



UNIVERSITÉ FRANÇOIS – RABELAIS DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE EMSTU

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Électrolytes pour l'Énergie (PCM2E)



Marina PORCHER

soutenue le : 14 décembre 2016

pour obtenir le grade de : Docteur de l'université François – Rabelais de Tours

Discipline/ Spécialité : Chimie / Chimie-Physique / Chimie des matériaux

Matériaux nanostructurés Polymères Conjugués / NanoTubes de Carbone Verticalement Alignés pour la réalisation de supercondensateurs

THÈSE dirigée par :		
Directeur : TRAN-VAN François	Professeur, Université François Rabelais, Tours	
Co-Directeur : AUBERT Pierre-Henri	Maitre de Conférences-HDR, Université de Cergy Pontoise	
RAPPORTEURS :		
COJOCARU Costel-Sorin	Directeur de Recherche, CNRS, Ecole Polytechnique, Université Paris-Saclay	
DEBIEMME-CHOUVY Catherine	Directrice de Recherche, CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Paris	
AUBERT Pierre-Henri	Maitre de Conférences-HDR, Université de Cergy-Pontoise	
BIDAN Gérard	Directeur de Recherche, CEA, Université Grenoble-Alpes	
COJOCARU Costel-Sorin	Directeur de Recherche, CNRS, Ecole Polytechnique, Université Paris-Saclay	
DEBIEMME-CHOUVY Catherine	Directrice de Recherche, CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Paris	
GHAMOUSS Fouad	Maitre de Conférences-HDR, Université François Rabelais, Tours	
PINAULT Mathieu	Chercheur-Ingénieur, CEA, Université Paris-Saclay	
RANDRIAMAHAZAKA Hyacinthe	Professeur, Université Paris Diderot, Paris	
TRAN-VAN François	Professeur, Université François Rabelais, Tours	

INVITÉ du JURY : BOULANGER Pascal

Chercheur-Ingénieur, Nawatechnologies, Gardanne

Remerciements

Ces travaux de thèse sont le fruit d'une étroite collaboration entre le laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Électrolytes pour l'Énergie (PCM2E – EA 6299) de l'Université François Rabelais de Tours, le Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères et des Interfaces (LPPI – EA 2528) de l'Université de Cergy-Pontoise et le Laboratoire d'Edifices Nanométriques (LEDNA, NIMBE, CEA, CNRS – UMR 3685) de l'Université Paris-Saclay. Ils ont été réalisés avec l'appui financier de la Région Centre Val de Loire et de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le cadre du programme Jeune Chercheuse Jeune Chercheur « Electrodes Nanostructurées Multifonctionnelles » (ENaMu).

Je tiens, dans un premier temps, à remercier l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail de thèse en acceptant de le juger, pour leur expertise, leurs remarques et les discussions associées. Je remercie ainsi Madame Catherine DEBIEMME-CHOUVY, Directrice de recherche CNRS de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris, et Monsieur Costel-Sorin COJOCARU, Directeur de recherche CNRS de l'Ecole Polytechnique de l'Université Paris-Saclay, pour avoir acceptés d'évaluer ces travaux de thèse en qualité de rapporteurs et pour le temps qu'ils y ont consacrés. Je remercie également Monsieur Hyacinthe RANDRIAMAHAZAKA, Professeur de l'Université Paris Diderot, pour son rôle en tant qu'examinateur, ainsi que Monsieur Gérard BIDAN, Directeur de recherche CEA de l'Université Grenoble-Alpes, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury.

J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur François TRAN-VAN, à mon co-directeur de thèse, Monsieur Pierre-Henri AUBERT, ainsi qu'à mes encadrants, Monsieur Fouad GHAMOUSS, Madame Martine MAYNE-L'HERMITE et Monsieur Mathieu PINAULT, pour m'avoir confié ce passionnant sujet de thèse et accueilli au sein de leur équipe respective. Je les remercie réellement pour la confiance et l'autonomie qu'ils ont su m'accorder au cours de ces années, pour m'avoir fait partager leurs connaissances scientifiques, pour leur aide, leurs conseils, leurs encouragements et leur patience. La pluridisciplinarité de ce sujet de recherche et le travail au sein des différentes équipes ont rendu cette expérience de thèse captivante et extrêmement enrichissante, tant scientifiquement qu'humainement. Merci.

Je remercie les collaborateurs avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler, notamment Monsieur Michel TABARANT (CEA-Saclay, DEN, DANS, DPC, SEARS, LISL) pour l'analyse par spectroscopie à décharge luminescente (SDL) de mes substrats d'acier inoxydable traités thermiquement, ainsi que Monsieur Daniel L'HERMITE (CEA-Saclay, DEN, DANS, DPC, SEARS, LANIE) pour ses analyses par spectroscopie d'émission optique de plasma créé par laser (LIBS). Merci également à Messieurs André FILLON et Didier GUYADER de l'atelier mécanique du LIDYL (CEA-Saclay, IRAMIS) pour la réalisation de mes cellules électrochimiques sur-mesure et leurs conseils d'amélioration. Je remercie Madame Nathalie POIROT (GREMAN, Université François Rabelais de Tours) pour m'avoir permis de venir réaliser mes analyses thermogravimétriques sur le site de l'IUT de Blois, ainsi que Madame Aurélie HABERT du LEDNA (CEA-Saclay, IRAMIS, NIMBE) pour les analyses réalisées de son côté. Enfin, je remercie vivement Monsieur Charles ESNAULT (PCM2E, Université François Rabelais de Tours) pour la réalisation des clichés de microscopie à force atomique (AFM) présentés dans ce manuscrit, mais également pour les nombreuses discussions scientifiques échangées autour de l'électrochimie.

Autant vous dire que réaliser une thèse dans trois laboratoires fait encore beaucoup de monde à remercier...

Du côté Nord-Ouest Parisien, je remercie l'ensemble des membres du LPPI de Cergy pour leur accueil et leur sympathie. Un grand merci notamment aux personnes que j'ai pu côtoyer durant ces deux courts séjours pour leur intégration et leur aide (Philippe, Layla, Thanh Tuan, Bruno, Thomas, Houssam et tous les nombreux autres doctorants...). J'adresse un merci particulier à Florent pour avoir toujours bien su m'intégrer dans les différentes équipes de Cergy et de Saclay, pour sa pédagogie et sa gentillesse.

Du côté Sud de Paris, j'adresse un GRAND merci à la « NT-TEAM » de l'époque (Cécile, Dominique, Emeline, Mélanie, Nadège, Olivier, Nicolas, Fayçal, Jonathan, Syrine, Phuong, Jérémy...) pour leur sympathie, leur bonne humeur et leur convivialité. Ça a été un vrai plaisir de venir travailler parmi vous pendant ces quelques 9-10 mois, et ce, malgré les 4 bonnes heures de trajet quotidien. Je garde vraiment de très bons souvenirs de cette période (et pas que du resto CEA le midi !).

Du côté de ma Touraine natale, je souhaiterais remercier tous les membres du PCM2E, et plus généralement, du département de chimie de l'Université François Rabelais de Tours, pour toutes ces années passées à leurs côtés. Je remercie en particulier l'ensemble des doctorants et post-doctorants qui ont été pendant toutes ces années mes collègues de bureau, mes voisins de

paillasse, mes compagnons de congrès et bien plus encore. Je pense notamment aux plus « grands » : Thamra, Samuel, Mostapha, Mouad, Zahra, Houda, Erwann, Aurélien, Martial, Julien, Yvon, Fabien, et Laurence *alias* ma « Lolo lààà » ; et aux plus « jeunes », rencontrés pour la plupart au retour de mon périple parisien : Adrien, Erwan, Alexia, Julie, Fatima, Victor, Christopher, Safia, Douaa, Hoang, Bk... Merci pour votre bonne humeur, nos discussions existentielles/improbables (« tu préfèrerais avoir... »), les parties de dame de pique, les apéros, les raclettes, les sorties en ville...On aura bien ri !

Et parce qu'on ne peut parler de Touraine sans les citer, je remercie également mes excamarades Tourangeaux de master, Romain, Alex, Denis, Kaïs, Fred, Tomtom, Seb, Lolo et Léa, avec qui cette grande aventure qu'est la Recherche a commencé. Parmi eux, un grand GRAND merci à mon binôme de TP et meilleur ami, Simon, qui m'a soutenu et supporté durant toutes ces années. Merci pour tant d'autres choses encore.

Enfin, je remercie tout spécialement ma famille, ma famille de coeur et mes amis de plus longue date pour leurs encouragements et leur soutien. Parmi eux, je remercie tout particulièrement mon frère Anthony, sa compagne Manon, et mon rayon de soleil de nièce, Romane *alias* la « Pépette », qui a rééclairé ma vie et qui l'éclaire si intensément encore aujourd'hui. Je remercie ma Maman, que j'aime plus que tout, pour son soutien indéfectible, pour sa patience et son écoute. « Merci pour tes nombreux encouragements, pour avoir su me réconforter et me supporter pendant les moments les plus compliqués. Merci également pour ton aide et ton avis dans mes éternelles indécisions de rédaction en quête du terme, de la phrase, du paragraphe les plus justes (je crois que tu maîtrises mon sujet de thèse au moins autant que moi maintenant). Merci pour tout. »

Pour finir, j'ai une pensée particulière pour mon papa, parti trop tôt, parti trop vite, parti rejoindre les étoiles sans voir le résultat de tout cet acharnement. Je suis fière d'avoir eu un papa comme lui. Je le remercie infiniment pour son soutien et pour tout ce qu'il a pu nous apprendre de la vie et de ses valeurs. « Ma thèse, c'était un peu devenu pour moi ton cancer. Malgré tout, et parce que tu n'aurais pas aimé le contraire, j'en suis venue à bout pour toi, à défaut d'avoir pu te guérir du tien. »

A ceux qui me sont chers.

Marina

Résumé

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont porté sur la réalisation de matériaux composites nanostructurés à base de nanotubes de carbone verticalement alignés (NTC alignés) et de polymères π -conjugués en vue de leur utilisation en tant que matériaux d'électrode dans des dispositifs de stockage d'énergie de type supercondensateurs. Dans une première partie, les travaux se sont focalisés sur la croissance par CVD d'aérosol de NTC sur des substrats d'acier inoxydable via le dépôt préalable d'une sous-couche céramique SiO_x. Grâce à l'optimisation de ce procédé, des tapis de NTC longs, denses et alignés pouvant directement servir de supports à l'électrodépôt de polymères π -conjugués ont pu être obtenus. Dans une seconde partie, les travaux se sont concentrés sur l'électrodépôt de poly(3-méthylthiophène) (P3MT) en milieu liquide ionique EMITFSI sur les tapis de NTC alignés à partir d'une méthode chronopotentiométrique « séquencée » permettant de réaliser des dépôts homogènes dans la profondeur des tapis. Une composition massique optimale de 70 % de P3MT permettant d'atteindre des capacitances spécifiques de 170 F.g-1 de polymère tout en conservant des cinétiques de charge-décharge élevées, comparativement à des composites NTC/P3MT enchevêtrés, a pu être déterminée. À partir des matériaux composites optimisés, des dispositifs symétriques NTC/P3MT // P3MT/NTC et hybrides CA // P3MT/NTC ont été assemblés. Le dispositif hybride à notamment permis d'atteindre une tension de 2,7 V et une capacitance de système de 26 F.g⁻¹ en milieu EMITFSI à 25 °C. Par ailleurs, une énergie maximale de 23 Wh.kg⁻¹ et une puissance maximale de 6,9 kW.kg⁻¹ ont été obtenues avec une perte de seulement 7 % après 4000 cycles. Pour finir, l'électrodépôt de polypyrrole (Ppy) a été étudié dans différents milieux liquides ioniques protiques et aprotiques. Après des études réalisées par microbalance à cristal de quartz permettant de mieux comprendre les mécanismes d'insertion des espèces ioniques lors de la croissance du polymère conjugué et lors de son dopage positif réversible, des dépôts de Ppy ont été réalisés et optimisés dans la profondeur des tapis de NTC alignés. Des nanocomposites NTC alignés/Ppy présentant des capacitances spécifiques comprises entre 100 et 130 F.g⁻¹ ont ainsi pu être obtenus.

Mots-clés : stockage d'énergie, supercondensateurs, nanocomposites, tapis de NTC alignés, synthèse CVD (Chemical Vapor Deposition), polymères conjugués, électrodépôt séquencé, liquides ioniques protiques et aprotiques

Abstract

This thesis focused on the elaboration of nanostructured composite materials based on vertically aligned carbon nanotubes (aligned CNT) and π -conjugated polymers and their use as electrode materials in supercapacitor-type energy storage devices. The first part focused on aligned CNT growth by aerosol-assisted CVD on stainless steel substrates and the deposition of a SiO_x ceramic sublayer. Thanks to the optimization of this growth process, long, dense, and aligned CNT carpets which can directly act as support for the electrodeposition of π -conjugated polymers were obtained. The second part focused on the electrodeposition of poly (3methylthiophene) (P3MT) in EMITFSI ionic liquid medium on aligned CNT carpets using a "pulsed" chronopotentiometric method to produce homogeneous deposits in the depth of the carpets. An optimal P3MT mass composition of 70 %, which helped achieve a specific capacitance of 170 F.g⁻¹ of polymer while maintaining high charge-discharge kinetics, compared with NTC/P3MT entangled composites, was determined. NTC/P3MT // P3MT/NTC symmetrical devices and CA // P3MT/NTC hybrid devices were assembled using the optimized composite materials. The hybrid device reached a voltage of 2.7 V and a system capacitance of 26 F.g⁻¹ in EMITFSI at 25 °C. Furthermore, a maximum energy of 23 Wh.kg⁻¹ and a maximum power of 6.9 kW.kg⁻¹ were obtained with only a 7 % loss after 4000 cycles. Finally, the electrodeposition of polypyrrole (Ppy) was investigated in different protic and aprotic ionic liquids. After quartz crystal microbalance studies in order to better understand the insertion mechanisms of ionic species during conjugated polymer growth and during its reversible positive doping, the electrodeposition of Ppy within the deepness of the aligned CNT carpets was optimized. Aligned CNT/Ppy nanocomposites with specific capacitances ranging between 100 and 130 F.g⁻¹ were obtained.

Keywords: energy storage, supercapacitors, nanocomposites, vertically aligned CNT carpets, CVD (Chemical Vapor Deposition) synthesis, conjugated polymers, pulsed electrodeposition, protic and aprotic ionic liquids

Table des matières

Remerciements	iii
Résumé	vii
Abstract	ix
Table des matières	xi
Introduction générale	1
Chapitre I. État de l'Art	5
I.1. Introduction	5
I.2. Les nanotubes de carbone	6
I.2.1. Présentation	6
I.2.2. Morphologie et structure des nanotubes de carbone	7
I.2.3. Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone	9
I.2.4. Propriétés des nanotubes de carbone	13
I.2.5. Synthèse de nanotubes de carbone sur substrats conducteurs	14
I.3. Les polymères conjugués	20
I.3.1. Présentation	20
I.3.2. Structure électronique des polymères conjugués	21
I.3.3. Synthèse des polymères conjugués	22
I.3.4. Dopage des polymères conjugués	23
I.3.5. Cyclabilité des polymères conjugués	25
I.4. Les liquides ioniques et leurs associations aux polymères conjugués	26
I.4.1. Généralités sur les liquides ioniques	26
I.4.2. Stabilité au cyclage des polymères conjugués dans les liquides ioniques	26
I.4.3. Structuration morphologique des polymères conjugués dans les liquides ionique	es28
I.5. La nanostructuration des polymères conjugués	30
I.5.4. Introduction sur les méthodes de nanostructuration	30

I.5.5. Matériaux composites nanostructurés NTC alignés/polymère conjugué31
I.6. Supercondensateurs à base de polymères conjugués
I.6.1. Généralités sur les supercondensateurs
I.6.2. Les supercondensateurs symétriques et asymétriques
I.6.3. Les supercondensateurs hybrides
I.7. Objectifs de la thèse
Chapitre II. Synthèse de tapis de NTC alignés sur substrats d'acier inoxydable et étude
de leurs propriétés électrochimiques51
II.1. Introduction
II.2. Substrats d'acier inoxydable et traitements thermiques
II.2.1. Choix des nuances d'aciers inoxydables53
II.2.2. Traitements thermiques des aciers inoxydables
II.2.3. Conclusion
II.3. Synthèse de tapis de NTC alignés par CVD d'aérosol sur AISI 316L61
II.3.1. La CVD d'aérosol61
II.3.2. Croissance et caractérisation des NTC alignés sur AISI 316L
II.3.3. Influence de la durée d'injection du précurseur sur l'épaisseur de la sous-couche de
type SiO ₂ 77
II.3.4. Influence de l'épaisseur de la sous-couche de type SiO ₂ sur la croissance des NTC
alignés79
II.3.5. Conclusion
II.4. Contrôle de la conductivité électronique de l'électrode de NTC alignés sur acier
inoxydable
II.5. Effet de l'alignement des NTC sur les propriétés de stockage : NTC alignés vs. NTC
enchevêtrés
II.5.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage
II.5.2. Caractérisation par voltammétrie cyclique
II.5.3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique

II.5.4. Conclusion
II.6. Conclusion du chapitre95
Chapitre III. Élaboration des nanocomposites Nanotubes de carbone verticalement
alignés / Poly(3-méthylthiophène) en milieu liquide ionique. Test en dispositifs
supercondensateurs 101
III.1. Introduction
III.2. Élaboration des nanocomposites NTC alignés/P3MT par électropolymérisation 102
III.2.1. Électropolymérisation du 3-méthylthiophène par voltammétrie cyclique 103
III.2.2. Électropolymérisation du 3-méthylthiophène par chronopotentiométrie105
III.2.3. Électropolymérisation du 3-méthylthiophène par chronopotentiométrie « séquencée »
III.2.4. Effet de l'alignement des NTC sur la nanostructuration du polymère conjugué 137
III.2.5. Conclusion
III.3. Réalisation de dispositifs supercondensateurs en milieu liquide ionique [Emim][TFSI]
III.3.1. Dispositif symétrique NTC/P3MT //P3MT/NTC144
III.3.2. Dispositif hybride CA // P3MT/NTC158
III.3.3. Conclusion
III.4. Conclusion du chapitre175
Chapitre IV. Électrodépôt de polypyrrole en milieux liquides ioniques protique et aprotique. Application à l'élaboration de matériaux nanocomposites NTC alignés/Polypyrrole
IV 1 Introduction 170
IV.2. Electropolymerisation du pyrrole en milieu liquide ionique protique [Pyrr][HSO4] 180
IV.2.1. Électropolymérisation du pyrrole par voltammétrie cyclique
IV.2.2. Électropolymérisation du pyrrole par chronopotentiométrie
IV.2.3. Conclusion
IV.3. Électropolymérisation du pyrrole en milieu liquide ionique protique : [Pyrr][TFSI] vs. [Pyrr][HSO ₄]

IV.3.1. Influence du liquide ionique protique sur l'électropolymérisation du pyrrole 214
IV.3.2. Influence du milieu d'électrodépôt sur les performances de stockage des films de
polypyrrole
IV.3.3. Étude par EQCM218
IV.3.4. Conclusion
IV.4. Application à l'électrodépôt de polypyrrole sur des tapis de NTC alignés pour la
réalisation de composites nanostructurés
IV.4.1. Étude de mouillabilité des électrolytes sur les tapis de NTC alignés
IV.4.2. Élaboration et caractérisation de nanocomposites NTC alignés/polypyrrole en
milieu [Pyrr][TFSI]
IV.4.3. Élaboration et caractérisation de nanocomposites NTC alignés/polypyrrole en
milieu [Emim][TFSI]
IV.4.4. Conclusion
IV.5. Conclusion du chapitre242
Conclusion générale et perspectives
Références bibliographiques
Références bibliographiques
Références bibliographiques 253 Annexe A. Techniques expérimentales 283 A.1. Techniques électrochimiques 283
Références bibliographiques 253 Annexe A. Techniques expérimentales 283 A.1. Techniques électrochimiques 283 A.1.1. Les cellules électrochimiques 283
Références bibliographiques253Annexe A. Techniques expérimentales283A.1. Techniques électrochimiques283A.1.1. Les cellules électrochimiques283A.1.2. La voltammétrie cyclique287
Références bibliographiques253Annexe A. Techniques expérimentales283A.1. Techniques électrochimiques283A.1.1. Les cellules électrochimiques283A.1.2. La voltammétrie cyclique287A.1.3. La chronopotentiométrie et le cyclage galvanostatique289
Références bibliographiques253Annexe A. Techniques expérimentales283A.1. Techniques électrochimiques283A.1.1. Les cellules électrochimiques283A.1.2. La voltammétrie cyclique287A.1.3. La chronopotentiométrie et le cyclage galvanostatique289A.1.4. La spectroscopie d'impedance électrochimiques292
Références bibliographiques253Annexe A. Techniques expérimentales283A.1. Techniques électrochimiques283A.1.1. Les cellules électrochimiques283A.1.2. La voltammétrie cyclique287A.1.3. La chronopotentiométrie et le cyclage galvanostatique289A.1.4. La spectroscopie d'impedance électrochimique292A.1.5. La microbalance électrochimique à cristal de quartz295
Références bibliographiques253Annexe A. Techniques expérimentales283A.1. Techniques électrochimiques283A.1.1. Les cellules électrochimiques283A.1.2. La voltammétrie cyclique287A.1.3. La chronopotentiométrie et le cyclage galvanostatique289A.1.4. La spectroscopie d'impedance électrochimiques292A.1.5. La microbalance électrochimique à cristal de quartz295A.2. La microscopie électronique à balayage298
Références bibliographiques253Annexe A. Techniques expérimentales283A.1. Techniques électrochimiques283A.1.1. Les cellules électrochimiques283A.1.2. La voltammétrie cyclique287A.1.3. La chronopotentiométrie et le cyclage galvanostatique289A.1.4. La spectroscopie d'impedance électrochimique292A.1.5. La microbalance électrochimique à cristal de quartz295A.2. La microscopie électronique à balayage298A.3. La microscopie électronique en transmission301
Références bibliographiques253Annexe A. Techniques expérimentales283A.1. Techniques électrochimiques283A.1.1. Les cellules électrochimiques283A.1.2. La voltammétrie cyclique287A.1.3. La chronopotentiométrie et le cyclage galvanostatique289A.1.4. La spectroscopie d'impedance électrochimique292A.1.5. La microbalance électrochimique à cristal de quartz295A.2. La microscopie électronique à balayage298A.3. La microscopie électronique en transmission301A.4. La microscopie à force atomique304
Références bibliographiques253Annexe A. Techniques expérimentales283A.1. Techniques électrochimiques283A.1.1. Les cellules électrochimiques283A.1.2. La voltammétrie cyclique287A.1.3. La chronopotentiométrie et le cyclage galvanostatique289A.1.4. La spectroscopie d'impedance électrochimique.292A.1.5. La microbalance électrochimique à cristal de quartz295A.2. La microscopie électronique à balayage298A.3. La microscopie électronique en transmission301A.4. La microscopie à force atomique304A.5. L'analyse thermogravimétrique306

Annexe B. Traitements thermiques des aciers inoxydables	
B.1. Substrats d'AISI 316L et d'AISI 310 non traités thermiquement	
B.2. Influence de la nuance d'acier inoxydable : AISI 316L vs. AISI 310	
B.3. Influence de la nature de l'atmosphère : Ar vs. H ₂	
B.4. Influence du débit d'argon : 1 L.min ⁻¹ vs. 3 L.min ⁻¹	
B.5. Influence de l'état de surface de l'AISI 310 : poli vs. non poli	
Annexe C. Préparation des matériaux carbonés	
C.1. Préparation des films de nanotubes de carbone enchevêtrés autosupporte	és (« Bucky
papers »)	
C.2. Préparation des électrodes composites de carbone activé	
Annexe D. Synthèse des liquides ioniques protiques	
D.1. Hydrogénosulfate de pyrrolidinium	
D.2. Bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de pyrrolidinium	
Annexe E. Électropolymérisation du pyrrole en milieu liquide ionique	
E.1. Électropolymérisation du pyrrole en milieu [Emim][TFSI]	
E.2. Électropolymérisation du pyrrole en milieu [Pyrr][TFSI]	

Introduction générale

L'épuisement progressif des réserves naturelles en énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel), lié aux besoins énergétiques croissants des populations humaines, conduit à une augmentation des coûts d'exploitation et des tarifs de ces énergies. En outre, leur utilisation massive engendre des problèmes environnementaux (pollution de l'air, effet de serre etc...) affectant fortement les conditions de vie et la santé des populations [1].

Dans un contexte de recherche d'énergies « propres » alternatives, les systèmes électrochimiques de stockage et de restitution de l'énergie [2,3] (batteries, supercondensateurs, piles à combustible...) font partie des solutions les plus prometteuses, notamment dans le domaine des transports avec la mise en place de véhicules hybrides ou électriques permettant de réduire les consommations de carburant et les émissions polluantes. Parallèlement, ces systèmes constituent également une solution intéressante dans le secteur de l'électronique portable où le perfectionnement des appareils électriques requiert de plus en plus d'autonomie et de puissance.

Plus particulièrement, les études sur les supercondensateurs prennent depuis quelques années un essor important du fait de leurs nombreuses applications industrielles [4], notamment comme source d'énergie ou plus communément comme source spécifique de puissance associée à :

- une source d'énergie stationnaire (*réseaux, piles à combustible*) : conditionneurs de réseaux
[5]

- une source d'énergie embarquée (*batterie*, *piles à combustible*) : démarrage, traction électrique, accessoires électriques

- une source d'énergie portable : informatique, télécommunication

Dans le domaine des transports, les supercondensateurs peuvent être mis à profit dans le cas de véhicules « tout électrique » ou hybrides (avec une source de combustion associée) comme sources de puissance pour emmagasiner puis restituer l'énergie lors des décélérations/accélérations [6] ou pour satisfaire des applications de démarrage (concept « stop and start »). Leur utilisation pour récupérer l'énergie de freinage présente également beaucoup d'intérêt dans les transports collectifs (train, tramway, bus). La fonction de récupération d'énergie des supercondensateurs est également précieuse dans le domaine industriel pour optimiser la consommation des équipements de manutention, des grues, etc. ...

Introduction générale

Actuellement, les supercondensateurs à base de charbons actifs [7,8], déjà produits et commercialisés (Maxwell, Batscap...), sont les plus aboutis. Toutefois, ces systèmes présentent une faible énergie massique qui limite leur utilisation comme unique source d'énergie dans des applications requérant de plus en plus d'autonomie. Afin d'améliorer leurs performances, il est nécessaire d'une part, d'élaborer de nouveaux matériaux qui posséderont des capacitances spécifiques améliorées, mais également, d'augmenter la tension applicable aux bornes du dispositif pour en augmenter l'énergie spécifique. Dans cette optique, de nouveaux matériaux d'électrode à base d'oxydes métalliques ou de polymères conjugués sont envisagés [8]. Bien qu'ayant une plus faible énergie spécifique que les oxydes métalliques, ainsi qu'une stabilité électrochimique au cyclage limitée, de bons résultats ont été obtenus avec des polymères de la famille du polythiophène, du polypyrrole ou de la polyaniline [9,10]. Par ailleurs, l'utilisation de liquides ioniques comme électrolyte a permis d'augmenter considérablement la tension de fonctionnement des dispositifs [11,12].

Ce travail de thèse, co-financé par l'ANR « jeune chercheuse jeune chercheur » ENaMu et la Région Centre Val de Loire, est issu d'un projet collaboratif entre l'Université de Tours (PCM2E), l'Université de Cergy Pontoise (LPPI) et le CEA de Saclay (LEDNA, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay). Il s'inscrit plus largement dans le développement d'un laboratoire commun entre ces trois institutions et la start-up Nawatechnologies [13] qui développe des tapis de NTC alignés pour le stockage de l'énergie. L'enjeu majeur de ce projet de recherche porte sur le développement d'électrodes composites nanostructurées multifonctionnelles visant notamment à améliorer l'énergie spécifique des supercondensateurs à base de polymères conducteurs électroniques. Dans cet objectif, les travaux se sont orientés selon différents axes : (i) l'utilisation de tapis de NTC verticalement alignés permettant de nanostructure le polymère conjugué et diminuer la résistance de l'électrode, (ii) l'électrodépôt de polymères conjugués en milieu liquide ionique afin d'améliorer les performances de stockage des polymères pour augmenter leur cyclabilité et (iii), l'utilisation des liquides ioniques comme électrolytes pour augmenter la tension de fonctionnement des dispositifs supercondensateurs.

Ce manuscrit de thèse se divise en 4 chapitres distincts.

Le premier chapitre de ce manuscrit se concentre sur une étude bibliographique des différents matériaux employés (polymères conjugués et nanotubes de carbone), leurs différentes voies de synthèse, leurs propriétés, et plus particulièrement leur association pour l'élaboration d'un

nouveau type de matériaux d'électrode composites en milieu liquide ionique. Ce premier chapitre reportera également le développement des supercondensateurs comme dispositifs de stockage de l'énergie, les différents types de matériaux d'électrode existants et plus spécifiquement les performances des supercondensateurs à base de polymères conducteurs.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit est dédié à l'étude et à l'optimisation du procédé de synthèse de tapis de NTC verticalement alignés sur des substrats métalliques via le pré-dépôt d'une couche céramique de type SiO₂ d'épaisseur contrôlée.

Le troisième chapitre est consacré à l'électrodépôt en milieu liquide ionique de poly(3méthylthiophène) sur les tapis de NTC alignés dans l'objectif d'obtenir un matériau composite nanostructuré homogène, de forte capacitance spécifique, assemblé et testé par la suite en dispositifs supercondensateurs.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit est axé sur l'électropolymérisation du pyrrole en milieu liquide ionique et l'étude de son processus de dopage-dédopage en vue d'étudier l'influence du milieu de synthèse sur les propriétés des films de polymère résultants, et d'élaborer un matériau composite nanotustruré NTC alignés/polypyrrole de forte capacitance.

Chapitre I. État de l'Art

I.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les travaux de la littérature et les avancées concernant quelques matériaux ciblés pouvant être utilisés en tant que matériaux d'électrode de supercondensateurs. Compte tenu du sujet de thèse développé, nous focaliserons l'état de l'art sur les nanotubes de carbone, les polymères conjugués et leur association dans des dispositifs de stockage électrochimiques.

La première partie de ce chapitre présente les différentes voies d'élaboration des nanotubes de carbone, leurs propriétés, et plus particulièrement leur synthèse sous forme de tapis verticalement alignés sur des substrats métalliques.

La seconde partie est dédiée aux polymères conjugués et plus particulièrement à leur synthèse dans des milieux électrolytiques de type liquides ioniques et à l'influence de ces milieux sur la morphologie et la cyclabilité des polymères conjugués résultants, au regard d'électrolytes/solvants plus classiques.

Dans la troisième partie de ce chapitre, un état de l'art est réalisé sur la nanostructuration des polymères conjugués, et plus particulièrement, leur nanostructuration par des nanotubes de carbone verticalement alignés pour des applications au stockage de l'énergie. Les travaux de la littérature concernant la nanostructuration à travers l'élaboration chimique ou électrochimique de ces nanocomposites sous forme enchevêtrée ou alignée ainsi que leurs performances de stockage seront ainsi détaillées.

Enfin, la dernière partie porte sur les différents dispositifs supercondensateurs à base de polymères conjugués et leurs performances dans des configurations « tout polymère » (symétriques ou asymétriques) ainsi que dans des configurations hybrides.

I.2. Les nanotubes de carbone

I.2.1. Présentation

Le carbone se présente sous différentes formes allotropiques naturelles et synthétiques résultant de la faculté du carbone à se lier à d'autres atomes en adoptant différentes configurations de liaison et correspondant à des hybridations différentes des orbitales atomiques (sp, sp² ou sp³) (**Figure I-1**).

Parmi les différentes formes allotropiques naturelles du carbone se distinguent le graphite, le diamant et le carbone amorphe. La structure graphitique représente la forme cristalline thermodynamiquement la plus stable du carbone à température et pression ambiante. Celle-ci est composée d'un empilement parallèle de feuillets de graphène, eux-mêmes constitués de réseaux hexagonaux bidimensionnels d'atomes de carbone d'hybridation sp² (structure de type nid d'abeille). Dans cette structure graphitique, les plans de graphène sont maintenus par des interactions faibles de type van der Waals et sont séparés chacun d'une distance de 3,354 Å. De son côté, le diamant présente une structure cristalline cubique à faces centrées consistant en un arrangement tétraédrique de carbone d'hybridation sp³. Cet arrangement confère au diamant sa structure compacte et son exceptionnelle dureté. Enfin, le carbone amorphe (carbone désordonné), ne présentant pas de structure cristalline, résulte quant à lui d'une répartition totalement aléatoire d'atomes de carbone hybridés sp² et sp³.



Figure I-1 : Formes allotropiques du carbone (© Michael Strök, 2006)

Parmi les formes allotropiques du carbone d'origine anthropique se distinguent notamment les fullerènes et les nanotubes de carbone (NTC). Les fullerènes, dont le plus connu est la molécule C_{60} , furent découverts par *Kroto et al.* en 1985 lors de la sublimation de graphite par ablation laser [14]. Ces derniers consistent en un arrangement d'atomes de carbone sous forme d'hexagones et de pentagones permettant notamment l'obtention de structures de forme sphérique.

Les NTC furent quant à eux observés pour la première fois en 1952 par *Radushkevich* et *Lukyanovich* [15]. Toutefois, ce n'est qu'en 1991, et grâce à l'avancée technologique des microscopes, qu'*lijima* pu mettre en évidence la structure tubulaire de ces objets nanométriques composés de feuillets de graphène arrangés de façon concentrique [16]. Ces nano-objets, observés dans des dépôts de suie obtenus par la décharge d'un arc électrique entre deux électrodes de carbone, sont appelés nanotubes de carbone multi-feuillets (MWNT pour « Multi-Walled NanoTube »). En 1993, *lijima et al.* d'une part [17] et *Bethune et al.* d'autre part [18] reportèrent indépendamment l'existence de nanotubes de carbone constitués d'un seul plan de graphène appelés nanotubes de carbone mono-feuillet (SWNT pour « Single-Walled NanoTube »).

En raison de leurs propriétés exceptionnelles, les nanotubes de carbone ont suscité un immense intérêt scientifique et fait l'objet de nombreuses recherches au cours de ces 25 dernières années, notamment dans le domaine du stockage électrochimique et des applications supercondensateurs [19].

I.2.2. Morphologie et structure des nanotubes de carbone

En termes de morphologie, bien que pouvant mesurer jusqu'à plusieurs millimètres de long, les nanotubes de carbone sont classés parmi les nanomatériaux en raison de leur structure tubulaire présentant un diamètre nanométrique généralement inférieur à 100 nm. Ils possèdent ainsi un facteur de forme (rapport d'aspect longueur/diamètre) extrêmement élevé faisant d'eux des nano-objets dits « mono-dimensionnels » (1D).

D'un point de vue structural, un NTC peut être considéré comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé aux extrémités par deux demi-sphères (fullerènes). Parmi les NTC, on distingue principalement : les NTC mono-feuillet (SWCNT), constitués d'un seul plan de graphène, et les NTC multi-feuillets (MWCNT), composés d'au moins deux feuillets empilés de façon concentrique (**Figure I-2**), comme indiqué précédemment.



