 et 3,1 anions TFSI⁻ coordinent respectivement les cations lithium et sodium. Ces nombres de coordinations sont modifiés avec le confinement des liquides ioniques comme ionogels et diminuent respectivement à 1,7 et 2,6 avec les ions Li⁺ et les ions Na⁺. Cela s'explique par l'interaction préférentielle des cations alcalins avec la surface (nucléophile) du réseau confinant (le polymère PVDF), qui permet un mécanisme favorable à leur mobilité ionique et compense en partie la conductivité plus faible des ionogels par rapport aux liquides ioniques non-confinés.

Dans le troisième chapitre, les liquides ioniques et ionogels caractérisés en amont sont utilisés dans des micro-supercondensateurs complets. Le rôle des microstructures des électrodes (permettant un gain de surface de 25) et de la couche de MnO₂ (d'une épaisseur de 450 nm) ont d'abord été présentés. L'utilisation de ces deux éléments a permis d'améliorer de façon conséquente les performances des micro-supercondensateurs. Des capacités de 21 et 1800 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ont respectivement été obtenues avec des électrodes planes en platine et avec des électrodes microstructurées recouvertes de MnO₂. L'ajout des sels alcalins LiTFSI ou NaTFSI dans l'électrolyte, à des concentrations de 0,5M, a également permis d'augmenter la densité d'énergie sans faire de compromis sur la densité de puissance. A 1 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, la densité d'énergie passe de 3,0 $\mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 10,2 et 9,5 $\mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec l'ajout respectif de LiTFSI et NaTFSI dans le ionogel [PVDF]/EMIImTFSI 17/83 wt%. L'origine de cette augmentation a été attribuée à la faible taille de ces cations qui favorise leur mobilité ionique et leur accès à la surface de l'électrode. Pour la même charge que le cation EMIIm⁺ et un encombrement stérique plus faible, la présence des cations alcalins doit permettre d'augmenter les réactions pseudocapacitives. Cette hypothèse a été discutée au cours du dernier chapitre de ces travaux.

Des performances similaires entre des micro-supercondensateurs avec un liquide ionique ou un ionogel équivalent ont été montrées, notamment avec des densités d'énergie de l'ordre de 10 $\mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour des densités de puissance de 1 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cela confirme l'intérêt d'utiliser des ionogels pour obtenir des dispositifs tout-solide sans faire de compromis trop contraignant sur la conductivité de l'électrolyte. Le fonctionnement des micro-supercondensateurs avec ionogel a été testé à des températures de 50 et 100 °C, où la viscosité alors plus faible du liquide ionique favorise la mobilité ionique et les performances des dispositifs. A l'opposé des électrolytes à base de solvant aqueux ou organique, l'emploi d'électrolytes à base de liquide ionique permet une utilisation sûre et fiable des micro-supercondensateurs à ces températures. L'application de 50 000 cycles galvanostatiques sur ces micro-supercondensateurs tout-solide a montré leur stabilité au cours du temps et à des conditions ambiantes. Une diminution lente et progressive de la capacité a été observée (de 15 % environ) et est comparable à celle de dispositifs équivalents^{203,210,261}.

Enfin, des micro-supercondensateurs de designs différents ont été testés avec des ionogels. Les électrodes hiérarchiques avec les micro et nanostructures accordent un gain de surface important et ont permis d'atteindre des densités d'énergie de plusieurs dizaines de $\mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les micro-supercondensateurs à électrodes interdigitées favorisent la proximité des électrodes et le contact ionique via l'électrolyte. De plus, pour des performances équivalentes à celles des systèmes en configuration face-à-face, la configuration interdigitée permet une meilleure intégration du micro-supercondensateur.

Le dernier chapitre de cette thèse portait principalement sur la compréhension de la pseudocapacité du MnO_2 via l'utilisation de deux techniques de spectroscopie : le SPECS (« Step Potential ElectroChemical Spectroscopy ») et le Raman *in situ*. Grâce au SPECS, le courant délivré par une électrode de MnO_2 dans des liquides ioniques a pu être décomposé entre plusieurs contributions : la double couche électrochimique, la pseudocapacité (associée au courant capacitif issu de la porosité de l'électrode), la diffusion et les réactions résiduelles. Pour chaque dispositif caractérisé, les capacités de chaque contribution ont été présentées en fonction de la vitesse de cyclage. A des vitesses de balayage de l'ordre de $2 - 20 \text{ mV.s}^{-1}$ principalement, le rôle important de la pseudocapacité a été montré. La présence des ions alcalins lithium ou sodium impacte principalement la contribution pseudocapacitive à la capacité totale. Cela confirme la participation de ces cations aux réactions redox de MnO_2 et explique le gain de performance observé dans le chapitre précédent.

Le suivi par Raman *in situ* d'une électrode de MnO_2 dans des milieux liquides ioniques et ionogels a permis d'obtenir des informations sur sa structure au cours de son oxydation et sa réduction. L'évolution de la position de bandes Raman caractéristiques des liaisons Mn – O dans les octaèdres $[\text{MnO}_6]$, qui composent les feuillets d'octaèdres du MnO_2 , a permis de retrouver le mécanisme de « respiration » de la structure dans des milieux liquides ioniques et ionogels. Ce mécanisme est réversible et est caractérisé par des espaces interfeuillets plus grands à l'état oxydé du MnO_2 et plus petits à l'état réduit lorsque les cations intercalés conduisent au rapprochement des feuillets. La comparaison des déplacements obtenus dans les systèmes avec EMImTFSI pur et avec des ions alcalins ajoutés a permis de proposer une hypothèse sur le mécanisme d'insertion des cations entre les feuillets. Pour ces trois dispositifs avec un électrolyte différent, la modification de la distance interfeuillets au cours du cyclage est similaire et semble être imposée par les ions EMIm⁺, qui structurent l'espace interfeuille avec leur plus fort encombrement stérique. Les cations lithium et sodium n'influent pas sur la modification de la structure du MnO_2 mais participent aux réactions redox pseudocapacitives, comme cela a été montré par le SPECS.

Les résultats de cette thèse s'inscrivent dans la continuité de travaux sur les ionogels et les micro-supercondensateurs réalisés dans l'équipe et ouvrent différentes perspectives et voies d'amélioration. Par rapport à d'autres travaux sur des micro-dispositifs tout-solide équivalents, les valeurs de densité d'énergie obtenues ici (environ $10 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$) sont encourageantes et se placent parmi les plus intéressantes, mais elles restent en deçà d'une densité d'énergie cible de 100 mWh.cm^{-2} . La poursuite des efforts pour améliorer ce paramètre permettrait aux micro-supercondensateurs d'atteindre une plus grande souplesse d'utilisation ⁵².

L'ajout des cations lithium et sodium dans l'électrolyte a montré des résultats similaires entre eux ; l'utilisation de cations divalents, comme les ions magnésium Mg^{2+} , pourrait influencer différemment sur les propriétés et interactions dans le liquide ionique et le ionogel, ainsi que sur le fonctionnement des micro-supercondensateurs. De manière plus prospective, la fonctionnalisation des polymères qui composent la matrice confinante des ionogels est également une voie à investiguer. En effet, même avec la plus grande mobilité ionique observée à sa surface, le PVDF utilisé dans ce travail ne participe

pas à la conductivité ionique ; l'emploi d'un polymère conducteur ionique comme réseau confinant pourrait permettre l'amélioration de la conductivité ionique moyenne du ionogel.

Le paramétrage du Raman *in situ* présenté dans le quatrième chapitre est certainement perfectible et permettrait d'atteindre des résultats plus probants, en particulier en milieu ionogel. De plus, l'hypothèse tirée des résultats obtenus avec le Raman *in situ*, sur les interactions ioniques dans la structure du MnO_2 au cours du cyclage, mériterait d'être étudiée et vérifiée pour gagner une meilleure compréhension du fonctionnement du stockage pseudocapacitif avec MnO_2 dans un liquide ionique. Le recours à la modélisation de ces interactions pourrait aussi donner d'autres indices à ce propos. La comparaison à d'autres techniques *operando* pourrait permettre d'obtenir d'autres informations sur l'intercalation des cations dans l'espace interfeuillet de MnO_2 dans un milieu liquide ionique. L'utilisation d'une microbalance à quartz permettrait de suivre la masse d'ions intercalés et désintercalés au cours du cyclage de l'électrode. L'état d'oxydation du MnO_2 pourrait également être suivi par spectrométrie photoélectronique X (XPS, « X-ray Photoelectron Spectroscopy ») pour évaluer l'influence des cations alcalins.

L'optimisation du design des micro-supercondensateurs et de ces électrodes a été abordée brièvement avec les micro-supercondensateurs à électrodes interdigitées et électrodes hiérarchiques (micro et nano-structures). Les nanostructures présentes sur les électrodes hiérarchiques permettent d'optimiser la surface de l'électrode et alors d'améliorer les performances des micro-supercondensateurs. Les dispositifs interdigités permettent d'avoir les deux électrodes du dispositif sur le même plan. La poursuite du développement du design des électrodes est aussi une voie prometteuse pour l'amélioration des performances et de l'intégration des micro-supercondensateurs à un système complet.

La fonctionnalisation des liquides ionique par un ou plusieurs groupes redox et leur utilisation comme électrolyte et aussi une possibilité pour augmenter la quantité de charge stockée dans un micro-supercondensateur, et donc ses performances ; des travaux en cours de réalisation à l'ICGM (Montpellier) présentent des résultats encourageants avec la synthèse et l'utilisation de liquides ioniques à deux sites d'activité redox (un sur le cation et un sur l'anion) ^{150,272}.

La large fenêtre de potentiel permise par l'utilisation de liquide ionique pourrait également être mise à profit dans un dispositif asymétrique (comportant deux électrodes de nature différente). En effet, l'élargissement de la fenêtre électrochimique d'utilisation d'un micro-supercondensateur permet d'améliorer de façon conséquente sa densité d'énergie. Enfin, en plus de sa tenue mécanique qui empêche les risques de fuite d'électrolyte, le comportement mécanique des ionogels serait compatible avec des micro-supercondensateurs souples.

Références

1. Atzori L, Iera A, Morabito G. The Internet of Things: A survey. *Computer Networks*. 2010;54(15):2787-2805. doi:10.1016/j.comnet.2010.05.010
2. Michelin tracks inter-continental sea-freight flows with an IoT-based solution developed with Sigfox France and Argon Consulting. Published May 24, 2018. <https://www.sigfox.com/en/news/michelin-tracks-inter-continental-sea-freight-flows-iot-based-solution-developed-sigfox-france>
3. Ericsson and Brighter pioneer IoT solution for diabetes treatments. Published October 10, 2019. <https://www.ericsson.com/en/press-releases/2019/10/ericsson-and-brighter-pioneer-iot-solution-for-diabetes-treatments>
4. Chen GZ. Supercapacitor and supercapattery as emerging electrochemical energy stores. *International Materials Reviews*. 2017;62(4):173-202. doi:10.1080/09506608.2016.1240914
5. Simon P, Gogotsi Y, Dunn B. Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? *Science*. 2014;343(6176):1210-1211. doi:10.1126/science.1249625
6. Winter M, Brodd RJ. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chem Rev*. 2004;104(10):4245-4270. doi:10.1021/cr020730k
7. Halper MS, Ellenbogen JC. Supercapacitors: A Brief Overview. *MITRE Nanosystem Group*. Published online 2006:41.
8. Kötz R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*. 2000;45(15-16):2483-2498. doi:10.1016/S0013-4686(00)00354-6
9. Li Y, Liu K, Foley AM, et al. Data-driven health estimation and lifetime prediction of lithium-ion batteries: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019;113:109254. doi:10.1016/j.rser.2019.109254
10. Linzen D, Buller S, Karden E, DeDoncker RW. Analysis and Evaluation of Charge-Balancing Circuits on Performance, Reliability, and Lifetime of Supercapacitor Systems. *IEEE Trans on Ind Applicat*. 2005;41(5):1135-1141. doi:10.1109/TIA.2005.853375
11. Kreczanik P, Venet P, Hijazi A, Clerc G. Study of Supercapacitor Aging and Lifetime Estimation According to Voltage, Temperature, and RMS Current. *IEEE Trans Ind Electron*. 2014;61(9):4895-4902. doi:10.1109/TIE.2013.2293695
12. Spotnitz R. Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2003;113(1):72-80. doi:10.1016/S0378-7753(02)00490-1
13. Pandolfo AG, Hollenkamp AF. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2006;157(1):11-27. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.065
14. Gongadze E, Petersen S, Beck U, van Rienen U. Classical Models of the Interface between an Electrode and an Electrolyte. In: *COMSOL Conference*. ; 2009.