Figure I-2 : Structure mono et multi-feuillets [20]

Suivant l'axe selon lequel s'enroule le feuillet de graphène pour former le nanotube, différentes hélicités (chiralités) de NTC peuvent être obtenues (**Figures I-3**). Cet axe est défini par un vecteur chiral $\overrightarrow{C_h} = n. \overrightarrow{a_1} + m. \overrightarrow{a_2}$ (orthogonal à l'axe du nanotube) auquel sont associés deux nombres entiers, notés n et m, correspondant aux coordonnées des atomes de carbone dans la base $(\overrightarrow{a_1}, \overrightarrow{a_2})$ décrivant le réseau hexagonal de la structure. L'angle θ entre $\overrightarrow{C_h}$ et $\overrightarrow{a_1}$, appelé angle chiral, défini la direction de l'axe selon laquelle s'enroule le feuillet, tandis que la norme du vecteur $\|\overrightarrow{C_h}\|$ représente le périmètre du tube. Si m= 0 ou si m =n, la structure est achirale et peut être représentée selon deux configurations nommées respectivement « zig-zag » (θ =0°, **Figure I-3(a**)) et « armchair » (θ =30°, **Figure I-3(b**)). Dans toutes les autres configurations (n et m ≠ 0 et n≠m), la structure est dite chirale (0°< θ <30°, **Figure I-3(c**)) [21].



Figure I-3 : Représentation des différentes structures de nanotubes de carbone (SWNT semi-conducteurs (\bigcirc) et métalliques (\bigcirc)) selon l'enroulement du feuillet de graphène. Stuctures (a) « armchair », (b) « zig-zag », et (c) chirale [21]

L'hélicité d'un NTC influe notamment sur ses propriétés électroniques : dans le cas où (2n+m) est égal à un multiple de 3, le NTC est dit métallique (•), sinon, il est semi-conducteur (•). Cette classification est surtout utilisée dans le cas de SWNT étant donné les différentes chiralités des feuillets de graphène des MWNT.

I.2.3. Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone

Depuis l'observation et l'identification des NTC par *Iijima* [16], de nombreuses méthodes de synthèse se sont développées dans l'objectif de pouvoir contrôler les caractéristiques des NTC (nombre de parois, chiralité, densité de défauts, orientation préférentielle, etc...) et ainsi moduler leurs propriétés (**Figure I-4**). Ces différentes méthodes de synthèse peuvent notamment être classées selon la température à laquelle elles opèrent. On distingue ainsi les méthodes d'élaboration dites « haute température », telles que l'arc électrique ou l'ablation laser, et les méthodes dites « moyenne température » telle que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour « Chemical Vapor Deposition ») [22–24].



Figure I-4 : Méthodes couramment utilisées pour la synthèse des nanotubes de carbone [24]

I.2.3.1. La voie « haute température »

Les procédés de synthèse dits « haute température », tels que l'arc électrique [16,25,26], l'ablation laser [27,28] ou encore le four solaire [29], sont basés sur la sublimation à haute température (>3200 °C) d'une cible de graphite en un plasma composé de carbone qui se condense sous atmosphère inerte (argon ou hélium) pour former des NTC dans les parties plus

froides du réacteur. Selon l'ajout de particules métalliques à la cible, ces méthodes permettent l'obtention de NTC multi- ou mono-feuillets comportant très peu de défauts structuraux. Toutefois les rendements de production sont faibles et une grande quantité de sous-produits est également obtenue nécessitant la mise en place de traitements de purification post-synthèse. Par ailleurs, ces procédés sont relativement coûteux et donc difficiles à mettre en œuvre à grande échelle pour des productions industrielles. C'est pourquoi des procédés opérant à des températures moins importantes et permettant d'obtenir un plus grand rendement de synthèse de NTC ont été développés.

I.2.3.2. La voie « moyenne température »

Parmi les procédés de synthèse dits « moyenne température » (<1100°C), le dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD pour « Catalytic Chemical Vapor Deposition ») constitue la méthode la plus développée pour la synthèse de NTC, notamment à l'échelle industrielle, en raison de sa facilité de mise en œuvre et la possibilité d'obtenir des NTC multi-feuillets d'une grande pureté (peu de sous-produit carbonés) et ce, avec de bons rendements de synthèse.

Le procédé CCVD est basé sur la décomposition thermique (T<1100 °C) d'une source carbonée (liquide ou gazeuse) en présence d'un catalyseur métallique, le plus souvent de la famille des métaux de transition (Fe, Co, Ni). Comme généralement admis pour les mécanismes CVD, le mécanisme de croissance des NTC est la résultante de plusieurs processus concomitants à savoir : (i) l'adsorption et la décomposition du précurseur carboné à la surface de la particule catalytique, (ii) la diffusion du carbone en surface ou dans le volume du catalyseur, (iii) la sursaturation en carbone de la particule catalytique entrainant (iv) la croissance des NTC par germination hétérogène. Ce mécanisme de croissance, bien que soumis encore à certaines controverses, est relativement similaire à celui déterminé par *Baker et al.* pour l'obtention de fibre de carbone [30].

Plus particulièrement, selon la position de la particule métallique en fin de synthèse, deux principaux mécanismes de croissance sont observés [31]. Dans le cas où la particule catalytique interagit faiblement avec le substrat, le carbone en excès précipite à la base de la particule en poussant celle-ci vers le haut (**Figure I-5A**). On parle alors de mécanisme « tip-growth ». À l'inverse, dans le cas où la particule catalytique interagit fortement avec le substrat, le carbone précipite en haut de la particule. Celle-ci reste alors en contact avec le substrat : c'est la

croissance dite par la base ou « base growth » (**Figure I-5B**), comme mis notamment en évidence dans le cas des NTC verticalement alignés par *M. Pinault et al.* [32].



Figure I-5 : Mécanismes de croissance des NTC dits (A) par le haut et (B) par la base [31]

L'orientation préférentielle « verticalement alignée » des NTC est obtenue lorsque la densité des particules catalytiques générées à la surface des substrats est suffisament élevée pour permettre la croissance de NTC verticalement alignés par phénomène d'encombrement stérique et le biais d'interactions de type van der Waals. En revanche, une faible densité de particules catalytiques résulte en la formation de NTC enchevêtrés.

Indépendamment du mécanisme de croissance des NTC, deux principales méthodologies de synthèse par CCVD se distinguent selon le « mode d'introduction » du précurseur catalytique dans le réacteur : celui-ci peut être soit (i) pré-déposé *ex situ* à la surface du substrat sous la forme d'un film mince et activé thermiquement pour permettre la formation, avant injection du précurseur carboné, de particules catalytiques actives, ou (ii) formé *in situ* par injection simultanée du précurseur métallique et du précurseur carboné dans le four de pyrolyse.

La première voie consiste ainsi en une synthèse en deux étapes. Le précurseur métallique est dans un premier temps pré-déposé à la surface du substrat sous la forme d'un film mince de quelques nm d'épaisseur (généralement par canon à électrons) et activé thermiquement dans le four de pyrolyse sous atmosphère inerte pour permettre la formation de particules catalytiques actives à la surface du substrat par phénomène de démouillage. Le précurseur carboné est dans un second temps injecté permettant la croissance des NTC par décomposition catalytique. Cette voie de synthèse permet notamment de contrôler la zone de dépôt du film métallique, son

épaisseur, et donc la localisation de la croissance des NTC ainsi que leurs caractéristiques (diamètre et densité). Toutefois, la croissance des NTC via le dépôt d'un film métallique supporté peut-être limitée par la saturation progressive des particules catalytiques au cours de la synthèse provoquant une diminution des vitesses de croissance des NTC, ou dans le cas extrême, l'arrêt complet de la croissance. L'ajout de vapeur d'eau ou d'autres constituants (H₂, NH₃) au gaz porteur peut permettre de limiter ou d'empêcher ce phénomène, voire même d'augmenter les vitesses de croissance des NTC à des valeurs supérieures à 100 μm.min⁻¹ [33].

La seconde voie, se caractérisant par une synthèse en une seule étape, consiste à envoyer simultanément le précurseur métallique et le précurseur carboné de façon à obtenir une alimentation continue du réacteur. Cette seconde voie de synthèse permet notamment de limiter le phénomène de saturation du catalyseur, et par conséquent, de maintenir des vitesses de croissance constantes pour des durées de synthèse importantes et d'obtenir des NTC plus longs. L'injection simultanée des précurseurs métalliques et carbonés est réalisée au moyen d'une seringue [34], d'un spray [35,36] ou d'un générateur d'aérosol [37–39] composé d'un hydrocarbure liquide dans lequel est solubilisé le précurseur métallique. Cette dernière voie d'introduction sera employée dans ces travaux de thèse pour la croissance de NTC alignés [40].

Comparativement aux méthodes dites « haute température », les NTC synthétisés par CCVD présentent globalement une plus grande variation en diamètre et un plus grand nombre de défauts structuraux. Toutefois, grâce à la possibilité d'ajuster un nombre important de paramètres de synthèse (température, nature des supports de croissance, des précurseurs, ou des atmosphères de réaction, ainsi que leurs débits et rapports respectifs...), un meilleur contrôle des caractéristiques (diamètre, longueur...) et des propriétés des NTC est obtenu. Ce procédé permet par ailleurs de faire croitre les NTC directement sur des substrats et selon une orientation préférentielle (NTC verticalement alignés [37,41] et horizontalement alignés au substrat).

De nombreuses variantes à la méthode CCVD dite « thermique » ont également été développées dans l'objectif d'abaisser plus encore les températures de synthèse, d'augmenter les rendements, mais également dans l'objectif de moduler les caractéristiques des NTC. Ainsi, selon la source d'énergie employée, on distingue notamment le procédé CVD assisté par plasma (PECVD pour « Plasma Enhanced CVD ») ou par filament chaud (HFCVD pour « Hot Filament CVD ») [42,43] (**Figure I-4**).

I.2.4. Propriétés des nanotubes de carbone

En raison de leurs propriétés exceptionnelles, les nanotubes de carbone ont suscité un engouement scientifique important ces dernières années. Les propriétés des NTC exploitées au cours de ces travaux, notamment les propriétés électriques et mécaniques des NTC, sont décrites succinctement dans cette partie.

I.2.4.3. Propriétés électriques

L'hybridation sp² des atomes de carbone constituant les NTC résulte en la formation de trois liaisons σ et d'une liaison π délocalisée avec des électrons mobiles impliquant une forte conductivité électrique dans l'axe du NTC. Des mesures expérimentales réalisées en contactant le NTC à ses extrémités ont montré une faible résistivité électrique le long de l'axe du NTC de 2,6.10⁻⁷ Ω .m à 300 K pour des SWNT [44] et de 9,5.10⁻⁵ à 5,3.10⁻⁸ Ω .m pour des MWNT avec une densité de courant de l'ordre de 10¹⁰ A.cm⁻² [45–48]. Les NTC possèdent donc une résistivité électrique proche de celle du cuivre (1,7.10⁻⁸ Ω .m), ainsi qu'une densité bien plus faible variant autour de 2 g.cm⁻³ en fonction du diamètre et du nombre de parois [49], ce qui en fait des candidats potentiels pour des applications nécessitant un matériau léger et une bonne conduction électrique. Toutefois, il est important de tenir compte des procédés de mise en forme des nanotubes pour obtenir des matériaux ou dispositifs conducteurs comportant plusieurs NTC, car ces matériaux présentent une conductivité plus faible comparativement aux nanotubes individuels, ce qui est bien souvent lié aux résistances de contact [50].

I.2.4.4. Propriétés mécaniques

La force des liaisons carbone-carbone confère aux NTC des propriétés mécaniques très intéressantes. Des simulations effectuées par microscopie à force atomique ont permis d'estimer un module de Young de 1,3 TPa pour les MWCNT et de 1 TPa pour les SWCNT [51] ; celui de l'acier étant de 0,2 TPa. Les NTC possèdent par ailleurs une flexibilité importante pouvant aller jusqu'à 110° sans se rompre [52]. Ils allient ainsi des propriétés mécaniques importantes à une grande légèreté.

I.2.5. Synthèse de nanotubes de carbone sur substrats conducteurs

La croissance de nanotubes de carbone sur des substrats conducteurs et/ou métalliques répond notamment à une demande liée au développement des applications électrochimiques dans le domaine des (bio)capteurs [53,54], des cellules solaires à colorant [55], ou encore des dispositifs de stockage d'énergie (batteries Li-ion [56], supercondensateurs) nécessitant une interface substrat|NTC la plus conductrice possible pour assurer une collecte efficace des charge. Par ailleurs, la croissance de NTC directement sur le substrat conducteur/métallique, servant ainsi de collecteur de courant, peut permettre d'améliorer l'adhésion des NTC par rapport à un dépôt classique par enduction [57]. Cette technique de croissance permet également des applications plus spécifiques comme les interconnexions en microélectronique [58].

Relativement à la croissance de NTC verticalement alignés sur des substrats isolants et non métalliques (quartz, SiO₂, Al₂O₃...), leur croissance sur des substrats métalliques (ou conducteurs électriques) se révèle plus difficile en raison des interactions métal-métal se produisant à haute température et conduisant généralement à des phénomènes de diffusion intermétallique et/ou la formation d'alliage entre les particules catalytiques et le substrat. Ainsi, aux températures d'élaboration des NTC, les particules catalytiques générées diffusent au sein du substrat conducteur, deviennent ineffectives et inhibent la croissance des NTC alignés.

Les recherches sur le développement de la croissance des NTC sur substrats métalliques s'orientent selon deux voies distinctes : (i) la croissance de NTC sur des substrats dits « catalytiques » sans addition de catalyseur externe, et (ii) la croissance de NTC sur des substrats métalliques en présence d'un catalyseur externe et d'une couche dite « couche barrière de diffusion ».

I.2.5.5. Croissance de NTC sans addition de catalyseur externe

La croissance de NTC sur des substrats métalliques est ici basée sur le rôle catalytique de certains substrats permettant la décomposition du précurseur carboné sans l'addition d'un catalyseur externe (pré-déposé ou injecté simultanément). Les substrats métalliques étudiés sont majoritairement des alliages tels que les aciers inoxydables (AISI 304 [59–63], AISI 316 [64–68]) ou les superalliages de type Inconel® [69,70] comportant notamment une quantité élémentaire suffisamment élevée de fer et/ou de nickel, connus pour leurs bonnes propriétés catalytiques. Généralement, des traitements « pré-croissance » sont nécessaires pour générer

des sites catalytiques permettant la décomposition du précurseur carboné. Parmi les différents traitements, on distingue notamment des traitements d'oxydation et de réduction thermique [63,66–71], d'oxydation/dissolution chimique [59,60,62,65] ou encore d'oxydation par ablation laser [61]. Ces traitements peuvent parfois être précédés d'étapes de polissage mécanique ou électrochimique et sont souvent combinés les uns aux autres pour favoriser la formation des sites actifs. Cette voie de synthèse est particulièrement intéressante car elle permet d'éviter une étape de dépôt contrôlé du catalyseur. Toutefois, les procédés de traitement « pré-croissance » sont parfois laborieux et le contrôle de la taille et de la localisation des sites actifs (diamètre et recouvrement des substrats) assez difficile. Si certaines études décrivent la croissance de tapis de NTC alignés (selon le substrat, les conditions de traitement et de synthèse) [63,67,69–71], les NTC sont le plus souvent enchevêtrés (faible densité de sites actifs), les vitesses de croissance sont faibles (0,4 μ m.min⁻¹ [63], 0,16 μ m.min⁻¹ [69], 1,2 μ m.min⁻¹ [70]) et le taux de recouvrement du substrat non optimal (**Figure I-6**).



Figure I-6 : Images MEB réalisées à différents grossissements d'une croissance de NTC obtenue sans addition d'un catalyseur externe sur un substrat d'AISI 316 pré-traité par oxydation sous air et réduction sous H_2 à 760 °C et mettant en évidence le faible taux de recouvrement ainsi que l'enchevêtrement des NTC pouvant parfois être obtenus via cette méthode de croissance [65].

I.2.5.6. Croissance de NTC en présence d'un catalyseur externe et d'une couche barrière

Cette méthode de croissance de NTC sur des substrats métalliques est notamment basée sur la présence ou l'introduction d'une couche « barrière » entre le substrat et le catalyseur externe permettant de limiter les phénomènes de diffusion à haute température des particules catalytiques dans le substrat métallique, et de limiter par conséquent, la formation d'alliages ou de composés intermétalliques inhibant l'activité catalytique des particules et la croissance des NTC alignés.

Le mécanisme de croissance des NTC alignés via la présence d'une couche barrière peut notamment être rapproché du mécanisme de croissance décrit sur les substrats Si/SiO₂ [72–76] : l'absence de couche barrière entraîne la diffusion des particules catalytiques et du carbone dans le substrat créant une non-uniformité des paramètres de croissance en surface (formation d'un silicide inhibant la croissance des NTC dans les cas des substrats de Si [72]). En revanche, la couche barrière stabilise le catalyseur et la source de carbone permettant la formation de nucléis qui assureront, selon leur densité en surface, la croissance des NTC verticalement alignés au substrat.



Figure I-7 : Processus de nucléation et de croissance des nanotubes de carbone sur un substrat conducteur et/ou métallique. L'oxyde de surface retarde la diffusion des sites catalytiques et permet la nucléation et la croissance des NTC [77].

Ainsi, dans ce type de croissance, la nature et l'épaisseur de la couche « barrière » influence de manière prépondérante la croissance de tapis de NTC verticalement alignés. Par ailleurs, dans le cas de couche « barrière » isolante de nature, l'épaisseur de la couche est un paramètre clé pour la conservation du caractère conducteur recherché. En effet, l'épaisseur de la couche doit être suffisamment faible pour conserver un contact ohmique entre les NTC et le substrat, mais suffisamment épaisse pour jouer le rôle de barrière de diffusion et atteindre des vitesses de croissance optimales de NTC.

La couche « barrière » de diffusion peut être obtenue par traitement oxydant du substrat métallique ou tout simplement par pré-dépôt de la couche souhaitée.

A. Croissance de NTC en présence d'un catalyseur externe via la formation d'une couche barrière obtenue par traitement oxydant

Cette méthode de croissance utilise la faculté de certains substrats métalliques à former, à haute température ou après traitements chimiques, des couches d'oxyde passivantes (corrosion sèche ou humide) dans lesquelles la diffusion du catalyseur serait limitée et pouvant jouer le rôle de couches « barrières » [77–81]. Ainsi la croissance des NTC sur ces substrats est obtenue par injection ou dépôt préalable d'un catalyseur externe, stabilisé en surface.



Figure I-8 : (A) Images MEB d'un tapis de NTC obtenu à 770 °C pour (a) 45 min, (b) 120 min de synthèse sur des substrats d'Inconel. (c) Évolution de la longueur des NTC en fonction de la température et de la durée de synthèse [80] (B) Images MEB de tapis de NTC obtenus sur (a) Inconel 600, (b) Inconel 750, (c) Inconel 625 et (d) Inconel 718 [81].

Cette méthode reste encore peu développée mais constitue une alternative intéressante étant donné les températures d'élaboration des NTC et les phénomènes d'oxydation à haute température souvent inévitables lors de l'emploi de substrats métalliques. Toutefois, même si des NTC longs et bien alignés peuvent être obtenus, les vitesses de croissance restent, quant à elles, relativement faibles (< 10 μ m.min⁻¹) (**Figure I-8A**). Par ailleurs, l'utilisation de cette méthode est principalement conditonnée par la nature du substrat (généralement des alliages métalliques), de la couche « barrière » formée, et de la solubilité du catalyseur externe dans cette dernière. Par conséquent, elle ne peut pas être adaptée facilement à tous types de substrats métalliques et permettre une croissance systèmatique de NTC longs et alignés (**Figure I-8B**).

B. Croissance de NTC en présence d'un catalyseur externe via le pré-dépôt d'une couche barrière

Cette méthode de croissance est basée sur le pré-dépôt d'une couche barrière « externe » permettant de limiter la diffusion des particules catalytiques dans le susbtrat métallique. A l'image des travaux réalisés pour la croissance de NTC alignés sur silicium [73–76,82–87] ou sur fibres de carbone [88–90], plusieurs natures de couche « barrière » ont été étudiées dans la littérature afin de contrôler la croissance de NTC sur substrats métalliques, notamment en termes de densité et de longueur. On distingue notamment le dépôt de couches d'Al [91], Al₂O₃ [92–94], Si [93], SiO_x [93,95,96],TiN, SiN, ITO [97], ou encore MgO [98] et ce, sur divers substrats tels que les aciers inoxydables [93,96], les superalliages à base de Ni [92,94], mais également le cuivre [97], ou encore l'iridium [95].

Contrairement aux deux méthodes précédentes, tout substrat conducteur et/ou métallique compatible avec les températures d'élaboration des NTC est susceptible d'être utilisé comme support de croissance lorsqu'une telle couche est préalablement déposée en surface. Ainsi, cette méthode par pré-dépôt de la couche barrière constitue la méthode la plus simple et la plus employée pour la croissance de NTC longs, denses et verticalement alignés sur des substrats métalliques.

A titre d'exemple, *Hiraoka et al.* reportent la croissance de tapis de NTC monofeuillet verticalement alignés sur divers alliages à base de Ni-Fe-Cr lorsqu'une couche d' Al_2O_3 de 30 nm est pré-déposée (**Figure I-9**) [94].


Figure I-9 : Croissance de tapis de NTC alignés sur des alliages Ni-Cr-Fe par « water-assisted CVD ». (A) Photographie d'un tapis de SWCNT synthétisé sur Inconel 601, (B) Corrélation entre la composition de l'alliage et la croissance de NTC alignés sur ces substrats, (C) Sélectivité des SWCNT, rendement et rapport I_G/I_D des NTC formés, (D) Images MET de SWCNT synthétisés sur différents alliages à base de Ni [94]

Si le dépôt de ces couches se fait majoritairement de façon *ex situ*, notamment par pulvérisation cathodique [97] ou par dépôt physique en phase vapeur [91–93], *Delmas et al.* ont mis en place un dispositif dans lequel le pré-dépôt s'effectue de façon *in situ* dans le même dispositif de pyrolyse que celui servant à la croissance des NTC, évitant de ce fait la manipulation des échantillons entre le dépôt de la couche barrière et la croissance des NTC, ainsi que toutes nouvelles modifications thermiques des substrats métalliques [96]. Cette dernière méthode, utilisée au cours de ces travaux de thèse, permet notamment l'obtention de NTC longs, denses, verticalement alignés avec des vitesses de croissance relativement élevées (\approx 35 µm.min⁻¹) comparées à celles reportées dans la littérature sur des substrats métalliques via le pré-dépôt d'une couche « barrière ».

Notons qu'une autre variante au dépôt préalable de la couche « barrière » entre le substrat et le catalyseur consistant à pré-déposer un catalyseur mixte tel que Al/Fe à permis l'obtention de tapis de NTC alignés sur divers substrats métalliques (Cu, Ni, Au, W, Al) [99,100]. Bien que le mécanisme de croissance ne soit pas mis en évidence, les auteurs supposent que la présence d'Al ou de Si diminue la diffusion des particules catalytiques au sein du substrat.

I.3. Les polymères conjugués

I.3.1. Présentation

Les polymères conjugués sont constitués d'une chaine principale macromoléculaire alternant des liaisons simples et doubles permettant l'établissement d'un réseau d'électrons π -délocalisés responsable du caractère semi-conduteur des polymères [101]. Cette alternance de simples et de doubles laisons est notamment expliquée par le phénomène de distorsion de Peierls montrant que la forme entièrement π -délocalisée du polymère dans laquelle les liaisons seraient toutes de la même longueur, et conduisant à un comportement de type métallique, est instable (interactions électron-phonon [102]) et conduit à un système dégénéré où les formes mésomères limites du polymère possèdent des niveaux d'énergie plus stables.

La conductivité électrique des polymères conjugués, découverte par Heeger [103], Mac Diarmid [104] et Shirakawa [105], est obtenue par un processus de dopage de la chaîne par des atomes donneurs ou accepteurs d'électrons. La conductivité dépend, entre autres, du taux de dopage du polymère, c'est-à-dire du nombre de dopant par unité monomère, et peut atteindre jusqu'à 10⁵ S.cm⁻¹ dans les cas les plus favorables [106] ; celle du cuivre étant de 6.10⁵ S.cm⁻¹.

Les polymères conjugués peuvent être classés en différentes familles telles que les systèmes polyéniques, les systèmes aromatiques ou les systèmes hétérocycliques aromatiques (**Figure I-10**).



Figure I-10 : Représentation non-exhaustive des principales familles de polymères conjugués

I.3.2. Structure électronique des polymères conjugués

Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, la structure électronique des polymères π -conjugués peut être décrite par une structure en bandes résultant de la « fusion » des orbitales moléculaires liantes π (bande de valence, BV) et anti-liantes π^* (bande de conduction, BC) liée à la répétition du motif monomère (conjugaison de la chaîne polymère). Dans cette structure de bandes de type semi-conductrice, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par une bande énergétique interdite appelée « gap » résultant du phénomène de distorsion de Peierls (**Figure I-11**).



Figure I-11: Diagramme des niveaux d'énergie des orbitales π d'un polymère conjugué de type polyacétylène [107]

Le niveau haut de la bande valence est décrit comme l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour « Highest Occupied Molecular Orbital) tandis que le niveau bas de la bande de conduction est décrit comme l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO). La position de ces niveaux, HOMO et LUMO, par rapport au vide correspond respectivement au potentiel d'ionisation et à l'affinité électronique du polymère. Le contrôle de leurs niveaux d'énergie (et donc du gap) peut être ajusté grâce à l'ingénierie moléculaire en modifiant les paramètres tels que l'énergie de raisonnance du monomère, l'alternance des simples et doubles liaisons (distorsion de Peierls), la nature de substituants donneurs ou accepteurs, la planéité du système conjugué (angle de torsion entre les unités répétitives), ou encore les interactions interchaines [108].

Chapitre I

Dans cette configuration, le polymère est semi-conducteur. L'état conducteur du polymère conjugué est obtenu par un processus de dopage (*cf.* § I.3.4).

I.3.3. Synthèse des polymères conjugués

Les polymères π -conjugués (et notamment les poly(3-alkylthiophène)) peuvent être synthétisés selon de nombreuses méthodes, la plus simple étant la polymérisation par couplage oxydant (voie chimique ou électrochimique) à partir de monomères hétérocycliques et/ou aromatiques. D'autres voies de synthèse telles que la polymérisation par réactions de couplage, catalysées ou non (Yamamoto, Stille, Suzuki, Mac Cullough, Rieke [109]), mais également la polycondensation, permettent d'obtenir des polymères sans défauts de couplage [110] et dans certains cas des structures régiorégulières (Mac Cullough, Rieke). Récemment la synthèse de polymères conjugués à faible facteur environnemental (synthèse verte) a également été proposée par arylation directe [111,112].

La synthèse de polymère conjugué par couplage oxydant consiste à oxyder un monomère permettant la génération de radicaux cations qui vont se coupler pour générer la chaine macromoléculaire. A la différence de la voie électrochimique où l'oxydation du monomère est obtenue par oxydation à la surface d'une électrode, l'oxydation par voie chimique est, quant à elle, réalisée à l'aide d'un agent oxydant (FeCl₃ par exemple). Le mécanisme le plus admis est celui décrit par *Bidan et al.* dans lequel le couplage de deux radicaux cations génère le dimère dication qui se déprotone pour réaromatiser le système et former le dimère [113]. La croissance de la chaine se poursuit, les oligomères s'oxydant plus facilement que les monomères du fait de l'extension de la conjugaison (**Figure I-12**). D'autres mécanismes de couplage de radicaux cations à partir du monomère neutre ont également été suggérés [114].



Figure I-12 : Représentation du mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole [113]

I.3.4. Dopage des polymères conjugués

Le dopage des polymères conjugués consiste à extraire (oxydation) ou à injecter (réduction) des électrons à la chaîne conjuguée générant ainsi des espèces polaroniques ou bipolaroniques.

Un polaron est une quasi-particule correspondant à une interaction charge-réseau au cours de laquelle la charge est stabilisée suite aux déformations qu'elle y induit. Elle peut être considérée comme un radical cation associé à une distorsion structurale localisée dans la chaîne macromoléculaire. Il n'y a pas apparition d'un caractère métallique dans le polymère puisque l'état à moitié occupé est situé dans le gap. D'après les calculs de la littérature [115], la formation de polarons est énergétiquement favorable. Suite à une oxydation supplémentaire (bipolaron), les deux niveaux énergétiques localisés dans la bande interdite sont vides et resserrés autour du niveau de fermi en raison d'une relaxation plus forte de la structure autour de deux charges qu'autour d'une seule charge (**Figure I-13C**). D'après les calculs de *Brédas et al.* [116], le bipolaron est plus stable thermodynamiquement que deux polarons en dépit de la répulsion coulombienne.

Lorsqu'un grand nombre de charges est ajouté dans la structure, le recouvrement des niveaux bipolaroniques aboutit à la formation de bandes bipolaroniques dans le gap (**Figure I-13D**).

Les porteurs de charge peuvent devenir mobiles sous l'application d'un champ électrique, expliquant ainsi le caractère conducteur des polymères conjugués.



Figure I-13 : Diagramme des niveaux d'énergie au cours du dopage p d'un polymère conjugué générant les formes polaroniques et bipolaroniques

Selon le processus électronique mis en jeu (extraction ou injection d'électron), on peut distinguer le dopage positif (dopage p) et le dopage négatif (dopage n). Le dopage positif consiste en l'extraction d'électrons par oxydation de la chaîne polymère formant ainsi des polarons ou bipolarons positifs. Le dopage négatif génère, quant à lui, des polarons ou bipolarons négatifs par injection d'électrons.



Figure I-14 : Représentation du dopage positif (p) et du dopage négatif (n) d'un polymère conjugué dans le cas d'un déplacement d'anions et de cations, respectivement.

Ce processus de dopage (type p ou n) entraîne le déplacement d'anions et/ou de cations permettant d'assurer l'électroneutralité du système polymère. Le taux de dopage est défini

comme la fraction de charge par unité répétitive. Cette valeur du taux de dopage va dépendre de la nature du polymère conjugué mais également de la nature des ions issus du milieu de synthèse. La nature du solvant peut aussi influencer les phénomènes d'incorporation des espèces ioniques lors du dopage. De façon simplifiée, la **Figure I-14** représente l'incorporation d'anions lors du dopage p et l'incorporation de cations lors du dopage n. Il va sans dire que des effets concomitants d'insertion et d'expulsion d'anions et de cations ainsi que des mouvements de solvant peuvent se produire [117–119].

I.3.5. Cyclabilité des polymères conjugués

La faible stabilité au cyclage des polymères conjugués reste un obstacle majeur à leur développement industriel. Cette cyclabilité limitée est principalement attribuée à la dégradation des propriétés mécaniques des polymères conjugués lors des processus de dopage-dédopage, ainsi qu'à leur dégradation chimique induite par la réaction des radicaux cations lors de leur oxydation.

En raison des variations volumiques de gonflement associées au processus de dopagedédopage, les polymères conjugués subissent des contraintes mécaniques pouvant entraîner une dégradation de la percolation des charges et diminuer l'électroactivité du polymère. La littérature montre que l'incorporation d'un contre ion polymère (de type nafion par exemple) au polymère conjugué permet d'améliorer la cyclabilité du film résultant avec une rétention de capacité de 98 % sur 3000 cycles et une capacitance de 344 F.g⁻¹ [120].

Des dégradations chimiques peuvent également résulter de la dégradation de l'électrolyte lors du cyclage et générer des attaques chimiques sur l'unité aromatique rompant la conjugaison et entrainant une diminution de l'électroactivité du film [121]. Ainsi, il est aparu que l'utilisation de liquides ioniques, dont la fenêtre de stabilité électrochimique est particulièrement étendue, pouvait remplacer avantageusement les électrolytes « moléculaires » et améliorer la cyclabilité des polymères conjugués.

I.4. Les liquides ioniques et leurs associations aux polymères conjugués

I.4.1. Généralités sur les liquides ioniques

Découverts en 1914 par Walden [122], les liquides ioniques sont des sels dont la particularité est d'être liquides à température ambiante (ou par définition à T<100 °C). Ils sont généralement composés d'un cation organique (ammonium quaternaire, phosphonium, imidazolium, pyrrolidinium, etc...) et d'anions de coordination relativement faible (halogénures, acétates, tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, etc...) [123,124].

Les liquides ioniques présentent des propriétés physico-chimiques uniques : faible pression de vapeur, non-inflammabilité, etc...[125–128]. Ainsi, ces derniers sont considérés comme des solvants verts et leur utilisation en tant qu'électrolyte ou solvant représente une très bonne alternative en remplacement des électrolytes organiques notamment pour limiter l'évaporation du solvant et la réalisation de dispositifs plus sécuritaires [11,12].

Ils présentent par ailleurs une large fenêtre de stabilité électrochimique ainsi que des conductivités relativement élevées, c'est pourquoi ils suscitent un intérêt majeur pour leur utilisation en tant qu'électrolyte dans les dispositifs de stockage, pour améliorer la stabilité au cyclages des polymères conducteurs mais également en tant que milieu d'électrodépôt des polymères conducteurs [129,130], comme nous le verrons dans la suite du chapitre.

I.4.2. Stabilité au cyclage des polymères conjugués dans les liquides ioniques

En raison de leur domaine de stabilité électrochimique élevé, l'utilisation des liquides ioniques comme milieux électrolytiques de cyclage des polymères conjugués limitent les réactions de dégradation observées en milieux aqueux ou organiques, liées à la présence d'eau résiduelle ou d'oxygène (notamment en oxydation lors de l'utilisation d'électrolytes classiques), et améliorent ainsi leur stabilité et leur durée de vie.

Lu et al. ont notamment montré que l'utilisation du liquide ionique 1-butyl-3d'améliorer méthylimidazolium hexafluorophosphate $([Bmim][PF_6])$ permettait considérablement la cyclabilité et le rendement électromécanique d'actionneurs électrochimiques composés de tubes de polypyrrole ayant été électrogénérés dans un milieu organique propylène/hexafluorophosphate classique de type carbonate de de

26

tétrabutylammonium (PC/TBA-PF₆) [131]. Ainsi une stabilité au cyclage de plus de 7000 cycles a été obtenue dans le liquide ionique [Bmim][PF₆] indiquant une faible dégradation du polymère comparativement au cyclage dans l'électrolyte à base de carbonate de propylène PC/TBA-PF₆ (**Figure I-15**).



Figure I-15 : (A) Voltamogrammes cycliques à 100 mV.s⁻¹ de films de Ppy en milieu organique PC/TBA-PF₆ (solvant moléculaire) et liquide ionique [Bmim][PF₆], (B) Évolution du rendement électromécanique et de l'électroactivité d'un actionneur à base de polypyrrole en milieu PC/TBA-PF6 et [Bmim][PF₆] [131].

Par ailleurs, *Lu et al.* ont démontré la stabilité exceptionnelle sur 1 000 000 de cycles d'un dispositif électrochrome à base de polyaniline (Pani) électrogénéré et cyclé en milieu liquide ionique 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate ([Bmim][BF₄]) et présentant des cinétiques de commutation élevées (100 ms) [131–133]. En effet, la caractérisation par voltammétrie cyclique dans une cellule à trois électrodes indique que la Pani ne montre pas de signes de dégradation par hydrolyse, contrairement à ce qui peut être constaté dans les milieux aqueux : le polymère est entièrement stable sur la plage de potentiel associée à son processus redox.

Ces conclusions sont en accord avec celles obtenues par *Mazurkiewicz et al.* montrant que des films de Ppy électrogénérés par voltammétrie cyclique en milieu PC/TBA-PF₆ présentent une électroactivité et une cyclabilité plus élevée en milieu liquide ionique [Bmim][PF₆] [134]. Alors qu'une stabilité au cyclage de 900 cycles a pu être atteinte en milieu liquide ionique, une dégradation et une perte de réversibilité ont été observées sur 300 cycles dans l'électrolyte organique PC/TBA-PF₆ (**Figure I-16**).



Figure I-16 : Évolution de l'électroactivité du polypyrrole au cours du cyclage par voltammétrie cyclique à 200 mV.s⁻¹ en milieu (A) [Bmim][PF₆] (B) PC/TBA-PF₆ (0.25 mol.L⁻¹) [134].

I.4.3. Structuration morphologique des polymères conjugués dans les liquides ioniques

En plus d'améliorer leur stabilité au cyclage, les liquides ioniques constituent des milieux de synthèse intéressants pour les polymères conjugués [135–140]. En effet, l'électrodépôt de polymère dans ces milieux permet généralement d'obtenir des films de polymères présentant des performances électrochimiques supérieures à celles de polymères obtenus à partir d'électrolytes conventionnels, notamment en raison des modifications morphologiques des films générés dans ces milieux.

Pringle et al. ont en effet montré que l'électropolymérisation du pyrrole dans le 1-butyl-3méthylimidazolium hexafluorophosphate ([Bmim][PF₆]) et dans le *N,N*butylmethylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([Bmpyrr][TFSA]) conduisait à l'obtention de films de Ppy présentant une morphologie plus lisse et une activité électrochimique plus élevée que celles des films de Ppy électrogénérés dans des solvants moléculaires classiques tel que le carbonate de propylène (PC) [137] (**Figure I-17**).



Figure I-17 : Voltamogrammes cycliques réalisés à 100 mV.s⁻¹ en milieu PC/TBA-PF₆ du polypyrrole après croissance dans PC/TBA-PF₆ et dans différents liquides ioniques ([Bmim][PF₆] et [Bmpyrr][TFSA] et (B) Images MEB à différents grandissements de films de Ppy électrogénérés en milieu (A,B) [Bmpyrr][TFSA], (C,D) PC/TBA-PF₆, et (E,F) 1-éthyl-3-methylimidazolium TFSA [137].

De plus, *Sekiguchi et al.* ont constaté que l'électropolymérisation du pyrrole en milieu 1-éthyl-3-méthylimidazolium triflate pur ([Emim][CF₃SO₃]) engendrait une amélioration de la morphologie des films (plus faible rugosité) ainsi qu'une amélioration de leur capacité électrochimique, de leur taux de dopage, ainsi que de leur conductivité, et ce, comparativement à des films de polypyrrole électrogénérés dans le liquide ionique en solution à 0,1 mol.L⁻¹ dans l'eau ou dans l'acétonitrile [136] (**Tableau I-1**). Ainsi, des capacitances de 250 F.g⁻¹ pouvaient être atteintes contre 77 F.g⁻¹ en milieux aqueux ou 190 F.g⁻¹ en milieux organiques. Ces observations, non limitées au polypyrrole, ont également été observées par l'équipe de *Sekiguchi* pour le polythiophène.

Tableau I-1 : Propriétés de films de polypyrrole et de polythiophène préparés dans divers milieux [136]

Polymer	Medium	Roughness factor ^a	Electrochemical capacity/C cm ⁻³	Electroconductivity/S cm $^{-1}$	Doping level/% b
Polypyrrole	H ₂ O	3.4	77	1.4×10^{-7}	22 (22) °
Polypyrrole	CH ₃ CN	0.48	190	1.1×10^{-6}	29 (30) °
Polypyrrole	EMICF ₃ SO ₃	0.29	250	7.2×10^{-2}	42 (38) °
Polythiophene	CH ₃ CN	8.6	9	4.1×10^{-8}	-
Polythiophene	EMICF ₃ SO ₃	3.3	45	1.9×10^{-5}	_

Chapitre I

Des conclusions similaires ont notamment été reportées plus récemment par *Tsunashima et al.* pour l'électropolymérisation du pyrrole dans le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide ([Emim][FSA]) [139], ainsi que par *Viau et al.* dans leur étude comparative sur l'électropolymérisation du pyrrole en milieux liquides ioniques [Emim][TFSA], [Bmim][PF₆] et [Bmpyrr][TFSA] et en milieux électrolytiques plus classiques (acétonitrile, eau) [140].

I.5. La nanostructuration des polymères conjugués

I.5.4. Introduction sur les méthodes de nanostructuration

Dans l'objectif d'améliorer notamment les performances de stockage des polymères conjugués mais également leur stabilité au cyclage, de nombreuses études se sont également intéressées au design et à la nanostructuration des polymères. Diverses méthodes telles que les méthodes « hard-template », « soft-template » et « wire-template » sont généralement utilisées pour l'obtention de polymère sous la forme de matériaux 1D tels que les nanotubes ou les nanofibres. L'utilisation de méthodes sans matrice basées sur l'adaptation des paramètres d'électrodépôt des polymères (densité de courant, potentiel, choix et concentration de l'électrolyte, concentration en monomère, température, pH, etc...) sont également largement employées pour obtenir différentes morphologies [141,142]. Récemment, *Fakhry et al.* ont pu montrer la possibilité de réaliser des nanofils de polypyrrole en adaptant les conditions d'électrolyte et de pH de la solution [143]. De facon similaire, *Wang et al.* ont réalisé des réseaux de nanofils de polyaniline pour des applications supercondensateur (**Figure I-18**) [144]



Figure I-18 : (A) Image MEB de nanofils de polyaniline obtenus par croissance galvanostatique, (B) Représentation shématique des phénomènes de transferts de masse et de charge dans le matériau [144].

En marge de ces méthodes, une autre alternative consiste à réaliser des matériaux composites en associant les polymères conjugués à des particules métalliques pour la réalisation de composites « cœur-coquille », ou plus largement, à des nanotubes de carbone sous forme enchevêtrée ou alignée. Ainsi, en plus de bénéficier de la nanostructuration, les composites bénéficient de la synergie des propriétés du matériau nanostructurés et des propriétés du polymère.

Si les méthodes d'élaboration ainsi que l'étude des performances des composites à base de NTC « enchevêtrés » et de polymères conjugués sont extrêmement bien détaillées dans la littérature [145–147], peu d'articles concernent la réalisation de composites à partir de nanotubes de carbone verticalement orientés par rapport à un substrat.

I.5.5. Matériaux composites nanostructurés NTC alignés/polymère conjugué

Les premiers composites à base de nanotubes de carbone verticalement alignés et de polymères conjugués ont, à notre connaissance, été pour la première fois décrits par *Gao et al.* pour la réalisation de composites NTC alignés/polyaniline [148]. Les tapis de NTC alignés ont été synthétisés sur des susbtrats de quartz par un procédé CVD avant d'être tranférés sur des susbstrats d'or pour permettre le dépôt électrochimique de la polyaniline par voltammétrie cyclique en milieu aqueux. Les auteurs ont notamment pu mettre en évidence par microscopie électronique (MEB+ MET) la formation d'un dépôt homogène de polymère sur la paroi des NTC ainsi que la conservation de la morphologie alignée du tapis après transfert et électropolymérisation (**Figure I-19**).



Figure I-19 : Images MEB d'un tapis de NTC alignés (A) transféré sur un substrat d'or et (B) recouvert d'un dépôt de Pani. (C) Image MET du dépôt de Pani sur la paroi d'un NTC [148].

Suite à cette étude, *Chen et al.* [149,150] ainsi que *Hughes et al.* [151] ont reporté la réalisation de composites NTC alignés/polypyrrole. Dans le cas de *Chen et al.*, les tapis de NTC alignés ont directement été synthétisés par CVD sur des substrats de titane recouverts d'une couche catalytique de nickel. Les NTC obtenus (8-10 μ m seulement) ont été pré-traités pendant 30 min dans une solution aqueuse de HNO₃ à 15 % en masse afin d'éliminer les particules métalliques de Ni et d'améliorer l'activité électrochimique de la surface des NTC en milieu aqueux. Le polypyrrole a ensuite été déposé par voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse de LiClO₄ (1 mol.L⁻¹) permettant la formation d'un film de polypyrrole homogène sur la paroi des NTC.

Dans le cas de *Hughes et al.*, les tapis de NTC alignés ont été synthétisés sur des substrats de quartz puis transferés, à l'aide d'une laque conductrice d'argent, sur des substrats de Mylar recouverts d'or. Selon ce procédé et en faisant varier la durée de synthèse, des tapis de NTC variant entre 10 à 170 um d'épaisseur ont notamment pu être obtenus. La polymérisation du pyrrole a été effectuée dans une solution aqueuse de KCl (0,5 mol.L⁻¹) par chronoampérométrie à un potentiel de 0,7 V/ECS sur des tapis d'environ 100 µm d'épaisseur (**Figure I-20**).

Hughes et al. sont notamment les premiers, à notre connaissance, à avoir reporté les performances de stockage de ces matériaux en termes de capacitance spécifique. Ainsi, les

nanocomposites NTC alignés/Ppy réalisés ont permis d'atteindre des valeurs de capacitance de 2,55 F.cm⁻², soit environ 4 fois supérieures à celle du Ppy seul.



Figure I-20 : (A) Image MEB d'un tapis de NTC alignés recouvert de Ppy, (B) Image MET d'un NTC enrobé, (C) Voltamogrammes cycliques à 50 mV.s⁻¹ du Ppy et du nanocomposite NTC alignés/Ppy en milieu KCl (0,5 mol.L⁻¹) [151].

Zhang et al. ont, quant à eux, décrit la réalisation et les performances électrochimiques de stockage de nanocomposites NTC alignés/Pani [152] (**Figure I-21**). Ils ont notamment pu observer la synergie résultant de l'association NTC alignés/Pani, par rapport à un simple mélange des deux matériaux, avec des rétentions de capacitance spécifique importantes pour des régimes de décharge élevés. Par ailleurs, la cyclabilité de ces nanocomposites est particulièrement bonne puisqu'une très faible diminution de la capacitance est observée après 5000 cycles.



Figure I-21 : (A) Représentation schématique de la microstructure et des caractéristiques de stockage du composite NTC alignés/Pani, (B) Capacitances spécifiques en milieu H_2SO_4 (1 mol.L⁻¹) des NTC alignés seuls, de la Pani électrodéposée sur les NTC alignés, de la Pani en mélange avec les NTC alignés. (C) Stabilité au cyclage du composite NTC alignés/Pani (10 mA, -0,2 à 0,7 V) [152].

Plus récemment, l'équipe de *Q. M. Zhang* et *B. Wardle* a reporté la réalisation de matériaux nanocomposites à base de PEDOT déposé sur des tapis de NTC alignés densifiés par une

Chapitre I

méthode biaxiale [153]. Les matériaux reportés présentent une capacitance d'environ 125 F.g⁻¹ pour un régime de décharge de 10 A.g⁻¹ ainsi qu'une très bonne rétention de capacitance avec une perte de seulement 13 % sur 5000 cycles. Ces bons résultats ont notamment permis à l'équipe de réaliser un dispositif hybride associant une électrode composite NTC alignés/PEDOT (négative) à un tapis de NTC densifié (positive) [154] et dont les très bonnes performances sont reportées § I.6.3.

Dernièrement, *Endrodi et al.* ont reporté la réalisation de trois composites différents à partir de tapis de NTC alignés macroscopiques (1 à 2 mm de hauteur) synthétisés sur des substrats de silicium par un procédé CVD (« water-assisted CVD ») (**Figure I-22**) [155]. Les trois différents polymères, le poly(3-hexylthiophène) (P3HT), le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) ainsi que la polyaniline (Pani), sont déposés sur les NTC par polymérisation électrochimique en milieu acétonitrile ou aqueux, par voltammétrie cyclique ou par chronoampérométrie, selon les polymères.



Figure I-22 : Photographie et image MEB d'un tapis de NTC alignés macroscopique synthétisé par « waterassisted CVD » [155]

Le composite NTC alignés/Pani présente de bonnes performances de stockage avec une capacitance spécifique maximale de 650 F.g⁻¹ de polymère pour 200 cycles de polymérisation, soit 500 F.g⁻¹ total de matériau (NTC+polymère). Par ailleurs, l'étude de la cyclabilité du matériau composite réalisée sur 300 cycles indique une perte de seulement 5 % de la capacitance, confirmant la bonne stabilité électrochimique du matériau (**Figure I-23**) [155].



Figure I-23 : (A) Voltamogrammes cycliques à 100 mV.s⁻¹ dans H_2SO_4 aq. (0,5 mol.L⁻¹) du composite NTC alignés/Pani et du tapis de NTC seul, (B) Évolution sur 200 cycles du processus de charge-décharge réalisé à 1 A.g⁻¹ entre -0,2 et 0,7 V, (C) Évolution de la capacitance spécifique du nanocomposite NTC alignés/Pani (par masse de polymère) en fonction du nombre de cycle de polymérisation, (D) Évolution de la capacitance du nanocomposite en fonction du nombre de cycle de charge-décharge [155]

La réalisation de nanocomposites à base de tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés et de polymère conjugué offre de nombreux avantages. En plus de la nanostructuration du polymère, les matériaux composites bénéficient de l'organisation spécifiquement alignés des NTC qui assure des canaux de diffusion aux ions lors des processus de dopage réversible du polymère conjugué. Ces canaux permettent d'améliorer la cinétique de stockage et d'assurer un gain en puissance par rappport à des nanocomposites NTC enchevêtrés/polymère conjugué. Par ailleurs, la structuration des polymères à l'échelle nanométrique peut considérablement réduire les longueurs de diffusion et assurer une utilisation plus grande de la surface du matériau d'électrode.

I.6. Supercondensateurs à base de polymères conjugués

I.6.1. Généralités sur les supercondensateurs

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage d'énergie rechargeables capables de délivrer des densités de courant importantes en des temps très courts (forte puissance) [156]. Comparativement aux accumulateurs, l'énergie massique pouvant être stockée par les supercondensateurs est toutefois plus limitée [157]. Ainsi, dans l'objectif d'améliorer l'énergie spécifique de ces dispositifs, les recherches actuelles s'orientent vers l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrode possédant des capacitances spécifiques améliorées, mais également, vers l'augmentation de la tension applicable aux bornes du dispositif [158,159].

Les supercondensateurs sont assemblés à partir de deux électrodes isolées électriquement l'une de l'autre par un séparateur microporeux imbibé d'électrolyte, servant de réservoir au système et permettant le transport ionique d'un matériau à l'autre. Lorsque qu'une différence de potentiel est appliquée aux bornes du supercondensateur, les électrodes sont respectivement polarisées positivement et négativement. Afin d'assurer l'électroneutralité du système, les ions présents en solution migrent à l'interface électrode électrolyte formant une double couche électrochimique (**Figure I-24**). La formation de cette double couche électrochimique constitue le principe fondamental du stockage des charges dans ces dispositifs [160].

Le choix des matériaux d'électrode, de leurs propriétés (surface spécifique, conductivité électronique, stabilité chimique et électrochimique...), ainsi que de la solution électrolytique utilisée (conductivité ionique, viscosité, stabilité électrochimique et thermique...) vont définir les caractéristiques et les performances du supercondensateur [161].



Figure I-24 : Représentation schématique d'un supercondensateur chargé [162]

Suivant les matériaux d'électrode employés, le mécanisme de stockage des charges dans les supercondensateurs peut se faire selon deux processus différents : un processus dît « capacitif », et un processus dît « pseudo-capacitif ».

Dans le processus capacitif, le stockage des charges se fait uniquement de façon électrostatique. Les charges, électroniques d'un coté et ioniques de l'autre, s'accumulent de part et d'autre de l'interface matériau actif|solution électrolytique, formant la double couche électrochimique. Il n'y a aucun transfert de charge entre l'électrode et l'électrolyte lors du processus de charge. Ainsi, si le cyclage s'effectue dans une fenêtre de stabilité compatible avec la stabilité électrochimique des composants (matériaux actifs, électrolyte, collecteurs de courant), il n'y a pas de limitation fondamentale à une durée de vie de plusieurs millions de cycles du supercondensateur électrostatique [163].

A l'état chargé, la capacitance totale du dispositif (C_{sc}) résulte de la mise en série des deux interfaces jouant chacune le rôle d'un condensateur. Elle est donc donnée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{C_{sc}} = \frac{1}{C_{e(-)}} + \frac{1}{C_{e(+)}}$$
(I-1)

avec $C_{e(-)}$ et $C_{e(+)}$ les capacitances respectives des électrodes positive et négative du dispositif.

Dans le processus pseudo-capacitif [164], le stockage de double couche s'accompagne de réactions faradiques (oxydo-réduction) produisant un changement d'état d'oxydation ou chimique du matériau électroactif. Le processus de stockage est donc similaire à celui des accumulateurs. Par conséquent, ces systèmes peuvent être limités par l'énergie d'activation des réactions, ainsi que par le transport des réactifs dans l'électrolyte. De plus, les matériaux d'électrode subissent de nombreuses transformations lors du cyclage telles que la modification de la nature de la surface, la modification de la composition chimique, de l'état d'oxydation, la modification du volume, l'apparition de produits de réaction, etc.... Ces phénomènes, responsables de la dégradation de la matière active, de sa tenue mécanique, ainsi que d'une limitation éventuelle de la cinétique de transfert électronique, vont constituer les limites de ces systèmes, en particulier pour la densité de puissance récupérée et leur durée de vie.



Figure I-25 : Schéma récapitulatif des différents matériaux d'électrode pour supercondensateurs et de leur type de stockage [145]

Selon la nature des matériaux d'électrode [8] (et donc des mécanismes de stockage des charges), les supercondensateurs peuvent être classés en trois catégories :

- les supercondensateurs capacitifs ou de double couche électrochimique (EDLC) (carbone)
- les supercondensateurs pseudo-capacitifs (oxydes métalliques ou polymères conjugués)
- les supercondensateurs hybrides (association d'un matériau capacitif et d'un matériau pseudo-capacitif)

Les polymères conjugués constituent des matériaux intéressants comme électrodes de supercondensateurs notamment en raison de leur capacité à stocker une grande quantité d'énergie, mais également en raison de leur faible coût, leur facilité de préparation, leur légèreté ou encore leur flexibilité [9,165–167]. Dans ce type de matériau, le stockage des charges s'effectue en volume par l'intermédiaire du processus d'oxydo-réduction (dopage-dédopage) du polymère (*cf.* Figure I-14). Suivant la nature des polymères utilisés, différentes configurations de supercondensateur peuvent être réalisées, permettant ainsi de moduler leurs caractéristiques et donc leurs propriétés d'emploi.

I.6.2. Les supercondensateurs symétriques et asymétriques

Les supercondensateurs basés essentiellement sur l'utilisation de polymères conducteurs électroniques peuvent être classés en 4 groupes (Type I, II, III ou IV) selon la nature des

polymères utilisés à chaque électrode et le type de dopage mis en jeu (dopage « p » positif ou dopage « n » négatif) [168]. On distingue ainsi les supercondensateurs de Type I (symétrique) utilisant le même polymère p-dopable à chaque électrode, ceux de type II (asymétrique) utilisant un polymère conducteur p-dopable différent à chaque électrode, ceux de type III (symétrique) utilisant le même polymère à la fois p-dopable (électrode positive) et n-dopable (électrode négative), et enfin les supercondensateurs de type IV (asymétrique) associant différents polymères conjugués, l'un p-dopable et l'autre n-dopable (**Figure I-26**).



Figure I-26 : Représentation schématique du fonctionnement des supercondensateurs à base de polymères conjugués de type I, II et III [169]

Dans les supercondensateurs symétriques de type I, résultant de l'association de deux polymères conducteurs p-dopables identiques, les matériaux d'électrodes cyclent sur une tension équivalente à la moitié de leur plage de dopage positif. Par conséquent, seulement 50 % au plus de la charge totale de dopage du matériau peut être utilisée lors de la décharge. Lorsque le système présente un état déchargé (tension nulle), les électrodes sont toutes les deux dans le même état demi-oxydé (50 %). A l'état chargé, l'un des matériaux est totalement dopé (passage de l'état demi-oxydé à totalement oxydé), tandis que l'autre matériau est à l'état dédopé, *i.e.* neutre (passage de l'état demi-oxydé à l'état totalement réduit). La différence de potentiel entre les deux électrodes définie la tension de fonctionnement maximale du dispositif. Dans ce type de dispositif symétrique, la tension est généralement limitée à 1 V, rendant ainsi possible l'utilisation d'électrolytes aqueux. Les polymères conjugués les plus couramment utilisés dans ce genre de dispositifs sont le polypyrrole (Ppy) [168,170–179], la polyaniline (Pani) [180-192], le poly(éthylènedioxythiophène) (PEDOT) [193,194] ou encore le poly(méthylthiophène) (PMT) [171,195]. Plus récemment, les recherches se sont notamment orientées sur la réalisation de matériaux d'électrode composites associant l'un des polymères cité précédemment à du carbone activé, du graphène et/ou des NTC. Ainsi, les matériaux

Chapitre I

composites résultant utilisés dans des dispositifs symétriques présentent des performances de stockage généralement plus élevées que les polymères seuls.

Des résultats intéressants ont notamment été reportés par *Meng et al.* sur la réalisation d'un dispositif supercondensateur de type I « tout solide » ultra-fin (\approx 0,11 mm), léger et flexible, assemblé à partir d'électrodes composites NTC/Pani et d'un électrolyte gel H₂SO₄/alcool polyvinylique (PVA) [196]. Les électrodes ont été réalisées par polymérisation chimique *in situ* de l'aniline sur des « bucky paper » de NTC flexibles et autosupportés, résultant ainsi en un dépôt homogène de polyaniline sur la paroi des NTC (**Figure I-27**). Les auteurs ont indiqué l'obtention d'une capacitance de 332 F.g⁻¹ pour un régime de 1 A.g⁻¹, ainsi qu'une densité d'énergie de 7,1 Wh.kg⁻¹ et une puissance spécifique de 2189 W.kg⁻¹, supérieures à celles de supercondensateurs plus conventionnels à base de carbone. Par ailleurs, l'étude de stabilité à montré une perte de seulement 8,1 % de la capacitance après 1000 cycles.



Figure I-27 : Supercondensateur « tout solide » de type I à base d'électrodes composites NTC/Pani flexibles [196].

Plus récemment, *D'Arcy et al.* ont montré la possibilité de réaliser un supercondensateur symétrique à base de PEDOT polymérisé en phase vapeur (EVPP-PEDOT) [197]. Cette technique permet de modifier la morphologie du PEDOT en formant des nanofibres de forte conductivité (130 S.cm⁻¹). Celles-ci peuvent être déposées sur des collecteurs de courant de type « bucky paper », résultant ainsi en des films robustes mécaniquement, et ce, sans ajout de liant, d'additifs ou de conducteurs électroniques. Le supercondensateur symétrique réalisé

atteint une capacitance gravimétrique de 70 $F.g^{-1}$ avec seulement 8 % de perte après 10 000 cycles en milieu aqueux HCl (6 mol.L⁻¹) (**Figure I-28**).



Figure I-28 : (a) Représentation schématique du supercondensateur symétrique à base de EVPP-PEDOT. (b) Voltamogrammes cycliques des supercondensateurs symétriques à base de EVPP-PEDOT et de PEDOT/PSS à 2 mV.s⁻¹ et (c) capacitances spécifiques correspondantes. (d) Cyclage galvanostatique du supercondensateur symétrique à base de EVPP-PEDOT à 0.2 mA.cm⁻². (e) Évolution de la capacitance spécifique des supercondensateurs symétriques à base de EVPP-PEDOT et de PEDOT/PSS en fonction du régime de charge/décharge (f) Représentation schématique du transport des ions dans les matériaux EVPP-PEDOT et PEDOT et de PEDOT/PSS lors de la charge des supercondensateurs. (g) Diagrammes de Ragone des supercondensateur symétrique à base de EVPP-PEDOT et de PEDOT/PSS. (h) Stabilité au cyclage du supercondensateur symétrique à base de EVPP-PEDOT et de PEDOT/PSS. (h) Stabilité au cyclage du supercondensateur symétrique à base de EVPP-PEDOT sur 10 000 cycles à une densité de courant de 1,8 mA.cm⁻². (i) Photographie de deux supercondensateurs à base de EVPP-PEDOT connectés en série capables d'allumer une diode électroluminescente (LED) pendant 5 min après avoir été chargés à une tension constante de 2 V pendant quelques secondes [197].

Dans les supercondensateurs de type II, résultant de l'association de deux matériaux p-dopables différents, le polymère présentant le potentiel d'oxydation le plus positif constitue l'électrode positive du système, tandis que celui présentant le potentiel d'oxydation le moins positif constitue l'électrode négative. Lorsque le système se trouve à l'état déchargé (tension de fonctionnement nulle), l'état de charge des électrodes dépend majoritairement de la plage de potentiel respective des différents polymères. A l'état chargé, l'électrode positive du système est complément dopée tandis que l'électrode négative est à l'état totalement neutre. Ainsi, les électrodes cyclent sur une plage de potentiel supérieure à 50 % de leur plage de dopage et plus de 50 % de la quantité de charge des électrodes peut être utilisée lors de la décharge du

Chapitre I

dispositif. La valeur exacte dépend du domaine d'électroactivité des deux polymères conjugués associés et notamment du « chevauchement » éventuel de leur plage de potentiel respective de dopage. Par conséquent l'énergie spécifique de ces systèmes est généralement plus élevée que celle des supercondensateurs de type I. Différents systèmes de type II, associant le Ppy et la Pani [180,198,199] , le Ppy et le P3MT [168,171] ou encore le PEDOT et le poly(3,4-propylènedioxythiophène) (PProDOT) [200] ont notamment été étudiés.

A titre d'exemple, nous pouvons citer le travail de *Ghenaatian et al.* indiquant le gain en énergie et puissance d'un dispositif de type II à base de Ppy et d'un dérivé de la polyaniline par rapport à leurs homologues symétriques Ppy/Ppy et Pani/Pani (**Figure I-29**) [199].



Figure I-29 : (A) Visualisation des domaines d'électroactivté des deux polymères conjugués PPy et dérivé de Pani générant une tension d'environ 1,5 V , (B) Diagramme de Ragone du dispositif asymétrique PPy/Pani par rapport aux performances des deux systèmes symétriques [199].

Les supercondensateurs de type III et IV, résultant de l'association de polymères p-dopables et n-dopables, identiques ou non, constituent les dispositifs à base de polymères conjugués potentiellement les plus performants. En effet, ces dispositifs présentent un état chargé dans lequel l'électrode positive est totalement oxydée (dopage-p) tandis que l'électrode négative est totalement réduite (dopage n). Ainsi, la tension de fonctionnement des dispositifs peut atteindre jusqu'à plus de 3 V selon les polymères conjugués utilisés. De plus, à l'état déchargé, les deux électrodes sont totalement dédopées (état neutre), ainsi, 100 % de leur charge totale peut être utilisée. Par conséquent, la quantité d'énergie pouvant être stockée dans ces dispositifs est généralement plus élevée que celles des supercondensateurs de type I ou II.

De nombreux travaux ont été réalisés, notamment par *Mastragostino et al.* sur la réalisation de supercondensateurs de type III et IV à base de P3MT ou de polythiophène (Pth)

[165,195,201,202]. Ainsi, un dispositif de type IV P3MT(-)/Pth (+) présentant une tension de fonctionnement de 3,2 V en milieu organique a pu être réalisé permettant d'atteindre une énergie de 9,7 Wh.kg⁻¹ ainsi qu'une puissance de 990 W.kg⁻¹ pour un régime de 5 mA.cm⁻² (**Figure I-30**) [201].



Figure I-30 : Voltamogrammes cycliques réalisés à 20 mV.s⁻¹ en milieu PC/Et₄NBF₄ (0,2 mol.L⁻¹) de différents dérivés de polythiophène en dopage p (polythiophène et poly(3-méthylthiophène)) et n (poly(parafluorophénylthiophène) et poly(3-méthylthiophène) [201].

Malgré les bonnes performances de ces dispositifs en termes de densité d'énergie et de puissance, la faible stabilité des polymères associée à leur dopage négatif limite considérablement leur développement actuel. Ainsi, dans l'objectif d'atteindre une tension de fonctionnement élevée et d'améliorer l'énergie spécifique des systèmes, le design des supercondensateurs à base de polymères conjugués s'est principalement orienté vers la réalisation de dispositifs hybrides.

I.6.3. Les supercondensateurs hybrides

Le terme « hybride » désigne les supercondensateurs résultant de l'association d'un matériau pseudo-capacitif, tels que les polymères conjugués, à un matériau capacitif tels que les matériaux carbonés. Ce type de configuration permet de combiner à la fois l'énergie des dispositifs tout polymère et la forte puissance des dispositifs tout carbone (EDLC).

Les dispositifs hybrides permettent généralement d'atteindre des tensions de fonctionnement relativement élevées comparativement aux supercondensateurs de type I ou II et sont par

Chapitre I

ailleurs privilégiés aux dispositifs de type III ou IV pour lesquels le dopage n des polymères n'est généralement pas stable.

Des supercondensateurs de configurations variables ont ainsi été proposés comme par exemple Li₄Ti₅0₁₂//CH₃CN-LiBF₄//PMT ou Li₄Ti₅0₁₂//EC-DMC-LiPF₆//PMT [203,204] mais également des configurations associant des matériaux à base de polymères conjugués à des matériaux carbonés. En effet, en raison du comportement capacitif du carbone limité essentiellement par la fenêtre électrochimique du milieu électrolytique, la tension de fonctionnement des dispositifs peut être considérablement améliorée [205]. Par conséquent, l'emploi d'électrolytes stables sur une large plage de potentiel, notamment les électrolytes organiques et liquides ioniques, est ici nécessaire pour assurer une durée de vie maximale des dispositifs.

En milieu organique [202,206–209], *Mastragostino et al.* ainsi que *Laforgue et al.* ont notamment reporté l'élaboration d'un dispositif hybride associant une électrode de carbone activé (CA) à une électrode de P3MT en milieu Et₄NBF₄/PC (1 mol.L⁻¹) fonctionnant sur une tension de 2 V [202,208]. Le dispositif présente des performances électrochimiques de stockage légèrement supérieures en énergie et en puissance par rapport à celles des dispositifs symétriques à base de carbone activé fonctionnant sur une tension de 2,8 V (**Figure I-31**).



Figure I-31 : Profils E vs. t et diagramme de Ragone du dispositif hybride CA//PC/Et₄NBF₄//P3MT comparativement à un dispositif EDLC [208]

Sur la base de ces résultats, *Laforgue et al.* ont réalisé un prototype composé de plusieurs modules en série, chacun fonctionnant sur une tension de 3 V et permettant d'atteindre une puissance théorique de 2 à 3 kW (**Figure I-32**) [208].



Figure I-32 : (A) Photographie des modules CA//P3MT (6x 2,5x12,5 cm³) et (B) Évolution de la capacitance (\blacksquare) et de la résistance série équivalente (\circ) du prototype en fonction du nombre de cycles effectué [208].

Parmis les diverses études réalisées en milieu liquide ionique [205,210–212], *Arbizzani et al.* ont reporté les performances d'un dispositif hybride similaire associant une électrode de CA à une électrode de P3MT elle-même générée en milieu liquide ionique [Emim][TFSI] [158]. Ces derniers ont ainsi montré qu'une tension de fonctionnement de 3,9 V (**Figure I-33A**) et des performances supérieures à celles de supercondensateurs EDLC en termes d'énergie et de puissance pouvaient être atteintes (10 Wh.kg⁻¹ pour 1 kW.kg⁻¹ à 60 °C).

Remarquons toutefois que l'utilisation du liquide ionique permet d'augmenter la tension de fonctionnement des dispositifs comparativement au milieu organique reporté précédemment (**Figure I-33B**) mais que les densités d'énergie et de puissance sont plus faibles (même à 60 °C), notamment en raison de la plus gande résistivité du système associée à l'utilisation du liquide ionique.



Figure I-33: Dispositif hybride CA//P3MT en milieu [Pyrr₁₄][TFSI] fonctionnant à 20 °C et à 60 °C.(A) Potentiel de chaque électrode et de la tension du système lors de la charge et la décharge et (B) Diagramme de Ragone du dispositif hybride à 60 °C comparativement à des dispositifs carbone/carbone asymétriques [158].

Plus récemment, *Zhou et al.* ont décrit la réalisation d'un dispositif hybride associant une électrode composite nanostructurée NTC alignés/PEDOT à une électrode de NTC alignés densifiée mécaniquement par une méthode biaxiale et fonctionnant sur une tension de 4 V en milieu [Bmim][BF₄]/PC (2 mol.L⁻¹) [154]. Dans cette configuration, l'électrode composite est utilisée comme électrode négative tandis que le tapis de NTC alignés densifié est utilisé comme électrode positive (**Figure I-34**). En raison de la capacitance spécifique propre de chacune des électrodes (205 F.g⁻¹ et 121 F.g⁻¹ respectivement pour un régime de 1 A.g⁻¹), un rapport de masse active m+/m- de 0,72 a été conservé pour garantir l'équilibrage du système.



Figure I-34 : (A) Caractérisation par voltammétrie cyclique à 100 mV.s⁻¹ des électrodes PEDOT/A-CNTs et A-CNTs en milieu [Bmim][BF₄]/PC (2 mol.L⁻¹). (B) Caractérisation par voltammétrie cyclique à 10, 20, 50, 100 et 200 mV s⁻¹ entre 0 et 4 V du dispositif hybride PEDOT/A-CNTs//[Bmim][BF₄]/PC (2 mol.L⁻¹)//A-CNTs. (C) Évolution de la capacitance spécifique du dispositif (calculée pour un régime de 5 A.g⁻¹) en fonction du nombre de cycle pour une tension de fonctionnement de 4 V en milieu [Bmim][BF₄]/PC (2 mol.L⁻¹). (D) Diagramme de Ragone du dispositif PEDOT/A-CNTs//[Bmim][BF₄]/PC (2 mol.L⁻¹).

L'étude électrochimique du dispositif réalisée par voltammétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage a notamment mis en évidence la faible résistivité du système avec un comportement purement capacitif, et ce, même pour une vitesse élevée de 200 mV.s⁻¹ (**Figure 1-34B**). D'après l'étude du dispositif par cyclage galvanostatique entre 0 et 4 V, des capacitances spécifiques de 37,2 F.cm⁻³ à 27,7 F cm⁻³ ont pu être atteintes pour des régimes de charge-décharge compris entre 0,5 A.g⁻¹ et 10 A.g⁻¹. Plus particulièrement, l'étude de stabilité réalisée pour un régime de 5 A.g⁻¹ a pu mettre en évidence la bonne rétention de capacitance du système avec une perte de seulement 9 % après 5000 cycles (**Figure I-34C**). Ce dispositif hybride présente une densité de puissance maximale de 269,4 kW.kg⁻¹ (130,6 kW.L⁻¹) ainsi qu'une densité d'énergie maximale de 170,7 Wh.kg⁻¹ (82,8 Wh.L⁻¹) (**Figure I-34-D**), bien supérieures à celles des dispositifs hybrides à base de polymère conducteur jusqu'à présent reportés.