15. Bouty E. H. HELMHOLTZ. — Studien über electrische Grenzsichten (Études sur les couches électriques limites); Ann. der Physik, nouvelle série, t. VII, p. 337; 1879. *J Phys Theor Appl.* 1879;8(1):376-382. doi:10.1051/jphystap:018790080037600
16. Geddes LA. Historical evolution of circuit models for the electrode-electrolyte interface. *Ann Biomed Eng.* 1997;25(1):1-14. doi:10.1007/BF02738534
17. Gouy M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J Phys Theor Appl.* 1910;9(1):457-468. doi:10.1051/jphystap:019100090045700
18. Chapman DL. LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science.* 1913;25(148):475-481. doi:10.1080/14786440408634187
19. Stern O. Zur Theorie Der Elektrolytischen Doppelschicht. *Zeitschrift für Electrochemie und angewandte physikalische Chemie.* 1924;30(21/22):508-516. doi:10.1002/bbpc.192400182
20. Zhang LL, Zhao XS. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem Soc Rev.* 2009;38(9):2520. doi:10.1039/b813846j
21. Fedorov MV, Kornyshev AA. Ionic Liquids at Electrified Interfaces. *Chemical Reviews.* 2014;114(5):2978-3036. doi:10.1021/cr400374x
22. Becker HJ, Ferry V. Low voltage electrolytic capacitor. 1957;(US2800616A).
23. Boos DL. Electrolytic Capacitor Having Carbon Paste Electrodes. 1970;(US3536963A):6.
24. Zhang L, Hu X, Wang Z, Sun F, Dorrell DG. A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2018;81:1868-1878. doi:10.1016/j.rser.2017.05.283
25. Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Mater.* 2008;7(11):845-854. doi:10.1038/nmat2297
26. Frackowiak E, Abbas Q, Béguin F. Carbon/carbon supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry.* 2013;22(2):226-240. doi:10.1016/S2095-4956(13)60028-5
27. Heidarinejad Z, Dehghani MH, Heidari M, Javedan G, Ali I, Sillanpää M. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environ Chem Lett.* 2020;18(2):393-415. doi:10.1007/s10311-019-00955-0
28. Salitra G, Soffer A, Eliad L, Cohen Y, Aurbach D. Carbon Electrodes for Double-Layer Capacitors I. Relations Between Ion and Pore Dimensions. *J Electrochem Soc.* 2000;147(7):2486. doi:10.1149/1.1393557
29. Fleischmann S, Mitchell JB, Wang R, et al. Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials. *Chem Rev.* 2020;120(14):6738-6782. doi:10.1021/acs.chemrev.0c00170
30. Conway BE, Birss V, Wojtowicz J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *Journal of Power Sources.* 1997;66(1-2):1-14. doi:10.1016/S0378-7753(96)02474-3

31. Brousse T, Bélanger D, Long JW. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *Journal of The Electrochemical Society*. 2015;162(5):A5185-A5189. doi:10.1149/2.0201505jes
32. Brousse T, Toupin M, Dugas R, Athouël L, Crosnier O, Bélanger D. Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*. 2006;153(12):A2171-A2180. doi:10.1149/1.2352197
33. Augustyn V, Simon P, Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science*. 2014;7(5):1597. doi:10.1039/c3ee44164d
34. Trasatti S, Buzzanca G. Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1971;29(2):A1-A5. doi:10.1016/S0022-0728(71)80111-0
35. Zheng JP, Cygan PJ, Jow TR. Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors. *J Electrochem Soc*. 1995;142(8):2699-2703. doi:10.1149/1.2050077
36. Yoshida N, Yamada Y, Nishimura S ichi, Oba Y, Ohnuma M, Yamada A. Unveiling the Origin of Unusual Pseudocapacitance of RuO₂ · nH₂O from Its Hierarchical Nanostructure by Small-Angle X-ray Scattering. *J Phys Chem C*. 2013;117(23):12003-12009. doi:10.1021/jp403402k
37. Naoi K, Simon P. New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors. *Electrochem Soc Interface*. 2008;17(1):34-37. doi:10.1149/2.F04081IF
38. Lee HY, Goodenough JB. Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte. *Journal of Solid State Chemistry*. 1999;144(1):220-223. doi:10.1006/jssc.1998.8128
39. Toupin M, Brousse T, Bélanger D. Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide. *Chem Mater*. 2002;14(9):3946-3952. doi:10.1021/cm020408q
40. Xu C, Li B, Du H, Kang F, Zeng Y. Supercapacitive studies on amorphous MnO₂ in mild solutions. *Journal of Power Sources*. 2008;184(2):691-694. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.04.005
41. Yi C qi, Zou J peng, Yang H zhi, Leng X. Recent advances in pseudocapacitor electrode materials: Transition metal oxides and nitrides. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2018;28(10):1980-2001. doi:10.1016/S1003-6326(18)64843-5
42. Toupin M, Brousse T, Bélanger D. Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. *Chem Mater*. 2004;16(16):3184-3190. doi:10.1021/cm049649j
43. Guo W, Yu C, Li S, et al. Strategies and insights towards the intrinsic capacitive properties of MnO₂ for supercapacitors: Challenges and perspectives. *Nano Energy*. 2019;57:459-472. doi:10.1016/j.nanoen.2018.12.015
44. Lee HY, Manivannan V, Goodenough JB. Electrochemical capacitors with KCl electrolyte. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC*. 1999;2(11-13):565-577. doi:10.1016/S1387-1609(00)88567-9
45. Athouël L, Moser F, Dugas R, Crosnier O, Bélanger D, Brousse T. Variation of the MnO₂ Birnessite Structure upon Charge/Discharge in an Electrochemical Supercapacitor Electrode in Aqueous Na₂SO₄ Electrolyte. *J Phys Chem C*. 2008;112(18):7270-7277. doi:10.1021/jp0773029

46. Gibson AJ, Donne SW. A step potential electrochemical spectroscopy (SPECS) investigation of anodically electrodeposited thin films of manganese dioxide. *Journal of Power Sources*. 2017;359:520-528. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.05.082
47. Long JW, Bélanger D, Brousse T, Sugimoto W, Sassin MB, Crosnier O. Asymmetric electrochemical capacitors - Stretching the limits of aqueous electrolytes. *MRS Bulletin*. 2011;36(07):513-522. doi:10.1557/mrs.2011.137
48. González A, Goikolea E, Barrena JA, Mysyk R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016;58:1189-1206. doi:10.1016/j.rser.2015.12.249
49. Conway BE. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer Academic/Plenum Publishers; 1999.
50. Li HB, Yu MH, Wang FX, et al. Amorphous nickel hydroxide nanospheres with ultrahigh capacitance and energy density as electrochemical pseudocapacitor materials. *Nat Commun*. 2013;4(1):1894. doi:10.1038/ncomms2932
51. Zhao C, Wang X, Wang S, Wang H, Yang Y, Zheng W. Pseudocapacitive properties of cobalt hydroxide electrodeposited on Ni-foam-supported carbon nanomaterial. *Materials Research Bulletin*. 2013;48(9):3189-3195. doi:10.1016/j.materresbull.2013.04.089
52. Lethien C, Le Bideau J, Brousse T. Challenges and prospects of 3D micro-supercapacitors for powering the internet of things. *Energy & Environmental Science*. 2018;12:96-115. doi:10.1039/C8EE02029A
53. Whitmore A, Agarwal A, Da Xu L. The Internet of Things - A survey of topics and trends. *Inf Syst Front*. 2015;17(2):261-274. doi:10.1007/s10796-014-9489-2
54. Feser JP, Ravichandran J. More power to pyroelectrics. *Nature Mater*. 2018;17(5):385-386. doi:10.1038/s41563-018-0065-x
55. *Sub-Watt Thermoelectric Energy Harvesting Industry & Market Report*. Infinergia Consulting; 2016.
56. Lethien C. Miniaturisation du stockage électrochimique de l'énergie: vers la fabrication de micro-batteries performantes tout solide. Presented at: Microénergie pour l'Internet des Objets; February 3, 2020; Paris. <https://microenergie.sciencesconf.org/resource/page/id/1>
57. Kanehori K, Matsumoto K, Miyauchi K, Kudo T. Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell. *Solid State Ionics*. 1983;9-10:1445-1448. doi:10.1016/0167-2738(83)90192-3
58. Bates J. Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films. *Solid State Ionics*. 1992;53-56:647-654. doi:10.1016/0167-2738(92)90442-R
59. Wang Y, Liu B, Li Q, et al. Lithium and lithium ion batteries for applications in microelectronic devices: A review. *Journal of Power Sources*. 2015;286:330-345. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.03.164
60. Zheng S, Shi X, Das P, Wu Z, Bao X. The Road Towards Planar Microbatteries and Micro-Supercapacitors: From 2D to 3D Device Geometries. *Adv Mater*. 2019;31(50):1900583. doi:10.1002/adma.201900583

61. Kyeremateng NA, Brousse T, Pech D. Microsupercapacitors as miniaturized energy-storage components for on-chip electronics. *Nature Nanotechnology*. 2016;12(1):7-15. doi:10.1038/nnano.2016.196
62. Ruiz-Rosero J, Ramirez-Gonzalez G, Viveros-Delgado J. Software survey: ScientoPy, a scientometric tool for topics trend analysis in scientific publications. *Scientometrics*. 2019;121(2):1165-1188. doi:10.1007/s11192-019-03213-w
63. Balducci A, Belanger D, Brousse T, Long JW, Sugimoto W. Perspective—A Guideline for Reporting Performance Metrics with Electrochemical Capacitors: From Electrode Materials to Full Devices. *J Electrochem Soc*. 2017;164(7):A1487-A1488. doi:10.1149/2.0851707jes
64. Yoon YS, Cho WI, Lim JH, Choi DJ. Solid-state thin-film supercapacitor with ruthenium oxide and solid electrolyte thin films. *Journal of Power Sources*. 2001;101(1):126-129. doi:10.1016/S0378-7753(01)00484-0
65. Kim HK, Seong TY, Lee SM, Yoon YS. Charge-discharge induced phase transformation of RuO₂ electrode for thin film supercapacitor. *Met Mater Int*. 2003;9(3):239-246. doi:10.1007/BF03027042
66. Kim HK, Cho SH, Ok YW, Seong TY, Yoon YS. All solid-state rechargeable thin-film microsupercapacitor fabricated with tungsten cosputtered ruthenium oxide electrodes. *J Vac Sci Technol B*. 2003;21(3):949. doi:10.1116/1.1565348
67. Sarac AS, Gilsing HD, Gencturk A, Schulz B. Electrochemically polymerized 2,2-dimethyl-3,4-propylenedioxythiophene on carbon fiber for microsupercapacitor. *Progress in Organic Coatings*. 2007;60(4):281-286. doi:10.1016/j.porgcoat.2007.07.025
68. Sung JH, Kim SJ, Lee KH. Fabrication of microcapacitors using conducting polymer microelectrodes. *Journal of Power Sources*. 2003;124(1):343-350. doi:10.1016/S0378-7753(03)00669-4
69. Jiang YQ, Zhou Q, Lin L. Planar MEMS Supercapacitor using Carbon Nanotube Forests. In: *2009 IEEE 22nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*. IEEE; 2009:587-590. doi:10.1109/MEMSYS.2009.4805450
70. Pech D, Brunet M, Taberna PL, et al. Elaboration of a microstructured inkjet-printed carbon electrochemical capacitor. *Journal of Power Sources*. 2010;195(4):1266-1269. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.08.085
71. Pech D, Brunet M, Durou H, et al. Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon. *Nature Nanotech*. 2010;5(9):651-654. doi:10.1038/nnano.2010.162
72. Durou H, Pech D, Colin D, Simon P, Taberna PL, Brunet M. Wafer-level fabrication process for fully encapsulated micro-supercapacitors with high specific energy. *Microsyst Technol*. 2012;18(4):467-473. doi:10.1007/s00542-011-1415-7
73. Liu CC, Tsai DS, Susanti D, Yeh WC, Huang YS, Liu FJ. Planar ultracapacitors of miniature interdigital electrode loaded with hydrous RuO₂ and RuO₂ nanorods. *Electrochimica Acta*. 2010;55(20):5768-5774. doi:10.1016/j.electacta.2010.05.015
74. Nathan M, Golodnitsky D, Yufit V, et al. Three-dimensional thin-film Li-ion microbatteries for autonomous MEMS. *J Microelectromech Syst*. 2005;14(5):879-885. doi:10.1109/JMEMS.2005.851860