I.7. Objectifs de la thèse

Ces travaux de thèse ont pour objectifs d'élaborer des matériaux composites nanostructurés tridimensionnels à base de polymères conjugués et de nanotubes de carbone verticalement alignés en vue d'améliorer l'énergie spécifique des supercondensateurs à base de polymères conducteurs électroniques. Ces matériaux sont réalisés par polymérisation électrochimique de monomères conjugués sur des tapis de NTC verticalement alignés en utilisant des liquides ioniques comme milieux électrolytiques de synthèse.

La première partie de ces travaux consiste à adapter le procédé de synthèse des NTC alignés mis en place au laboratoire Édifices Nanométriques (LEDNA, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay) sur des substrats d'acier inoxydable pouvant servir à la fois de supports à la croissance des NTC, mais également de collecteurs de courant dans les dispositifs supercondensateurs. Les objectifs dans cette partie seront d'obtenir des électrodes de NTC longs, denses et verticalement alignés, présentant de bonnes vitesses de croissance et de faibles résistances d'interface NTC acier inoxydable.

La seconde partie de ces travaux consiste à optimiser l'électrodépôt en milieu liquide ionique [Emim][TFSI] du poly(3-méthylthiophène) sur les électrodes de NTC alignés à l'aide des paramètres électrochimiques de synthèse. Les objectifs seront d'une part, d'obtenir des matériaux composites nanostructurés homogènes présentant des capacitances optimisées, et d'autres part, d'assembler les matériaux obtenus dans des dispositifs supercondensateurs afin de déterminer leurs performances électrochimiques de stockage.

La troisième et dernière partie de ces travaux vise à étudier l'électrodépôt de polypyrrole dans de nouveaux milieux liquides ioniques protiques sur des électrodes de platine et à transférer les meilleurs résultats sur des tapis de NTC alignés sur acier inoxydable par polymérisation électrochimique du pyrrole. Les objectifs seront d'une part, de déterminer l'éventuel intérêt/effet des liquides ioniques protiques sur les performances des films de Ppy obtenus, et d'autre part, d'élaborer des composites nanostructurés NTC alignés/Ppy en vue de les associer aux matériaux NTC alignés/P3MT dans des dispositifs supercondensateurs asymétriques de type II.

Chapitre II. Synthèse de tapis de NTC alignés sur substrats d'acier inoxydable et étude de leurs propriétés électrochimiques

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré au développement et à l'optimisation de la croissance de tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés (NTC alignés) par un procédé de CCVD d'aérosol sur des substrats d'acier inoxydable en remplacement des substrats de silicium utilisés jusqu'à présent au laboratoire pour la réalisation de composites nanostructurés NTC alignés/poly(3-méthylthiophène) [213]. L'objectif est notamment de pouvoir s'affranchir des résistances engendrées par l'utilisation du silicium, mais également, de simplifier la réalisation d'un dispositif de type supercondensateur et en améliorer les performances.

Le substrat de silicium utilisé jusqu'à présent comme support de croissance aux NTC alignés possède, en tant que semi-conducteur, une résistance élevée dépendante de son taux de dopage. Cette résistivité pose à la fois des problèmes pour l'électrodépôt du polymère conducteur à la surface des NTC (problème de contact direct sur le silicium donc nécessité de contacter directement sur les NTC ou via un eutectique Ga-In), mais également, pour l'utilisation du nanocomposite résultant en tant qu'électrode de supercondensateur. En effet, le silicium ne pouvant être utilisé comme collecteur de courant, il est actuellement nécessaire d'obtenir un nanocomposite NTC alignés/polymère conducteur autosupporté. Le fait d'associer ce nanocomposite autosupporté à un autre collecteur de courant (le nanocomposite ne pouvant jouer complètement ce rôle) augmente les risques d'induire des résistances supplémentaires d'interface, qui augmenteraient la résistance série équivalente du dispositif (ESR) et diminueraient ses performances.

Par ailleurs, dans l'optique de diminuer la masse des dispositifs, les recherches tendent à minimiser l'épaisseur des collecteurs de courant, ce qui est impossible pour des substrats de silicium, trop fragiles à faible épaisseur.

Ainsi, le développement de la croissance des NTC alignés sur des substrats conducteurs tels que les aciers inoxydables permettrait d'obtenir un contact électrique direct des NTC via le substrat conducteur (faible résistance de contact), mais également d'utiliser ce dernier directement comme collecteur de courant dans les dispositifs supercondensateurs, s'affranchissant ainsi des étapes d'optimisation de l'interface collecteur de courant lnanocomposite et permettant de simplifier un peu plus la réalisation du dispositif supercondensateur.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description des substrats d'étude à savoir les substrats d'acier inoxydable et leur traitement thermique à haute température (850 °C) afin d'évaluer leur comportement dans les conditions (température, atmosphère...) de croissance des NTC alignés.

La deuxième partie présente le procédé permettant de réaliser une croissance contrôlée de NTC alignés sur acier inoxydable en introduisant préalablement une sous-couche céramique de type SiO₂ (barrière de diffusion). L'influence de la sous-couche déposée et notamment de son épaisseur sur la croissance des NTC sera discutée dans l'objectif de déterminer les conditions optimales de croissance des NTC sur la nuance d'acier inoxydable retenue.

La troisième partie de ce chapitre est, quant à elle, dédiée au contrôle de la conductivité électronique du tapis de NTC alignés sur substrat d'acier inoxydable obtenu dans les conditions optimales définies dans la partie précédente en vue d'une future utilisation comme électrode support à l'électrodépôt de polymères conjugués et comme matériau d'électrode/collecteur de courant pour supercondensateur.

Enfin, la quatrième et dernière partie de ce chapitre vise à étudier l'influence et l'intérêt de l'alignement des NTC sur les performances électrochimiques des matériaux carbonés, relativement à des NTC dits « enchevêtrés ».

II.2. Substrats d'acier inoxydable et traitements thermiques

Les aciers inoxydables sont des aciers (alliages Fer-Carbone, %C < 1,2) comportant une quantité minimale de 10,5 % de chrome permettant la formation d'une couche d'oxyde passive (généralement Cr_2O_3) protégeant la surface des aciers d'éventuels phénomènes d'oxydation liés à leur environnement. La formation de cette couche s'effectue de façon spontanée en présence d'oxygène lors de la toute première oxydation des aciers. Une fois formée, c'est elle qui leur confère leur propriété « inoxydable ».

Si la mobilité des espèces (oxygène ou éléments d'alliage) à travers la couche est extrêmement faible à température ambiante, limitant l'épaisseur de la couche formée (couche passivante), elle devient en revanche plus importante à haute température (>500°C) accélérant ainsi la cinétique d'oxydation de l'acier et la formation d'une couche d'oxyde épaisse en surface du substrat. On parle alors de phénomènes « d'oxydation à haute température » ou encore de « corrosion sèche ». L'oxydation résulte soit (i) de la diffusion de l'espèce oxydante jusqu'à l'interface oxyde|acier inoxydable (diffusion interne), soit (ii) de la migration en surface d'un élément d'alliage (diffusion externe), soit (iii) d'un processus de diffusion mixte [214].

Dans le cas de notre étude concernant la croissance de NTC verticalement alignés sur des substrats d'acier inoxydable, la formation d'une couche d'oxyde plus épaisse en surface des substrats par un phénomène d'oxydation à haute température (notamment lors de la montée en température des substrats dans le four de pyrolyse jusqu'à 850 °C sous un flux d'argon) est susceptible d'introduire des résistances d'interfaces élevées, néfastes pour l'application électrochimique visée. Afin de minimiser ces résistances d'interface, deux stratégies peuvent être envisagées : (i) minimiser la formation de la couche d'oxyde à haute température à la surface des substrats d'aciers inoxydable, ou (ii) obtenir la couche d'oxyde la plus conductrice possible. La deuxième stratégie est adoptée dans la suite de l'étude étant donnée la difficulté d'obtenir une couche d'oxyde à la fois de faible épaisseur (couche passivante) et conductrice.

Dans la mesure où la nature et la résistivité de la couche d'oxyde formée à haute température dépendent d'un grand nombre de paramètres (constituants de l'alliage, gaz environnant, conditions opératoires (température, pression, etc...) ou encore de l'état de surface des substrats), une étude préliminaire sur le choix des nuances d'acier et des conditions de montée en température des substrats dans le four de pyrolyse est menée.

II.2.1. Choix des nuances d'aciers inoxydables

Il existe une grande diversité de nuances d'acier inoxydable définies selon la nature et la concentration des différents éléments constituant l'alliage. L'addition de ces divers éléments d'alliage influence de manière prépondérante la structure des aciers inoxydables et permet de moduler aisément leurs propriétés chimiques, mécaniques, ainsi que leurs propriétés d'emploi.

Chapitre II

Parmi les éléments d'alliage, on distingue principalement deux catégories : les éléments dits « alphagènes » et les éléments dits « gammagènes ». Les éléments « alphagènes », tels que le molybdène, le silicium, l'aluminium, le chrome, le titane ou encore le tungstène, favorisent la formation et la stabilisation de la phase α de l'acier (ferrite), tandis que les éléments « gammagènes » tels que le nickel, le manganèse ou le cuivre vont privilégier la formation et la stabilisation de la phase γ (austénite). Ainsi, selon l'équilibre entre ces différents éléments d'alliage, quatre principales familles d'acier inoxydable, classées selon leurs structures cristallines, peuvent être identifiées :

- les aciers inoxydables ferritiques (structure cubique centrée)
- les aciers inoxydables martensitiques (structure quadratique),
- les aciers inoxydables austénitiques (structure cubique faces centrées)
- les aciers austéno-ferritiques (structure biphasée ferrite + austénite)

Selon l'application visée et les conditions d'emploi de l'acier inoxydable, le choix d'une nuance adaptée permet d'augmenter la durée de vie du matériau.

Dans l'objectif de pouvoir utiliser les substrats d'acier inoxydable comme support à la croissance des NTC verticalement alignés et comme collecteurs de courant dans les dispositifs supercondensateurs, deux principales propriétés de l'acier inoxydable sont ici regardées : la résistance à l'oxydation à haute température (corrosion sèche) et la résistance à la corrosion en milieu électrolytique (corrosion humide).

Ainsi, nos choix se sont portés sur des aciers inoxydables austénitiques dérivés de la nuance AISI 304 (alliage fer-chrome-nickel), à savoir la nuance AISI 316L et la nuance AISI 310 (nuance réfractaire) dont la composition et les propriétés sont décrites dans la suite de ce chapitre.

II.2.1.1. AISI 316L

L'acier inoxydable AISI 316L est un acier austénitique de structure cubique faces centrées dont les principaux éléments d'alliage sont le chrome, le nickel et le molybdène (**Tableau II-1**). Cette nuance d'acier figure parmi les plus utilisées dans le domaine industriel, que ce soit dans le domaine agroalimentaire, médicale ou encore de l'industrie chimique. L'ajout de molybdène (élément « alphagène ») accroit la stabilité du film passif et par
conséquent la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable. Par ailleurs, sa faible teneur en carbone (L pour « Low carbon ») lui confère de meilleures résistances à la corrosion intergranulaire généralement induite par la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains.

Elément d'alliage	Fe	С	Cr	Ni	Мо	Si	Mn
% massique	66	0,02	18	11	3	0,7	1,3

Tableau II-1 : Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 316L ($\pm 0,3 \%$)

Les substrats d'AISI 316L utilisés dans notre étude sont des disques de 16 mm de diamètre (2,01 cm²) et de 0,5 mm d'épaisseur (Goodfellow). Ils sont fournis à l'état recuit et présentent sur chaque face un état de surface poli. Les dimensions des substrats correspondent à celles des collecteurs de courant présents dans les dispositifs de type « pile bouton » commercialisés par la société Hosen et utilisés au laboratoire PCM2E.

II.2.1.2. AISI 310

L'acier inoxydable AISI 310 est un acier austénitique de structure cubique faces centrées dont les principaux éléments d'alliage sont le chrome et le nickel (**Tableau II-2**). Cette nuance d'acier, dite réfractaire, est généralement utilisée pour ses bonnes propriétés de résistance à l'oxydation et de résistance mécanique à haute température. Ainsi, elle est notamment employée dans le domaine industriel pour des applications à haute température telles que des pièces de four ou d'équipement de traitement thermique.

Tableau II-2 : Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 310 ($\pm 0,3 \%$)

Eléments d'alliage	Fe	C	Cr	Ni	Мо	Si	Mn
% massique	50	0,05	25	22	0,4	0,7	1,7

Les substrats d'AISI 310 utilisés dans notre étude sont des disques de 16 mm de diamètre (2,01 cm²) et de 0,94 mm d'épaisseur (Goodfellow). Ils sont fournis à l'état recuit et présentent un état de surface non poli.

Afin de minimiser l'influence de l'état de surface de l'acier sur son comportement à haute température, les substrats d'AISI 310 seront préalablement polis mécaniquement avant traitement thermique à l'aide de disques de polissage SiC de taille de grains décroissante puis à l'aide d'un feutre et d'une suspension diamantée afin de se rapprocher au maximum de l'état de surface observé pour les substrats d'AISI 316L (contrôle optique).

II.2.2. Traitements thermiques des aciers inoxydables

Dans l'objectif de déterminer la nuance d'acier inoxydable ainsi que les conditions optimales de montée en température des substrats dans le four de pyrolyse permettant d'obtenir la couche d'oxyde la plus conductrice possible, les substrats d'AISI 316L et d'AISI 310 sont traités thermiquement dans les conditions de température de croissance des NTC (*cf.* II-3.1.3), puis analysés par spectroscopie à décharge luminescente (SDL) (Annexes A.6) ainsi que par spectroscopie d'impédance électrochimique (Annexe A.1.4) en milieu tétrafluoroborate de tétraéthylammonium dans l'acétonitrile (Et₄NBF₄/CH₃CN) (1 mol.L⁻¹).

Dans cette partie, seront étudiées en particulier l'influence de la nuance d'acier inoxydable ainsi que l'influence de la nature de l'atmosphère de traitement thermique (montée en température du four) sur la conductivité de la couche se formant à haute température à la surface des substrats. D'autres paramètres tels que le débit d'argon dans le four ou encore l'état de surface (poli ou non) de l'AISI 310 ont également été étudiés et sont présentés en annexes de ce manuscrit (*cf.* Annexes B).

II.2.2.1. Influence de la nuance d'acier

Les substrats d'acier inoxydable AISI 316L et AISI 310 sont traités thermiquement en simulant les conditions dans lesquelles se trouvent les substrats lors d'une croissance de NTC classique. Le traitement thermique consiste ainsi en une montée en température de 20 °C.min⁻¹ sous un flux d'argon de 3 L.min⁻¹ jusqu'à 850 °C. A cette température, deux cycles de purge « vide-argon » sont réalisés dans le but d'éliminer l'oxygène ayant pu être dégagé par les éléments du dispositif lors de la montée en température. Un palier de 5 min est maintenu à 850 °C avant un retour inertiel du réacteur à température ambiante.

Visuellement, les substrats d'acier inoxydable traités thermiquement (substrats « recuits ») présentent une coloration verte caractéristique de la présence d'une couche mince en surface traduisant l'épaississement de l'oxyde natif initialement transparent. Cette coloration est obtenue par un phénomène d'interférence lumineuse sur la face supérieure et inférieure de la couche mince.

Comparativement aux profils élémentaires réalisés par spectroscopie à décharge luminescente des substrats d'AISI 316L et d'AISI 310 non traités (*cf.* Annexe B, Figures B-1A et B-1B respectivement), l'analyse élémentaire des substrats recuits indique globalement une diffusion plus importante de l'oxygène dans l'épaisseur des substrats ainsi qu'une migration prépondérante des éléments chrome et manganèse en surface. Par ailleurs, une déplétion plus importante du fer et du nickel est constatée dans les 200 premiers nanomètres de la surface du substrat (*cf.* Annexe B, Figures B-2A et B-2B). La déplétion du fer après traitement est d'autant plus marquée pour la nuance AISI 310. Des analyses de surface comme de la DRX en incidence rasante ou de l'XPS seraient nécessaires pour déterminer la nature et la structure exacte de la (des) couche(s) d'oxyde formée(s).

L'analyse des substrats recuits par spectroscopie d'impédance électrochimique est effectuée dans une cellule à 3 électrodes en milieu Et₄NBF₄/CH₃CN (1 mol.L⁻¹) sur une gamme de fréquences allant de 1 MHz à 10 mHz, au potentiel de circuit ouvert. Les résultats sont donnés suivant la représentation de Bode permettant de suivre l'évolution du module de l'impédance ainsi que l'angle de phase en fonction de la fréquence. Cette représentation est en effet bien adaptée pour interpréter des évolutions liées à des phénomènes d'altération de surface, de corrosion, ou de passivation.



Figure II-1 : Diagrammes de Bode des substrats d'AISI 316L et d'AISI 310 non traités (carrés noirs) et traités thermiquement (ronds orange et triangles bleus respectivement) sous un débit d'argon de 3 L.min⁻¹.

La **Figure II-1** présente les diagrammes de Bode relatifs aux substrats d'AISI 316L et d'AISI 310 avant et après traitement thermique à 850 °C sous un flux d'argon de 3 L.min⁻¹. Notons que les substrats d'AISI 316L et 310 non traités présentent des comportements identiques (figure non représentée pour l'AISI 310 non traité), relativement capacitifs, mettant en évidence le caractère bloquant de leur couche passive native (angle de phase > 80° pour des fréquences inférieures 10^2 Hz).

Comparativement aux substrats d'AISI non traités, de plus importantes valeurs du module d'impédance à haute fréquence peuvent être observées (plus particulièrement pour la nuance AISI 310 sur la gamme 10⁵-1 Hz) pouvant être attribuées à une couche d'oxyde passive plus épaisse. Similairement à l'évolution du module, une forte augmentation de l'angle de phase à plus haute fréquence (**Figure II-1B**) indique la présence du couche plus passivante.

Par ailleurs, le diagramme des angles de phase fait apparaître plusieurs constantes de temps à moyenne et à basse fréquence. Sur les courbes des oxydes 310 et 316L recuits une première constante de temps apparaît vers 1-3 kHz puis une deuxième vers 2 Hz-0.1 Hz relatives à la diffusion des espèces dans le film de passivation présent à la surface. Ces transitions (ou constantes de temps) sont bien plus marquées dans le cas de la nuance AISI 310 qui présente également des angles de phase plus faibles à basse fréquence liés probablement à une accumulation de charge à l'interface moins favorable. La nuance AISI 316L présente, quant à elle, un angle de phase plus proche de 90° (capacitance pure) à basse fréquence.

L'évolution de l'impédance sous l'effet du recuit indiquerait donc une évolution des interfaces aciers electrolytes.

La couche d'oxyde formée à haute température à la surface de l'AISI 310 étant plus passivante, et donc plus résistive que celle formée à la surface de la nuance AISI 316L (**Figure II-1**, courbes oranges), la nuance AISI 316L sera privilégiée pour la suite de l'étude.

II.2.2.2. Influence de l'atmosphère de traitement

L'utilisation d'une atmosphère réductrice telle que l'hydrogène permet généralement de limiter le processus de corrosion sèche des métaux et donc de limiter la formation de la couche d'oxyde en surface des substrats métalliques. Ainsi, l'influence de l'atmosphère du four sur le comportement à haute température des substrats d'acier inoxydable, et notamment sur le comportement conducteur de l'interface acier|électrolyte, est ici étudiée. Pour cela, des substrats d'AISI 316L (nuance précédemment retenue) sont traités thermiquement sous argon ainsi que sous hydrogène sous un flux de 1 L.min⁻¹ (débit maximal pouvant être délivré par le générateur d'hydrogène). Le programme de température du traitement thermique est similaire à celui effectué précédemment (montée en température de 20 °C.min⁻¹ jusqu'à 850 °C, puis palier à 850 °C), toutefois, étant donné le temps de remplissage relativement long du dispositif sous un flux de 1 L.min⁻¹, les cycles de purge « vide/gaz » ne sont pas réalisés à haute température. La durée totale du traitement thermique des substrats à 850 °C est néanmoins similaire à celle du traitement l'étape de purges (45 min). Par ailleurs, dans le cas de l'hydrogène, le gaz est mis à circuler 30 min avant le début de la montée en température afin de s'assurer que tout le dispositif soit bien sous hydrogène.

L'analyse élémentaire réalisée par SDL sur les substrats d'AISI 316L traités thermiquement sous argon et sous hydrogène (*cf.* Annexe B, Figures B-3A et B-3B) indique une diffusion plus importante de l'oxygène dans l'épaisseur du matériau ainsi qu'un enrichissement plus important en chrome et en manganèse à la surface des substrats, comparativement au substrat d'AISI 316L non traité. Par ailleurs, une diminution de la concentration en nickel ainsi qu'une déplétion plus importante du fer, voire totale dans le cas du traitement sous hydrogène, sont observées dans les 100 nm premiers nanomètres.

L'analyse des substrats recuits par spectroscopie d'impédance électrochimique est effectuée de la même façon que précédemment, c'est-à-dire dans une cellule électrochimique à 3 électrodes en milieu Et₄NBF₄/CH₃CN (1 mol.L⁻¹) sur une gamme de fréquences allant de 1 MHz à 10 mHz.



Figure II-2 : Diagrammes de Bode d'un substrat d'AISI 316L non traité (carrés noirs) et traité thermiquement sous un débit d'argon (ronds rouges) ou d'hydrogène (losanges verts) de 1 L.min⁻¹.

La Figure II-2 présente les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique dans la représentation de Bode des substrats d'AISI 316L avant et après traitement thermique à 850 °C sous un flux d'argon ou d'hydrogène de 1 L.min⁻¹. L'évolution du diagramme d'impédance du substrat d'AISI 316L sous hydrogène indique une modification majeure de la résistivité de surface du substrat par rapport à celui observé sous argon. En effet, les valeurs d'impédance mesurées sur une large gamme de fréquences comprise entre 10⁵ et 10⁻² Hz sont fortement augmentées sous traitement H₂ ce qui n'est pas le cas pour un traitement sous argon. La courbe de l'évolution des angles de phase vient confirmer ces observations. En effet, l'acier non recuit présente un comportement proche d'une interface idéalement polarisable avec un angle de phase qui augmente (des hautes fréquences vers les basses fréquences) et atteint une valeur proche de 90° (capacitance). Le recuit sous Argon (dans les conditions d'étude) ne semble pas altérer l'acier même si une nouvelle constante de temps semble apparaître à basse fréquence (diminution de l'angle de phase). En revanche, la présence de H₂ modifie sensiblement l'interface et fait apparaître deux constantes de temps entre 0.1 et 1 kHz, puis à basse fréquence autour de 1 Hz. L'interface devient relativement plus complexe à cause du changement de composition chimique et/ou évolution de la morphologie de l'acier dans ces conditions.

II.2.3. Conclusion

La nuance d'AISI 316L dont le traitement thermique est effectué sous argon semble résulter en une couche d'oxyde plus conductrice que celle formée sur AISI 310 ou sous atmosphère d'hydrogène. Ainsi, l'utilisation de cette nuance et des conditions de montée en température sous un flux d'argon sont conservées pour la réalisation des futures croissances de NTC alignés.

Il semblerait, dans une première hypothèse, que l'absence de fer dans la couche d'oxyde présente en surface des aciers inoxydables leur confère de meilleures propriétés passivantes et résulte ainsi en une couche plus isolante électriquement, comme cela est notamment le cas lors du traitement de la nuance AISI 310 sous argon et de la nuance AISI 316L sous hydrogène. Toutefois, des études complémentaires restent à réaliser pour comprendre les phénomènes se produisant à haute température et les conséquences que ces derniers peuvent avoir, notamment sur la conductivité ou le caractère inoxydable des substrats.

II.3. Synthèse de tapis de NTC alignés par CVD d'aérosol sur AISI316L

II.3.1. La CVD d'aérosol

II.3.1.1. Principe

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour « Chemical Vapor Deposition ») est un procédé permettant la formation d'un matériau solide à partir d'un ou plusieurs précurseurs gazeux qui vont réagir et/ou se décomposer sur la surface d'un substrat. Ce procédé permet d'obtenir des matériaux d'une grande pureté pouvant être déposés sous la forme de couches minces, et ce, sur une large gamme de substrats compatibles avec les températures d'élaboration des matériaux.

On distingue un nombre important de déclinaisons de la technique CVD selon le mode d'introduction des réactifs, la source d'énergie utilisée, ou encore l'utilisation de catalyseurs, et ce, dans l'objectif de diminuer les températures d'élaboration des matériaux ou d'accroître les rendements de dépôt (*cf.* § I.2.3). Le procédé CVD développé au laboratoire Édifices Nanométriques (LEDNA, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay), faisant parti des procédés de CVD dits « thermiques », repose sur l'introduction dans le four de pyrolyse des réactifs sous forme de gouttelettes finement divisées appelées aérosol liquide. Ce procédé, ainsi appelé CVD d'aérosol, est utilisé au cours de ces travaux à la fois pour la réalisation d'un dépôt céramique de type SiO₂ (couche barrière de diffusion), ainsi que pour la croissance de NTC verticalement alignés.

Le principe de formation du dépôt céramique par CVD d'aérosol est basé sur la décomposition thermique d'un précurseur liquide d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) dilué dans le toluène (1 mol.L⁻¹). La croissance du dépôt s'effectue par germination hétérogène à la surface du substrat [215].

La croissance des NTC repose, quant à elle, sur la décomposition catalytique d'un hydrocarbure liquide (le toluène), source de carbone, en présence d'un métallocène (le ferrocène), source catalytique (*cf.* § I.2.3.2). Les particules catalytiques générées par germination homogène en phase gazeuse à partir de la décomposition thermique du ferrocène permettent dans un premier temps la décomposition catalytique du toluène en phase gazeuse et initient dans un second temps la croissance des NTC en surface des substrats [40]. Grâce à l'approvisionnement continu

en précurseurs sous forme d'aérosol, la croissance des NTC se poursuit, donnant lieu à la formation de NTC verticalement alignés à l'image d'un tapis (perpendiculaire à la surface du support de croissance par phénomène d'encombrement stérique et d'interactions de van der Waals). Notons que le mécanisme de croissance des NTC dans notre dispositif CVD a été identifié comme un mécanisme dit « par la base » (*cf.* § I.2.3.2) avec les particules catalytiques initiatrices des NTC restant au contact du substrat [32]. Ainsi, le haut du tapis (zone dans laquelle l'alignement des NTC est plus aléatoire [216]) correspond aux premiers instants de la croissance tandis que la base du tapis correspond aux derniers instants.

II.3.1.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé au laboratoire Edifices Nanométriques se compose de trois parties distinctes : un système de génération d'aérosol, un four tubulaire dans lequel est placé un réacteur en acier inoxydable, et un système de refroidissement et de pièges des vapeurs (**Figure II-3**).



Figure II-3 : Dispositif expérimental de synthèse par CVD d'aérosol

L'aérosol est généré à l'aide d'un système d'injection de type injecteur automobile (société Qualiflow Jipelec) composé d'une vanne-aiguille dont la fréquence et la durée d'ouverture sont contrôlées informatiquement. Le réservoir de précurseurs liquides (réservoir TEOS/toluène ou toluène/ferrocène selon le cas), placé en amont de l'injecteur, est mis sous une pression constante d'argon de 1 bar. Ainsi, lors de l'ouverture de la vanne-aiguille, la solution de précurseurs est expulsée sous la forme de fines gouttelettes formant un aérosol liquide. L'aérosol est ensuite vaporisé dans l'évaporateur avant d'être acheminé vers le four de pyrolyse à l'aide d'un gaz porteur, généralement de l'argon. Le débit du gaz porteur ainsi que le temps et la fréquence d'injection vont déterminer la quantité d'aérosol injectée ainsi que le temps de séjour des espèces dans le four. Notons que l'évaporateur du dispositif permet le branchement de deux têtes d'injection en parallèle et donc l'utilisation de deux types de précurseurs différents. Ainsi, deux dépôts peuvent être réalisés successivement sans manipulation intermédiaire des substrats dans le réacteur CVD.

Le four de pyrolyse est un four électrique tubulaire d'un mètre de long (société Pyrox) dont la température est contrôlée sur trois zones à l'aide de thermocouples reliés à un système de programmation. Au centre du four est placé un réacteur en acier inoxydable de 5 cm de diamètre et de plus d'un mètre de long dans lequel les substrats sont positionnés sur un porte-échantillon spécifique, également en acier inoxydable. Le profil thermique du four (**Figure II-4**), réalisé pour une consigne de 850 °C en déplaçant un thermocouple tous les 100 mm le long du réacteur, indique une zone isotherme à \pm 20 °C comprise entre 200 et 830 mm depuis l'entrée du four. Ainsi, pour une croissance homogène sur l'ensemble des substrats, ces derniers doivent être *a minima* placés dans la zone isotherme du four. Notons toutefois que le positionnement des substrats dans le four doit également tenir compte de l'appauvrissement en précurseur le long du réacteur, inhérent au mode d'injection horizontal des réactifs [40]. Selon les conditions de synthèse fixées, une zone optimale des substrats) est alors définie (environ 170 à 250 mm depuis l'entrée du four dans nos conditions de synthèse (*cf.* § II.3.1.3).



Figure II-4 : Profil thermique du four/réacteur réalisé pour une température de consigne de 850 °C sous un flux d'argon de 3 L.min-1 [215]

À la sortie du four, les gaz sont dans un premier temps refroidis à l'aide d'un réfrigérant à eau afin de condenser une partie des vapeurs issues de la synthèse. Les gaz circulent ensuite dans différents pièges permettant de refroidir et de retenir les éventuels sous-produits de réaction.

Notons que le dispositif permet de travailler sous pression réduite (pressions jusqu'à 100 mbar et pressions inférieures) grâce à un système de régulation (by-pass) relié à une pompe primaire ainsi qu'à des jauges de pression situées entre l'évaporateur et le four de pyrolyse.

II.3.1.3. Protocoles de synthèse

Le dispositif CVD du laboratoire est un dispositif souple permettant d'ajuster un nombre important de paramètres tels que la nature et la concentration des solutions de précurseurs, la température et la durée de synthèse, ainsi que la nature et le débit du gaz porteur. Ainsi, les conditions de dépôt de la sous-couche céramique de type SiO₂ ainsi que les conditions de croissance des NTC alignés en termes de choix des précurseurs, température et pression du four, choix et débit du gaz porteur ont fait l'objet de nombreuses études au laboratoire Edifices Nanométriques visant à améliorer le rendement de synthèse des NTC sur des substrats de silicium et de carbone essentiellement, mais visant également à étudier l'influence de chaque paramètre sur les caractéristiques morphologiques et structurales des tapis de NTC obtenus

(structure, diamètre et densité des NTC, vitesse de croissance, taux de fer, etc...)[40,90,96,215–220].

Dans cette partie, mon travail de thèse s'est principalement focalisé sur l'adaptation de ces conditions préalablement définies sur d'autres natures de support [90,96,215] dans le but de déterminer la gamme de paramètres de dépôt permettant d'obtenir une croissance optimale et contrôlée (rendement, alignement, épaisseur) de NTC alignés sur des substrats d'acier inoxydable.

A. Sous-couche céramique de type SiO₂

La sous-couche céramique de type SiO₂ est obtenue par décomposition thermique d'une solution précurseur d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) dans le toluène anhydre (1 mol.L⁻¹) à la surface des substrats. Pour cela, la température de l'évaporateur est fixée à 200 °C afin de vaporiser le mélange et la température du four à 850 °C pour permettre la décomposition thermique des précurseurs. Notons que les substrats, placés à température ambiante dans le four de pyrolyse, subissent la montée en température du four, soit une augmentation de 20 °C.min⁻¹ sous un flux d'argon. Le dépôt s'effectue sous un flux d'argon de 3 L.min⁻¹ et la pression dans le dispositif est régulée à 100 mbar. La fréquence et la durée d'ouverture de la tête d'injection sont fixées respectivement à 5 Hz et 2 ms. Ainsi, le débit d'injection de la solution précurseur TEOS/toluène dans le four est d'environ 0,6 g.min⁻¹. L'influence de la durée d'injection du précurseur sur l'épaisseur de la sous-couche de type SiO₂ déposée, ainsi que l'influence de l'épaisseur de la sous-couche sur la croissance des NTC sur substrats d'acier inoxydable seront étudiées dans la suite du chapitre.

B. Nanotubes de carbone verticalement alignés

Les nanotubes de carbone verticalement alignés sont obtenus à partir d'une solution précurseur de ferrocène dans le toluène (2,5 % m.). La température de l'évaporateur est fixée à 200 °C afin de vaporiser le mélange et la température du four à 850 °C pour permettre à la fois la décomposition thermique du ferrocène en particules catalytiques et la décomposition catalytique du toluène. La croissance s'effectue sous un flux d'argon de 3 L.min⁻¹ à la pression atmosphérique. La fréquence et la durée d'ouverture de la tête d'injection sont fixées

respectivement à 17,7 Hz et 0,5 ms. Ainsi, le débit d'injection de la solution précurseur toluène/ferrocène dans le four est d'environ 0,95 g.min⁻¹. La solution est injectée en continue au cours de la synthèse ce qui permet une alimentation régulière et simultanée du réacteur en précurseurs catalytique et carboné, et permet d'atteindre des vitesses de croissance de NTC importantes. La durée d'injection de la solution toluène/ferrocène détermine l'épaisseur finale des tapis de NTC obtenus. Ainsi, cette durée de synthèse sera adaptée de façon à obtenir des épaisseurs de tapis de NTC alignés comprises entre 100 et 150 µm selon les besoins de l'étude.

	Orthosilicate de tétraéthyle (TEOS)			
	Si(OC ₂ H ₅) ₄			
	MW=208,33 g.mol ⁻¹			
	Température (T °C) de fusion=-77 °C			
	T °C d'ébullition=168 °C			
	T °C de décomposition > 600 °C sans oxygène [221–224]			
	T °C de décomposition < 450 °C avec oxygène [221,222,224]			
	Toluène			
	C ₆ H ₅ CH ₃			
	MW=92,14 g.mol ⁻¹			
	T °C de fusion=-93 °C			
	T °C d'ébullition=110-111 °C			
	T °C de décomposition thermique complète > 1000 °C [225,226]			
Fe	Ferrocène (Fc)			
	Fe(C ₅ H ₅) ₂			
	MW=186,03 g.mol ⁻¹			
	T °C de fusion=172-174°C			
	T °C d'ébullition=249 °C			
	T °C de décomposition=826 °C [227]			

Tableau II-3 : Caractéristiques des précurseurs utilisés dans le procédé CVD

II.3.2. Croissance et caractérisation des NTC alignés sur AISI 316L

Comme explicité dans le § I.2.5, la croissance homogène de NTC alignés sur substrats conducteurs et/ou métalliques nécessite généralement le dépôt préalable d'une sous-couche de type oxyde, telle que SiO₂ ou Al₂O₃, jouant le rôle de barrière à la diffusion des particules catalytiques dans le substrat. Toutefois, certains auteurs décrivent également l'obtention de tapis de NTC alignés directement sur l'acier sans dépôt préalable de sous-couche. Ces derniers utilisent la couche d'oxyde se formant à haute température ou après traitement chimique à la

surface du substrat d'acier, et qui, selon sa nature, est susceptible de jouer le rôle de couche barrière et permettre une croissance de NTC verticalement alignés [77–81]

Dans l'objectif d'obtenir un tapis de NTC suffisamment longs (100-150 μ m) et alignés sur les substrats d'AISI 316L, et ainsi de déterminer les conditions de synthèse optimales, la croissance des NTC sur acier inoxydable est étudiée avec ou sans le dépôt préalable d'une sous-couche de type SiO₂.

II.3.2.1. Croissance de NTC sans sous-couche céramique

La **Figure II-5** présente les images MEB d'un substrat d'acier inoxydable AISI 316L après une montée en température du four de 20 °C.min⁻¹ jusqu'à 850 °C sous un débit d'argon de 3 L.min⁻¹ et une injection des précurseurs toluène/ferrocène de 4 min effectuée également sous flux d'argon. Ces images montrent à la surface du substrat d'AISI 316L une couche d'environ 3 μ m d'épaisseur correspondant à une couche compacte de NTC courts et enchevêtrés comportant une grande quantité de sous-produits carbonés et métalliques.



Figure II-5 : Images MEB d'un substrat d'acier inoxydable AISI 316L après 4 min d'injection des précurseurs toluène/ferrocène sans dépôt préalable de sous-couche

La couche d'oxyde se formant à haute température sous argon à la surface de l'acier inoxydable ne semble pas permettre de jouer, *a posteriori*, le rôle de barrière de diffusion des particules catalytiques dans le substrat et permettre une croissance de NTC longs et verticalement alignés à l'image de ceux que l'on obtient habituellement sur substrats non métalliques.

II.3.2.2. Croissance de NTC avec sous-couche céramique

La couche d'oxyde formée à haute température sous argon à la surface de l'acier inoxydable AISI 316L ne pouvant servir à elle seule de couche barrière à la diffusion des particules catalytiques dans le substrat et donc permettre une croissance de NTC alignés efficace (NTC longs), un dépôt céramique de type SiO₂ est réalisé préalablement à l'injection des précurseurs toluène/ferrocène. Ce type de dépôt, déjà expérimenté au laboratoire, a permis l'obtention de tapis de NTC alignés sur substrats métalliques et carbonés [90,96,215,228] mais n'avait jusqu'alors pas été étudié en détails sur des substrats d'acier inoxydable.

A. Dépôt de la sous-couche de type SiO₂

Le dépôt de la sous-couche de type SiO₂ sur le substrat d'AISI 316L est réalisé à 850 °C à partir d'une solution précurseur TEOS/toluène (1 mol.L⁻¹) selon le protocole décrit précédemment (*cf.* § II.3.1.3.A).

Les caractéristiques physiques du dépôt, notamment en termes d'épaisseur et de morphologie, sont observées par MEB. Notons que l'épaisseur des couches d'oxyde ne pouvant pas toujours être mesurée convenablement par MEB sur acier inoxydable (substrat non clivable), des substrats de référence plans, de silicium et de carbone vitreux, sont également placés dans le réacteur CVD. L'épaisseur des dépôts réalisés étant peu influencée par la nature et la rugosité des supports utilisés, les épaisseurs de sous-couches sur acier sont assimilées à celles déterminées par MEB en observant la tranche des substrats de référence clivés.



Figure II-6 : Images MEB d'un dépôt de type SiO₂ observé (A) en coupe sur un substrat de silicium et (B) en surface d'un substrat d'acier inoxydable AISI 316L

La **Figure II-6A** présente une image MEB de la couche de type SiO_2 déposée à la surface d'un substrat de silicium. Ce dépôt forme une couche continue et homogène d'environ 100 nm d'épaisseur pour un temps d'injection de 18 s. Une épaisseur similaire est obtenue sur le substrat plan de carbone vitreux justifiant ainsi l'assimilation des épaisseurs sur AISI 316L à celles mesurées sur les substrats plans de référence. La **Figure II-6B** présente une image MEB de la surface de la couche de type SiO_2 déposée sur un substrat d'AISI 316L. Celle-ci présente une morphologie en nodule caractéristique de ce type de dépôt [96,229].

Les études physico-chimiques et structurales complémentaires réalisées lors de précédents travaux au laboratoire Édifices Nanométriques (IR, DRX, XPS...) sur substrats carbonés ont montré la formation d'un dépôt de silice amorphe et sous stœchiométrique en oxygène SiO_x (x< 2) [215].

B. Croissance NTC

Suite au dépôt de la sous-couche de type SiO₂, une injection des précurseurs toluène/ferrocène de 4 min est réalisée permettant la croissance d'un tapis de NTC verticalement alignés sur le substrat d'AISI 316L (**Figure II-7**). Ce dernier est analysé par différentes techniques complémentaires (MEB, MET, Raman et ATG) dans l'objectif de définir les caractéristiques des NTC obtenus sur substrat d'acier inoxydable notamment en termes de morphologie, densité, diamètre, structure et taux d'impuretés métalliques.

i. Morphologie

Les clichés MEB réalisés à faible grossissement (**Figure II-7A**) montrent la croissance d'un tapis de NTC longs et alignés d'environ 145 à 150 μ m d'épaisseur dont la morphologie (alignement en particulier) est en accord avec ce qui est habituellement obtenu sans sous-couche sur un substrat de silicium pour une même durée d'injection. Cette synthèse sur AISI 316L permet ainsi de valider la croissance efficace de NTC alignés via le dépôt préalable de la sous-couche de type SiO₂. Cette sous-couche, jouant le rôle de couche barrière, permet de limiter la diffusion des particules catalytiques dans le substrat d'acier inoxydable et de les stabiliser majoritairement en surface leur permettant alors d'initier la croissance des NTC. Chaque NTC est ainsi directement en contact avec la sous-couche (et donc le substrat d'acier) via la particule catalytique (**Figure II-7B**).



Figure II-7 : Images MEB d'un substrat d'acier inoxydable AISI 316L après dépôt de la sous-couche de type SiO_2 et 4 min de croissance de nanotubes de carbone (A), mise en évidence de la sous-couche de type SiO_2 (B), de l'alignement et de la « propreté » des NTC (C et D)

Les observations MEB réalisées à plus fort grossissement (**Figures II-7C et II-7D**) mettent, quant à elles, en évidence le très bon alignement et la « propreté » des NTC obtenus, notamment l'absence de sous-produits carbonés ou d'un fort taux résiduel de particules catalytiques. Par ailleurs, une distance moyenne inter-tubes comprise entre 80 et 100 nm est mesurée.

La **Figure II-8** présente une image MET obtenue après dispersion ultrasonique des NTC dans l'éthanol. Celle-ci met en évidence la structure multi-feuillets des NTC avec la présence de particules à base de fer emprisonnées dans le cœur central. Les NTC formés dans la zone optimale de croissance du four présentent un diamètre externe moyen de 35 nm \pm 4 nm et un diamètre interne moyen de 9,9 nm \pm 0,6 nm. Ainsi, une densité de NTC alignés comprise entre 2,6.10⁹ et 8,2.10⁹ NTC.cm⁻² est estimée sur substrats d'acier inoxydable.



Figure II-8 : (A) Image MET de NTC alignés ayant crû sur AISI 316L (B) Distribution en diamètre externe de NTC formés en début et fin de zone optimale de croissance dans le réacteur de synthèse sur substrats d'AISI 316L

ii. Qualité structurale

Afin d'évaluer la qualité structurale des NTC formés par CVD d'aérosol sur les substrats d'acier inoxydable, le degré d'organisation structurale du carbone constituant les nanotubes est étudié par spectroscopie Raman. Le spectre Raman présenté **Figure II-9** met en évidence les bandes caractéristiques généralement obtenues pour des composés carbonés [230]. Les critères tels que la position de ces bandes, leur largeur à mi-hauteur, leur aire ou leur intensité permettent de caractériser la nature et l'état de structure de ces matériaux. La bande G, centrée à 1580 cm⁻¹ correspond aux modes de vibration dans le plan des atomes de carbone sp² et traduit le degré d'organisation du carbone (degré de graphitisation). La bande D centrée à 1350 cm⁻¹ traduit, quant à elle, la présence de défauts dans la structure graphitique des NTC (carbone sp³). Ainsi, le rapport d'aires des bandes D et G (I_D/I_G) permet d'estimer qualitativement l'aspect structural des NTC : plus le rapport I_D/I_G est faible, moins la structure des NTC présente de défauts. La bande 2D centrée à 2700 cm⁻¹ est un mode harmonique de la bande D. Elle est indépendante des défauts et est observée seulement pour des structures graphitiques.



Figure II-9 : Spectre Raman d'un tapis de NTC alignés sur acier inoxydable

En raison d'une présence plus importante de défauts structuraux lors des premiers instants de la croissance (mécanisme de croissance des NTC dit « par la base »), un rapport I_D/I_G moyen de 0,66 est obtenu en surface du tapis de NTC, tandis qu'un rapport I_D/I_G moyen de 0,34 est obtenu au centre du tapis. Ainsi, un rapport global de 0,5 est déterminé pour l'échantillon. Cette valeur se situe dans la gamme des rapports précédemment reportés au laboratoire pour des NTC alignés sur silicium ou quartz [40] et représente une bonne valeur pour des NTC multiparois élaborés par CVD comparée à la littérature [231]. Ces résultats confirment donc la bonne qualité structurale des NTC alignés multi-feuillets obtenus à la surface des substrats d'acier inoxydable dans notre dispositif CVD lorsque qu'une sous-couche de type SiO₂ est préalablement déposée.

iii. Taux de fer résiduel

L'analyse thermogravimétrique des NTC, réalisée sous air, indique un taux de fer moyen de 5,2 % en masse (*cf.* Annexe A.5.) en accord avec les valeurs généralement obtenues au laboratoire pour l'utilisation d'une solution précurseur toluène/ferrocène à 2,5 % m. [40,215]. Les particules à base de fer (Fe₃C, oxyde de fer, Fe(α) et Fe(γ)), essentiellement présentes en bout des NTC (particules catalytiques), dans le cœur central ou bien sur les parois des NTC (sous-produits) [232], ne semblent pas poser pas de problèmes particuliers pour l'application électrochimique visée, notamment lors de l'utilisation de milieux électrolytiques au pH neutre (LiClO₄/CH₃CN) car le fer n'y est pas électroactif (**Figure II-10**). Toutefois, lors de l'utilisation d'électrolytes acides tel que le liquide ionique protique hydrogénosulfate de pyrrolidinium [Pyrr][HSO₄] (utilisé dans le Chapitre IV comme milieu d'électrodépot de polymère), les particules à base de fer sont oxydées et un système d'oxydo-réduction stable attribué au couple Fe(III)/Fe(II) (test d'identification par SCN⁻) apparaît lors de la caractérisation par voltammétrie cyclique (0,3 V/Ag). Ce système réversible, dont l'intensité est fonction de la proportion de fer oxydé dans la solution électrolytique (à l'interface électrode|électrolyte), peut se révéler gênant lors d'un futur électrodépôt de polymère conducteur pour lequel nous souhaitons contrôler la masse déposée via la mesure de la charge coulombique d'oxydation (rendement de polymérisation) et pour lequel le potentiel d'oxydation du monomère est proche de celui du système Fe(III)/Fe(II).



Figure II-10 : Caractérisations par voltammétrie cyclique d'un tapis de NTC alignés formé sur silicium dans [Pyrr][HSO₄] et ACN/LiClO₄ (1 mol.L⁻¹) à 20 mV.s⁻¹

Ainsi, dans l'objectif d'éliminer le fer résiduel des tapis de NTC alignés, deux méthodes de traitement sont ici étudiées. La première méthode consiste en un traitement thermique des NTC à haute température, tandis que la seconde consiste en un traitement chimique en milieu acide.

Traitement thermique

Le traitement thermique des NTC à haute température a pour objectif la sublimation des particules à base de fer. Pour cela, les NTC (retirés de leur substrat) sont recuits dans un four à 2000 °C pendant 2 h sous un flux d'argon [219]. La teneur en fer résiduelle est mesurée par ATG sous air et son électroactivité au sein des NTC recuits est étudiée par voltammétrie cyclique en milieu acide [Pyrr][HSO₄] comparativement à des NTC bruts de synthèse.

Pour cela, les NTC bruts et recuits sont préparés sous forme de « Bucky paper » selon le protocole décrit en **Annexe C.1.** permettant l'obtention de films de NTC enchevêtrés autosupportés.



Figure II-11 : (A) Thermogrammes de NTC bruts de synthèse et recuits à 2000 °C sous argon et (B) voltamogrammes cycliques correspondants dans [Pyrr][HSO₄] à 20 mV.s⁻¹.

Le recuit des NTC bruts de synthèse, contenant ici un taux de fer de 3,8 %, permet d'abaisser ce taux résiduel à 0,22 %. Cette diminution de la quantité de fer induit une meilleure stabilité en température des NTC recuits dont le début d'oxydation (début de la perte de masse) se produit à une température supérieure (630 °C) à celle des NTC bruts (510 °C) (**Figure II-11A**). Ceci peut être expliqué par le rôle catalytique des particules à base de fer présentes au sein du tapis abaissant par leur présence la température de décomposition sous air des NTC, mais également par l'amélioration de la structure cristalline des feuillets de graphène constituant le NTC après recuit (diminution du nombre de défauts) [219]. Après recuit des NTC, l'électroactivité du système Fe(III)/Fe(II) en milieu acide, proportionnelle à la quantité de fer dans le milieu, diminue considérablement (**Figure II-11B**).

La méthode de purification par traitement thermique permet de réduire efficacement la quantité résiduelle de particules à base de fer présente au sein des NTC. Toutefois, le substrat d'acier inoxydable ne pouvant tenir à des températures si élevées, celui-ci doit être préalablement retiré avant traitement. Ainsi, les NTC recuits obtenus ne se trouvent plus supportés sur le collecteur de courant.

Dans l'objectif de conserver un tapis de NTC verticalement alignés sur un substrat, une seconde méthode d'élimination du fer basée sur le traitement chimique des particules à base de fer en milieu acide [Pyrr][HSO₄] est étudiée.

Traitement chimique

Le traitement chimique des NTC en milieu acide a pour objectif la dissolution des particules à base de fer en ions ferrique. La dissolution des particules, puis l'identification des espèces dissoutes, sont ici étudiées grâce à l'utilisation d'une technique électrochimique et l'emploi d'un agent complexant, le thiocyanate de potassium (KSCN).

Pour cela, le tapis de NTC alignés est cyclé par voltammétrie cyclique dans un électrolyte composé de 2/3 d'une solution acide de [Pyrr][HSO4] et de 1/3 d'une solution de thyocyanate de potassium dans l'acétonitrile (0,01 M). L'immersion du tapis dans la solution électrolytique acide a pour effet la dissolution des particules à base de fer en ions ferrique. Cette dissolution est confirmée en voltammétrie cyclique par la présence d'un système d'oxydo-réduction justifiant la présence d'ions électroactifs en solution (**Figure II-12A**). Lors du cyclage, le milieu électrolytique acide/agent complexant, initialement incolore (**a**), se teinte en une couleur « rouge sang » (**b**) caractéristique de la présence d'ions Fe³⁺ en solution et de la formation du complexe [FeSCN]²⁺. La formation de ce complexe entraine une diminution des ions ferrique à l'interface électrolyte et donc une diminution de l'électroactivité du système attribué au couple Fe(III)/Fe(II) (**Figure II-12A**, flèches bleues). Ce résultat confirme, d'une part, la dissolution des particules à base de fer en ions ferrique dans le milieu acide, et d'autre part, la présence du système d'oxydo-réduction Fe(III)/Fe(II) identifié grâce à la présence des ions SCN⁻ en solution et le changement de coloration du milieu.

Ainsi, le traitement chimique du tapis de NTC alignés en milieu acide permet une diminution considérable de la quantité d'impureté à base de fer présente au sein du tapis comparativement à un tapis non traité ; en témoigne la diminution de l'électroactivité du système d'oxydoréduction associé au couple Fe(III)/Fe(II) lors de la caractérisation dans une solution « propre » de [Pyrr][HSO₄] (**Figure II-12B**). Cette méthode permet par ailleurs de pouvoir conserver la morphologie alignée des NTC sur le substrat et donc le contact direct entre les NTC et le collecteur de courant (ce qui n'est pas possible lors d'un traitement thermique à haute température puisque le tapis de NTC alignés doit être séparé du collecteur qui ne résisterait pas aux 2000 °C nécessaires à la vaporisation des particules métalliques).

Toutefois, des études complémentaires restent à réaliser, notamment par analyse thermogravimétrique dans l'objectif de déterminer le taux résiduel de particules à base de fer présentes dans le tapis de NTC après traitement chimique, mais également par microscopie électronique à balayage pour qualifier le degré d'alignement des NTC ou encore déterminer l'influence du traitement acide sur le substrat d'acier inoxydable.



Figure II-12 : (A) Cyclage par voltammétrie cyclique à 20 mV.s⁻¹ d'un tapis de NTC alignés dans [Pyrr][HSO₄] en présence de l'agent complexant KSCN, (B) Caractérisations par voltammétrie cyclique à 20 mV.s⁻¹ dans [Pyrr][HSO₄] du tapis de NTC alignés avant et après traitement chimique.

Notons qu'une autre voie consistant à jouer sur les paramètres de synthèse/mode d'injection des précurseurs (concentration, fréquence d'injection) en vue d'augmenter le rendement catalytique de la synthèse et diminuer la quantité globale de Fe contenue dans les tapis (voisine du %) a été mise en place au laboratoire [233] et constitue actuellement une alternative intéressante aux deux types de traitements décrits précédemment.

II.3.2.3. Conclusion

Les résultats d'adaptation de la croissance par CVD de NTC alignés à l'utilisation de supports métalliques présentés précédemment ont permis de démontrer que le dépôt d'une souscouche de type SiO₂ est nécessaire pour permettre l'obtention d'un tapis de NTC longs, denses et verticalement alignés sur substrat d'acier inoxydable AISI 316L. Celle-ci joue le rôle de barrière à la diffusion des particules catalytiques dans le substrat d'acier inoxydable, qui, ainsi encore présentes en surface, permettent d'initier la croissance des NTC pour aboutir à la formation d'un tapis de NTC alignés. L'étude des caractéristiques physico-chimiques des NTC, notamment en termes de structure, morphologie et taux d'impuretés métalliques, a permis de mettre en évidence des caractéristiques relativement proches de celles habituellement obtenues au laboratoire sur des substrats classiques de silicium dans des conditions de croissance similaires, validant ainsi l'approche développée.

L'influence de l'épaisseur de la sous-couche de type SiO_2 sur la croissance des NTC et la conductivité électronique du matériau NTC alignés/SiO_x/acier inoxydable sera étudiée dans la suite de ce chapitre dans l'objectif d'obtenir une croissance de NTC optimale tout en minimisant les résistances d'interfaces.

II.3.3. Influence de la durée d'injection du précurseur sur l'épaisseur de la sous-couche de type SiO₂

Dans l'objectif de réaliser des dépôts de sous-couche de type SiO₂ d'épaisseur contrôlée et ainsi d'étudier l'influence de ce paramètre sur la croissance des NTC, une étude préliminaire visant à déterminer l'influence de la durée d'injection de la solution de TEOS/toluène sur l'épaisseur de la sous-couche déposée est réalisée.

Pour cela, des dépôts de type SiO₂ sont réalisés sur des substrats d'acier inoxydable AISI 316L, ainsi que sur des substrats de référence de silicium et de carbone vitreux, en faisant varier la durée d'injection de la solution de précurseurs TEOS/toluène entre 6 et 24 s. Les épaisseurs de dépôt sont mesurées par MEB sur la tranche des substrats de silicium et de carbone vitreux clivés, à défaut de pouvoir les mesurer convenablement sur les substrats d'acier inoxydable (substrat non clivable).

La **Figure II-13** présente la photographie de demi-substrats d'AISI 316L recouverts de dépôts de type SiO_2 après injection du précurseur TEOS/toluène pendant 6, 12, 18 et 24 s. Le changement de coloration des substrats en fonction de la durée d'injection du précurseur (vert à bleu) met en évidence l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde de type SiO_2 déposée. Cette variation de coloration est obtenue de la même manière que précédemment lors

des traitements thermiques des aciers inoxydables, c'est-à-dire par phénomène d'interférence lumineuse selon l'épaisseur des films minces.



Figure II-13 : Photo de demi-disques d'AISI 316L recouverts de dépôts de type SiO₂ de différentes épaisseurs

Les durées d'injection du précurseur étant relativement courtes, la série de dépôts de type SiO₂ est répétée plusieurs fois afin de déterminer l'incertitude des épaisseurs mesurées lors de cette étude. Ainsi, les épaisseurs représentées **Figure II-14** en fonction de la durée d'injection du TEOS correspondent à la moyenne des épaisseurs obtenues sur substrat de silicium pour une durée d'injection donnée.



Figure II-14 : Evolution de l'épaisseur du dépôt de type SiO_2 sur silicium en fonction de la durée d'injection de la solution TEOS/toluène (1 mol.L⁻¹)

Les résultats indiquent que l'épaisseur des dépôts de type SiO_2 réalisés sur les substrats de silicium varie linéairement en fonction de la durée d'injection des précurseurs, pour des durées comprises entre 6 et 24 s. Les épaisseurs mesurées varient proportionnellement entre 53 et 126 nm selon la durée d'injection. Ainsi, la vitesse de croissance du dépôt de type SiO_2 sur silicium, déduite de la pente de la régression linéaire, est de 3,84 nm.s⁻¹.

Les résultats obtenus sur les substrats de référence de carbone vitreux sont en accord avec ceux présentés **Figure II-14** sur silicium, justifiant ainsi l'assimilation des épaisseurs obtenues sur

les substrats plans d'acier inoxydable à celles mesurées sur les substrats de référence plans de silicium et carbone vitreux. Par ailleurs, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de précédents travaux réalisés au laboratoire Édifices Nanométriques sur des substrats de carbone vitreux pour des durées d'injection plus longues comprises entre 15 s et 15 min [215].

Par conséquent, l'épaisseur du dépôt de type SiO_2 peut facilement être contrôlée sur les substrats d'acier inoxydable via la durée d'injection de la solution TEOS/toluène (1 mol.L⁻¹) dans le dispositif CVD.

II.3.4. Influence de l'épaisseur de la sous-couche de type SiO₂ sur la croissance des NTC alignés

Nous avons vu précédemment que l'obtention d'un tapis de NTC long, dense et verticalement alignés sur substrat d'acier inoxydable AISI 316L nécessitait le dépôt préalable d'une sous-couche de type SiO₂ dont l'épaisseur pouvait être facilement contrôlée via la durée d'injection des précurseurs dans le dispositif CVD. Ainsi, est étudiée dans cette partie l'influence de l'épaisseur de cette sous-couche sur la croissance des NTC afin de savoir notamment si la croissance de NTC alignés est possible quelles que soient les épaisseurs de sous-couche pré-déposées et en particulier pour des épaisseurs de l'ordre de quelques nanomètres (les plus faibles possible).

Pour cela, la solution précurseur toluène/ferrocène (2,5 % m.) est injectée pendant 4 min sur les substrats d'acier inoxydable AISI 316L comportant des épaisseurs de sous-couche de type SiO₂ allant de 53 à 126 nm. De la même manière que précédemment, la série de croissance sur les différents substrats comportant différentes épaisseurs de sous-couche est réalisée plusieurs fois afin de tester la reproductibilité de l'étude et de déterminer l'incertitude des mesures.



Figure II-15 : Images MEB de substrats d'acier inoxydable AISI 316L après 4 min d'injection des précurseurs toluène/ferrocène sur une sous-couche de type SiO_2 de 53 nm d'épaisseur (A) et de 85 nm d'épaisseur (B)

Les observations par MEB réalisées sur la tranche des différents substrats après injection des précurseurs toluène/ferrocène révèlent que pour une sous-couche de type SiO₂ de 53 nm d'épaisseur, les NTC obtenus à la surface du substrat d'AISI 316L sont courts, de longueurs inégales et ne forment pas de tapis aligné (**Figure II-15A**). En revanche, les images MEB montrent que pour une sous-couche de type SiO₂ d'au moins 85 nm d'épaisseur, les NTC sont longs, denses et verticalement alignés à l'image d'un tapis (**Figure II-15B**). L'épaisseur de la sous-couche de type SiO₂ pré-déposée influence la longueur, et par conséquent, la vitesse de croissance des NTC sur les substrats d'AISI 316L.

Les épaisseurs de NTC reportées **Figure II-16**, ainsi que les vitesses de croissance associées, correspondent aux valeurs moyennes déterminées par MEB sur AISI 316L, toutes séries confondues, pour une épaisseur de sous-couche donnée.



Figure II-16 : Évolution de l'épaisseur du tapis de NTC alignés et de la vitesse de croissance des NTC en fonction de l'épaisseur de la sous-couche SiO₂ sur AISI 316 L

Les résultats indiquent une forte dépendance de l'épaisseur de la sous-couche déposée sur la vitesse de croissance des NTC, notamment pour une épaisseur de dépôt de type SiO_2 de 53 nm. Ainsi, une épaisseur minimale de sous couche est nécessaire sur AISI 316L pour permettre des croissances de NTC homogènes, répétables et présentant de bonnes vitesses de croissance.

Pour une sous-couche de type SiO₂ de 53 nm d'épaisseur, une épaisseur moyenne de NTC de $46 \pm 27 \mu m$ est obtenue (vitesse de croissance moyenne d'environ 11,5 $\mu m.min^{-1}$). Celle-ci, bien inférieure à celle généralement obtenue sur substrat de silicium dans les mêmes conditions de synthèse [215], indique que la sous-couche n'est pas suffisamment épaisse pour jouer entièrement le rôle de barrière de diffusion. Ainsi, une partie des particules catalytiques atteignant l'interface sous-couche|substrat diffuse dans l'acier inoxydable. Il en résulte une diminution de la quantité de particules catalytiques pouvant être stabilisées en surface pour permettre d'initier la croissance des NTC, et par conséquent, une faible vitesse de croissance et/ou une faible densité des NTC. Une telle épaisseur de sous-couche ne permet donc pas d'aboutir à la formation d'un tapis dense de NTC alignés sur AISI 316L.

En revanche, pour une sous-couche de type SiO₂ de 85 nm d'épaisseur, l'épaisseur du tapis atteint une valeur moyenne de 153,1 \pm 2,5 μ m. La longueur des NTC, et donc la vitesse de croissance (38,3 μ m.min⁻¹) équivaut à celle généralement obtenue sans sous-couche sur substrat de silicium dans les mêmes conditions de synthèse, confirmant ainsi l'efficacité de la croissance sur acier AISI 316L lorsque qu'une telle épaisseur de sous-couche est préalablement déposée.

La longueur et la vitesse de croissance des NTC restent constantes pour des épaisseurs de souscouches supérieures (98 nm et 126 nm) démontrant ainsi le rôle de la sous-couche de type SiO_2 sur la stabilisation des particules catalytiques en surface du substrat : les particules catalytiques diffusent dans la sous-couche jusqu'à saturation mais n'atteignent pas l'interface souscouche|substrat (épaisseur de sous-couche supérieure à la longueur de diffusion des particules catalytiques). La sous-couche de type SiO_2 joue entièrement son rôle de barrière de diffusion et permet de stabiliser une plus grande quantité de particules catalytiques en surface du substrat d'acier initiant la croissance des NTC. Les tapis de NTC résultant sont longs, denses et verticalement alignés.



Figure II-17 : Représentation schématique du rôle de la sous-couche SiO_x sur la croissance des NTC alignés. (A) Epaisseur SiO_x de 53 nm, (B) Epaisseur SiO_x de 85 nm, et (C) Epaisseur SiO_x >> à 85 nm

Comparativement aux croissances de NTC alignés reportées dans la litérature sur des substrats conducteurs et/ou métalliques via le pré-dépôt d'une couche barrière de diffusion (*cf.* § I.2.5.4.B), les vitesses de croissance ici obtenues via un dépôt *in situ* de type SiO₂ de 85 nm d'épaisseur sont très largement supérieures (35 μ m.min⁻¹ en moyenne contre généralement moins de 10 μ m.min⁻¹) confirmant ainsi l'efficacité de notre procédé de croissance.

Notons que des travaux antérieurs réalisés au laboratoire sur des substrats carbonés ont permis de mettre en évidence que la diffusion des particules catalytiques dans la sous-couche de type SiO₂ s'effectuait sur une épaisseur d'environ 100 nm et résultait en la formation d'un oxyde mixte de type silicate de fer non isolant [215].

II.3.5. Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons donc montré qu'il était possible d'obtenir une croissance efficace de NTC alignés sur substrat d'acier inoxydable (AISI 316L) lorsqu'une

sous-couche céramique de type SiO_2 était déposée à la surface des substrats préalablement à la croissance de NTC. Pour comprendre le rôle de cette sous-couche sur la croissance des NTC, nous avons montré qu'il était possible de contrôler son épaisseur sur une gamme allant de 50 à 130 nm et que cette sous couche jouait le rôle de couche barrière empêchant la diffusion des particules catalytiques dans l'acier inoxydable lorsque son épaisseur était supérieure à 85 nm. Dans ce cas, des tapis de NTC denses, longs et alignés ont pu être obtenus.

Dans la suite de l'étude électrochimique de l'électrode et du nanocomposite, une configuration AISI 316L/ SiO_x 100 nm/NTC alignés, appelée électrode finale, sera retenue.

II.4. Contrôle de la conductivité électronique de l'électrode de NTC alignés sur acier inoxydable

Afin d'évaluer le caractère conducteur électronique de l'électrode finale de NTC alignés sur substrat d'acier inoxydable, et notamment, l'influence de la sous-couche de type SiO₂ déposée sur les résistances d'interface AISI 316L|NTC|électrolyte (en vue de son utilisation comme support à l'électrodépôt du polymère conjugué puis comme matériau d'électrode composite pour supercondensateur), l'électrode est caractérisée par voltammétrie cyclique à chaque étape de son élaboration en présence d'une sonde redox ajoutée à l'électrolyte, le ferrocène (Fc), dont nous observons la réponse électrochimique à la surface de l'électrode (**Figure II-18**).

La réversibilité du couple ferrocénium/ferrocène (Fc⁺/Fc), c'est-à-dire la rapidité avec laquelle s'effectuent la réaction d'oxydation et de réduction de la sonde à la surface de l'électrode, nous renseigne sur la cinétique de transfert électronique à l'interface électrode|électrolyte, et par conséquent, sur la résistance au transfert de charge au sein du matériau : plus le couple Fc⁺/Fc est rapide, plus le matériau est conducteur et assure un transfert de charge efficace.

La **Figure II-18A** correspond à la réponse électrochimique du substrat d'acier inoxydable « brut » (non modifié) dans l'électrolyte Et_4NBF_4/CH_3CN (1 mol.L⁻¹) en présence de la sonde redox en solution à 1 mmol.L⁻¹. Le voltamogramme cyclique présente un système d'oxydoréduction relativement lent attribué au couple Fc^+/Fc (fortes surtensions) mettant en évidence le comportement résistif du film passif initialement présent à la surface de l'acier inoxydable (généralement un oxyde duplex Fe_2O_3 et Cr_2O_3 [234]). Rappelons que la formation de ce film passif est liée à la composition de l'acier inoxydable et notamment à la présence de chrome à hauteur minimale de 10,5 % dans l'alliage. La formation du film passif s'effectue de manière spontanée en présence d'oxygène et permet, selon la nature et la résistance du film formé, de protéger la surface de l'acier d'une nouvelle oxydation. Ce film passif confère la propriété inoxydable à l'acier.

La **Figure II-18B** correspond à la réponse électrochimique du substrat d'acier inoxydable traité thermiquement en simulant les conditions dans lesquelles se trouve l'échantillon lors de la montée du four en température, jusqu'au moment du dépôt de la sous-couche céramique. Le traitement thermique consiste ainsi en une montée en température de 20 °C.min⁻¹ sous un débit d'argon de 3L.min⁻¹ jusqu'à 850 °C et d'un maintien à 850 °C pendant 45 min avec simulation des purges vide/argon effectuées normalement avant toute injection des précurseurs de la croissance de la sous-couche. Le voltammogramme présente un caractère légèrement plus résistif confirmant la faible perte de conductivité liée à la présence de la couche d'oxyde formée par phénomène d'oxydation à haute température à la surface du substrat sous argon. Rappelons toutefois que cette perte de conductivité est minimisée comparativement à une montée en température des substrats d'AISI 310 sous argon, mais également à une montée en température des substrats d'AISI 316L sous hydrogène.



Figure II-18 : Caractérisation par voltammétrie cyclique dans ACN/Et₄NBF₄ (1 mol.L⁻¹) en présence d'une sonde ferrocène (1mmol.L⁻¹) à 10 mV.s⁻¹ d'un substrat d'acier inoxydable « brut » (A), d'un substrat d'acier inoxydable traité thermiquement à 850 °C sous argon (B), d'un substrat d'acier inoxydable recouvert d'une sous-couche de type SiO₂ d'environ 100 nm (C), d'un substrat d'acier inoxydable recouvert d'une sous-couche de type SiO₂

d'environ 100 nm dans laquelle ont diffusé des particules catalytiques de fer (D), et de l'électrode finale de NTC alignés sur acier inoxydable (E).

La **Figure II-18C** correspond à la réponse électrochimique du substrat d'acier inoxydable recouvert d'une sous-couche de type SiO_2 de 100 nm d'épaisseur. Ce dépôt, permettant une croissance efficace de NTC alignés sur acier inoxydable, entraine la passivation de l'électrode : le système d'oxydo-réduction relatif à la sonde redox en solution n'est plus visible et les courants atteints diminuent fortement. Ce comportement résistif est également observé pour des épaisseurs de sous-couche plus faibles (52 et 85 nm) confirmant le caractère isolant de ce type de dépôt, voire ici semi-conducteur avec la formation d'une interface de type Schottky induite par la présence de carbone libre dans la couche de type SiO₂ [215] liée au dispositif et au protocole de synthèse utilisé.

Au cours de la croissance des NTC alignés, les particules catalytiques diffusent dans la souscouche de type SiO₂ jusqu'à saturation permettant leur stabilisation en surface et la croissance des NTC verticalement alignés.

La Figure II-18D correspond ainsi à la réponse électrochimique du substrat d'acier inoxydable présentant une sous-couche de type SiO₂ de 100 nm d'épaisseur saturée en particules métalliques à base de fer. La saturation est obtenue en réalisant une synthèse de NTC par injection des précurseurs pour une durée de 4 min ; lesquels sont alors retirés délicatement du substrat pour ne caractériser, en présence de la sonde redox en solution, que la sous-couche de type SiO₂ saturée. La bonne réversibilité du système d'oxydo-réduction (faibles surtensions) confirme le caractère conducteur de l'oxyde mixte de type silicate de fer formé par la diffusion des particules métalliques au sein de la sous-couche de type SiO₂, voire de la diffusion des particules au sein de la couche d'oxyde formée à haute température. Ainsi, pour une épaisseur de sous-couche équivalente à la longueur de diffusion des particules métalliques dans la souscouche, celle-ci est rendue totalement conductrice. Notons que pour une épaisseur de souscouche de 125 nm, des résultats similaires sont obtenus après saturation. En effet, les particules métalliques continuant de diffuser légèrement après 100 nm, le matériau ne présente pas de résistance marquée, ou du moins détectable par cette méthode de caractérisation électrochimique. Pour des épaisseurs de sous-couche de type SiO₂ déposées bien supérieures, on suppose qu'un comportement isolant (irréversibilité du système Fc⁺/Fc) serait obtenu.