75. Sun W, Chen X. Preparation and characterization of polypyrrole films for three-dimensional micro supercapacitor. *Journal of Power Sources*. 2009;193(2):924-929. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.04.063
76. Sun W, Zheng R, Chen X. Symmetric redox supercapacitor based on micro-fabrication with three-dimensional polypyrrole electrodes. *Journal of Power Sources*. 2010;195(20):7120-7125. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.05.012
77. Beidaghi M, Chen W, Wang C. Electrochemically activated carbon micro-electrode arrays for electrochemical micro-capacitors. *Journal of Power Sources*. 2011;196(4):2403-2409. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.09.050
78. Eustache E, Douard C, Demortière A, et al. High Areal Energy 3D-Interdigitated Micro-Supercapacitors in Aqueous and Ionic Liquid Electrolytes. *Advanced Materials Technologies*. 2017;2(10):1700126. doi:10.1002/admt.201700126
79. Asbani B, Buvat G, Freixas J, et al. Ultra-high areal capacitance and high rate capability RuO₂ thin film electrodes for 3D micro-supercapacitors. *Energy Storage Materials*. 2021;42:259-267. doi:10.1016/j.ensm.2021.07.038
80. Zhang H, Wang B, Brown B. Atomic layer deposition of titanium oxide and nitride on vertically aligned carbon nanotubes for energy dense 3D microsupercapacitors. *Applied Surface Science*. 2020;521:146349. doi:10.1016/j.apsusc.2020.146349
81. Omale JO, Rupp R, Van Velthem P, et al. Three-dimensional microsupercapacitors based on interdigitated patterns of interconnected nanowire networks. *Energy Storage Materials*. 2019;21:77-84. doi:10.1016/j.ensm.2019.05.025
82. Wang Y, Zhang Y, Liu J, et al. Boosting areal energy density of 3D printed all-solid-state flexible microsupercapacitors via tailoring graphene composition. *Energy Storage Materials*. 2020;30:412-419. doi:10.1016/j.ensm.2020.05.034
83. Zhang C, Peng Z, Huang C, et al. High-energy all-in-one stretchable micro-supercapacitor arrays based on 3D laser-induced graphene foams decorated with mesoporous ZnP nanosheets for self-powered stretchable systems. *Nano Energy*. 2021;81:105609. doi:10.1016/j.nanoen.2020.105609
84. He P, Ding Z, Zhao X, et al. Growth of carbon nanosheets on carbon nanotube arrays for the fabrication of three-dimensional micro-patterned supercapacitors. *Carbon*. 2019;155:453-461. doi:10.1016/j.carbon.2019.09.003
85. Bounor B, Asbani B, Douard C, Favier F, Brousse T, Lethien C. On chip MnO₂-based 3D micro-supercapacitors with ultra-high areal energy density. *Energy Storage Materials*. 2021;38:520-527. doi:10.1016/j.ensm.2021.03.034
86. Zhong C, Deng Y, Hu W, Qiao J, Zhang L, Zhang J. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*. 2015;44(21):7484-7539. doi:10.1039/C5CS00303B
87. Zheng JP, Huang J. The Limitations of Energy Density for Electrochemical Capacitors. *J Electrochem Soc*. 1997;144(6):6.
88. Béguin F, Presser V, Balducci A, Frackowiak E. Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. *Adv Mater*. 2014;26(14):2219-2251. doi:10.1002/adma.201304137

Références

89. Ruther RE, Sun CN, Holliday A, et al. Stable Electrolyte for High Voltage Electrochemical Double-Layer Capacitors. *J Electrochem Soc.* 2016;164(2):A277-A300. doi:10.1149/2.0951702jes/meta
90. Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem Soc Rev.* 2012;41(2):797-828. doi:10.1039/C1CS15060J
91. Fic K, Meller M, Menzel J, Frackowiak E. Around the thermodynamic limitations of supercapacitors operating in aqueous electrolytes. *Electrochimica Acta.* 2016;206:496-503. doi:10.1016/j.electacta.2016.02.077
92. Roberts AJ, Danil de Namor AF, Slade RCT. Low temperature water based electrolytes for MnO₂/carbon supercapacitors. *Phys Chem Chem Phys.* 2013;15(10):3518. doi:10.1039/c3cp50359c
93. Mamantov G. *Advances in Molten Salt Chemistry.* Vol 5. Elsevier.; 1983.
94. Reichardt C. Solvents and Solvent Effects: An Introduction. *Org Process Res Dev.* 2007;11(1):105-113. doi:10.1021/op0680082
95. Austen Angell C, Ansari Y, Zhao Z. Ionic Liquids: Past, present and future. *Faraday Discuss.* 2012;154:9-27. doi:10.1039/C1FD00112D
96. Earle MJ, Esperança JMSS, Gilea MA, et al. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature.* 2006;439(7078):831-834. doi:10.1038/nature04451
97. Baranyai KJ, Deacon GB, MacFarlane DR, Pringle JM, Scott JL. Thermal Degradation of Ionic Liquids at Elevated Temperatures. *Aust J Chem.* 2004;57(2):145. doi:10.1071/CH03221
98. Hayes R, Warr GG, Atkin R. Structure and Nanostructure in Ionic Liquids. *Chemical Reviews.* 2015;115(13):6357-6426. doi:10.1021/cr500411q
99. Greaves TL, Drummond CJ. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chem Rev.* 2008;108(1):206-237. doi:10.1021/cr068040u
100. Angell CA, Byrne N, Belieres JP. Parallel Developments in Aprotic and Protic Ionic Liquids: Physical Chemistry and Applications. *Acc Chem Res.* 2007;40(11):1228-1236. doi:10.1021/ar7001842
101. Miran MS, Yasuda T, Susan MdABH, Dokko K, Watanabe M. Binary Protic Ionic Liquid Mixtures as a Proton Conductor: High Fuel Cell Reaction Activity and Facile Proton Transport. *J Phys Chem C.* 2014;118(48):27631-27639. doi:10.1021/jp506957y
102. *Ionic Liquids in Synthesis.* 2. 2., compl. rev. and enlarged ed. Wiley-VCH; 2008.
103. MacFarlane DR, Seddon KR. Ionic Liquids - Progress on the Fundamental Issues. *Aust J Chem.* 2007;60(1):3. doi:10.1071/CH06478
104. Gnahn M, Kolb DM. The purification of an ionic liquid. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2011;651(2):250-252. doi:10.1016/j.jelechem.2010.11.019
105. Zhou J, Sui H, Jia Z, Yang Z, He L, Li X. Recovery and purification of ionic liquids from solutions: a review. *RSC Adv.* 2018;8(57):32832-32864. doi:10.1039/C8RA06384B

106. Walden P. Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze. *Известия Российской академии наук Серия математическая*. 1914;8(6):405-422.
107. Hurley FH, Wler TP. Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts. *J Electrochem Soc*. 1951;98(5):203. doi:10.1149/1.2778132
108. Ford WT, Hauri RJ, Smith SG. Nucleophilic reactivities of halide ions in molten triethyl-n-hexylboride. *J Am Chem Soc*. 1974;96(13):4316-4318. doi:10.1021/ja00820a044
109. Welton T. Ionic liquids: a brief history. *Biophys Rev*. 2018;10(3):691-706. doi:10.1007/s12551-018-0419-2
110. Jaeger DA, Tucker CE. Diels-Alder reactions in ethylammonium nitrate, a low-melting fused salt. *Tetrahedron Letters*. 1989;30(14):1785-1788. doi:10.1016/S0040-4039(00)99579-0
111. Reynolds GF, Dymek CJ. Primary and secondary room temperature molten salt electrochemical cells. *Journal of Power Sources*. 1985;15(2-3):109-118. doi:10.1016/0378-7753(85)80066-5
112. Bonhôte P, Dias AP, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K, Grätzel M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg Chem*. 1995;35(5):1168-1178. doi:10.1021/ic951325x
113. Earle MJ, Seddon KR. *Ionic Liquids. Green Solvents for the Future*. Vol 819. Martin A. Abraham&Luc Moens.; 2002. 10.1021/bk-2002-0819
114. MacFarlane DR, Forsyth M, Izgorodina EI, Abbott AP, Annat G, Fraser K. On the concept of ionicity in ionic liquids. *Phys Chem Chem Phys*. 2009;11(25):4962. doi:10.1039/b900201d
115. Tokuda H, Hayamizu K, Ishii K, Susan MdABH, Watanabe M. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(13):6103-6110. doi:10.1021/jp044626d
116. Martinelli A, Maréchal M, Östlund Å, Cambedouzou J. Insights into the interplay between molecular structure and diffusional motion in 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids: a combined PFG NMR and X-ray scattering study. *Phys Chem Chem Phys*. 2013;15(15):5510. doi:10.1039/c3cp00097d
117. Dong K, Zhang S, Wang J. Understanding the hydrogen bonds in ionic liquids and their roles in properties and reactions. *Chem Commun*. 2016;52(41):6744-6764. doi:10.1039/C5CC10120D
118. Jiang S, Hu Y, Wang Y, Wang X. Viscosity of Typical Room-Temperature Ionic Liquids: A Critical Review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2019;48(3):033101. doi:10.1063/1.5090486
119. Ueno K, Zhao Z, Watanabe M, Angell CA. Protic Ionic Liquids Based on Decahydroisoquinoline: Lost Superfragility and Ionicity-Fragility Correlation. *J Phys Chem B*. 2012;116(1):63-70. doi:10.1021/jp2078727
120. Ueno K, Tokuda H, Watanabe M. Ionicity in ionic liquids: correlation with ionic structure and physicochemical properties. *Phys Chem Chem Phys*. 2010;12(8):1649. doi:10.1039/b921462n
121. Galiński M, Lewandowski A, Stępnia I. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*. 2006;51(26):5567-5580. doi:10.1016/j.electacta.2006.03.016

122. Leys J, Wübbenhorst M, Preethy Menon C, et al. Temperature dependence of the electrical conductivity of imidazolium ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics*. 2008;128(6):064509. doi:10.1063/1.2827462
123. Kerner M, Plylahan N, Scheers J, Johansson P. Ionic liquid based lithium battery electrolytes: fundamental benefits of utilising both TFSI and FSI anions? *Phys Chem Chem Phys*. 2015;17(29):19569-19581. doi:10.1039/C5CP01891A
124. MacFarlane DR, Meakin P, Sun J, Amini N, Forsyth M. Pyrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phases. *J Phys Chem B*. 1999;103(20):4164-4170. doi:10.1021/jp984145s
125. Bu X, Su L, Dou Q, Lei S, Yan X. A low-cost "water-in-salt" electrolyte for a 2.3 V high-rate carbon-based supercapacitor. *J Mater Chem A*. 2019;7(13):7541-7547. doi:10.1039/C9TA00154A
126. Gilliam R, Graydon J, Kirk D, Thorpe S. A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32(3):359-364. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.10.062
127. Guyomard-Lack A, Delannoy PE, Dupré N, Cerclier CV, Humbert B, Le Bideau J. Deconstructing ionic liquids in ionogels: enhanced fragility for solid devices. *Phys Chem Chem Phys*. 2014;16(43):23639-23645. doi:10.1039/C4CP03187C
128. Angell CA. Liquid Fragility and the Glass Transition in Water and Aqueous Solutions. *Chem Rev*. 2002;102(8):2627-2650. doi:10.1021/cr000689q
129. Hayyan M, Mjalli FS, Hashim MA, AlNashef IM, Mei TX. Investigating the electrochemical windows of ionic liquids. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013;19(1):106-112. doi:10.1016/j.jiec.2012.07.011
130. McEwen AB, Ngo HL, LeCompte K, Goldman JL. Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications. *J Electrochem Soc*. 1999;146(5):1687-1695. doi:10.1149/1.1391827
131. Ue M, Takeda M, Takehara M, Mori S. Electrochemical Properties of Quaternary Ammonium Salts for Electrochemical Capacitors. *J Electrochem Soc*. 1997;144(8):2686-2689. doi:10.1149/1.1837882/meta
132. Martins VL, Nicolau BG, Urahata SM, Ribeiro MCC, Torresi RM. Influence of the Water Content on the Structure and Physicochemical Properties of an Ionic Liquid and Its Li⁺ Mixture. *J Phys Chem B*. 2013;117(29):8782-8792. doi:10.1021/jp312839z
133. Dobliger S, Donati TJ, Silvester DS. Effect of Humidity and Impurities on the Electrochemical Window of Ionic Liquids and Its Implications for Electroanalysis. *J Phys Chem C*. 2020;124(37):20309-20319. doi:10.1021/acs.jpcc.0c07012
134. Maton C, De Vos N, Stevens CV. Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools. *Chem Soc Rev*. 2013;42(13):5963. doi:10.1039/c3cs60071h
135. Crosthwaite JM, Muldoon MJ, Dixon JK, Anderson JL, Brennecke JF. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2005;37(6):559-568. doi:10.1016/j.jct.2005.03.013

136. Clough MT, Geyer K, Hunt PA, Mertes J, Welton T. Thermal decomposition of carboxylate ionic liquids: trends and mechanisms. *Phys Chem Chem Phys*. 2013;15(47):20480. doi:10.1039/c3cp53648c
137. Singh SK, Savoy AW. Ionic liquids synthesis and applications: An overview. *Journal of Molecular Liquids*. 2020;297:112038. doi:10.1016/j.molliq.2019.112038
138. Reichardt C, Welton T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. John Wiley & Sons; 2011.
139. Radai Z, Kiss NZ, Keglevich G. An Overview of the Applications of Ionic Liquids as Catalysts and Additives in Organic Chemical Reactions. *COC*. 2018;22(6):533-556. doi:10.2174/1385272822666171227152013
140. Huddleston JG, Willauer HD, Swatloski RP, Visser AE, Rogers RD. Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction. *Chem Commun*. 1998;(16):1765-1766. doi:10.1039/A803999B
141. Watanabe M, Thomas ML, Zhang S, Ueno K, Yasuda T, Dokko K. Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices. *Chem Rev*. 2017;117(10):7190-7239. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00504
142. Díaz M, Ortiz A, Ortiz I. Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 2014;469:379-396. doi:10.1016/j.memsci.2014.06.033
143. Wilkes JS, Zaworotko MJ. Air and Water Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids. *J Chem Soc Chem Com*. 1992;13:965-967. doi:10.1039/C39920000965
144. Fuller J, Carlin RT, De Long HC, Haworth D. Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: model for room temperature molten salts. *J Chem Soc, Chem Commun*. 1994;(3):299. doi:10.1039/c39940000299
145. Matsumoto H, Sakaebe H, Tatsumi K, Kikuta M, Ishiko E, Kono M. Fast cycling of Li/LiCoO₂ cell with low-viscosity ionic liquids based on bis(fluorosulfonyl)imide [FSI]⁻. *Journal of Power Sources*. 2006;160(2):1308-1313. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.018
146. Mayrand-Provencher L, Lin S, Lazzerini D, Rochefort D. Pyridinium-based protic ionic liquids as electrolytes for RuO₂ electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*. 2010;195(15):5114-5121. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.02.073
147. Salanne M. Ionic Liquids for Supercapacitor Applications. In: Kirchner B, Perlt E, eds. *Ionic Liquids II*. Topics in Current Chemistry Collections. Springer International Publishing; 2017:29-53. doi:10.1007/978-3-319-89794-3_2
148. Shim Y, Kim HJ. Nanoporous Carbon Supercapacitors in an Ionic Liquid: A Computer Simulation Study. *ACS Nano*. 2010;4(4):2345-2355. doi:10.1021/nn901916m
149. Largeot C, Portet C, Chmiola J, Taberna PL, Gogotsi Y, Simon P. Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor. *J Am Chem Soc*. 2008;130(9):2730-2731. doi:10.1021/ja7106178

150. Mourad E, Coustan L, Freunberger SA, et al. Biredox ionic liquids: electrochemical investigation and impact of ion size on electron transfer. *Electrochimica Acta*. 2016;206:513-523. doi:10.1016/j.electacta.2016.02.211
151. Zeng X, Song H, Shen ZY, Moskovits M. Progress and challenges of ceramics for supercapacitors. *Journal of Materiomics*. 2021;7(6):1198-1224. doi:10.1016/j.jmat.2021.03.001
152. Yu Z, Shang S, Seo J, et al. Exceptionally High Ionic Conductivity in $\text{Na}_3\text{P}_{0.62}\text{As}_{0.38}\text{S}_4$ with Improved Moisture Stability for Solid-State Sodium-Ion Batteries. *Adv Mater*. 2017;29(16):1605561. doi:10.1002/adma.201605561
153. Zhan C, Yu G, Lu Y, Wang L, Wujcik E, Wei S. Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices. *J Mater Chem C*. 2017;5(7):1569-1585. doi:10.1039/C6TC04269D
154. Wang Z, Li H, Tang Z, et al. Hydrogel Electrolytes for Flexible Aqueous Energy Storage Devices. *Adv Funct Mater*. 2018;28(48):1804560. doi:10.1002/adfm.201804560
155. Bara JE, Lessmann S, Gabriel CJ, Hatakeyama ES, Noble RD, Gin DL. Synthesis and Performance of Polymerizable Room-Temperature Ionic Liquids as Gas Separation Membranes. *Ind Eng Chem Res*. 2007;46(16):5397-5404. doi:10.1021/ie0704492
156. Ye YS, Rick J, Hwang BJ. Ionic liquid polymer electrolytes. *J Mater Chem A*. 2013;1(8):2719-2743. doi:10.1039/C2TA00126H
157. Osada I, de Vries H, Scrosati B, Passerini S. Ionic-Liquid-Based Polymer Electrolytes for Battery Applications. *Angew Chem Int Ed*. 2016;55(2):500-513. doi:10.1002/anie.201504971
158. Katakabe T, Kaneko T, Watanabe M, Fukushima T, Aida T. Electric Double-Layer Capacitors Using "Bucky Gels" Consisting of an Ionic Liquid and Carbon Nanotubes. *J Electrochem Soc*. 2005;152(10):A1913. doi:10.1149/1.2001187
159. Le Bideau J, Viau L, Vioux A. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chem Soc Rev*. 2011;40(2):907-925. doi:10.1039/C0CS00059K
160. Guyomard-Lack A, Abusleme J, Soudan P, Lestriez B, Guyomard D, Bideau JL. Hybrid Silica-Polymer Ionogel Solid Electrolyte with Tunable Properties. *Advanced Energy Materials*. 2014;4(8):1301570. doi:10.1002/aenm.201301570
161. Néouze MA, Bideau JL, Leroux F, Vioux A. A route to heat resistant solid membranes with performances of liquid electrolytes. *Chem Commun*. 2005;(8):1082-1084. doi:10.1039/B416267F
162. Néouze MA, Le Bideau J, Vioux A. Versatile heat resistant solid electrolytes with performances of liquid electrolytes. *Progress in Solid State Chemistry*. 2005;33(2-4):217-222. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2005.11.049
163. Le Bideau J, Gaveau P, Bellayer S, Néouze MA, Vioux A. Effect of confinement on ionic liquids dynamics in monolithic silica ionogels: ^1H NMR study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2007;9(40):5419. doi:10.1039/b711539c
164. Mitra S, Cerclier C, Berrod Q, et al. Ionic Liquids Confined in Silica Ionogels: Structural, Thermal, and Dynamical Behaviors. *Entropy*. 2017;19(4):140. doi:10.3390/e19040140

165. Cao Z, Liu H, Jiang L. Transparent, mechanically robust, and ultrastable ionogels enabled by hydrogen bonding between elastomers and ionic liquids. *Mater Horiz.* 2020;7(3):912-918. doi:10.1039/C9MH01699F
166. Navarra MA, Manzi J, Lombardo L, Panero S, Scrosati B. Ionic Liquid-Based Membranes as Electrolytes for Advanced Lithium Polymer Batteries. *ChemSusChem.* 2011;4(1):125-130. doi:10.1002/cssc.201000254
167. Guo P, Su A, Wei Y, et al. Healable, Highly Conductive, Flexible, and Nonflammable Supramolecular Ionogel Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2019;11(21):19413-19420. doi:10.1021/acsami.9b02182
168. Hanabusa K, Fukui H, Suzuki M, Shirai H. Specialist Gelator for Ionic Liquids. *Langmuir.* 2005;21(23):10383-10390. doi:10.1021/la051323h
169. Mistry MK, Subianto S, Choudhury NR, Dutta NK. Interfacial Interactions in Aprotic Ionic Liquid Based Protonic Membrane and Its Correlation with High Temperature Conductivity and Thermal Properties. *Langmuir.* 2009;25(16):9240-9251. doi:10.1021/la901330y
170. Marie A, Said B, Galarneau A, et al. Silica based ionogels: interface effects with aprotic and protic ionic liquids with lithium. *Phys Chem Chem Phys.* 2020;22(41):24051-24058. doi:10.1039/D0CP03599H
171. Brachet M, Brousse T, Le Bideau J. All Solid-State Symmetrical Activated Carbon Electrochemical Double Layer Capacitors Designed with Ionogel Electrolyte. *ECS Electrochemistry Letters.* 2014;3(11):A112-A115. doi:10.1149/2.0051411eel
172. Fuller J, Breda AC, Carlin RT. Ionic Liquid-Polymer Gel Electrolytes. *J Electrochem Soc.* 1997;144(4):L67-L70. doi:10.1149/1.1837555
173. Dai S, Ju YH, Gao HJ, Lin JS, Pennycook SJ, Barnes CE. Preparation of silica aerogel using ionic liquids as solvents. *Chem Commun.* 2000;(3):243-244. doi:10.1039/a907147d
174. Wang P, Zakeeruddin SM, Exnar I, Grätzel M. High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on ionic liquid polymer gel electrolyte. *Chem Commun.* 2002;(24):2972-2973. doi:10.1039/B209322G
175. Fuller J, Breda AC, Carlin RT. Ionic liquid-polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 1998;459(1):29-34. doi:10.1016/S0022-0728(98)00285-X
176. Wang YL, Li B, Sarman S, et al. Microstructural and Dynamical Heterogeneities in Ionic Liquids. *Chem Rev.* Published online April 15, 2020:acs.chemrev.9b00693. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00693
177. Zhang S, Zhang J, Zhang Y, Deng Y. Nanoconfined Ionic Liquids. *Chem Rev.* 2017;117(10):6755-6833. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00509
178. Liu Y, Wu G, Fu H, Jiang Z, Chen S, Sha M. Immobilization and melting point depression of imidazolium ionic liquids on the surface of nano-SiO_x particles. *Dalton Trans.* 2010;39(13):3190. doi:10.1039/b924042j

179. Palumbo O, Trequattrini F, Vitucci FM, Navarra MA, Panero S, Paolone A. An Infrared Spectroscopy Study of the Conformational Evolution of the Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Ion in the Liquid and in the Glass State. *Advances in Condensed Matter Physics*. 2015;2015:1-11. doi:10.1155/2015/176067
180. Lassègues JC, Grondin J, Holomb R, Johansson P. Raman and ab initio study of the conformational isomerism in the 1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid. *J Raman Spectrosc*. 2007;38(5):551-558. doi:10.1002/jrs.1680
181. Nayeri M, Aronson MT, Bernin D, Chmelka BF, Martinelli A. Surface effects on the structure and mobility of the ionic liquid C₆C₁ImTFSI in silica gels. *Soft Matter*. 2014;10(30):5618-5627. doi:10.1039/C4SM00642A
182. Paschoal VH, Faria LFO, Ribeiro MCC. Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids. *Chem Rev*. 2017;117(10):7053-7112. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00461
183. Giffin GA, Moretti A, Jeong S, Passerini S. Complex Nature of Ionic Coordination in Magnesium Ionic Liquid-Based Electrolytes: Solvates with Mobile Mg²⁺ Cations. *J Phys Chem C*. 2014;118(19):9966-9973. doi:10.1021/jp502354h
184. Guyomard-Lack A, Said B, Dupré N, Galarneau A, Le Bideau J. Enhancement of lithium transport by controlling the mesoporosity of silica monoliths filled by ionic liquids. *New Journal of Chemistry*. 2016;40(5):4269-4276. doi:10.1039/C5NJ03318G
185. Asbani B, Douard C, Brousse T, Le Bideau J. High temperature solid-state supercapacitor designed with ionogel electrolyte. *Energy Storage Materials*. 2019;21:439-445. doi:10.1016/j.ensm.2019.06.004
186. Zhang J, Zhang Q, Li X, et al. Nanocomposites of ionic liquids confined in mesoporous silica gels: preparation, characterization and performance. *Phys Chem Chem Phys*. 2010;12(8):1971. doi:10.1039/b920556j
187. Kanakubo M, Hiejima Y, Minami K, Aizawa T, Nanjo H. Melting point depression of ionic liquids confined in nanospaces. *Chem Commun*. 2006;(17):1828. doi:10.1039/b600074f
188. Vioux A, Viau L, Volland S, Le Bideau J. Use of ionic liquids in sol-gel; ionogels and applications. *Comptes Rendus Chimie*. 2010;13(1-2):242-255. doi:10.1016/j.crci.2009.07.002
189. Sahrash R, Siddiqa A, Razzaq H, Iqbal T, Qaisar S. PVDF based ionogels: applications towards electrochemical devices and membrane separation processes. *Heliyon*. 2018;4(11):e00847. doi:10.1016/j.heliyon.2018.e00847
190. Stathatos E, Lianos P, Zakeeruddin SM, Liska P, Grätzel M. A Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell Based on a Sol-Gel Nanocomposite Electrolyte Containing Ionic Liquid. *Chem Mater*. 2003;15(9):1825-1829. doi:10.1021/cm0213568
191. Zhang J, Zhang W, Guo J, Yuan C, Yan F. Ultrahigh Ionic Liquid Content Supramolecular Ionogels for Quasi-Solid-State Dye Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta*. 2015;165:98-104. doi:10.1016/j.electacta.2015.02.244