Enfin, le voltamogramme cyclique présenté **Figure II-18E** correspond à la caractérisation de l'électrode finale après croissance des NTC verticalement alignés. Ce dernier présente une forme rectangulaire caractéristique du comportement capacitif des NTC, ainsi qu'un système redox Fc⁺/Fc (ΔE = 27 mV, qui pourrait traduire un phénomène d'adsorption du Fc sur les parois des NTC) confirmant le caractère conducteur de l'électrode et la possibilité d'assurer un transfert électronique efficace à l'interface NTC|électrolyte pour un dépôt ultérieur de polymère conducteur sur la paroi des NTC.

Pour conclure, les résultats obtenus au cours de cette étude indiquent que l'électrode constituée de nanotubes de carbone alignés sur substrat d'acier inoxydable présente un caractère conducteur électronique, et ce, malgré le dépôt de la sous-couche de type SiO₂ de 100 nm d'épaisseur supposé à caractère isolant. En effet, durant la synthèse des nanotubes, les particules catalytiques issues de la décomposition du ferrocène diffusent dans la sous-couche sur environ 100 nm d'épaisseur, formant alors une couche d'oxyde mixte conductrice de type silicate de fer. Ainsi, pour une sous-couche de type SiO₂ de 100 nm d'épaisseur, sa conductivité est fortement liée à la présence dans son épaisseur de particules métalliques à base de fer et l'électrode finale ne présente pas de fortes résistances électriques qui auraient pu constituer un frein à un dépôt ultérieur de polymère conducteur sur la paroi des NTC.

II.5. Effet de l'alignement des NTC sur les propriétés de stockage : NTC alignés vs. NTC enchevêtrés

Afin de constater l'effet de l'alignement (nanostructuration) des NTC sur les performances de stockage du matériau, les propriétés électrochimiques d'un tapis de NTC verticalement alignés sur substrat d'acier inoxydable sont comparées à celles d'un film de NTC enchevêtrés et discutées sur la base des observations morphologiques réalisées par MEB.

Le tapis de NTC alignés sur substrat d'acier inoxydable est réalisé selon le protocole CVD optimisé précédemment, à savoir via la montée en température du substrat sous argon, le dépôt d'une sous-couche céramique de type SiO_2 de 100 nm d'épaisseur et une synthèse de NTC par

injection des précurseurs pendant une durée de 4 min. Le film de NTC enchevêtrés est préparé à partir de NTC de caractéristiques proches (diamètre, taux de fer, structure cristalline) dispersés dans l'eau à l'aide d'un surfactant (Triton X-100), puis filtrés sur une membrane microporeuse selon le protocole décrit en **Annexe C.1.** La masse de NTC dispersés est adaptée de façon à obtenir un film d'épaisseur équivalente à celle du tapis de NTC alignés, soit 150 μ m pour cette étude. Ainsi, la masse active des électrodes est de 1,58 mg pour le tapis de NTC alignés (Ø=2,01 cm²) et de 7,3 mg pour le film de NTC enchevêtrés (Ø=2,01 cm²).

II.5.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Les images MEB réalisées sur la tranche du tapis de NTC alignés sur substrat d'acier inoxydable (**A**) et du film de NTC enchevêtrés supporté sur la membrane microporeuse de PVdF (**B**) sont présentées **Figure II-19**. Comparativement au tapis obtenu par CVD présentant des NTC longs et verticalement alignés créant ainsi une structure ordonnée de pores verticaux, le film de NTC enchevêtrés présente une structure compacte faite d'un enchevêtrement aléatoire de NTC plus courts. La dispersion par ultrasons ayant pour effet de casser les nanotubes [235], leur filtration résulte en effet en un film plus dense à la porosité irrégulière.



Figure II-19 : Images MEB de la tranche d'un tapis de NTC alignés sur substrat d'acier inoxydable (A) et de la tranche d'un film de NTC enchevêtrés supportés sur une membrane microporeuse de PVdF(B) ; Epaisseur de NTC de 150 µm

Notons que cette méthode d'élaboration des films de NTC enchevêtrés permet d'éviter l'utilisation de liant de type polyfluorure de vinylidène (PVdF), polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou carboxyméthylcellulose (CMC) généralement utilisés pour assurer la tenue mécanique des matériaux lors de la réalisation de « pâtes ». Ainsi, le risque de perte de conductivité électronique liée à la présence de liant ou d'agrégats de liant est ici limité. Le surfactant utilisé pour la dispersion des NTC étant majoritairement éliminé par rinçages successifs du film, une faible quantité résiduelle de surfactant est mesurée par ATG.

Cette différence de porosité entre le tapis de NTC alignés et le film de NTC enchevêtrés est susceptible d'influencer le transport des ions dans les matériaux, et par conséquent, leurs performances de stockage électrochimique (**Figure II-20**). Celles-ci sont ainsi comparées dans la suite du chapitre sur la base des études réalisées en cellule à trois électrodes par voltammétrie cyclique ainsi que par spectroscopie d'impédance électrochimique. Dans le cas du tapis de NTC alignés, le contact électrique cellule/matériau est assuré directement via le substrat d'acier inoxydable tandis que dans le cas du film de NTC enchevêtrés supporté sur la membrane microporeuse, le contact est assuré à l'aide d'un anneau d'acier inoxydable mettant en contact les NTC du film avec le socle en acier de la cellule.



Figure II-20 : Schéma de diffusion des ions (ronds bleus et rouges) dans les électrodes de NTC enchevêtrés et alignés

II.5.2. Caractérisation par voltammétrie cyclique

La **Figure II-21A** présente les voltamogrammes cycliques relatifs à la caractérisation du tapis de NTC alignés et du film du NTC enchevêtrés dans le milieu organique ACN/LiClO₄ (1 mol.L⁻¹) pour une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹. La forme rectangulaire des voltamogrammes met en évidence le comportement purement capacitif des NTC ; le stockage de l'énergie s'effectue par accumulation électrostatique des charges sur le carbone selon un modèle de type double couche électrochimique.



Figure II-21 : (A) Caractérisation par voltammétrie cyclique dans ACN/LiClO₄ (1 mol.L⁻¹) à 100 mV.s⁻¹ d'un tapis de NTC alignés et d'un film de NTC enchevêtrés (B) Évolution de leurs capacitances respectives normalisées (rapports C/Cmax) en fonction de la vitesse de balayage

D'après les densités de courant atteintes, le film de NTC enchevêtrés présente une capacitance spécifique sensiblement supérieure à celle du tapis de NTC alignés. Toutefois, les valeurs de capacitance restent relativement faibles comparativement à celles reportées dans la littérature pour des NTC [236,237] ainsi que pour d'autres matériaux carbonés de type carbone activé ou graphène [238,239], notamment en raison de la différence de surface développée. Ainsi, dans ces travaux de thèse, le rôle des NTC résidera principalement dans leur utilisation en tant que support nanostructurant pour l'électrodépôt de polymères conducteurs électroniques comme décrit dans les Chapitres III et IV de ce manuscrit.

Le comportement capacitif du film de NTC enchevêtrés en fonction du régime de balayage (**Figure II-21B**) indique une plus forte résistance à la diffusion des ions dans le matériau, et ce pour une même épaisseur de matière active, avec 18 % de perte de capacitance entre 2 et 100 mV.s⁻¹ contre seulement 7,8 % de perte pour le tapis de NTC alignés. Notons que cette diminution de la capacitance est particulièrement accentuée pour des vitesses comprises entre 2 et 20 mV.s⁻¹ avec 12 % de perte pour le film de NTC enchevêtrés contre 0,7 % de perte pour le tapis de NTC alignés. Au delà de 20 mV.s⁻¹, la diminution relative de la capacitance des matériaux est sensiblement similaire.

La forte densité des NTC enchevêtrés, alliée à la porosité irrégulière du film, induit une résistance à la diffusion plus élevée qui limite la capacitance spécifique du matériau lorsque la vitesse de balayage augmente. Ainsi, des cinétiques de charge/décharge plus faibles sont nécessaires pour stocker et restituer efficacement l'énergie. En revanche, la structure alignée
du tapis de NTC favorise la diffusion des ions dans la porosité du matériau, permettant ainsi d'améliorer la cinétique de charge/décharge, et par conséquent, la puissance avec laquelle le matériau est susceptible de restituer l'énergie stockée.

Cette différence de comportement vis-à-vis du transport des ions dans la porosité des matériaux est encore plus flagrante lors de l'utilisation d'électrolytes plus visqueux tel que le liquide ionique [Emim][TFSI] (**Figure II-22**).



Figure II-22 : Stucture chimique du liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl) imide ([Emim][TFSI])



Figure II-23 : (A) Caractérisation par voltammétrie cyclique dans [Emim][TFSI] à 100 mV.s⁻¹ et (B) Evolution des rapports C/Cmax en fonction de la vitesse de balayage.

En effet, si l'allure rectangulaire du voltamogramme relatif à la caractérisation du tapis de NTC alignés dans [Emim][TFSI] reste inchangée (**Figure II-23A**), l'allure du voltamogramme relatif à la caractérisation du tapis de NTC enchevêtrés indique un comportement capacitif avec une composante résistive importante, se traduisant par une déformation du voltamogramme et une lente inversion de la polarité du courant lors du changement de direction du balayage en potentiel. Cette résistivité, liée majoritairement à la faible diffusion des ions de l'électrolyte dans la porosité du film enchevêtré, induite par la viscosité du liquide ionique et la faible

porosité du matériau, entraîne une perte de capacitance de 26 % contre seulement 10 % pour le tapis de NTC alignés sur la gamme de vitesses étudiée (**Figure II-23B**).

Dans leur étude comparative réalisée en milieu liquide ionique 1-éthyl-3-methylimidazolium tétrafluoroborate ([Emim][BF4]), *Zhang et al.* confirment également la plus forte résistivité à la diffusion des ions dans la porosité d'un matériau à base de NTC enchevêtrés, comparativement à un tapis de NTC alignés obtenu par une méthode de transfert dite « cut-paste », et ce, pour une même surface apparente et une même épaisseur de matériaux (1 µm) [240]. Cette résistivité est notamment expliquée sur la base des mesures réalisées par adsorption de N₂ révélant que le matériau à base de NTC enchevêtrés est constitué d'une majorité de micropores qui ne permettent pas facilement la pénétration des ions volumineux du liquide ionique dans la porosité du matériau. En revanche, le tapis de NTC alignés constitué majoritairement de mésopores alignés favorise une diffusion rapide des charges au sein du matériau.

II.5.3. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique

L'étude par spectroscopie d'impédance est réalisée au potentiel à circuit ouvert sur une gamme de fréquence allant de 1 MHz à 10 mHz pour une amplitude de 10 mV. Les résultats en fréquence sont présentés selon le modèle de la capacitance complexe $C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega)$ avec $C'(\omega)$ représentant la partie réelle de la capacitance et $C''(\omega)$ la partie imaginaire [241]:

$$C'(\omega) = \frac{-Im(Z)}{|Z(\omega)|^2 \cdot \omega \cdot m} \quad (\text{en F/g}) \tag{II-1}$$

$$C''(\omega) = \frac{Re(Z)}{|Z(\omega)|^2 \cdot \omega \cdot m} \quad (\text{en F/g}) \tag{II-2}$$

avec Re(Z) et -Im(Z) les parties réelle et imaginaire de l'impédance, respectivement (en Ω), $|Z(\omega)|$ le module de l'impedance, ω la pulsation (en Hz) et m la masse de matière active (en g).

La partie réelle de la capacitance $C'(\omega)$ correspond pour des faibles fréquences à la capacitance du système étudié, tandis que la partie imaginaire de la capacitance $C''(\omega)$ représente la dissipation d'énergie induite par des processus irréversibles, principalement des pertes diélectriques par effet Joules. $C''(\omega)$ correspond donc à la part perdue de la capacitance.



Figure II-24 : Évolution de la partie réelle de la capacitance C' (A) et imaginaire C'' (B) des NTC alignés et enchevêtrés dans ACN/LiClO₄ (1 mol.L⁻¹) ; Gamme de fréquence : 1 MHz-10 mHz ; Amplitude de 10 mV.

La **Figure II-24A** présente l'évolution de la capacitance réelle du tapis de NTC alignés ainsi que celle du film de NTC enchevêtrés dans l'électrolyte organique ACN/LiClO₄ (1 mol.L⁻¹) en fonction de la fréquence de sollicitation. Lorsque la fréquence diminue, la capacitance $C'(\omega)$ des matériaux augmente et tend vers une valeur limite. Ce comportement est caractéristique de l'interface électrode|électrolyte et permet donc, à très faible fréquence, de déterminer la capacitance spécifique réelle des matériaux dans le milieu électrolytique. Le film de NTC enchevêtrés présente une capacitance spécifique (2,5 F.g⁻¹) légèrement supérieure à celle du tapis de NTC alignés (1,9 F.g⁻¹), en accord avec les observations faites précédemment par voltammétrie cyclique.

Notons toutefois que le comportement capacitif du film de NTC enchevêtrés est atteint pour des plus faibles valeurs de fréquences indiquant une résistance plus importante, et par conséquent, une cinétique de charge/décharge plus faible. En atteste les résultats obtenus par exploitation de la capacitance imaginaire $C''(\omega)$.

La **Figure II-24B** présente l'évolution de $C''(\omega)$ des deux matériaux dans le milieu organique ACN/LiClO₄ (1 mol.L⁻¹) en fonction de la fréquence. La capacitance imaginaire $C''(\omega)$, c'està-dire l'énergie dissipée, atteint un maximum pour une fréquence f_0 correspondant à la fréquence limite entre le comportement résistif et capacitif du système. A cette fréquence f_0 est associée un temps de relaxation τ_o , encore appelé constante de temps, caractéristique du temps de charge/décharge d'un condensateur ($\tau_o = 1/f_0$). Pour des fréquences supérieures à f_0 , c'està-dire pour des temps de décharge inférieurs à τ_o , le système présente un comportement résistif

Chapitre II

et une partie de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur, tandis que pour des fréquences inférieures à f_0 , c'est-à-dire pour des temps de décharge supérieurs à τ_o , le système présente un comportement capacitif. Ainsi, pour stocker rapidement et restituer efficacement l'énergie, la constante de temps du système doit être la plus faible possible. Les constantes de temps du film de NTC enchevêtrés et du tapis de NTC alignés sont respectivement de 1,45 s et 0,31 s. Le tapis de NTC alignés est en mesure de délivrer l'énergie stockée plus de 4,5 fois plus rapidement que le film de NTC enchevêtrés en partie grâce à la structure alignée des NTC qui favorise la diffusion des ions dans l'épaisseur du matériau (chemins de conduction) et améliore la cinétique de charge/décharge. A l'inverse, la forte densité et l'enchevêtrement des NTC induit notamment une résistance plus importante à la diffusion des ions dans le matériau et des temps de décharge plus longs sont nécessaires pour restituer l'énergie fournie.

Comme constaté précédemment par voltammétrie cyclique, l'utilisation d'un électrolyte plus visqueux tel que le liquide ionique [Emim][TFSI] exacerbe le comportement résistif du film de NTC enchevêtrés (**Figure II-25**). L'utilisation de cet électrolyte ne modifie pas la capacitance des matériaux obtenue à faibles fréquences, toutefois, les cinétiques de charge/décharge sont quant à elles plus faibles. En témoigne les valeurs de constantes de temps associées : 6,67 s et 0,98 s pour le film de NTC enchevêtrés et le tapis de NTC alignés respectivement. Ainsi, en milieu liquide ionique, la structure alignée des NTC permet de délivrer l'énergie stockée 6,8 fois plus rapidement que la configuration NTC enchevêtrés, indicatif d'une densité de puissance plus élevée.



Figure II-25 : Évolution de la partie réelle de la capacitance C' (A) et imaginaire C'' (B) des NTC alignés et enchevêtrés dans [Emim][TFSI] ; Gamme de fréquence : 1MHz-10 mHz ; Amplitude de 10 mV.

Ces résultats sont en accords avec ceux rapportés par *Zhang et al.* dont l'étude comparative en milieu [Bmim][BF₄] indique une fréquence caractéristique 8 fois inférieure pour le matériau à base de NTC enchevêtrés (f_0 =25 mHz) comparativement à celle du tapis de NTC alignés obtenu par la méthode « cut-paste » (f_0 =0,2 Hz) [240] (1 µm d'épaisseur).

II.5.4. Conclusion

L'alignement des nanotubes permet d'obtenir une structure de pore plus régulière avec la présence de chemins de conduction qui facilitent le transport des ions dans l'épaisseur du matériau, et ce, dans des milieux relativement visqueux tels que les liquides ioniques, mais également dans des milieux classiques tels que l'acétonitrile. Par conséquent, les NTC sous forme de tapis alignés présentent des caractéristiques morphologiques plus adaptées au stockage électrochimique de l'énergie, notamment en termes de cinétiques de charge/décharge et de puissance, que sous forme de NTC individuels enchevêtrés. Par ailleurs, en vue de futurs électrodépôts de polymères conjugués sur les parois des NTC, les meilleures propriétés à la diffusion des ions au sein de la morphologie alignée des NTC sont plus favorables à la réalisation de matériaux composites homogènes, et ce, dans toute la profondeur du tapis.

II.6. Conclusion du chapitre

Au cours de ce chapitre, la croissance de tapis de NTC longs, denses et verticalement alignés a été étudiée et optimisée sur des substrats d'acier inoxydable par un procédé de CVD d'aérosol dans l'objectif de pouvoir utiliser les matériaux résultants comme électrodes support à l'électrodépôt de polymère conjugué et comme futurs matériaux d'électrode composites pour supercondensateurs.

Dans un premier temps, différents substrats d'acier inoxydable (AISI 316L, AISI 310) ont été étudiés thermiquement dans les conditions de croissance des NTC, et ce sans injection des précurseurs, dans l'objectif de suivre leur tenue et leur comportement à haute température.

Nous avons pu mettre en évidence l'épaississement et/ou la modification de la couche d'oxyde native à la surface des substrats selon un phénomène d'oxydation à haute température (corrosion sèche), et ce malgré l'utilisation d'atmosphère neutre (argon) et réductrice (H₂).

Chapitre II

Cette couche d'oxyde pouvant engendrer des niveaux de résistance défavorables pour l'application électrochimique visée, des études physico-chimiques ont été réalisées dans le but de minimiser l'épaisseur de la couche, et/ou, d'obtenir la couche la plus conductrice possible. Pour cela, différents paramètres ont été étudiés, notamment le choix de la nuance d'acier inoxydable et le choix de l'atmosphère dans le four de pyrolyse. Plusieurs solutions ont ainsi pu être envisagées, toutefois, le choix retenu s'est porté sur la nuance d'AISI 316L dont la montée en température s'est réalisée sous argon sous un débit de 3 L.min⁻¹ permettant l'obtention de couches d'oxyde plus conductrices à la surface des substrats (face supérieure comme inférieure).

La croissance de tapis de NTC alignés sur des substrats d'AISI 316L après une montée en température effectuée sous argon a ensuite été étudiée avec et sans le dépôt préalable d'une sous-couche céramique de type SiO₂. En présence uniquement de la couche d'oxyde présente en surface après la montée en température sous Ar, les résultats obtenus par analyse MEB ont montré que la croissance des NTC n'était pas efficace. L'hypothèse d'une diffusion importante des particules métalliques au travers de cette couche d'oxyde ne pouvant assurer le rôle de barrière de diffusion de par sa nature ou sa trop faible épaisseur a donc été émise. Ainsi, ces particules ne seraient pas suffisamment disponibles en surface pour initier la croissance des NTC et conduire à l'obtention d'un tapis de NTC alignés. En revanche, le dépôt contrôlé d'une sous-couche céramique de type SiO₂ à la surface des substrats d'AISI 316L, préalablement à l'injection des précurseurs toluène/ferrocène, permet l'obtention d'un tapis de NTC longs, denses et alignés par la formation d'une couche barrière empêchant les particules catalytiques d'atteindre le substrat d'acier inoxydable. Celles-ci sont alors stabilisées à la surface du substrat permettant d'initier la croissance des NTC.

Notons qu'il serait intéressant de réaliser une étude similaire (avec et sans sous-couche céramique) sur un substrat d'acier inoxydable dont la montée en température dans le four serait réalisée sous une atmosphère de H₂. Dans notre cas, nous nous sommes attachés à conserver une couche d'oxyde conductrice (formée sous argon), c'est pourquoi cette étude n'a pas été réalisée ici. Par ailleurs, afin de limiter le phénomène de corrosion sèche à la surface des substrats, il peut être envisageable de déposer la sous-couche céramique de type SiO₂ à plus basse température.

L'influence de l'épaisseur de la sous-couche céramique de type SiO₂ sur la croissance des NTC alignés a ensuite été étudiée dans l'objectif de déterminer l'épaisseur minimale devant être

déposée sur AISI 316L pour permettre une croissance de NTC alignés efficace tout en limitant les éventuelles résistances liées à la nature du dépôt de type SiO₂. Tout d'abord, une étude préliminaire concernant la croissance de la sous-couche céramique seule a permis de montrer que l'épaisseur de la sous-couche pouvait être facilement contrôlée via la durée d'injection du précurseur TEOS/toluène dans le four de pyrolyse (évolution linéaire de l'épaisseur de la souscouche avec la durée d'injection des précurseurs). L'injection du mélange de précurseurs toluène/ferrocène sur des substrats comportant différentes épaisseurs de sous-couche nous a ensuite permis de mettre en évidence que l'épaisseur de la sous-couche céramique déposée influençait de manière prépondérante la longueur, et par conséquent, la vitesse de croissance des NTC sur les substrats d'AISI 316L. Ainsi une épaisseur de sous-couche minimale de 85 nm est nécessaire pour permettre l'obtention de tapis de NTC denses, alignés et dont la longueur équivaut à celle généralement obtenue sur des substrats de silicium dans les mêmes conditions de synthèse.

Au-delà de cette épaisseur, la sous-couche céramique est suffisamment épaisse pour jouer le rôle de barrière à la diffusion des particules catalytiques dans le substrat d'acier inoxydable et permettre, après saturation, leur stabilisation en surface et la croissance des NTC sous forme de tapis alignés. Les NTC sont denses, alignés et présentent des vitesses de croissance bien supérieures à celles notamment reportées dans la littérature pour des croissances de NTC alignés sur substrats conducteurs via le pré-dépôt d'une couche barrière. C'est la raison pour laquelle dans la suite de l'étude, et en particulier pour l'étape de dépôt du polymère conjugué (Chapitres III et IV), l'électrode finale de NTC alignés comportera une sous-couche céramique de type SiO₂ de 100 nm d'épaisseur.

La caractérisation électrochimique de l'électrode finale à chaque étape de son élaboration en présence d'une sonde redox a permis de mettre en évidence la bonne conduction électronique de l'électrode de NTC alignés sur substrat d'acier inoxydable, et ce, malgré l'épaississement de la couche d'oxyde native à la surface de l'acier lors de la montée en température du four sous argon et le dépôt de la sous-couche isolante de type SiO_2 de 100 nm d'épaisseur. Ces dernières sont en effet rendues complètement conductrices lors de la synthèse des NTC par diffusion des particules catalytiques au sein des couches, formant, dans le cas de la sous-couche de type SiO_2 , un oxyde mixte conducteur de type silicate de fer (SiO_xFe_y). Ainsi, l'électrode finale ne présente pas de fortes résistances électriques et peut donc être utilisée comme électrode support à l'électrodépôt de polymère conjugué ainsi que comme collecteur de courant pour supercondensateur.

Chapitre II

Par ailleurs, l'étude comparative réalisée entre un tapis de NTC alignés et un film de NTC enchevêtrés, en termes de morphologie et de performances électrochimiques, a permis de mettre en évidence l'intérêt de l'alignement des NTC pour des applications au stockage électrochimique de l'énergie. La structure alignée des tapis de NTC permet de créer des chemins de conduction favorisant la diffusion des ions au sein du matériau. Ainsi, des cinétiques de charge-décharge plus élevées sont obtenues pour le tapis de NTC alignés comparativement au film de NTC enchevêtrés, et ceci d'autant plus que les milieux électrolytiques sont visqueux (comme le sont les liquides ioniques). Par conséquent, les tapis de NTC alignés présentent une morphologie plus adéquate en vue de futurs électrodépôts de polymères conducteurs en milieu liquide ionique et l'obtention de matériaux composites homogènes en épaisseur (grâce à une meilleure diffusion des monomères dans la profondeur des tapis).

Dans le chapitre suivant sera étudiée l'électropolymérisation du 3-méthylthiophène en milieu liquide ionique [Emim][TFSI] sur des tapis de NTC alignés dont la croissance a été optimisée sur substrats d'AISI 316L dans l'objectif de réaliser des composites NTC alignés/poly(3-méthylthiophène) nanostructurés de forte capacitance pouvant être utilisés comme matériaux d'électrode dans des dispositifs supercondensateurs.

Pour cette étude, la longueur des tapis de NTC alignés sera définie autour de 100 μ m. Néanmoins, il serait intéressant de faire varier les caractéristiques des tapis de NTC alignés (longueur variable, diamètre plus faible, densité plus élevées) dans le but d'étudier leur influence sur l'électrodépôt du polymère conjugué et les performances des matériaux composites résultants.

Chapitre III. Élaboration des nanocomposites Nanotubes de carbone verticalement alignés / Poly(3méthylthiophène) en milieu liquide ionique. Test en dispositifs supercondensateurs

III.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à la réalisation et à l'optimisation de composites nanostructurés NTC alignés/poly(3-méthylthiophène) (P3MT) en vue de leur intégration comme matériaux d'électrode dans des dispositifs de stockage d'énergie de type supercondensateurs.

Les composites NTC alignés/P3MT sont obtenus directement par électropolymérisation du 3méthylthiophène (3MT) en milieu liquide ionique sur les électrodes de NTC alignés sur substrat d'acier inoxydable optimisées au Chapitre II (**Figure III-1**). L'épaisseur des tapis de NTC est fixée à 100 µm environ.

Le dépôt du polymère conjugué sur les parois des NTC pourra permettre de générer une nanostructuration du composite résultant. L'objectif étant de pouvoir exalter les propriétés de stockage et la cinétique d'échange ionique et/ou électronique grâce à cette modification morphologique du film issu d'un support nanostructuré.

Le liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([Emim][TFSI]) est utilisé comme électrolyte en raison de sa large fenêtre électrochimique qui permet d'éviter la suroxydation éventuelle du polymère formé et d'assurer une stabilité électrochimique optimale du composite résultant (*cf.* § I.4).

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'électropolymérisation du 3-méthylthiophène (3MT) en milieu liquide ionique [Emim][TFSI] sur les tapis de NTC alignés sur acier inoxydable en vue d'obtenir des matériaux composites nanostructurés homogènes de capacitance optimisée.

La seconde partie rapporte les premiers tests en dispositifs supercondensateurs réalisés à partir des matériaux nanocomposites NTC alignés/P3MT obtenus.



Figure III-1 : Schéma d'élaboration des composites nanostructurés par électropolymérisation du 3méthythiophène (3MT) sur les tapis de NTC alignés sur substrat d'acier inoxydable.

III.2. Élaboration des nanocomposites NTC alignés/P3MT par électropolymérisation

L'électropolymérisation, ou polymérisation électrochimique, est une méthode de synthèse permettant de générer et de déposer simultanément un film de polymère sur une électrode conductrice à partir de son monomère en solution dans un électrolyte support. Les caractéristiques morphologiques ainsi que les propriétés électrochimiques du polymère formé peuvent être contrôlées par le choix de la technique d'électropolymérisation et l'ajustement des paramètres d'électrodépôt tels que la densité de courant J, le potentiel appliqué E, mais également la concentration en monomère, le choix du solvant et de l'électrolyte support.

Dans cette partie, l'électropolymérisation du 3MT est étudiée selon différentes techniques électrochimiques dans l'objectif d'une part, de valider le concept d'électrodépôt sur les tapis de NTC alignés sur substrat d'acier inoxydable, et d'autre part, de réaliser des nanocomposites NTC alignés/P3MT dont le dépôt est homogène dans la profondeur du tapis. Enfin, la composition des nanocomposites sera étudiée dans le but d'obtenir des matériaux de performances électrochimiques optimisées.

L'électropolymérisation est réalisée dans une cellule à trois électrodes (*cf.* Annexe A.1.1) permettant d'isoler la face du substrat d'acier inoxydable non recouverte de NTC de l'électrolyte de sorte que le polymère ne se dépose que sur les NTC alignés (**Figure A.2**).

III.2.1. Électropolymérisation du 3-méthylthiophène par voltammétrie cyclique

L'électropolymérisation du 3MT est étudiée par voltammétrie cyclique au cours d'une étude préliminaire visant à déterminer de façon simple et rapide la possibilité d'électrodéposer le P3MT en milieu liquide ionique [Emim][TFSI] sur les tapis de NTC verticalement alignés sur les substrats d'acier inoxydable. Précisons en effet que si des études antérieures ont déjà été réalisées sur le dépôt sur substrat de silicium, ce type d'étude sur acier inoxydable en présence d'une sous-couche de type SiO₂ n'a jamais été décrit à notre connaissance. La voltammétrie cyclique (*cf.* Annexe A.1.2) constitue en effet une technique de choix pour l'étude des réactions d'électropolymérisation puisqu'elle permet de déterminer le potentiel d'oxydation d'un monomère par rapport à une électrode de référence et de visualiser, par accumulation de cycles potentiodynamiques, sa croissance sur l'électrode au cours de l'électrodépôt.



Figure III-2 : Electropolymérisation par voltammétrie cyclique à 10 mV.s⁻¹ du 3MT (0,2 mol.L⁻¹) en milieu [Emim][TFSI] sur un tapis de NTC alignés sur AISI 316L (100 μ m) à 25 °C. Représentation du premier cycle (A) et de la synthèse par accumulation des cycles (B).

La **Figure III-2** présente le voltamogramme cyclique relatif à l'électropolymérisation du 3MT dans [Emim][TFSI] sur un tapis de NTC alignés sur un substrat d'AISI 316 L pour une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹ et une gamme de potentiel comprise entre -0,1 V/Ag et 1,8 V/Ag. Le premier cycle du voltamogramme (**Figure III-2A**) présente un courant anodique irréversible dont le pied de la vague débute autour de 1,15 V/Ag et qui est attribué à l'oxydation du 3MT en radicaux cations. L'irréversibilité du système provient du fait que les radicaux cations formés, très réactifs, se couplent de façon irréversible pour former des chaînes de polymère plus ou moins longues qui, insolubles dans le milieu électrolytique, précipitent à la surface de

Chapitre III

l'électrode en formant un film mince (*cf.* § I.3.3 [113,242]). Afin de limiter, au cours de l'électrodépôt, les risques de suroxydation des chaînes formées, la borne de potentiel supérieure est limitée à 1,5 V/Ag pour les cycles suivants.

Au cours du cyclage (**Figure III-2B**), l'apparition et l'augmentation d'intensité d'un système réversible à des potentiels plus faibles que l'oxydation du 3MT indique la formation et la croissance d'un film de P3MT électroactif sur l'électrode de NTC alignés. Les pics, anodique (+0,8 V/Ag) et cathodique (+0,3 V/Ag), représentant respectivement l'oxydation et la réduction du P3MT formé, correspondent au processus de dopage-dédopage du polymère déposé.

Afin de confirmer l'électrodépôt de P3MT, le matériau obtenu est rincé dans l'acétone (ou l'acétonitrile) puis caractérisé par voltammétrie cyclique dans une solution de [Emim][TFSI] exempte de monomère. Le voltamogramme obtenu (Figure III-3) présente un système d'oxydo-réduction correspondant bien signal P3MT au du observé lors de l'électropolymérisation. Ce résultat confirme la réalisation d'un matériau composite NTC alignés/P3MT. Comparativement au tapis de NTC alignés pour lequel le courant capacitif est limité à 2-3 F.g⁻¹ (cf. § II.5), la capacité de stockage du matériau composite formé est considérablement améliorée. L'évaluation de sa capacitance spécifique sera détaillée dans la suite du chapitre.



Figure III-3 : Caractérisation par voltammétrie cyclique à 10 mV.s⁻¹ dans [Emim][TFSI] du dépôt de P3MT sur les NTC alignés et dernier cycle de l'électrodépôt de P3MT par voltammétrie cyclique.

III.2.2. Électropolymérisation du 3-méthylthiophène par chronopotentiométrie

Dans l'objectif de contrôler plus facilement la quantité de P3MT déposée, et donc la composition (en % massique) des matériaux NTC/P3MT résultants, l'électropolymérisation du 3MT est réalisée par une méthode chronopotentiométrique. Cette méthode (*cf.* Annexe A.1.3) consiste à appliquer un courant constant au dispositif électrochimique de façon à ce que le potentiel de l'électrode de travail soit suffisamment élevé pour permettre l'oxydation continue des monomères, et donc permettre la croissance du polymère sur l'électrode. Pour un courant d'électropolymérisation défini (*i*), la quantité de matière théorique de P3MT déposée (*n*) peut être déterminée à partir de la charge totale (Q_t) utilisée au cours de l'électrodépôt (en considérant un rendement d'électrodépôt de 100 %) à l'aide de l'équation (**III-1**) :

$$Q_t = i.t = (2 + \delta).n.F$$
 (en C) (III-1)

avec *i* le courant appliqué (en A), *t* le temps d'électropolymérisation (en s), $(2 + \delta)$ le nombre d'électrons échangés pendant la réaction (2 e⁻ pour le couplage des monomères et δ e⁻ pour son dopage avec δ le taux de dopage du polymère), *n* la quantité de matière déposée (en mol) et *F* la constante de Faraday (96 485 A.s.mol⁻¹).

Ainsi, pour un taux de dopage donné, la quantité de polymère déposée peut être facilement adaptée en ajustant le temps d'électropolymérisation.



Figure III-4 : Electropolymérisation du 3MT (0,2 mol.L⁻¹) dans [Emim][TFSI] par chronopotentiométrie à 1 mA.cm⁻² à 25° C sur tapis de NTC alignés (Q_t=3 C).

La **Figure III-4** présente le profil chronopotentiométrique relatif à l'électropolymérisation du 3MT sur un tapis de NTC alignés en milieu liquide ionique [Emim][TFSI] pour une densité de courant appliquée de 1 mA.cm⁻². D'après le voltamogramme cyclique précédemment obtenu (**Figure III-2**), l'application d'une telle densité de courant permet d'oxyder les monomères de façon modérée en limitant les risques de suroxydation du polymère puisque dans ce cas, nous nous situons à un potentiel proche du pied de la vague d'oxydation du monomère.

L'application du courant au dispositif électrochimique entraine la polarisation de l'électrode de travail. Ainsi, son potentiel augmente rapidement de sa valeur à circuit ouvert (0,36 V/Ag) à une valeur de 1,5 V/Ag. A ce potentiel, et après la génération d'un stockage de double-couche, un court plateau correspondant à l'oxydation des monomères en radicaux cations est observé. Ce dernier n'est toutefois pas stable et le potentiel continue d'augmenter jusqu'à atteindre un deuxième plateau (2,3 V/Ag) correspondant majoritairement à l'oxydation irréversible du liquide ionique, entrainant sa dégradation et/ou celle du polymère déposé.