192. Chang WQ, Apodaca DC, Peng WC, Chen-Yang YW. Protic ionic liquid-containing silica-based ionogels for nonhumidified PEMFC applications. *Ionics*. 2018;24(2):469-481. doi:10.1007/s11581-017-2212-9
193. Rao J, Wang X, Yunis R, et al. A novel proton conducting ionogel electrolyte based on poly(ionic liquids) and protic ionic liquid. *Electrochimica Acta*. 2020;346:136224. doi:10.1016/j.electacta.2020.136224
194. Chen N, Zhang H, Li L, Chen R, Guo S. Ionogel Electrolytes for High-Performance Lithium Batteries: A Review. *Adv Energy Mater*. 2018;8(12):1702675. doi:10.1002/aenm.201702675
195. Zhang H. Recognition of Ionic Liquids as High-Voltage Electrolytes for Supercapacitors. *Frontiers in Chemistry*. 2020;8:18. doi:10.3389/fchem.2020.00261
196. Shvedene NV, Chernyshov DV, Khrenova MG, Formanovsky AA, Baulin VE, Pletnev IV. Ionic Liquids Plasticize and Bring Ion-Sensing Ability to Polymer Membranes of Selective Electrodes. *Electroanalysis*. 2006;18(13-14):1416-1421. doi:10.1002/elan.200603537
197. Zhang LM, He Y, Cheng S, et al. Self-Healing, Adhesive, and Highly Stretchable Ionogel as a Strain Sensor for Extremely Large Deformation. *Small*. 2019;15(21):1804651. doi:10.1002/smll.201804651
198. Riisager A, Fehrmann R, Haumann M, Wasserscheid P. Supported ionic liquids: versatile reaction and separation media. *Top Catal*. 2006;40(1-4):91-102. doi:10.1007/s11244-006-0111-9
199. Bara JE, Hatakeyama ES, Gin DL, Noble RD. Improving CO₂ permeability in polymerized room-temperature ionic liquid gas separation membranes through the formation of a solid composite with a room-temperature ionic liquid. *Polym Adv Technol*. 2008;19(10):1415-1420. doi:10.1002/pat.1209
200. Guo L, Liu Y, Zhang C, Chen J. Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and Cyphos IL 104 carrier for Cr(VI) transport. *Journal of Membrane Science*. 2011;372(1-2):314-321. doi:10.1016/j.memsci.2011.02.014
201. El-Kady MF, Kaner RB. Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage. *Nat Commun*. 2013;4(1):1475. doi:10.1038/ncomms2446
202. Hsia B, Wang S, Kim MS, Carraro C, Maboudian R. All solid-state micro-supercapacitors using ionogel electrolyte. In: *2013 Transducers & Eurosensors XXVII: The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXVII)*. IEEE; 2013:1328-1331. doi:10.1109/Transducers.2013.6627022
203. Kim D, Lee G, Kim D, Ha JS. Air-Stable, High-Performance, Flexible Microsupercapacitor with Patterned Ionogel Electrolyte. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015;7(8):4608-4615. doi:10.1021/am5077843
204. Ye J, Tan H, Wu S, et al. Direct Laser Writing of Graphene Made from Chemical Vapor Deposition for Flexible, Integratable Micro-Supercapacitors with Ultrahigh Power Output. *Adv Mater*. 2018;30(27):1801384. doi:10.1002/adma.201801384
205. Song D, Zare Bidoky F, Secor EB, Hersam MC, Frisbie CD. Freestanding Ion Gels for Flexible, Printed, Multifunctional Microsupercapacitors. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2019;11(10):9947-9954. doi:10.1021/acsami.8b20766

206. Shi Y, Wang Y, Gu Y, Zheng L, Ma S, Xu X. Self-healable and stretchable ionogels serve as electrolytes and substrates for integrated all-in-one micro-supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*. 2020;392:123645. doi:10.1016/j.cej.2019.123645
207. Zheng S, Zhang C (John), Zhou F, et al. Ionic liquid pre-intercalated MXene films for ionogel-based flexible micro-supercapacitors with high volumetric energy density. *J Mater Chem A*. 2019;7(16):9478-9485. doi:10.1039/C9TA02190F
208. Asbani B, Bounor B, Robert K, et al. Reflow Soldering-Resistant Solid-State 3D Micro-Supercapacitors Based on Ionogel Electrolyte for Powering the Internet of Things. *J Electrochem Soc*. 2020;167(10):100551. doi:10.1149/1945-7111/ab9ccc
209. Su Z, Yang C, Xie B, et al. Scalable fabrication of MnO₂ nanostructure deposited on free-standing Ni nanocone arrays for ultrathin, flexible, high-performance micro- supercapacitor. *Environmental Science*. Published online 2014:9.
210. Brachet M, Gaboriau D, Gentile P, et al. Solder-reflow resistant solid-state micro-supercapacitors based on ionogels. *J Mater Chem A*. 2016;4(30):11835-11843. doi:10.1039/C6TA03142K
211. Zhou F, Huang H, Xiao C, et al. Electrochemically Scalable Production of Fluorine-Modified Graphene for Flexible and High-Energy Ionogel-Based Microsupercapacitors. *Journal of the American Chemical Society*. 2018;140(26):8198-8205. doi:10.1021/jacs.8b03235
212. Chang JK, Lee MT, Tsai WT, Deng MJ, Sun IW. X-ray Photoelectron Spectroscopy and in Situ X-ray Absorption Spectroscopy Studies on Reversible Insertion/Desorption of Dicyanamide Anions into/from Manganese Oxide in Ionic Liquid. *Chem Mater*. 2009;21(13):2688-2695. doi:10.1021/cm9000569
213. Lee MT, Li YS, Sun IW, Chang JK. Pseudocapacitive behavior of manganese oxide in lithium-ion-doped butylmethylpyrrolidinium–dicyanamide ionic liquid investigated using in situ X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Power Sources*. 2014;246:269-276. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.07.088
214. Matsumoto H, Sakaebe H, Tatsumi K. Preparation of room temperature ionic liquids based on aliphatic onium cations and asymmetric amide anions and their electrochemical properties as a lithium battery electrolyte. *Journal of Power Sources*. 2005;146(1-2):45-50. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.103
215. Tokuda H, Tsuzuki S, Susan MdABH, Hayamizu K, Watanabe M. How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties. *J Phys Chem B*. 2006;110(39):19593-19600. doi:10.1021/jp064159v
216. Widegren JA, Saurer EM, Marsh KN, Magee JW. Electrolytic conductivity of four imidazolium-based room-temperature ionic liquids and the effect of a water impurity. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2005;37(6):569-575. doi:10.1016/j.jct.2005.04.009
217. Cao Y, Mu T. Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis. *Ind Eng Chem Res*. 2014;53(20):8651-8664. doi:10.1021/ie5009597
218. Islam MdA, Rahman MM. Kinetics of Reductive Dissolution of Manganese Dioxide in Aqueous Formic Acid at 298 K. *J coll sci biotechnol*. 2014;3(3):279-282. doi:10.1166/jcsb.2014.1097

219. Sedlak P, Sobola D, Gajdos A, Dallaev R, Nebojsa A, Kubersky P. Surface Analyses of PVDF/NMP/[EMIM][TFSI] Solid Polymer Electrolyte. *Polymers*. 2021;13(16):2678. doi:10.3390/polym13162678
220. Angell CA. Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1988;102(1-3):205-221. doi:10.1016/0022-3093(88)90133-0
221. Campbell AN, Bailey RA. The System Lithium Nitrate–Ethanol–Water And Its Component Binary Systems. *Can J Chem*. 1958;36(3):518-536. doi:10.1139/v58-074
222. Fujii K, Fujimori T, Takamuku T, Kanzaki R, Umebayashi Y, Ishiguro S ichi. Conformational Equilibrium of Bis(trifluoromethanesulfonyl) Imide Anion of a Room-Temperature Ionic Liquid: Raman Spectroscopic Study and DFT Calculations. *J Phys Chem B*. 2006;110(16):8179-8183. doi:10.1021/jp0612477
223. Hardwick LJ, Holzapfel M, Wokaun A, Novák P. Raman study of lithium coordination in EMI-TFSI additive systems as lithium-ion battery ionic liquid electrolytes. *J Raman Spectrosc*. 2007;38(1):110-112. doi:10.1002/jrs.1632
224. Golub B, Neumann J, Odebrecht LM, Ludwig R, Paschek D. Revisiting Imidazolium Based Ionic Liquids: Effect of the Conformation Bias of the [NTf₂] Anion Studied By Molecular Dynamics Simulations. *J Chem Phys*. 2017;148:193828-193838. doi:10.1063/1.5013096
225. Martinelli A. Conformational Changes and Phase Behaviour in the Protic Ionic Liquid 1-Ethylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide in the Bulk and Nano-Confined State: Conformational Changes and Phase Behaviour in a Protic Ionic Liquid. *Eur J Inorg Chem*. 2015;2015(7):1300-1308. doi:10.1002/ejic.201402496
226. Lassègues JC, Grondin J, Talaga D. Lithium solvation in bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-based ionic liquids. *Phys Chem Chem Phys*. 2006;8(48):5629-5632. doi:10.1039/B615127B
227. Borodin O, Giffin GA, Moretti A, et al. Insights into the Structure and Transport of the Lithium, Sodium, Magnesium, and Zinc Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Salts in Ionic Liquids. *J Phys Chem C*. 2018;122(35):20108-20121. doi:10.1021/acs.jpcc.8b05573
228. Rey I, Johansson P, Lindgren J, Lassègues JC, Grondin J, Servant L. Spectroscopic and Theoretical Study of (CF₃SO₂)₂N⁻ (TFSI⁻) and (CF₃SO₂)₂NH (HTFSI). *J Phys Chem A*. 1998;102(19):3249-3258. doi:10.1021/jp980375v
229. Capitani F, Trequattrini F, Palumbo O, Paolone A, Postorino P. Phase Transitions of PYR₁₄-TFSI as a Function of Pressure and Temperature: the Competition between Smaller Volume and Lower Energy Conformer. *J Phys Chem B*. 2016;120(11):2921-2928. doi:10.1021/acs.jpcc.5b12667
230. Martinelli A, Matic A, Johansson P, et al. Conformational evolution of TFSI⁻ in protic and aprotic ionic liquids. *J Raman Spectrosc*. 2011;42(3):522-528. doi:10.1002/jrs.2713
231. Forsyth M, Chimdi T, Seeber A, Gunzelmann D, Howlett PC. Structure and dynamics in an organic ionic plastic crystal, N-ethyl-N-methyl pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide, mixed with a sodium salt. *J Mater Chem A*. 2014;2(11):3993-4003. doi:10.1039/C3TA15153K

232. Lassègues JC, Grondin J, Aupetit C, Johansson P. Spectroscopic Identification of the Lithium Ion Transporting Species in LiTFSI-Doped Ionic Liquids. *J Phys Chem A*. 2009;113(1):305-314. doi:10.1021/jp806124w
233. Verma YL, Singh RK. Conformational States of Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide in Bulk and Confined Silica Nanopores Probed by Crystallization Kinetics Study. *J Phys Chem C*. 2015;119(43):24381-24392. doi:10.1021/acs.jpcc.5b06672
234. Ponrouch A, Dedryvère R, Monti D, et al. Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization. *Energy Environ Sci*. 2013;6(8):2361. doi:10.1039/c3ee41379a
235. Castiglione F, Famulari A, Raos G, et al. Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids Doped with Lithium Salts: How Does Li⁺ Coordination Affect Its Diffusivity? *J Phys Chem B*. 2014;118(47):13679-13688. doi:10.1021/jp509387r
236. Monti D, Jónsson E, Palacín MR, Johansson P. Ionic liquid based electrolytes for sodium-ion batteries: Na⁺ solvation and ionic conductivity. *Journal of Power Sources*. 2014;245:630-636. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.06.153
237. Wang F, Li L, Yang X, et al. Influence of additives in a PVDF-based solid polymer electrolyte on conductivity and Li-ion battery performance. *Sustainable Energy Fuels*. 2018;2(2):492-498. doi:10.1039/C7SE00441A
238. Eustache E, Tilmant P, Morgenroth L, et al. High Surface Capacity Li-Ion All Solid State 3D Microbattery Based on Anatase TiO₂ Deposited by ALD on Silicon Microstructures. *ECS Transactions*. 2013;58(10):119-129. doi:10.1149/05810.0119ecst
239. Eustache E, Douard C, Retoux R, Lethien C, Brousse T. MnO₂ Thin Films on 3D Scaffold: Microsupercapacitor Electrodes Competing with "Bulk" Carbon Electrodes. *Advanced Energy Materials*. 2015;5(18):1500680. doi:10.1002/aenm.201500680
240. Létiche M, Eustache E, Freixas J, et al. Atomic Layer Deposition of Functional Layers for on Chip 3D Li-Ion All Solid State Microbattery. *Adv Energy Mater*. 2017;7:1601402. doi:10.1002/aenm.201601402
241. Franger S, Bach S, Farcy J. Synthesis, structural and electrochemical characterizations of the sol-gel birnessite MnO_{1.84} · 0.6H₂O. *Journal of Power Sources*. 2002;109(2):262-275. doi:10.1016/S0378-7753(02)00072-1
242. Ko WY, Chen LJ, Chen YH, Lin KJ. Solvothermal synthesis of shape-controlled manganese oxide materials and their electrochemical capacitive performances. *J Mater Res*. 2014;29(1):107-114. doi:10.1557/jmr.2013.238
243. Ahmed KAM. Hydrothermal preparation of nanostructured manganese oxides (MnO_x) and their electrochemical and photocatalytic properties. *Chemical Engineering Journal*. 2011;172:531-539. doi:10.1016/j.cej.2011.05.070
244. Babakhani B, Ivey DG. Effect of electrodeposition conditions on the electrochemical capacitive behavior of synthesized manganese oxide electrodes. *Journal of Power Sources*. 2011;196(24):10762-10774. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.08.102
245. Broughton JN, Brett MJ. Variations in MnO₂ electrodeposition for electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*. 2005;50(24):4814-4819. doi:10.1016/j.electacta.2005.03.006

246. Della Noce R, Eugénio S, Silva TM, Carmezim MJ, Montemor MF. Electrodeposition: a versatile, efficient, binder-free and room temperature one-step process to produce MnO₂ electrochemical capacitor electrodes. *RSC Adv.* 2017;7(51):32038-32043. doi:10.1039/C7RA04481J
247. Suhasini. Effect of deposition method and the surfactant on high capacitance of electrochemically deposited MnO₂ on stainless steel substrate. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2013;690:13-18. doi:10.1016/j.jelechem.2012.11.040
248. Dubal DP, Dhawale DS, Gujar TP, Lokhande CD. Effect of different modes of electrodeposition on supercapacitive properties of MnO₂ thin films. *Applied Surface Science.* 2011;257(8):3378-3382. doi:10.1016/j.apsusc.2010.11.028
249. Cross A, Morel A, Cormie A, Hollenkamp T, Donne S. Enhanced manganese dioxide supercapacitor electrodes produced by electrodeposition. *Journal of Power Sources.* 2011;196(18):7847-7853. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.04.049
250. Bounor B. Micro-supercondensateurs 3D tout solide à électrodes hiérarchiques fabriqués à l'échelle du wafer. Université de Nantes, IMN; 2019. <https://www.theses.fr/2019NANT4024>
251. Villalobos J, Golnak R, Xi L, Schuck G, Risch M. Reversible and irreversible processes during cyclic voltammetry of an electrodeposited manganese oxide as catalyst for the oxygen evolution reaction. *J Phys Energy.* 2020;2(3):034009. doi:10.1088/2515-7655/ab9fe2
252. Trasatti S. Effect of the Nature of the Metal on the Dielectric Properties of Polar Liquids at the Interface with Electrodes. A Phenomenological Approach. *J Electroanal Chem.* 1981;(123):121-139. doi:10.1016/S0022-0728(81)80047-2
253. Trasatti S. Prediction of Double Layer Parameters. The Case of Silver. *J Electroanal Chem.* 1984;172:27-48. doi:10.1016/0022-0728(84)80173-4
254. Popat PV, Hackerman N. Capacity of the Electrical Double Layer and Adsorption at Polarized Platinum Electrodes. I. Adsorption of Anions. *J Phys Chem.* 1958;62(10):1198-1203. doi:10.1021/j150568a009
255. Cole KS, Cole RH. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *The Journal of Chemical Physics.* 1941;9(4):341-351. doi:10.1063/1.1750906
256. Taberna PL, Simon P, Fauvarque JF. Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors. *J Electrochem Soc.* 2003;150(3):A292-A300. doi:10.1149/1.1543948
257. Balducci A, Henderson WA, Mastragostino M, Passerini S, Simon P, Soavi F. Cycling stability of a hybrid activated carbon//poly(3-methylthiophene) supercapacitor with N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid as electrolyte. *Electrochimica Acta.* 2005;50(11):2233-2237. doi:10.1016/j.electacta.2004.10.006
258. Choi C, Robert K, Whang G, Roussel P, Lethien C, Dunn B. Photopatternable hydroxide ion electrolyte for solid-state micro-supercapacitors. *Joule.* 2021;5(9):2466-2478. doi:10.1016/j.joule.2021.07.003
259. Wang S, Hsia B, Carraro C, Maboudian R. High-performance all solid-state micro-supercapacitor based on patterned photoresist-derived porous carbon electrodes and an ionogel electrolyte. *J Mater Chem A.* 2014;2(21):7997-8002. doi:10.1039/C4TA00570H

260. Song Z, Li L, Zhu D, et al. Synergistic design of a N, O co-doped honeycomb carbon electrode and an ionogel electrolyte enabling all-solid-state supercapacitors with an ultrahigh energy density. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019;7(2):816-826. doi:10.1039/C8TA10406A
261. Aradilla D, Sadki S, Bidan G. Beyond conventional supercapacitors: Hierarchically conducting polymer-coated 3D nanostructures for integrated on-chip micro-supercapacitors employing ionic liquid electrolytes. *Synthetic Metals*. 2019;247:131-143. doi:10.1016/j.synthmet.2018.11.022
262. Dupont MF, Donne SW. A Step Potential Electrochemical Spectroscopy Analysis of Electrochemical Capacitor Electrode Performance. *Electrochimica Acta*. 2015;167:268-277. doi:10.1016/j.electacta.2015.03.137
263. Dupont MF, Donne SW. Separating Faradaic and Non-Faradaic Charge Storage Contributions in Activated Carbon Electrochemical Capacitors Using Electrochemical Methods: I. Step Potential Electrochemical Spectroscopy. *J Electrochem Soc*. 2015;162(7):A1246-A1254. doi:10.1149/2.0611507jes
264. Dupont MF, Donne SW. Separating the Faradaic and Non-Faradaic Contributions to the Total Capacitance for Different Manganese Dioxide Phases. *J Electrochem Soc*. 2015;162(5):A5096-A5105. doi:10.1149/2.0161505jes
265. Forghani M, Donne SW. Modification of the Step Potential Electrochemical Spectroscopy Analysis Protocol to Improve Outcomes. *Journal of The Electrochemical Society*. 2019;166:A2727-A2737. doi:10.1149/2.0091913jes/meta
266. Chen D, Ding D, Li X, et al. Probing the Charge Storage Mechanism of a Pseudocapacitive MnO₂ Electrode Using *in Operando* Raman Spectroscopy. *Chem Mater*. 2015;27(19):6608-6619. doi:10.1021/acs.chemmater.5b03118
267. Bernardini S, Bellatreccia F, Casanova Municchia A, Della Ventura G, Sodo A. Raman spectra of natural manganese oxides. *J Raman Spectrosc*. 2019;50(6):873-888. doi:10.1002/jrs.5583
268. Yang L, Cheng S, Wang J, et al. Investigation into the origin of high stability of δ -MnO₂ pseudo-capacitive electrode using operando Raman spectroscopy. *Nano Energy*. 2016;30:293-302. doi:10.1016/j.nanoen.2016.10.018
269. Hsu YK, Chen YC, Lin YG, Chen LC, Chen KH. Reversible phase transformation of MnO₂ nanosheets in an electrochemical capacitor investigated by in situ Raman spectroscopy. *Chem Commun*. 2011;47(4):1252-1254. doi:10.1039/C0CC03902K
270. Julien C. Raman spectra of birnessite manganese dioxides. *Solid State Ionics*. 2003;159(3-4):345-356. doi:10.1016/S0167-2738(03)00035-3
271. Scheitenberger P, Brimaud S, Lindén M. XRD/Raman spectroscopy studies of the mechanism of (de)intercalation of Na⁺ from/into highly crystalline birnessite. *Mater Adv*. 2021;2(12):3940-3953. doi:10.1039/D1MA00161B
272. Bodin C, Mourad E, Zigah D, et al. Biredox ionic liquids: new opportunities toward high performance supercapacitors. *Faraday Discuss*. 2018;206:393-404. doi:10.1039/C7FD00174F
273. Moxfyre. *Diagramme Des Niveaux d'énergie Impliqués à La Spectroscopie Infrarouge, La Diffusion Rayleigh et La Diffusion Raman. L'épaisseur Des Lignes Indique Qualitativement*

- l'intensité Des Signaux de Chaque Transition.*; 2009.
https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_Raman
274. Mourad E, Coustan L, Lannelongue P, et al. Biredox ionic liquids with solid-like redox density in the liquid state for high-energy supercapacitors. *Nature Mater.* 2017;16(4):446-453. doi:10.1038/nmat4808
275. Bodin C. Etude des dynamiques d'électrolytes à base de liquides ioniques redox pour une application en supercondensateur. Université de Montpellier, ICGM; 2019. <http://www.theses.fr/2019MONT145>
276. Butts DM, McNeil PE, Marszewski M, et al. Engineering mesoporous silica for superior optical and thermal properties. *MRS Energy & Sustainability.* 2020;7(1):39. doi:10.1557/mre.2020.40

Annexes

A. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non-destructive qui permet, via l'étude des modes de vibrations, d'analyser la composition et la structure d'un matériau ainsi que la morphologie d'un système solide ou moléculaire. Cette technique a été utilisée dans ce travail pour caractériser les interactions moléculaires au sein de liquides ioniques et ionogels et aussi pour étudier l'évolution de la structure du MnO_2 pendant son cyclage.

Cette technique est basée sur l'effet Raman, qui est un décalage en fréquence de bandes de vibrations qui fait suite à un échange d'énergie entre les photons d'une source de lumière incidente et le matériau analysé.

Avec l'application focalisée d'un laser (de longueur d'onde et puissance définies) sur un matériau, une faible partie des photons est diffusée de manière inélastique après avoir interagi avec les atomes qui composent le matériau. Ces photons ont une fréquence différente de celle qu'ils avaient initialement, qui correspond à un ou des modes de vibrations d'une liaison interatomique dans le matériau analysé. La diffusion est dite de type Stokes ou de type anti-Stokes, respectivement lorsque les photons diffusés perdent en énergie (plus basse fréquence) ou gagnent en énergie (plus haute fréquence) (Voir Figure A-1).

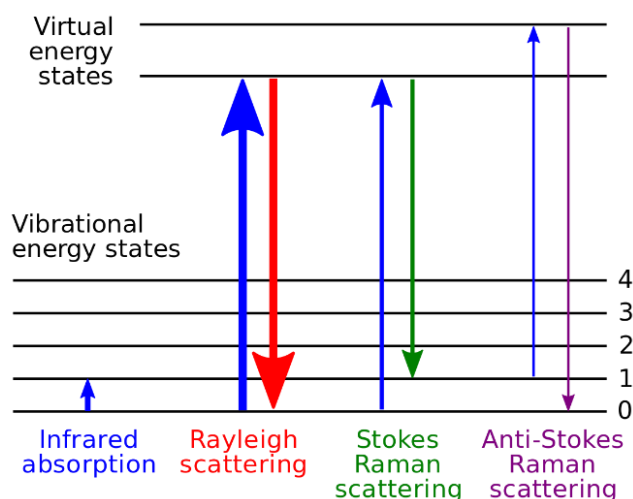


Figure A-1 : Diagramme de niveaux d'énergie avec l'absorption infrarouge et les diffusions Rayleigh, Raman Stokes et Raman anti-Stokes ²⁷³.

Deux spectromètres Raman différents ont été utilisés dans ces travaux avec des lasers de longueur d'onde de 1064 nm et 633 nm, respectivement pour l'étude des liquides ioniques non-confinés et ionogels et celle des électrodes de MnO_2 .

B. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans ces travaux, la conductivité ionique des liquides ioniques et ionogels, les capacités et les résistances des micro-supercondensateurs complets ont été obtenues via cette technique. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS, pour « Electrochemical Impedance Spectroscopy ») permet d'étudier les phénomènes qui résultent des interactions entre un conducteur ionique et un circuit électrique (réaction chimique, transfert de charge, réorientation de dipôle...).

Sur une gamme de fréquence définie, une tension sinusoïdale de faible amplitude est appliquée sur l'échantillon et le courant délivré suite à l'application de cette tension est mesuré. Les mesures d'impédance électrochimique réalisées dans ces travaux ont été appliquées avec une amplitude de 20 mV (crête à crête) dans la gamme de fréquence 184 kHz – 100 mHz. Pour une fréquence donnée, la valeur de l'impédance $Z(f)$ en ohm est obtenue selon l'Equation (A-1) suivante :

$$Z(f) = \frac{U(f)}{I(f)} \quad (A-1)$$

Avec $U(f)$ et $I(f)$ respectivement la tension (V) et le courant (A) à la fréquence f .

En fonction de la fréquence appliquée et donc des phénomènes induits, l'impédance n'a pas la même valeur. Son évolution peut être tracée avec un diagramme de Nyquist ($-\text{Im}(Z)$ vs $\text{Re}(Z)$) ou un diagramme de Bode ($\text{Re}(Z)$ vs f et $\text{Im}(Z)$ vs f), avec $\text{Re}(Z)$ et $\text{Im}(Z)$ respectivement les parties réelles et imaginaires de l'impédance Z .

La conductivité ionique σ (S.cm^{-1}) peut être retrouvée par l'intermédiaire du diagramme de Nyquist selon l'Equation (A-2) suivante :

$$\sigma = \frac{e}{R * S} \quad (A-2)$$

Avec e l'épaisseur de l'électrolyte (cm), S la surface de contact (cm^2) et R la résistance mesurée au croisement de la droite assimilée à la capacité de double couche (pour une résistance de transfert de charge négligeable) avec l'axe de Z' (Ω).

Projets exploratoires adjacents

Projets exploratoires adjacents	161
A. Liquides ioniques redox	162
A.1 Le liquide ionique redox TEMPO-Im ⁺ Br ⁻	162
A.2 Le liquide ionique redox AQ-TFSI ⁻ Na ⁺	165
B. Mesures de conductivité dans des silices poreuses de fractalité contrôlée	166

Dans cette partie, deux projets adjacents à ces travaux de thèse et issus de collaborations avec d'autres laboratoires sont présentés. Le premier concerne des liquides ioniques redox et présente des travaux succincts à propos de leur confinement dans un ionogel et de leur utilisation comme électrolyte pour micro-supercondensateurs. Le deuxième projet présente la caractérisation de ionogels à matrice silice de porosité et fractalité contrôlée. Les paramètres de fractalité et de fragilité, respectivement liés aux silices et aux ionogels, sont comparés et doivent permettre de progresser dans la compréhension des ionogels.

A. Liquides ioniques redox

Des liquides ioniques possédant un site d'activité redox ont été testés comme électrolytes pour des micro-supercondensateurs en configuration face-à-face Platine // Platine. Ces liquides ioniques ont été synthétisés à l'ICGM à Montpellier par l'équipe d'Olivier Fontaine ²⁷⁴.