Cette forte polarisation de l'électrode peut s'expliquer par une diminution importante de la concentration en monomère au sein du tapis de NTC alignés associée à une lente diffusion des monomères à l'interface NTC/électrolyte induite par la viscosité du liquide ionique (>30 cP à 25 °C) et l'absence d'agitation mécanique du milieu. Ainsi, le renouvellement des monomères consommés à l'interface électrode/électrolyte au cours de l'électrodépôt (dont la cinétique

d'oxydation est fixée par le courant appliqué) n'est pas assuré suffisamment rapidement par le transfert de matière et l'état stationnaire n'est pas atteint. Le flux de monomère à l'interface limite le transfert électronique associé au courant imposé ce qui entraine la polarisation de l'électrode.

Par conséquent, la diffusion limitée du 3MT dans le liquide ionique et dans le tapis de NTC alignés entraîne le dépôt d'une faible quantité de polymère sur l'électrode, un risque de suroxydation du polymère formé ainsi que la dégradation de l'électrolyte support lorsque qu'une densité de courant constante est imposée. Ce problème soulève également la question de l'homogénéité du dépôt de polymère au cœur du tapis de NTC alignés.

Afin de pallier ce problème, deux stratégies peuvent être envisagées. La première est la diminution de la densité de courant fixant la cinétique d'oxydation des monomères. Ainsi, leur consommation au cours de l'électrodépôt est plus lente et leur appauvrissement à l'interface est limité. La seconde est l'utilisation d'une méthode chronopotentiométrique « séquencée » alternant des périodes contrôlées de dépôt et des périodes de repos favorisant la régénération des monomères à l'interface. Cette seconde stratégie est étudiée par la suite.

III.2.3. Électropolymérisation du 3-méthylthiophène par chronopotentiométrie « séquencée »

Afin de pallier les problèmes de diffusion du 3MT dans le liquide ionique [Emim][TFSI], ainsi que sa diffusion au sein de la structure du tapis, l'électropolymérisation est étudiée par une méthode chronopotentiométrique dite « séquencée » permettant de déposer le P3MT de façon non continue. Cette méthode, développée sur des tapis de NTC alignés sur substrat de silicium par *S. Lagoutte et al.*, consiste à répéter des « pulses » de courant alternés par des périodes de repos au potentiel de circuit ouvert [213,243]. Les « pulses » de courant permettent le dépôt électrochimique du polymère, tandis que les périodes de repos permettent la diffusion des monomères à l'interface et jusqu'au cœur du tapis (**Figure III-5**). Ainsi, le dépôt du polymère conducteur peut se faire de façon homogène dans toute l'épaisseur du matériau.



Figure III-5 : Profil chronopotentiométrique « séquencé »

III.2.3.1. Choix des conditions d'électropolymérisation

Compte tenu du profil de courant imposé (**Figure III-6**), les conditions d'électropolymérisation, telles que la densité de courant appliquée (1), le temps de polymérisation (temps d'un « pulse ») (2), ou encore le temps de repos (3), vont fortement influencer l'homogénéité du dépôt de polymère dans l'épaisseur du tapis ainsi que les performances de stockage des matériaux composites résultants. Le choix de ces paramètres a ici été réalisé en s'appuyant en partie sur les travaux effectués par *S. Lagoutte et al.* et dont l'étude d'optimisation a permis la réalisation de matériaux composites homogènes de forte capacitance par électrodépôt de P3MT sur des tapis de NTC (180 microns d'épaisseur) alignés sur substrat de silicium [213,244].



Figure III-6 : Profil chronopotentiométrique « séquencé » utilisé au cours des électrodépôts de P3MT.

A. Choix de la densité de courant (1) :

La densité de courant est un paramètre d'électrodépôt important puisqu'elle permet de fixer la cinétique d'oxydation des monomères. Ainsi, le choix d'un courant modéré permet de limiter le gradient de concentration dans la couche de diffusion (δ) et d'éviter d'atteindre trop rapidement une concentration nulle en monomère à l'interface (**Figure III-7**).



Figure III-7 : Profil de concentration de l'espèce électroactive (γ) en fonction de la distance à l'électrode (x) et du courant appliqué (i) à un temps t (et pour une épaisseur de couche de diffusion donnée).

Comme nous l'avons vu précédemment à partir du voltamogramme cyclique relatif à l'électropolymérisation du 3MT (**Figure III-2**), une densité de courant de 1 mA.cm⁻² permet d'oxyder les monomères de façon modérée puisque dans ce cas, nous nous situons proche du pied de la vague d'oxydation. Cette densité est donc choisie pour la suite de l'étude.

B. Choix du temps d'électropolymérisation (2) :

Pour une densité de courant définie, le temps d'électropolymérisation, c'est-à-dire la durée d'un « pulse » de courant, détermine la quantité de monomères oxydés à l'interface électrode électrolyte. Ainsi, le choix du temps d'électropolymérisation influence de manière prépondérante la longueur des chaînes de polymère formées, l'appauvrissement en monomère à l'interface, et par conséquent, le rendement d'électrodépôt ainsi que les propriétés de stockage des composites résultants. En effet, dans son étude d'optimisation, *S. Lagoutte* montre qu'un temps de polymérisation compris entre 30 et 60 s permet de déposer le P3MT avec de bons rendements de polymérisation et d'obtenir des matériaux composites de fortes capacitances (**Figure III-8**) [244].



Figure III-8 : Evolution de la capacitance spécifique (carrés) des nanocomposites NTC alignés/P3MT et du rendement d'électrodépôt (ronds) en fonction du temps de pulse [244].

Pour des temps de polymérisation inférieurs à 30 s, les rendements d'électrodépôt diminuent fortement. Ceci peut être expliqué par le fait que la proportion d'oligomères de courtes chaînes augmente lorsque le temps d'électropolymérisation diminue. Les oligomères les plus courts qui ne se couplent pas sont solubles dans le liquide ionique et ne se déposent pas sur l'électrode. Par ailleurs, pour des temps inférieurs à 5 s, une coloration de la solution est clairement observée durant l'électrodépôt. Cette coloration est caractéristique de la présence d'oligomères qui passent en solution plutôt que de précipiter sur la paroi des NTC.

Pour des temps d'électropolymérisation supérieurs à 60 s, le dépôt de P3MT devient similaire à un dépôt réalisé en continu. En effet, sous l'application d'un long « pulse » de courant, la couche de diffusion augmente (en régime de diffusion pure) et la concentration en monomère à l'interface NTC|électrolyte diminue (**Figure III-9**). A partir d'un temps, dit « temps de transition » (τ), la concentration en monomère à l'interface devient nulle et le potentiel de l'électrode augmente pour atteindre une valeur telle qu'une autre réaction puisse se produire (Equation de Sand : $\tau = (n. F. S. C_{3MT}/2. i)^2. \pi. D_{3MT}$ (en s) avec *n* le nombre d'électrons échangés pendant la réaction, *F* la constante de Faraday (96485 A.s.mol⁻¹), *S* la surface de l'électrode (en m²), C_{3MT} la concentration en 3MT (en mol.m⁻³), *i* l'intensité du courant appliqué (en A) et D_{3MT} le coefficient de diffusion du 3MT dans le milieu (en m².s⁻¹)). Par conséquent, la quantité de P3MT déposée diminue et les potentiels atteints par l'électrode tendent à suroxyder le P3MT déjà formé sur l'électrode et à dégrader l'électrolyte support. Le rendement de polymérisation ainsi que la capacitance des matériaux composites résultants diminuent fortement.



Figure III-9 : Profil de concentration de l'espèce électroactive γ pour un courant donné en fonction de la distance à l'électrode (x) et du temps de réaction (t_i).

Ainsi, un temps de polymérisation de 45 s, correspondant au temps d'électropolymérisation optimisé par *S. Lagoutte*, est choisi pour la suite de l'étude.

C. Choix du temps de repos (3) :

Le temps de repos entre chaque « pulse » de courant permet le renouvellement, par diffusion, des monomères ayant été consommés à l'interface électrode électrolyte. Ainsi, en considérant le cas extrême où la totalité des monomères est consommée dans l'épaisseur du tapis au cours du « pulse », le temps de repos optimal, nécessaire à la diffusion du 3MT de la solution jusqu'à la base du tapis, peut être estimé à partir de la relation suivante :

$$l = (Dt)^{1/2}$$
 (III-2)

avec *l* la longueur de diffusion de 3MT correspondant à l'épaisseur du tapis de NTC alignés (en cm), *t* le temps de diffusion ou temps de repos (en s) et *D* le coefficient de diffusion du 3MT dans le liquide ionique [Emim][TFSI] (2,62.10⁻⁷ cm².s⁻¹ à 25 °C).

Le coefficient de diffusion est déterminé à partir du courant de pic relatif au premier cycle d'oxydation du 3MT dans [Emim][TFSI] et de la relation de Randles-Sevcik ($i_p = 2,69.10^5.n^{3/2}.A.C.D^{1/2}.v^{1/2}$) (cf. Annexe A.1.2). Pour une meilleure estimation du coefficient, la mesure du courant de pic est effectuée pour différentes vitesses de balayage

Chapitre III

(faibles vitesses). Les valeurs sont ainsi reportées en fonction de $v^{1/2}$ et la pente calculée pour $i_p = f(v^{1/2})$ est alors réintégrée dans l'équation.

Ainsi, pour un coefficient de diffusion du 3MT dans [Emim][TFSI] de 2,62.10⁻⁷ cm².s⁻¹ à 25 °C et considérant un tapis d'environ 100 μ m d'épaisseur, le temps maximal de diffusion du 3MT est estimé à 382 secondes, soit à un peu plus de 6 minutes. Toutefois, dans l'objectif de minimiser le temps total d'électrodépôt et en vue d'une potentielle application industrielle, un temps de repos de 5 min est défini pour la suite de l'étude.

En résumé, la séquence d'électropolymérisation retenue pour l'élaboration des nanocomposites NTC alignés/P3MT consiste à répéter un « pulse » de courant de 1 mA.cm⁻² appliqué pendant 45 secondes suivi d'un temps de repos de 5 minutes au potentiel à circuit ouvert. Le nombre de « pulses » répétés au cours de l'électrodépôt, c'est-à-dire la quantité de polymère déposée, sera étudié dans la suite de ce chapitre (*cf.* § III.2.3.5) dans l'objectif d'optimiser les performances de stockage des nanocomposites.

III.2.3.2. Électropolymérisation par application du profil « séquencé »

L'électropolymérisation du 3MT est réalisée sur un tapis de NTC alignés à l'aide du profil séquencé défini précédemment. Pour commencer, la charge totale d'électropolymérisation, c'est-à-dire la quantité de P3MT déposée, est ici fixée de façon arbitraire à 3 C. Dans l'objectif d'optimiser les performances des nanocomposites, l'influence de la quantité déposée sur les propriétés de stockage des matériaux sera étudiée dans la suite du chapitre.



Figure III-10 : Électropolymérisation du 3MT (0,2 mol.L⁻¹) dans [Emim][TFSI] par chronopotentiométrie « séquencée » à 25 °C sur tapis de NTC alignés : J=1 mA.cm⁻² pendant 45 s et J=0 mA.cm⁻² pendant 300 s (Q_t =3 C).

La **Figure III-10** présente le profil chronopotentiométrique obtenu suite à l'application de la séquence d'électropolymérisation. L'évolution du potentiel maximal atteint par l'électrode au cours des « pulses » successifs de courant montre qu'une valeur stable de potentiel, correspondant à l'oxydation du 3MT, est rapidement atteinte à partir du 5^{ème} « pulse » (ligne rouge). La présence de plateaux d'électropolymérisation stables à 1,4 V/Ag, et ce, tout au long de l'électrodépôt, confirme l'oxydation des monomères et leur renouvellement dans l'épaisseur du matériau ainsi qu'à l'interface paroi de NTC |électrolyte pendant les périodes de repos en circuit ouvert. Dans ces conditions expérimentales, un temps de repos de 5 min est ainsi suffisant pour permettre la diffusion des monomères relativement au « pulse » de courant de 1 mA.cm⁻² appliqué. Contrairement à la méthode chronopotentiométrique à courant constant (**Figure III-4**), la méthode « séquencée » permet de limiter la polarisation de l'électrode, et par conséquent, la suroxydation du polymère formé.

Au cours de l'électrodépôt, la croissance du P3MT sur l'électrode de NTC alignés peut être visualisée par l'évolution de la forme des créneaux de potentiel obtenus. Lors du premier « pulse » de courant (**Figure III-11**), le potentiel atteint rapidement un maximum à environ 1,5 V/Ag en raison de la formation de la double couche électrochimique à l'interface NTC alignés|électrolyte. Le potentiel diminue ensuite jusqu'à atteindre un minimum au bout de 15 s

pouvant correspondre au phénomène de nucléation du polymère sur les NTC alignés, puis augmente à nouveau progressivement jusqu'à la fin du « pulse » en raison du phénomène de surtension lié à la diffusion des monomères dans la profondeur du tapis.



Figure III-11 : Electropolymérisation du 3MT (0,2 mol.L⁻¹) dans [Emim][TFSI] par chronopotentiométrie « séquencée » à 25 °C sur tapis de NTC alignés - Zoom du 1^{er} créneau de potentiel.

Au cours des « pulses » suivants, le potentiel maximal atteint par l'électrode est de plus en plus faible en raison d'un phénomène d'électrocatalyse permettant d'oxyder plus facilement les monomères en solution sur un film de polymère déjà formé. A partir du 5^{ème} « pulse », des plateaux d'électropolymérisation stables sont obtenus pouvant indiquer que la surface des NTC est majoritairement recouverte de P3MT (**Figure III-12A**). Ainsi, sa croissance sur l'électrode se poursuit par oxydation du 3MT sur la couche de polymère déjà formée.



Figure III-12 : Électropolymérisation du 3MT (0,2 mol.L⁻¹) dans [Emim][TFSI] par chronopotentiométrie « séquencée » à 25 °C sur tapis de NTC alignés - Zoom du 5^{ème} (A) et du dernier créneau de potentiel (B).

Durant les périodes de repos en circuit ouvert, le polymère subit une auto-décharge partielle signifiant que le courant appliqué durant le « pulse » sert dans un premier temps à réoxyder le P3MT déjà formé, puis à oxyder les monomères en solution (plateau d'électropolymérisation). Avec la croissance du polymère sur l'électrode, et pour un même potentiel d'autodécharge atteint, la quantité de charge nécessaire à redoper le polymère augmente. Ainsi, le temps nécessaire à redoper le polymère, c'est-à-dire le temps nécessaire pour atteindre le plateau d'électropolymérisation, augmente. En atteste les temps de 3,4 s et de 14,3 s respectivement obtenus pour le 5^{ème} et le dernier « pulse » (**Figures III-12A et III-12B**) confirmant la croissance du P3MT sur l'électrode de NTC alignés et ce jusqu'au dernier « pulse » de courant appliqué.

III.2.3.3. Caractérisations électrochimiques du nanocomposite NTC alignés/P3MT

Le nanocomposite NTC alignés/P3MT précédemment obtenu par la méthode « séquencée » est caractérisé électrochimiquement par voltammétrie cyclique ainsi que par spectroscopie d'impédance électrochimique afin d'évaluer ses propriétés de stockage électrochimique. Les caractérisations sont réalisées en cellule à 3 électrodes dans une solution de [Emim][TFSI] exempte de monomère et les résultats sont comparés à ceux d'un tapis de NTC alignés afin de confirmer l'exaltation des performances liée au recouvrement des parois des NTC par le P3MT, notamment en termes de capacitance.

A. Caractérisation par voltammétrie cyclique

La **Figure III-13A** présente les voltamogrammes cycliques à 10 mV.s⁻¹ d'un tapis de NTC alignés et du nanocomposite NTC alignés/P3MT précédemment obtenu. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, les NTC seuls présentent un profil rectangulaire caractéristique d'un comportement purement capacitif. Le stockage s'effectue par accumulation électrostatique des charges lors de la formation de la double couche électrochimique à l'interface carbone|électrolyte. Le nanocomposite NTC alignés/P3MT présente quant à lui un comportement pseudo-capacitif avec la présence de deux pics d'oxydation à 0,4 et 1,1 V/Ag et de deux pics de réduction associés à -0,25 et 0,3 V/Ag (flèches noires). Ces systèmes d'oxydo-réduction, correspondant à différents processus liés au dopage-dédopage du polymère conjugué, sont caractéristiques du P3MT déposé.



Figure III-13 : (A) Caractérisation par voltammétrie cyclique à 10 mV.s⁻¹ dans [Emim][TFSI] du composite NTC aligné/P3MT obtenu par la méthode chronopotentiométrique « séquencée » (Q_t =3 C) et d'un tapis de NTC seul. (B) Modèle ESCR sur le changement de volume du polymère lors des processus de dopage-dédopage : expansion et contraction [245].

La présence de ces deux systèmes peut être expliquée à partir du modèle de relaxation de conformation électrochimiquement stimulée (ESCR pour « Electrochemical Stimulation Conformational Relaxation ») développé par *Otero et al.* [245–251] (**Figure III-13B**). Ce modèle met en évidence la présence d'une première oxydation partielle du polymère cinétiquement contrôlée par la relaxation des chaînes, suivie d'une seconde étape d'oxydation contrôlée par la diffusion des contre-ions de l'électrolyte dans le polymère.

Ainsi, lorsqu'un film de polymère est oxydé via l'application d'un potentiel anodique, des électrons sont extraits du polymère générant des polarons et/ou des bipolarons positifs le long des chaînes. L'apparition de forces de répulsion entre les charges de chaînes voisines, ainsi que la modification simultanée de la distribution des doubles liaisons et des angles entre les unitésmonomères (génération de structures quinoïdes chargées), donnent lieu à des mouvements de conformation, dits de relaxation. Ces mouvements génèrent un volume libre entre les chaînes permettant à une faible quantité d'ions et de solvants de s'insérer dans le polymère afin d'assurer son électroneutralité. Ce dernier passe alors d'une structure neutre et compacte (1) à une structure partiellement oxydée et ouverte (2). Une fois que le volume libre créé est suffisant pour permettre le mouvement des ions et des molécules de solvant à travers le film, l'oxydation se poursuit sous le contrôle diffusionnel des contre-ions dans le matériau, et ce, jusqu'à l'oxydation et l'ouverture complète de la structure (3). Le phénomène inverse se produit lors de la réduction du polymère oxydé (4). Sous l'application d'un balayage en potentiel cathodique, les chaînes oxydées sont partiellement réduites par diffusion des ions et des molécules de solvant hors de la structure entrainant la contraction progressive du volume (forces d'attraction de van der Waals entre les chaînes). La réduction se poursuit sous contrôle diffusionnel jusqu'à ce que les distances moyennes interchaînes deviennent inférieures au diamètre hydrodynamique des contre-ions. A ce stade, la structure est dite fermée et une partie des ions reste piégée à l'intérieur du polymère (5). L'application de potentiels cathodiques plus élevés entraine la réduction du polymère par relaxation des chaînes et conduit à l'obtention d'une structure compacte (6). La compacité de la structure (fonction du potentiel cathodique ou de la durée pendant laquelle le potentiel est appliqué), et donc le temps de relaxation des chaînes, détermine la cinétique de re-dopage du polymère au cours d'une nouvelle oxydation.

L'électrodépôt de P3MT sur les NTC alignés entraîne une amélioration considérable de l'électroactivité du matériau et donc un gain important de sa capacité de stockage. En atteste les densités de courant atteintes presque 130 fois supérieures pour le nanocomposite NTC alignés/P3MT (**Figure III-13A**). Contrairement au tapis de NTC alignés où le stockage des charges est strictement limité à la surface des parois des NTC (en négligeant des fonctions de surface), le stockage des charges dans le nanocomposite s'effectue dans tout le volume du P3MT accessible à l'électrolyte. Ainsi, une valeur de capacitance de 105 F.g⁻¹ est obtenue à 25 °C dans [Emim][TFSI] à une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹ pour le nanocomposite NTC alignés/P3MT, tandis qu'une valeur de 2,8 F.g⁻¹ est obtenue à la même vitesse pour les NTC seuls.

Dans l'objectif d'étudier la cinétique de charge-décharge du nanocomposite NTC alignés/P3MT, celui-ci est caractérisé par voltammétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage. Les **Figures III-14A** et **III-14B** reportent respectivement la capacitance spécifique, ainsi que la capacitance spécifique normalisée (rapport C/Cmax) du nanocomposite NTC alignés/P3MT et d'un tapis de NTC aligné en fonction du régime de charge-décharge appliqué.



Figure III-14 : (A) Évolution de la capacitance spécifique d'un tapis de NTC nus et d'un nanocomposite NTC/P3MT ($Q_t=3$ C) dans [Emim][TFSI], (B) Évolution des rapports C/Cmax respectifs dans [Emim][TFSI].

La forte décroissance de la capacitance spécifique du nanocomposite lorsque la vitesse de balayage augmente met en évidence la présence de résistances limitant la cinétique de chargedécharge du matériau. Ainsi, la capacitance spécifique du nanocomposite passe de 113 F.g⁻¹ pour une vitesse de 5 mV.s⁻¹ à une capacitance de 28 F.g⁻¹ pour une vitesse de 100 mV.s⁻¹ (diminution de plus de 75 %). Ces résistances, attribuées au comportement pseudo-capacitif du polymère déposé, peuvent correspondre à une résistance au transfert de charge liée aux réactions faradiques se produisant au sein du polymère lors des processus de dopage-dédopage, ainsi qu'à une résistance à la diffusion des ions dans le matériau assurant l'électro-neutralité des chaînes de polymère.

A faibles vitesses de balayage (5 à 20 mV.s⁻¹), le courant de pic relatif au dopage ou au dédopage du P3MT est une fonction linéaire de la vitesse, signifiant que la réaction, et donc la capacitance du nanocomposite, n'est pas limitée sur cette gamme de vitesse par la diffusion des contre-ions dans le matériau mais par une résistance au transfert de charges qui diminue la cinétique du système (système lent) et induit une augmentation de la plage de potentiel sur laquelle s'effectue le stockage (diminution de la capacitance spécifique). Des études complémentaires réalisées à plus forte vitesse de balayage restent à réaliser dans l'objectif de déterminer le processus limitant (transfert de charge ou diffusion des contre-ions) pour les plus forts régimes de charge-décharge.

La très faible capacitance des NTC alignés reste quant à elle quasiment constante sur la gamme de vitesse étudiée. Ce comportement est caractéristique d'un processus de stockage capacitif faiblement limité par le transport de masse au sein du matériau. Ainsi, la structure alignée des

NTC permet une bonne diffusion des ions dans la porosité du tapis et la cinétique de chargedécharge n'est limitée que par la viscosité de l'électrolyte.

B. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique

L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique est réalisée au potentiel de circuit ouvert sur une gamme de fréquence allant de 1 MHz à 10 mHz pour une amplitude de 10 mV. Les diagrammes de Nyquist présentés **Figure III-15A et III-15B** (agrandissement de la zone haute fréquence) mettent en évidence la modification de surface des NTC lors de l'électrodépôt du P3MT et donc le passage d'un mode de stockage capacitif à un mode de stockage pseudocapacitif.



Figure III-15 : (A) Diagramme de Nyquist d'un tapis de NTC alignés et du nanocomposite NTC alignés/P3MT au potentiel de circuit ouvert (0,25 V/Ag) dans [Emim][TFSI] à 25 °C, (B) Agrandissement de la zone haute fréquence du diagramme de Nyquist.

Le diagramme de Nyquist relatif au tapis de NTC alignés présente une droite verticale quasi parallèle à l'axe des imaginaires (85 °), coupant l'axe des réels à une valeur d'environ 50 Ω . Cette allure de courbe, caractéristique d'un comportement capacitif, peut être représentée par un circuit électrique équivalent associant notamment une résistance et un condensateur en série. La résistance, représentant celle de la cellule électrochimique (résistance série équivalente, ESR pour « Equivalent Series Resistance »), est principalement reliée à la résistivité ionique de l'électrolyte [Emim][TFSI] dans le dispositif électrochimique (R_S=50 Ω). Le condensateur

Chapitre III

représente quant à lui la capacitance de double couche liée à l'accumulation des charges à l'interface NTC|électrolyte (C_{dl}). Notons que la capacitance (C) est en réalité remplacée dans le circuit électrique équivalent par un élément appelé « CPE » (CPE pour « Constant Phase Element ») ou encore pseudo-capacité (Q) permettant de simuler le comportement capacitif non idéal du tapis, c'est-à-dire l'écart de verticalité de la droite capacitive par rapport à l'axe des imaginaires. Ainsi, le tapis de NTC alignés oscille entre un état résistif à hautes fréquences et un état capacitif (non idéal) à basses fréquence. Entre ces deux états (moyenne fréquence) une zone transitoire caractérisée par une droite présentant un angle d'environ 75 ° par rapport à l'axe des réels est observée. Celle-ci pouvant être modélisée par une ligne de transmission associant en série plusieurs boucles R//Q, est caractéristique de la résistance ionique de l'électrolyte à l'intérieur de la structure poreuse du tapis ($R_{\Omega}=7,6 \ \Omega$) [156]. Ainsi, par extrapolation, la droite capacitive coupe l'axe des réels pour une valeur de résistance $R_s + R_{\Omega}$ (=ESR).

Après le recouvrement des NTC par le P3MT, le diagramme présente une allure caractéristique d'un comportement pseudo-capacitif avec la présence d'un demi-cercle à haute fréquence dépendant du potentiel de l'électrode [156]. Ce demi-cercle, décalant le comportement capacitif du matériau vers de plus hautes valeurs de résistance (plus faibles valeurs de fréquence), est représentatif d'une résistance R_s associée en série à un circuit équivalent R_{CT}//C_{dl}. La résistance au transfert de charge (R_{CT}) est liée aux réactions faradiques impliquées dans le processus de dopage du polymère et le condensateur (Cdl) représente la capacitance associée à l'accumulation des charges à l'interface polymère électrolyte (double couche électrochimique). Cette valeur est dépendante de la surface de contact polymère électrolyte, et donc de la rugosité de surface du polymère. A basse fréquence, la droite verticale caractéristique du comportement capacitif du matériau représente la capacitance totale du nanocomposite une fois que les ions ont diffusé dans la porosité du polymère conjugué (pseudo-capacitance C_p) [156]. Notons qu'aucune résistance liée au transport de matière dans le nanocomposite n'est visible à moyenne fréquence, ce qui signifie que le matériau conserve une porosité suffisante à la diffusion des ions après dépôt du P3MT. De la même manière que pour le tapis de NTC alignés seul, les capacitances sont en réalité remplacées dans le circuit électrique équivalent par des CPE (Qdl et Q_p) permettant de simuler le comportement non idéal du nanocomposite NTC alignés/P3MT.

Par conséquent, le passage d'un mode de stockage capacitif à un mode de stockage pseudocapacitif induit une augmentation de la résistance du matériau et le décalage de son comportement capacitif à de plus faibles valeurs de fréquences. Ce résultat est d'autant plus mis en évidence par le traitement des données d'impédance selon le modèle de la capacitance complexe ($C(\omega) = C'(\omega) + C''(\omega)$) (*cf.* § II.5.3.) et notamment par la représentation de la partie imaginaire de la capacitance $C''(\omega)$ en fonction de la fréquence de sollicitation.



Figure III-16 : Évolution de la partie imaginaire de la capacitance (C'') d'un tapis de NTC alignés et du nanocomposite NTC/P3MT ($Q_t=3$ C) en fonction de la fréquence dans [Emim][TFSI] à 25 °C ; Potentiel de circuit ouvert (0,25 V/Ag).

L'évolution de la partie imaginaire de la capacitance (C'') en fonction de la fréquence (**Figure III-16**) montre que le maximum de C'' atteint par les matériaux est obtenu pour différentes valeurs de fréquence f_0 , soit pour des constantes de temps τ_0 différentes : 0,9 s pour le tapis de NTC alignés et environ 68 s pour le nanocomposite NTC alignés/P3MT. Pour des temps de décharge inférieurs à 68 s, le nanocomposite se comporte ainsi comme une résistance et l'énergie est principalement dissipée sous forme de chaleur par effet Joule. Le dépôt de P3MT entraîne logiquement une augmentation du temps de décharge et donc une diminution de la puissance du matériau par rapport aux NTC seuls.

Ces limitations de cinétique de transfert électronique (par rapport à un stockage de double couche) sont à relier avec les phénomènes de relaxation observés lors du dopage-dédopage du polymère conducteur. A l'image du temps nécessaire à re-doper le polymère au cours de l'électrodépôt suite à son autodécharge partielle durant les temps de repos au potentiel de circuit ouvert, l'augmentation de la quantité de polymère déposée sur le tapis de NTC alignés se traduirait par l'augmentation de la constante de temps τ_0 du nanocomposite observée par

Chapitre III

spectroscopie d'impédance électrochimique (l'augmentation de l'épaisseur du polymère accroit le comportement résistif du nanocomposite).

III.2.3.4. Caractérisation par microscopie électronique et analyse élémentaire

Le nanocomposite obtenu par chronopotentiométrie « séquencée » est observé sur la tranche par microscopie électronique à balayage afin de confirmer le dépôt de P3MT sur les NTC et de vérifier son homogénéité dans l'épaisseur du tapis.



Figure III-17 : (A) Images MEB de la tranche d'un nanocomposite NTC alignés/P3MT réalisé par chronopotentiométrie « séquencée » dans [Emim][TFSI] à 25 °C (J=1 mA.cm⁻² pendant 45 s et J=0 mA.cm⁻² pendant 5 minutes ; Q_t =3 C), (B, C, D) Agrandissements du haut, bas et milieu du nanocomposite.

La **Figure III-17A** présente un cliché MEB de la tranche du nanocomposite réalisé à faible grossissement (x1000). Ce cliché met en évidence la conservation de la morphologie alignée des NTC après électrodépôt du P3MT. Les clichés MEB réalisés à fort grossissement (x 200 000) en haut, au milieu et en bas du tapis (**Figures III-17B**, **III-17C** et **III-17D**) montrent quant à eux la formation d'une gaine homogène de polymère sur l'ensemble des NTC. Ces clichés confirment ainsi que l'électropolymérisation du 3MT par chronopotentiométrie

« séquencée » s'effectue de manière homogène dans toute l'épaisseur du tapis. Dans le cas de ce nanocomposite (Q_t =3 C), une gaine de P3MT d'environ 20 nm d'épaisseur est observée en surface des NTC. Cette épaisseur est susceptible d'augmenter avec l'augmentation de la charge totale d'électropolymérisation, c'est-à-dire avec la quantité de P3MT déposée.

L'épaisseur de P3MT déposé est confirmée par l'observation du nanocomposite par microscopie électronique en transmission (MET). Le cliché MET présenté **Figure III-18** montre un NTC multi-feuillets comportant une particule métallique à base de fer emprisonnée dans le cœur central. La surface du nanotube est recouverte d'une couche continue et homogène de P3MT d'une épaisseur moyenne de 20 nm.



Figure III-18 : Image MET d'un nanotube individuel issu du nanocomposite NTC alignés/P3MT réalisé par chronopotentiométrie « séquencée » dans [Emim][TFSI] à 25°C (J=1 mA.cm⁻² pendant 45 s et J=0 mA.cm⁻² pendant 5 minutes ; Q_t =3C).

L'homogénéité du dépôt de P3MT dans la profondeur du tapis de NTC alignés est confirmée par la réalisation d'une cartographie chimique obtenue par analyse EDX permettant notamment de suivre la répartition de l'élément soufre porté par l'hétérocycle de thiophène. Afin d'être certain que l'élément soufre détecté corresponde bien au P3MT déposé et non à du liquide ionique [Emim][TFSI] (anion bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) resté partiellement piégé dans le matériau (et ce malgré les rinçages successifs), l'élément fluor, présent dans le liquide ionique mais non dans le polymère, est également suivi.

L'analyse EDX élémentaire du fluor, effectuée sur différents nanocomposites, indique de manière générale qu'une faible quantité de fluor, constante sur toute l'épaisseur du tapis, est présente dans l'échantillon après rinçage. Le contre-ion TFSI⁻ est donc peu présent dans le

Chapitre III

composite et sa répartition est homogène dans la profondeur du tapis. Ainsi, toute variation de la quantité de soufre est attribuée à une variation de la quantité de P3MT déposée.



Figure III-19 : Cartographie EDX de la répartition en soufre dans l'épaisseur du nanocomposite NTC alignés/P3MT obtenu par chronopotentiométrie « séquencée » et profil EDX réalisé en coupe.

La cartographie EDX présentée **Figure III-19** met en évidence une répartition relativement homogène du soufre dans l'épaisseur du tapis. Toutefois, le profil EDX réalisé selon la tranche du composite (flèche rouge) révèle une légère augmentation de la quantité de soufre dans la partie supérieure du tapis, indiquant le dépôt d'une quantité plus importante de P3MT. Cette augmentation de la quantité de P3MT peut notamment être expliquée par le désordre plus important des NTC dans la partie supérieure de ce tapis (correspondant aux premiers instants de la croissance CVD) rendant plus difficile la diffusion des monomères dans l'épaisseur du matériau. Notons que ce résultat n'est pas dépendant de la technique d'électrodépôt mais plutôt de la morphologie initiale du tapis de NTC alignés.

Ainsi, la méthode chronopotentiométrique « séquencée » permet la formation d'un dépôt continu et homogène de P3MT sur la paroi des NTC, et ce, de façon homogène dans toute l'épaisseur du matériau. Par ailleurs, la quantité de P3MT déposée, et donc l'épaisseur du polymère sur la paroi des NTC, peut être contrôlée via le nombre de « pulses » répétés au cours de l'électropolymérisation.

III.2.3.5. Influence de la proportion de P3MT déposée sur les propriétés de stockage des nanocomposites NTC alignés/P3MT

Afin d'optimiser les performances de stockage des nanocomposites NTC alignés/P3MT supportés sur les substrats d'acier inoxydable, l'influence de la proportion de P3MT déposée sur les propriétés électrochimiques et la morphologie des nanocomposites résultants est étudiée.

A. Détermination du taux d'électrodépôt et du taux de dopage du P3MT dans [Emim][TFSI]

Comme nous l'avons vu au début du chapitre, la quantité de P3MT déposée sur les NTC peut être facilement contrôlée via l'utilisation d'une méthode chronopotentiométrique à partir de la charge coulombique totale (Q_t) utilisée au cours de l'électropolymérisation : $Q_t = (2 + \delta).n.F$, avec δ le taux de dopage du polymère dans le milieu électrolytique, n la quantité de polymère déposée (en mol) et F la constante de Faraday (96 485 A.s.mol⁻¹).

Dans l'objectif de réaliser des nanocomposites NTC alignés/P3MT de composition bien définie, une étude préliminaire visant à déterminer le taux d'électrodépôt moyen ($\Delta m/\Delta Q$), ainsi que le taux de dopage expérimental moyen (δ) du P3MT sur les tapis de NTC alignés dans le liquide ionique [Emim][TFSI] est réalisée. Cette étude permettra par la suite de pouvoir aisément déterminer la quantité de charge totale d'électropolymérisation (Q_t) – conduisant à l'obtention du polymère à l'état oxydé – devant être appliquée au dispositif électrochimique pour obtenir, à l'état neutre, la masse désirée de polymère, et donc, la composition NTC alignés/P3MT souhaitée.