A.1 Le liquide ionique redox TEMPO-Im⁺ Br⁻

Le liquide ionique TEMPOIm⁺ Br⁻ (4-methylimidazolium-2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl – brome) a un site d'activité pour des échanges redox (Voir Figure P-1(a)). A température ambiante, il a une viscosité très élevée.

Ce liquide ionique a pu être dilué à une concentration de 0.5M dans le liquide ionique EMImTFSI pour tester ses propriétés dans un milieu à viscosité contenue. La conductivité ionique (entre -20 °C et 80 °C) de ce mélange est réduite par la présence du TEMPOIm-Br.

Le mélange EMImTFSI + 0.5M TEMPOIm-Br a pu être confiné dans une matrice de PVDF pour former un ionogel (Voir Figure P-1(b)). Des mesures de conductivité sont réalisées sur une pastille de ce ionogel et sont présentées en Figure P-1(c). Des conductivités ioniques similaires à celles d'un ionogel contenant exclusivement EMImTFSI sont obtenues. Ce comportement diffère de celui observé dans un milieu non-confiné où la présence du liquide ionique redox fait diminuer la conductivité.

Le mélange de liquide ionique EMImTFSI + 0,5M TEMPOIm-Br a ensuite été utilisé dans un système à deux électrodes de platine face-à-face. Ces électrodes ont une surface de 4 mm² et sont microstructurées avec des microtubes (gain de surface de 25). La fenêtre de stabilité en potentiel et la présence des pics redox du TEMPOIm-Br sont suivies par voltampérométrie cyclique (Voir Figure P-2). Selon l'évolution de courant observée, la fenêtre de potentiel retenue pour les tests suivants est de 1,5 V. Cette fenêtre de potentiel est assez large pour inclure les potentiels d'oxydation et de réduction de la fonction redox greffée sur le liquide ionique et assez étroite pour ne pas conduire à une dégradation de l'électrolyte.

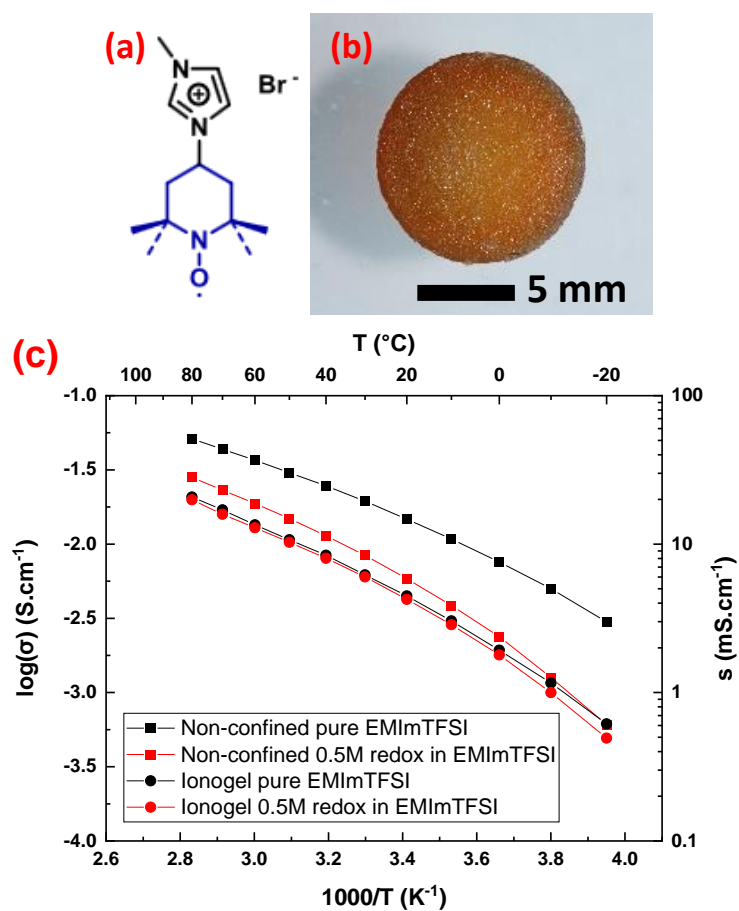


Figure P-1 : (a) Dessin du liquide ionique TEMPOIm⁺ Br⁻, adapté de C. Bodin ²⁷⁵. (b) Pastille de ionogel [PVDF]/EMImTFSI + 0,5M TEMPOIm-Br 17/83 wt%. (c) Conductivités ioniques de EMImTFSI avec et sans 0,5M TEMPOIm-Br, non-confiné et confiné.

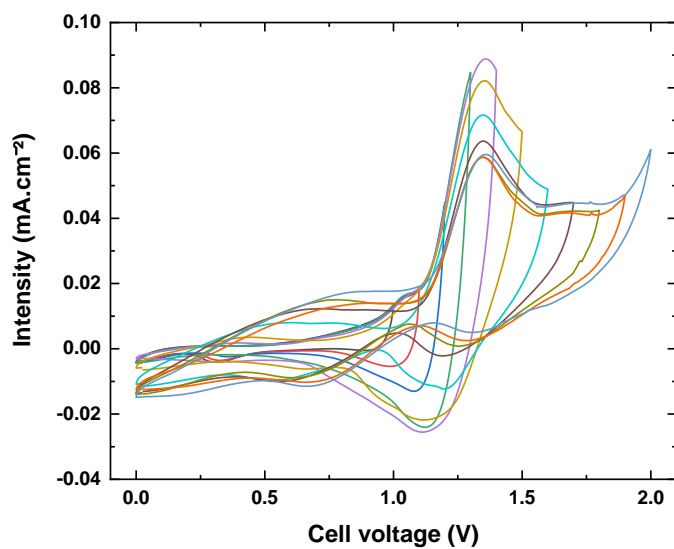


Figure P-2 : Voltampérométries cycliques de différentes fenêtres de potentiel avec EMImTFSI + 0,5M TEMPOIm-Br.

Des micro-supercondensateurs face-à-face avec des électrodes microstructurées de platine sont assemblées avec EMImTFSI + 0,5M TEMPO-ImBr. Des cyclages entre 0 et 1,5 V et à différentes vitesses de balayage (100 mV.s^{-1} , 20 mV.s^{-1} et 2 mV.s^{-1}) sont appliqués à ces dispositifs (Voir Figure P-3). A forte vitesse de balayage, les pics d'oxydation et de réduction du TEMPO-ImBr sont observables et quasi réversibles. Puis, plus la vitesse de balayage diminue, plus le pic de réduction s'estompe.

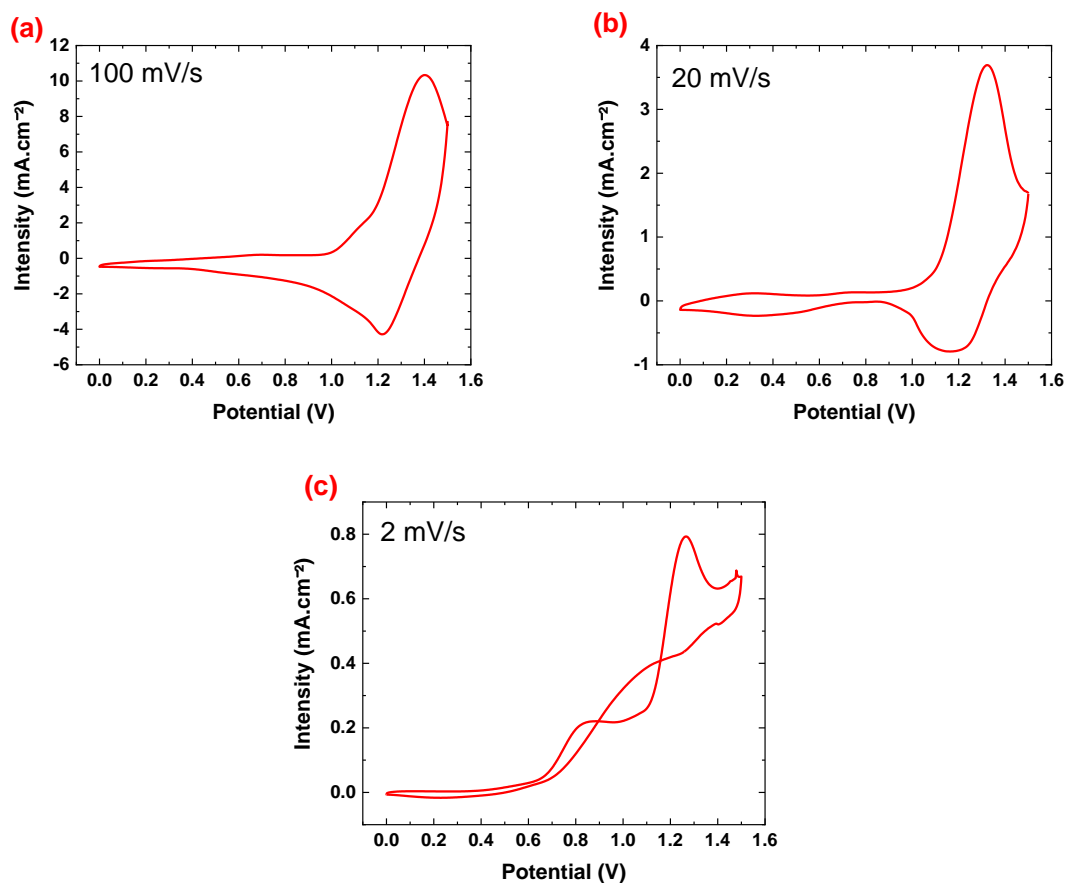


Figure P-3 : Voltampérométries cycliques de micro-supercondensateurs Pt // Pt avec EMImTFSI + 0,5M TEMPOIm-Br à des vitesses de balayage de 100 mV.s^{-1} (a), 20 mV.s^{-1} (b) et 2 mV.s^{-1} (c).

Les mêmes tests ont été réalisés en confinant le mélange de liquide ionique avec une matrice polymère PVDF. Les ionogels obtenus, à 87 wt% en liquide, ont été utilisés dans des micro-supercondensateurs. Des résultats similaires à ceux en Figure P-3 sont obtenus (Voir Figure P-4).

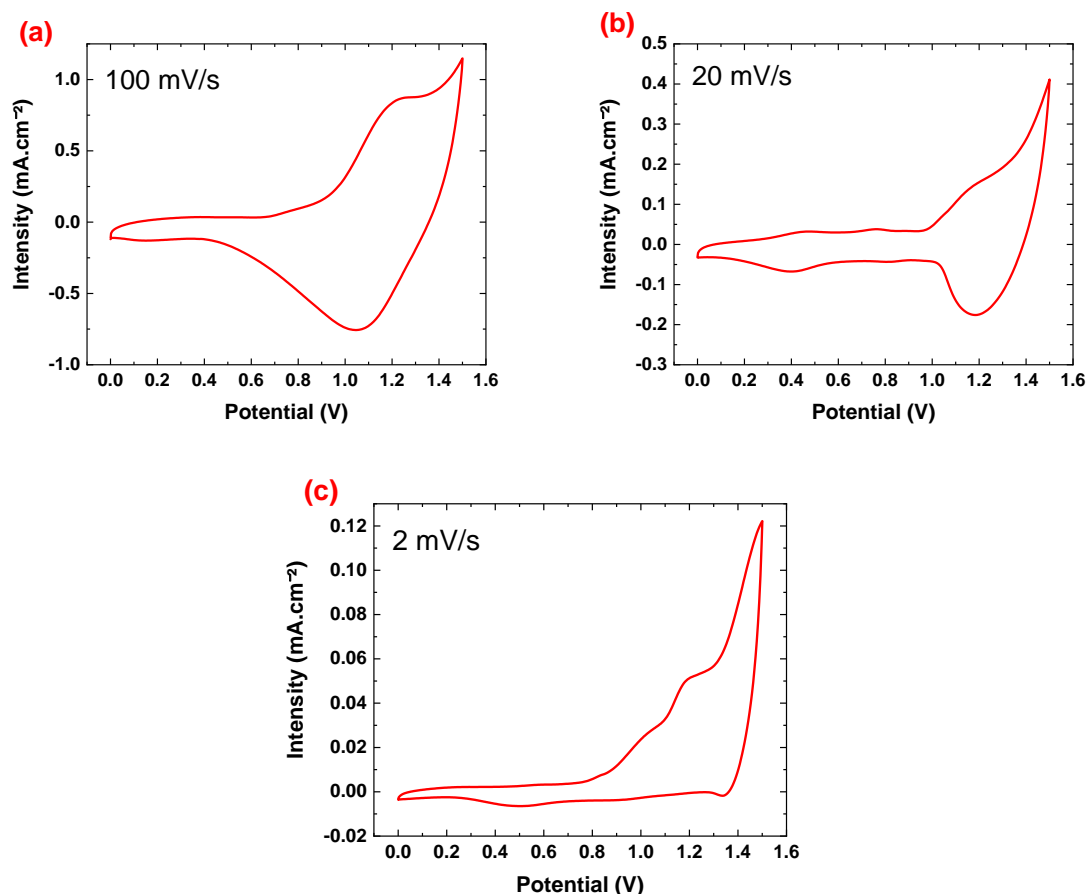


Figure P-4 : Voltampérométries cycliques de condensateurs Pt // Pt avec [PVDF]/EMImTFSI + 0,5M TEMPOIm-Br 17/83 wt% à des vitesses de balayage de 100 mV.s^{-1} , 20 mV.s^{-1} et 2 mV.s^{-1} .

A.2 Le liquide ionique redox AQ-TFSI⁻ Na⁺

Le liquide ionique AQ-TFSI⁻ Na⁺ (Anthaquinone-2-sulfonyl-trifluorométhylsulfonimide – Sodium) présente également un seul site d'activité redox. A température ambiante, il est sous forme solide.

Ce liquide ionique n'a pas pu être dilué dans EMImTFSI au-delà d'une concentration de 0,01M. A une telle concentration, l'influence sur la viscosité du EMImTFSI n'est pas visible. Enfin, son activité redox n'a pas pu être observée, ni celle d'un mélange avec le TEMPO-ImBr.

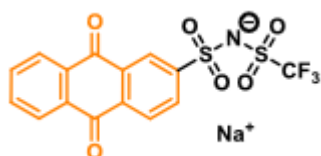


Figure P-5 : Dessin du liquide ionique AQ-TFSI⁻ Na⁺, adapté de C. Bodin ²⁷⁵.

B. Mesures de conductivité dans des silices poreuses de fractalité contrôlée

Différentes silices à fort volume poreux, petits diamètres de pores et fractalité contrôlée, fabriquées par l'équipe de Bruce Dunn à UCLA, ont été utilisées comme matrice confinante pour la fabrication de ionogels dans le but d'étudier leur fragilité. Les silices présentent notamment des chimies de surface différentes (hydrophile ou hydrophobe), des porosités différentes et des distributions de pores différentes. Ces paramètres sont regroupés dans le Tableau P-1 ci-dessous.

Tableau P-1 : Paramètres des silices utilisées comme réseau confinant.

Sample n°	Description	Fractality	Fragility Index	Porosity	BET surface area (m ² /g)	Total Pore Volume (cm ³ /g)	Fraction of microporous volume
1	TEOS-MTES 11, 2 vol% TMCS, calcined	2.1	3.5±0.2	87 %	1002	3.15	0.23
2	TEOS-MTES 11, 2 vol% TMCS calcined	2.2	3.2±0.1	91 %	817	3.94	0.14
3	TEOS-MTES 11, 2 vol% TMCS	2.2	3.8±0.2	90 %	1288	2.94	0.34
4	TEOS-MTES 11, 0.5 vol% TMCS	2.3	3.8±0.1	80 %	790	1.69	0.35
5	TEOS-MTES 11, 0.5 vol% TMCS calcined	2.4	3.6±0.2	91 %	991	4.36	0.16
6	TEOS-MTES 11	2.4	3.7±0.2	73 %	1257	1.66	0.69
7	TEOS-MTES 11, 1 vol% TMCS	2.4	4.3±0.2	85 %	1244	2.26	0.43
8	TEOS-MTES 11 calcined	2.5	4.6±0.2	67 %	882	0.78	0.88

Les échantillons de silice présentés dans ce tableau sont triés en fonction de leur dimension fractale. Ce paramètre décrit la distribution de la masse dans un réseau poreux, et par extension la tortuosité de ce réseau. Par exemple, une surface plane et un cube plein ont respectivement une fractalité de 2 et de 3. Les réseaux poreux ont alors des valeurs comprises entre 2 et 3 ; les silices présentées ici ont des valeurs de fractalité proches de 2 grâce à leur forte porosité ²⁷⁶.

Des ionogels peuvent être formés à partir de ces silices lorsque leur porosité est remplie de liquide ionique. Pour cela, un échantillon de chaque silice est séché à 50 °C sous vide pendant 10 h pour assurer l'absence d'eau. Ces échantillons sont ensuite placés en présence de EMImTFSI sous atmosphère inerte pour permettre au liquide ionique de remplir la porosité par capillarité. Après trois jours, la masse des ionogels obtenus ne change plus et leur porosité est considérée comme entièrement comblée par le liquide ionique.

Les conductivités ioniques de ces ionogels sont mesurées entre -20 et +80 °C par l'intermédiaire de spectroscopie d'impédance complexe. Les résultats sont présentés en Figure P-6 et présentent des ionogels avec une conductivité allant de valeurs très proches du liquide ionique non-confiné jusqu'à des valeurs bien plus faibles. Les échantillons 1, 2, 3, 5 et 6 présentent les meilleures conductivités, ce qui est à rapprocher avec les plus grands volumes poreux et aires de surface. Les valeurs de conductivité de chaque échantillon ont pu être approchées facilement par l'équation de Vogel-Tamman-Fulcher et leur indice de fragilité a pu être extrait (Voir Ch I.3.2.2).

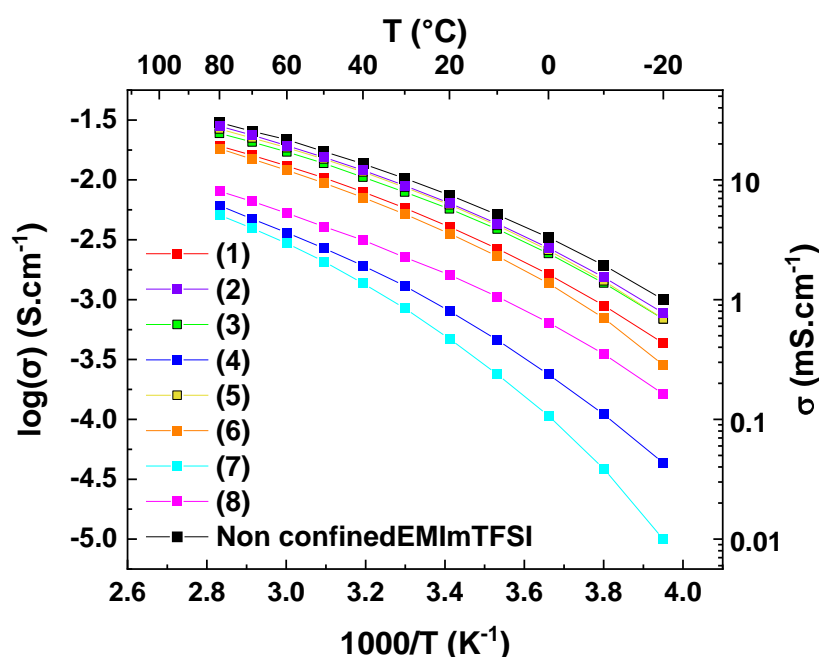


Figure P-6 : Conductivités ioniques des ionogels entre -20 et 80 °C. La conductivité du liquide ionique EMImTFSI non-confiné est également présentée à titre de comparaison.

Pour rappel, la fragilité caractérise la sensibilité thermique de la structure d'un liquide. L'indice de fragilité est inversement proportionnel à la fragilité. Une faible valeur de l'indice correspond à des interactions moléculaires faibles et une forte valeur correspond à des interactions moléculaires fortes. La fragilité est liée à la conductivité ionique et la viscosité du liquide.

La Figure P-7(a) présente l'évolution de l'indice de fragilité poreux de chaque échantillon en fonction de leur volume poreux. Avec l'augmentation du volume poreux, l'indice de fragilité diminue, donc la fragilité augmente. Les indices de fragilité des ionogels sont également présentés en fonction des valeurs de fractalité des silices utilisées comme réseau confinant (Voir Figure P-7(b)). Globalement, la fragilité diminue avec l'augmentation de la fractalité.

La nature chimique de la surface impacte également la dynamique des ions. En effet, les silices utilisées pour les ionogels n°6 et n°7 ont des fractalités et aires de surface similaires mais ont respectivement une surface hydrophile et hydrophobe. Malgré une porosité plus importante, le ionogel n°7 a une conductivité ionique bien plus faible que celle du ionogel n°6. La surface hydrophobe de la matrice silice de l'échantillon n°7 semble défavoriser la mobilité ionique.

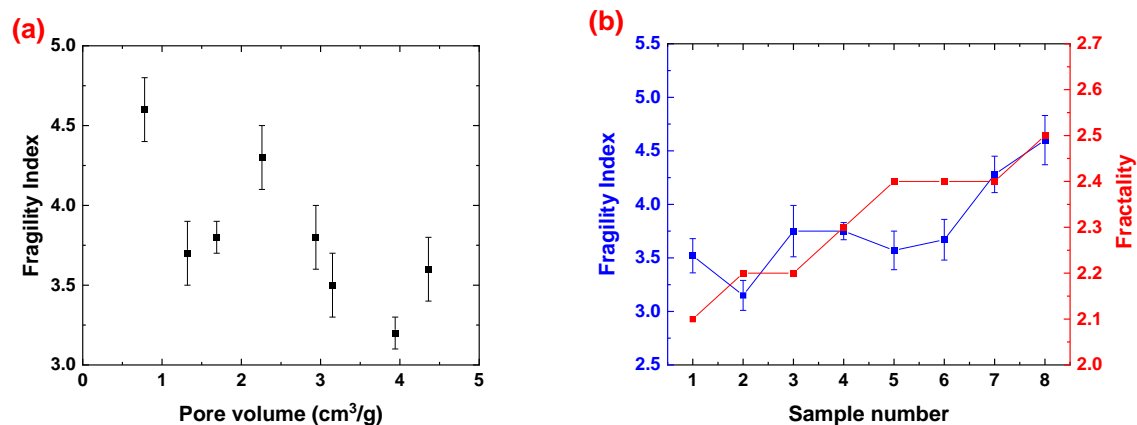


Figure P-7 : (a) Evolution de la valeur de fractalité en fonction du volume poreux des silices utilisées. (b) Corrélation de l'indice de fragilité et de la fractalité pour chaque échantillon.

Titre : Micro-supercondensateurs 3D tout-solide à base de dioxyde de manganèse et d'électrolyte ionogel

Mots clés : Micro-supercondensateur, tout-solide, ionogel, MnO_2 , pseudocapacité

Résumé : Les micro-supercondensateurs sont des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie conçus pour être utilisés dans l'électronique portable, les capteurs et l'Internet des Objets. Ces dispositifs ont une grande durée de vie et une forte densité de puissance. Cependant, pour répondre à des besoins d'autonomie et de fiabilité, leur densité d'énergie doit être améliorée et un électrolyte solide doit être utilisé. Ce travail est axé sur ces deux problématiques qui sont étudiées conjointement via la caractérisation de micro-supercondensateurs complets.

L'emploi simultané d'électrodes 3D obtenues par la micro-gravure d'un substrat de silicium et de MnO_2 , un matériau pseudocapacitif (un matériau présentant des réactions faradiques assimilable à des réactions capacitatives) permettent notamment d'améliorer la densité d'énergie des dispositifs.

Les ionogels (liquides ioniques confinés) sont des matériaux solides qui présentent des caractéristiques de mobilité ionique proche de celles d'un liquide. Ils sont utilisés dans ce travail comme électrolyte solide avec les électrodes 3D pseudocapacitives à base de MnO_2 . L'ajout d'ions alcalins Li^+ et Na^+ dans les liquides ioniques et les ionogels modifie leurs propriétés de conductivité ionique et leurs organisations moléculaires. La présence de ces ions impacte positivement les réactions redox au niveau des électrodes de MnO_2 et améliore les performances des micro-supercondensateurs.

Enfin, les interactions entre l'électrolyte et les électrodes de MnO_2 sont caractérisées par deux méthodes de spectroscopie *operando*. Les réactions redox du MnO_2 et leur influence sur les performances des micro-supercondensateurs sont étudiés en fonction de la nature de l'électrolyte.

Title : All-solid 3D micro-supercapacitors based on manganese dioxide and ionogel electrolyte

Keywords : Micro-supercapacitor, all-solid, ionogel, MnO_2 , pseudocapacitance

Abstract : Micro-supercapacitors are electrochemical energy storage devices designed to be used in portable electronics, sensors and the Internet of Things. These devices have a long lifespan and a high power density. However, to meet the needs of autonomy and reliability, their energy density must be improved and a solid electrolyte must be used. This work is focused on these two issues which are studied jointly through the characterization of complete micro-supercapacitors.

The simultaneous use of 3D electrodes, obtained by the micro-etching of a silicon substrate, and of MnO_2 , a pseudocapacitive material (a material exhibiting faradic reactions comparable to capacitive reactions) makes it possible to improve the energy density devices.

Ionogels (confined ionic liquids) are solid materials that exhibit ionic mobility characteristics close to those of a liquid. They are used in this work as solid electrolyte with the pseudocapacitive 3D electrodes based on MnO_2 . The addition of Li^+ and Na^+ alkaline ions in ionic liquids and ionogels changes their ionic conductivity properties and molecular organizations. The presence of these ions positively impacts the redox reactions of the MnO_2 electrodes and improves the performance of the micro-supercapacitors.

Finally, the interactions between the electrolyte and the MnO_2 electrodes are characterized by two *operando* spectroscopy methods. The redox reactions of MnO_2 and their impact on the performance of micro-supercapacitors are studied according to the nature of the electrolyte.