Pour cela. différents nanocomposites NTC alignés/P3MT sont synthétisés par chronopotentiométrie « séquencée » dans le liquide ionique [Emim][TFSI] en utilisant différentes charges totales d'électropolymérisation. Le profil chronopotentiométrique « séquencé » appliqué est celui ayant été défini précédemment : répétition de « pulses » de courant de 1 mA.cm⁻² de 45 s suivis de 5 min de repos au potentiel de circuit ouvert. Le nombre de « pulses » de courant appliqué est adapté en fonction de la quantité de charges prédéfinie (1 pulse = 0,09 C dans nos conditions). A la fin des électrodépôts, les différents nanocomposites sont dédopés par chronoampérométrie à -0,5 V/Ag pendant 5 à 10 minutes afin d'expulser le contre-ion TFSI⁻ incorporé lors de l'électrosynthèse, rincés dans des bains successifs d'acétone pour éliminer le liquide ionique piégé dans le film, puis séchés, pesés, et caractérisés par

Chapitre III

voltammétrie cyclique dans une solution de [Emim][TFSI] exempte de monomère. Les quantités de P3MT déposées (à l'état oxydé et à l'état neutre) sont déterminées par caractérisation électrochimique des matériaux ainsi que par pesée, et les masses sont reportées en fonction de la charge d'électropolymérisation.

En considérant la réaction d'électropolymérisation suivante du 3MT (C_5H_6S) dans [Emim][TFSI] (*cf.* § I. 3.3) :

$$n(C_5H_6S) + n\delta TFSI^- \rightarrow \left[(C_5H_4S)^{\delta+}; \delta TFSI^-\right]_n + 2nH^+ + n(2+\delta)e^-$$

La masse de P3MT déposée à l'état oxydé sur le tapis de NTC alignés $(\Delta m_{[(C_5H_4S)^{\delta+}; \delta TFSI^-]_n})$, en supposant que le solvant ou le liquide ionique n'est pas incorporé dans le film polymère pendant l'électrodépôt, peut être exprimée comme :

$$\Delta m_{[(C_5H_4S)^{\delta^+};\,\delta TFSI^-]_n} = n \sum_i M_i = n(M_{C_5H_6S} + \delta M_{TFSI^-} - 2M_{H^+}) \quad (\text{III-3})$$

avec *n* la quantité de matière déposée (en mole) et $M_{C_5H_6S}$, M_{TFSI^-} , et M_{H^+} les masses molaires respectives du 3MT, de l'anion TFSI⁻ et du proton H⁺ (en g.mol⁻¹) et δ le taux de dopage du P3MT par l'anion TFSI⁻.

En considérant qu'au cours de l'électrodépôt, la totalité de la charge coulombique Q_t permet l'oxydation des monomères et le dépôt des espèces oxydées sur l'électrode (rendement d'électrodépôt $\eta = 100$ %), le taux de dopage du polymère dans le milieu électrolytique peut être déterminé lors de la caractérisation électrochimique du nanocomposite par la mesure de la charge coulombique relative à son dopage p (Q_p) :

$$\delta = \frac{2.Q_p}{(Q_t - Q_p)} \tag{III-4}$$

Ainsi, le taux d'électrodépôt expérimental du P3MT dans le liquide ionique [Emim][TFSI], c'est-à-dire le rapport entre la masse de P3MT oxydé déposée et la quantité de charge totale injectée ($\Delta m/\Delta Q$), est définie comme :
$$\frac{\Delta m_{[(C_5H_4S)^{\delta_+};\,\delta TFSI^-]_n}}{\Delta Q_t} = \frac{M_{C_5H_6S} + \delta M_{TFSI^-} - 2M_{H^+}}{(2+\delta).F}$$
(III-5)

Lorsque les composites NTC alignés/P3MT obtenus à l'état oxydé sont dédopés électrochimiquement (expulsion du contre-ion TFSI⁻), la masse de P3MT déposée à l'état neutre sur les tapis de NTC alignés ($\Delta m_{[C_5H_4S]_n}$) correspond à :

$$\Delta m_{[C_5H_4S]_n} = n \sum_i M_i = n(M_{C_5H_6S} - 2M_{H^+})$$
 (III-6)

De la même manière, en considérant le rendement d'électrodépôt de 100 %, l'équation reliant la masse de P3MT déposé à l'état neutre sur l'électrode et la charge coulombique nécessaire à son obtention est définie comme :

$$\frac{\Delta m_{[C_5H_4S]_n}}{\Delta Q_n} = \frac{M_{C_5H_6S} - 2M_{H^+}}{2.F} = 0.5 \text{ mg. C}^{-1}$$
 (III-7)

avec $\Delta Q_n = Q_t - Q_p$ la charge coulombique nécessaire à l'obtention du polymère à l'état neutre $(Q_n = 2. n. F)$, Q_t la charge totale d'électropolymérisation permettant l'obtention du polymère à l'état dopé $(Q_t = (2 + \delta). n. F)$, et Q_p la quantité de charge relative au dopage p du polymère $(Q_p = \delta. n. F)$ (en A.s)).

La **Figure III-20** reporte l'évolution de la masse de P3MT déposée à l'état oxydé et à l'état neutre (obtenue par caractérisation électrochimique des nanocomposites), ainsi que celle déterminée par pesée (m \pm 0, 01 mg) après dédopage électrochimique, en fonction de la charge d'électropolymérisation.



Figure III-20 : Évolution de la masse de P3MT déposée sur les tapis de NTC alignés en fonction de la charge coulombique : masse de P3MT à l'état oxydé (ronds rouges, équations (**III-3**) et (**III-4**)) et à l'état neutre (carrés noirs, équation (**III-6**)) déterminées par caractérisation électrochimique des nanocomposites, masse de P3MT déterminée par pesée après dédopage électrochimique (triangles bleus).

L'augmentation linéaire de la masse de P3MT déposée à l'état oxydé pour une quantité de charge coulombique comprise entre 6 et 19 C indique que la croissance du P3MT s'effectue de façon régulière sur les NTC alignés et que l'épaisseur du dépôt ne limite pas le transfert électronique ni le rendement d'électrodépôt pour des charges coulombiques plus importantes. A partir de la pente, un taux d'électrodépôt expérimental $(\Delta m_{[(C_5H_4S)\delta^+; \delta TFSI^-]_n}/\Delta Q_t)$ de P3MT de 0,81 mg.C⁻¹ est obtenu, correspondant à un taux de dopage expérimental moyen des nanocomposites de 0,3 (équation (**III-8**)).

$$\delta = \frac{M_{C_5H_6S} - 2M_{H^+} - 2.F.\Delta m/\Delta Q}{(\Delta m/\Delta Q).F - M_{TFSI^-}}$$
(III-8)

La masse déterminée par pesée après dédopage électrochimique étant supérieure à la masse à l'état neutre déterminée électrochimiquement, le nanocomposite doit contenir encore du liquide ionique piégé dans la porosité du matériau. Notons par ailleurs que les nanocomposites présentant une masse inférieure à la masse de P3MT à l'état neutre pourraient notamment traduire un rendement d'électrodépôt inférieur à 100 % ou une perte de matière au moment de la pesée.

Des résultats relativement similaires sont obtenus lors d'électrodépôts successifs de P3MT sur un même tapis de NTC alignés (**Figure III-21**) : la masse de P3MT déposée évolue linéairement en fonction de la charge coulombique cumulée et un taux d'électrodépôt expérimental de P3MT de 0,77 mg.C⁻¹, correspondant à un taux de dopage de 0,27, est obtenu. Ainsi, les dédopages et rincages successifs ne perturbent pas les électrodépôts ultérieurs.



Figure III-21 : Évolution de la masse de P3MT déposée par dépôts successifs sur un même tapis de NCT alignés en fonction de la charge d'électropolymérisation cumulée : masses de P3MT à l'état oxydé (ronds rouges, équations (**III-3**) et (**III-4**)) et à l'état neutre (carrés noirs, équation (**III-6**)) déterminées par caractérisation électrochimique du nanocomposite, masse de P3MT déterminée par pesée après dédopage électrochimique (triangles bleus).

B. Évolution des propriétés électrochimiques des nanocomposites NTC alignés/P3MT en fonction de la proportion de P3MT déposée

Dans l'objectif de déterminer la proportion de P3MT à déposer permettant d'obtenir des performances de stockage maximales, différents nanocomposites NTC alignés/P3MT sont synthétisés via la méthode « séquencée » précédemment décrite et caractérisés par voltammétrie cyclique. Compte tenu des masses de NTC alignés sur les collecteurs d'acier inoxydable, les quantités de charge totale utilisées pour la réalisation des composites sont comprises entre 6 et 12 C, c'est-à-dire dans les conditions établies précédemment pour la détermination du taux d'électrodépôt du P3MT dans [Emim][TFSI] (**Figures III-20** et **III-21**).

La **Figure III-22** reporte les capacitances spécifiques massiques des différents nanocomposites en fonction de la proportion de P3MT dans le matériau. Les capacitances spécifiques (par masse

de composite et par masse de P3MT) sont calculées à partir des voltamogrammes cycliques obtenus dans [Emim][TFSI] à 25 °C pour une vitesse de balayage de 5 mV.s⁻¹.



Figure III-22 : Évolution de la capacitance spécifique des nanocomposites NTC alignés/P3MT par masse de P3MT et par masse totale de composite, en fonction de la proportion de P3MT dans le nanocomposite. Évaluation de la capacitance par voltammétrie cyclique à 5 mV.s⁻¹ dans [Emim][TFSI] à 25 °C.

L'évolution de la capacitance spécifique des nanocomposites par masse de P3MT en fonction de la proportion de polymère dans le matériau montre que pour des valeurs comprises entre 50 et 60 % en masse de P3MT déposé, une capacitance maximale de 186 F.g⁻¹ est obtenue, en accord avec la valeur obtenue par *Lagoutte et al.* (180 F.g⁻¹ de polymère) pour un électrodépôt de P3MT réalisé dans [Emim][TFSI] sur un tapis de NTC alignés de 180 µm sur substrat de silicium [244].

Pour des proportions de P3MT supérieures à 60 %, la capacitance spécifique par masse de P3MT diminue sensiblement (150 F.g⁻¹ pour 80 % en masse de P3MT dans le composite). Ainsi, il semblerait que pour une quantité supplémentaire de P3MT déposée, une partie de la porosité du tapis ne soit plus accessible aux ions (modification morphologique entrainant la fermeture de la porosité), et/ou que pour des épaisseurs de dépôt plus importantes, la capacitance massique du composite soit limitée par le transfert de charge ou par la diffusion des ions dans le polymère dans ces conditions de mesure (donc par la résistance du/au sein du film polymère). Afin de compléter ces résultats, des observations morphologiques par MEB seront réalisées et discutées dans la suite du chapitre.

L'évolution de la capacitance spécifique par masse totale de composite indique quant à elle une augmentation constante de la capacitance jusqu'à une valeur de 117 F.g⁻¹ pour 70 % en masse de P3MT dans le composite. Cette valeur n'évolue plus par la suite malgré une quantité plus importante de matériau électroactif déposé. Ceci peut s'expliquer par la diminution de l'électroactivité du P3MT constatée précédemment pour de forts taux déposés sur les NTC.



Figure III-23 : Évolution du rapport C/Cmax en fonction de la vitesse de balayage en potentiel pour des nanocomposites NTC alignés/P3MT 30/70 et 20/80.

La Figure III-23 présente l'évolution, en fonction de la vitesse de balayage, du rapport C/Cmax des nanocomposites NTC alignés/P3MT comportant 70 et 80 % de P3MT par masse totale de composite (nanocomposites 30/70 et 20/80 respectivement). Comme discuté précédemment Figure III-14, la capacitance spécifique des matériaux décroît de façon continue avec l'augmentation de la vitesse de balayage en raison d'une résistance au transfert de charge liée au processus de stockage pseudo-capacitif du polymère. La décroissance est toutefois plus faible dans le cas du nanocomposite NTC alignés/P3MT 30/70 indiquant de meilleures cinétiques de dopage-dédopage sur la gamme de vitesse étudiée (plus faible résistivité du système). Ainsi, il semble que ce nanocomposite NTC alignés/P3MT comportant 70 % de P3MT par masse totale de composite soit le meilleur compromis pour une capacitance spécifique optimale (par masse de polymère et par masse totale de composite) et une cinétique de charge-décharge élevée.

Notons toutefois que des études complémentaires à plus fort régime de balayage restent à réaliser dans l'objectif de comparer le comportement diffusionnel des ions dans la porosité de ces deux matériaux.

Par ailleurs, il est important de noter que la proportion optimale de P3MT à déposer est étroitement dépendante de la morphologie alignée du tapis de NTC. En effet, bien qu'utilisant des tapis de NTC alignés ayant cru dans la zone optimale de croissance, il n'est pas à exclure une légère différence entre les tapis, notamment en termes de longueur et donc de morphologie (*cf.* § II.3.1.2), pouvant influencer la proportion optimale de P3MT à déposer. C'est pourquoi dans la suite de l'étude, des taux d'électrodépôt de 80 % seront également utilisés.

C. Évolution morphologique des nanocomposites en fonction de la proportion de P3MT déposée

Afin de vérifier une éventuelle modification morphologique entrainant une perte de la capacitance des nanocomposites pour des forts taux d'électrodépôt, deux nanocomposites NTC alignés/P3MT comportant respectivement 70 et 80 % de P3MT par masse totale de composite sont observés par MEB (**Figure III-24A** et **Figure III-24B** respectivement). Notons que ces derniers sont réalisés dans des conditions d'électrodépôt « séquencé » similaires à celles déterminées précédemment, seule la quantité de charge totale d'électropolymérisation, c'est-à-dire le nombre de « pulses », variant.



Figure III-24 : Images MEB réalisées en surface de nanocomposites NTC alignés/P3MT comportant 70 % en masse (A) et 80 % en masse (B) de P3MT par masse totale de composite. Nanocomposites obtenus par chronopotentiométrie « séquencée » (J=1 mA.cm⁻² pendant 45 s et J=0 mA.cm⁻² pendant 5 minutes) dans [Emim][TFSI] à 25 °C.

Pour un taux de P3MT de 70 %, la surface du nanocomposite conserve une morphologie homogène avec la formation d'une gaine continue et uniforme de polymère sur la paroi des NTC. En revanche, pour un taux de P3MT de 80 %, la surface du nanocomposite présente une morphologie inhomogène comportant des amas nodulaires de type « chou-fleur » caractéristiques de la croissance 3D du P3MT en milieu liquide ionique [Emim][TFSI] [244]. Ces amas indiquent une électropolymérisation des monomères en surface du tapis, et par conséquent, une mauvaise diffusion dans la porosité du matériau. Plusieurs raisons peuvent expliquer ce phénomène de dépôt de P3MT en surface : un désordre plus important des NTC dans la partie haute du tapis limitant la diffusion des monomères et l'électrodépôt homogène en profondeur, et/ou, une épaisseur trop importante de polymère déposée sur la paroi des NTC provoquant une diminution de l'espace intertubes nécessaire à la diffusion des monomères dans la porosité du tapis.

La croissance 3D du polymère à la surface du tapis résulte de l'apparition de points de nucléation de P3MT sur la paroi des NTC, non visibles dans l'épaisseur du matériau, lorsque la quantité de polymère devient trop importante comme constaté **Figure III-25**.



Figure III-25: (A) Image MEB réalisée sur la tranche d'un nanocomposite NTC alignés/P3MT comportant 80 % de P3MT par masse totale de composite. Agrandissement (B) du haut et (C) du centre du nanocomposite.

L'électrodépôt préférentiel de P3MT en surface du tapis diminue l'accès des ions à la porosité du matériau ce qui limite l'effet nanostructurant des NTC alignés et limite les capacitances spécifiques atteintes. Dans le cas extrême, une couche compacte de P3MT bloquant l'accès des

ions à la porosité du composite peut être observée en surface entrainant une chute importante de la capacitance spécifique du nanocomposite comme reporté précédemment par *S. Lagoutte et al.* [244].

III.2.3.6. Étude de l'interface acier inoxydable AISI 316L|nanocomposite

En vue d'utiliser les nanocomposites NTC alignés/P3MT comme matériaux d'électrode pour des dispositifs de stockage d'énergie de type supercondensateurs dans lesquels le substrat d'acier inoxydable jouerait directement le rôle de collecteur de courant, une attention particulière est portée à l'interface AISI 316L|nanocomposite. En effet, afin de justifier l'intérêt d'une croissance directe des NTC alignés sur un substrat métallique permettant de simplifier la réalisation du dispositif supercondensateur et de minimiser les résistances d'interfaces collecteur de courant|nanocomposite, l'interface AISI 316L|nanocomposite et notamment l'adhérence du nanocomposite au substrat d'AISI 316L (par l'intermédiaire de la sous-couche de type silicate de fer) est un point essentiel.



Figure III-26 : Images MEB de l'interface AISI 316L/SiO_xFe_y/NTC alignés/P3MT réalisées (A, B) sur la tranche et (C, D, E, F) en surface d'un nanocomposite NTC alignés/P3MT obtenu par chronopotentiométrie « séquencée » en milieu [Emim][TFSI] et comportant 80 % de P3MT par masse totale de composite.

Les observations morphologiques réalisées par MEB sur la tranche d'un nanocomposite NTC alignés/P3MT comportant 80 % de P3MT par masse totale de composite révèlent la formation d'une couche continue de polymère à la base du tapis (**Figures III-26A** et **III-26B**). La formation de cette couche, également observée pour des proportions de P3MT inférieures à 80 %, confirme le caractère conducteur de la sous-couche de type silicate de fer obtenue après synthèse des NTC, ainsi que la bonne diffusion des monomères jusqu'à la base du tapis au cours de l'électropolymérisation par chronopotentiométrie « séquencée » en raison de la structure poreuse et verticalement alignée du tapis de NTC.

Les observations réalisées à la surface de l'électrode NTC alignés/P3MT ayant été partiellement décapée mettent en évidence les différentes couches de matériau déposées successivement ou formées à la surface du substrat d'acier inoxydable d'AISI 316L au cours de l'élaboration de l'électrode. On retrouve ainsi la couche continue de polymère à la base du tapis de NTC alignés (**Figure III-26D**), en dessous de laquelle se trouve la sous-couche de type silicate de fer ayant permis la croissance des NTC alignés (**Figure III-26E**), et enfin la couche d'oxyde formée à haute température sur le substrat d'acier inoxydable (**Figure III-26F**).

D'après *S. Lagoutte et al.*, la couche de polymère observée à la base du tapis de NTC alignés serait notamment responsable du caractère autosupporté des nanocomposites NTC alignés/P3MT dans le cas de l'utilisation de NTC alignés formés sur substrats de silicium pour lesquels l'étape de dépôt de la sous-couche n'est pas nécessaire. Toutefois, malgré l'observation de cette couche à la base du tapis de NTC alignés sur substrat d'AISI 316L, aucun caractère autosupporté n'est constaté dans notre cas. Ceci peut éventuellement être expliqué par une rugosité relativement plus importante de la sous-couche de type silicate de fer (induite par la rugosité de l'oxyde se formant à haute température à la surface du substrat d'AISI 316L) permettant l'augmentation de la surface de contact polymère|sous-couche et donc une meilleure adhérence de la couche de polymère au substrat d'acier inoxydable par rapport à celle d'une couche de polymère présente à la surface d'un wafer de silicium poli (présentant une couche d'oxyde native moins rugueuse).

Par ailleurs, *Delmas et al.* ont montré, après passage aux ultrasons pendant quelques minutes, la bonne adhérence des tapis de NTC alignés au support métallique malgré la présence d'une sous-couche de type silicate de fer à l'interface substrat|NTC alignés [96].

Par conséquent, malgré le dépôt d'une quantité importante de polymère sur un tapis de NTC alignés sur substrat d'AISI 316L (rendue possible grâce à la bonne conductivité électrique de la sous-couche de type silicate de fer assurant une bonne conductivité électrique du substrat d'AISI 316L vers les NTC), une bonne adhérence des nanocomposites aux substrats est constatée, confirmant le procédé et l'intérêt de la croissance de NTC alignés sur substrat métallique.

III.2.4. Effet de l'alignement des NTC sur la nanostructuration du polymère conjugué

Nous avons vu au cours du Chapitre II que le tapis de NTC alignés sur substrat d'acier inoxydable présentait des propriétés morphologiques plus adaptées au stockage électrochimique de l'énergie qu'un film de NTC enchevêtrés, notamment en raison de la présence de chemins de conduction orthogonaux au substrat (faible tortuosité) favorisant une diffusion des ions dans toute l'épaisseur du matériau et améliorant de ce fait sa cinétique de charge-décharge.

Afin de confirmer l'intérêt d'utiliser ce type de substrat nanostructuré pour la réalisation de composite, une deuxième étude est ici réalisée en se focalisant sur l'effet de l'alignement des NTC sur la nanostructuration du polymère conducteur. Pour cela, des électrodépôts de P3MT sont réalisés en milieu 3MT/[Emim][TFSI] (0,2 mol.L⁻¹) sur des tapis de NTC alignés ainsi que sur des films de NTC enchevêtrés, et ce pour des proportions similaires de P3MT déposé (45 % puis 80 % en masse de P3MT par masse totale de composite). Les matériaux composites résultant sont comparés sur la base de leur capacitance spécifique et des observations morphologiques réalisées.

De la même manière qu'au Chapitre II, les tapis de NTC alignés sur substrat d'acier inoxydable sont réalisés selon le protocole CVD optimisé, à savoir via une montée en température du substrat sous argon, le dépôt d'une sous-couche céramique de type SiO₂ de 100 nm d'épaisseur et une synthèse de NTC de 150 μ m (4 min de synthèse). Les films de NTC enchevêtrés sont préparés à partir de NTC de caractéristiques proches (diamètre, taux de fer, structure cristalline), dispersés dans l'eau à l'aide d'un surfactant (Triton X-100), et filtrés sur une membrane microporeuse selon le protocole décrit en Annexe C.1. La masse de NTC dispersés est adaptée de façon à obtenir un film d'épaisseur équivalente à celle du tapis de NTC alignés, soit 150 μ m pour cette étude. Ainsi, l'électrode de NTC enchevêtrés présente une masse active 3 à 4 fois supérieure à celle du tapis de NTC alignés.

Les électrodépôts de P3MT sont réalisés selon la méthode chronopotentiométrique « séquencée » décrite au début de ce chapitre. La charge totale d'électropolymérisation (Q_t), c'est-à-dire le nombre de « pulses » répétés au cours de l'électrodépôt, est adaptée à chaque échantillon dans l'objectif de réaliser des composites NTC alignés/P3MT et NTC enchevêtrés/P3MT comportant un taux de P3MT de 45 ou 80 % en masse selon l'étude (à l'état neutre).

III.2.4.1. Composites NTC/P3MT comportant 45 % en masse de P3MT

La **Figure III-27A** présente les voltamogrammes cycliques relatifs à la caractérisation des nanocomposites NTC alignés/P3MT et NTC enchevêtrés/P3MT comportant 45 % en masse de P3MT par masse totale de composite dans une solution de liquide ionique [Emim][TFSI] exempte de monomère, et ce, pour une vitesse de balayage de 5 mV.s⁻¹. Ces derniers mettent en évidence la présence d'un système d'oxydo-réduction caractéristique du P3MT déposé, ainsi que le gain d'électroactivité du matériau composite obtenu lors de l'électropolymérisation du 3MT sur le tapis de NTC alignés, à l'image des densités de courant spécifiques massiques atteintes.

L'évolution de la capacitance spécifique massique des nanocomposites dans le liquide ionique [Emim][TFSI] en fonction de la vitesse de balayage (**Figure III-27B**) indique des valeurs plus élevées dans le cas du nanocomposite NTC alignés/P3MT (69,6 F.g⁻¹ contre 38,1 F.g⁻¹ pour le nanocomposite NTC enchevêtrés/P3MT à 5 mV.s⁻¹).



Figure III-27 : (A) Caractérisation par voltammétrie cyclique à 5 mV.s⁻¹ dans [Emim][TFSI] d'un nanocomposite NTC alignés/P3MT (m_t =1,64 mg.cm⁻², 1 cm²) et d'un nanocomposite NTC enchevêtrés/P3MT (m_t =5,21 mg.cm⁻², 1 cm²) comportant chacun 45 % en masse de P3MT (B) Évolution de la capacitance spécifique (F.g⁻¹) des matériaux en fonction de la vitesse de balayage.

Reportées par rapport à la surface apparente des électrodes (2,01 cm²) plutôt qu'à leur masse, les capacitances spécifiques surfaciques du nanocomposite NTC enchevêtrés/P3MT (en F.cm⁻²) sont à l'inverse plus importantes que celles du nanocomposite NTC alignés/P3MT (**Figures III-28A** et **III-28B**) sur la gamme de vitesses étudiée (250 mF.cm⁻² pour le nanocomposite NTC enchevêtrés/P3MT contre 110 mF.cm⁻² pour le nanocomposite NTC alignés/P3MT à 5 mV.s⁻¹). Cette évolution semble tout à fait cohérente sachant que la quantité de matériau actif déposé est plus faible dans le cas du tapis de NTC alignés (au regard de la faible masse initiale de NTC) comparativement à la quantité déposée dans le cas du matériau composite enchevêtrés pour une proportion similaire de P3MT de 45 %. Les capacitances spécifiques surfaciques du nanocomposite NTC alignés/P3MT sont par conséquent plus faibles.

Cependant, des électrodépôts de P3MT réalisés sur des électrodes de NTC alignés et enchevêtrés présentant des masses de NTC similaires (épaisseurs différentes) seraient nécessaires afin de compléter ces résultats et pouvoir réellement conclure sur l'intérêt de l'alignement de NTC.



Figure III-28 : (A) Caractérisation par voltammétrie cyclique à 5 mV.s⁻¹ dans [Emim][TFSI] d'un nanocomposite NTC alignés/P3MT (m_t =1,64 mg.cm⁻², 1 cm²) et d'un nanocomposite NTC enchevêtrés/P3MT (m_t =5,21 mg.cm⁻², 1 cm²) comportant chacun 45 % en masse de P3MT (B) Évolution de la capacitance spécifique surfacique (F.cm⁻²) des matériaux en fonction de la vitesse de balayage.

III.2.4.2. Composites NTC/P3MT comportant 80 % en masse de P3MT

Dans le cas d'un taux de 80 % en masse de P3MT par masse totale de composite (composition optimale pour le tapis de NTC utilisé dans le cas présent, *cf.* Chapitre § III.1.3.5.B), les résultats électrochimiques obtenus par voltammétrie cyclique dans [Emim][TFSI] indiquent que le nanocomposite NTC alignés/P3MT présente des capacitances spécifiques massiques et surfaciques plus importantes que celles du nanocomposite NTC enchevêtrés/P3MT (**Figure III-29**).



Figure III-29 : (A) Caractérisation par voltammétrie cyclique à 5 mV.s⁻¹ dans [Emim][TFSI] d'un nanocomposite NTC alignés/P3MT (m_t =3,47 mg.cm⁻², 2,01 cm⁻²) et d'un nanocomposite NTC enchevêtrés/P3MT (m_t =18,36 cm⁻², 2,01 cm² comportant chacun 80 % en masse de P3MT. (B et C) Évolution de la capacitance spécifique surfacique (F.cm⁻²) et massique (F.g⁻¹) des matériaux en fonction de la vitesse de balayage.

Comme nous l'avons vu précédemment dans le cas d'un taux de P3MT de 45 %, l'importante masse du nanocomposite NTC enchevêtrés/P3MT entraine une diminution des capacitances spécifiques massiques du matériau (10,2 F.g⁻¹ à 5 mV.s⁻¹) relativement au nanocomposite NTC alignés/P3MT de plus faible masse (120 F.g⁻¹ à 5 mV.s⁻¹) (**Figure III-29C**).

Toutefois, malgré une quantité supérieure de P3MT déposée ($m_{P3MT} = 4.m_{NTC}$) sur les NTC enchevêtrés, les capacitances spécifiques surfaciques du nanocomposite NTC enchevêtrés/P3MT restent inférieures à celles du nanocomposite NTC alignés/P3MT (190 mF.cm⁻² pour le nanocomposite NTC enchevêtrés/P3MT contre 480 mF.cm⁻² pour le nanocomposite NTC alignés/P3MT à 5 mV.s⁻¹) (**Figures III-29A** et **III-29B**). Ce résultat peut notamment être expliqué par le dépôt inhomogène de P3MT sur le film de NTC enchevêtrés constaté lors des observations morphologiques réalisées par MEB (**Figure III-30**).



Figure III-30 : Images MEB réalisées (A) en surface et (C) sur la tranche d'un nanocomposite NTC alignés/P3MT pour 80 % en masse de P3MT, (B) en surface et (D) sur la tranche d'un nanocomposite NTC enchevêtrés/P3MT pour 80 % en masse de P3MT. Nanocomposites obtenus par chronopotentiométrie « séquencée » (J=1 mA.cm⁻² pendant 45 s et J=0 mA.cm⁻² pendant 5 minutes) dans [Emim][TFSI] à 25 °C.

En effet, les observations morphologiques réalisées à la surface et sur la tranche du nanocomposite NTC enchevêtrés/P3MT (**Figures III-30B** et **III-30D** respectivement) mettent en évidence la formation d'une couche compacte de polymère à la surface du matériau. Cette couche, dont la morphologie nodulaire de type « chou-fleur » est caractéristique de la croissance 3D du P3MTdans [Emim][TFSI], bloque l'accès des ions dans la porosité du nanocomposite. Ainsi, la surface spécifique du matériau, efficace au stockage des charges, est limitée, de même que sa capacitance spécifique.

En revanche, le nanocomposite NTC alignés/P3MT présente une morphologie beaucoup plus homogène avec la formation d'une gaine continue et uniforme de polymère sur la paroi des NTC. (**Figure III-30A**). Le dépôt de polymère s'effectue de manière plus homogène dans l'épaisseur du tapis de NTC (pas de couche compacte/croûte de P3MT en surface), ce qui traduit la bonne diffusion des monomères conjugués au sein du tapis de NTC au cours de l'électropolymérisation (**Figure III-30B**) et par conséquent, l'intérêt d'utiliser ce type de matériau comme support d'électrodépôt, notamment pour des proportions de matière active importantes et la réalisation de matériau à forte énergie spécifique.

III.2.5. Conclusion

Les différentes études réalisées au cours de cette partie ont permis de montrer que les tapis de NTC verticalement alignés sur substrats d'acier inoxydable optimisés au cours du chapitre II pouvaient être utilisés comme électrodes supports à l'électropolymérisation du 3MT en milieu liquide ionique [Emim][TFSI] pour la réalisation de matériaux composites nanostructurés NTC alignés/P3MT présentant des propriétés intéressantes pour le stockage de l'énergie.

L'utilisation d'une méthode d'électropolymérisation chronopotentiométrique « séquencée », alternant des périodes contrôlées de dépôt et de repos, permet de s'affranchir des problèmes de diffusion du 3MT dans la porosité des tapis liés à la viscosité du liquide ionique [Emim][TFSI]. Ainsi, les différentes caractérisations réalisées par MEB, MET et EDS mettent en évidence la formation d'une gaine continue et uniforme de poly(3-méthylthiophène) sur l'ensemble des NTC, et ce, de façon homogène dans toute l'épaisseur du tapis.

Les meilleures performances de stockage en termes de capacitance spécifique et de cinétique de charge-décharge sont obtenues pour un nanocomposite NTC alignés/P3MT comportant 70

% en masse de P3MT par masse totale de composite (C=117 F.g⁻¹ de composite, soit 170 F.g⁻¹ de P3MT). La corrélation entre les caractérisations électrochimiques du nanocomposite et les observations morphologiques réalisées par MEB indique que l'épaisseur de P3MT ainsi déposé sur la paroi des NTC permet de conserver une capacitance par masse de P3MT proche de l'optimale (170 F.g⁻¹ de P3MT) confirmant une bonne diffusion des ions dans le film mince de polymère. Par ailleurs, une capacitance spécifique maximale de 117 F.g⁻¹ totale de composite est obtenue signifiant que l'accès des ions de l'électrolyte à la porosité du tapis n'est pas limité par une modification morphologique liée au dépôt de polymère. En revanche, pour des taux de P3MT supérieurs, l'épaisseur déposée entraine une perte d'électroactivité induite par le dépôt de polymère à la surface du tapis limitant la diffusion des ions dans la porosité du matériau et sa capacitance spécifique. Rappelons toutefois que la proportion optimale de polymère déposée est intimement liée au degré d'alignement des NTC, notamment dans la partie haute du tapis (NTC plus tortueux) correspondant aux premiers instants de la croissance.

La nanostructuration du polymère conducteur par électrodépôt sur des NTC verticalement alignés entraine une amélioration considérable des performances de stockages des matériaux composites NTC/P3MT, comparativement à un électrodépôt sur des NTC enchevêtrés. La structure alignée des NTC alliée à l'homogénéité du dépôt favorise l'accès des ions dans toute la porosité du matériau et permet d'atteindre des capacitances surfaciques plus élevées, notamment pour des quantités de matière active importantes.

Afin d'approfondir les performances de stockage électrochimique des matériaux composites NTC alignés/P3MT pour des applications en tant que matériaux d'électrodes pour supercondensateur, ces derniers sont assemblés en dispositif et les premiers tests électrochimiques réalisés sont présentés dans la seconde partie de ce chapitre.

III.3. Réalisation de dispositifs supercondensateurs en milieu liquide ionique [Emim][TFSI]

Les matériaux composites nanostructurés NTC alignés/P3MT synthétisés et optimisés au cours de la première partie de ce chapitre sont ici assemblés en dispositifs supercondensateurs afin d'évaluer les performances de stockage de ces systèmes, notamment en termes d'énergie et de puissance spécifique. Deux types de configuration sont étudiées : une configuration symétrique, dite de type I, associant deux matériaux nanocomposites NTC alignés/P3MT

identiques, ainsi qu'une configuration hybride, associant un matériau nanocomposite NTC alignés/P3MT avec un matériau carboné de type carbone activé (*cf.* § I.6). Sont présentées dans cette seconde partie de chapitre les caractérisations électrochimiques réalisées sur ces différents systèmes.

III.3.1. Dispositif symétrique NTC/P3MT //P3MT/NTC

Le dispositif symétrique, dit de type I, est assemblé à partir de deux électrodes nanocomposites NTC alignés/P3MT comportant chacune 70 % en masse de P3MT, pour une masse totale de composite similaire ($m_e = 3,75 \text{ mg.cm}^{-2} \operatorname{soit} m_t = 7,5 \text{ mg.cm}^{-2}$). Les substrats d'acier inoxydable (disques de 2,01 cm²), servant de support à la croissance des NTC alignés, sont directement utilisés comme collecteurs de courant dans le dispositif. Les électrodes sont isolées électriquement l'une de l'autre par un séparateur en microfibre de verre de type Whatman® imbibé de liquide ionique [Emim][TFSI], servant de réservoir d'électrolyte au système et permettant le transport ionique d'un matériau à l'autre. L'assemblage est réalisé en boite à gants sous une atmosphère contrôlée d'Argon dans une cellule de type « pile bouton » (*cf.* Annexe A.1. – Test en dispositifs supercondensateurs).

Dans ce type de dispositif, les matériaux composites à base de polymère conjugué cyclent sur une tension équivalente à la moitié de leur plage de dopage positif. Par conséquent, seulement 50 % au plus de la charge totale de dopage du matériau peut être utilisée lors de la décharge, dépendant de l'équilibre initial du système. Afin d'atteindre des performances de stockage optimales, notamment en termes d'énergie et de puissance spécifique, l'état de dopage initial de chacun des matériaux composites est d'une importance capitale. Lors de l'assemblage, ces derniers doivent idéalement se situer à un potentiel pour lequel 50 % de leur taux de dopage maximal est atteint, c'est-à-dire aux alentours du potentiel $E_{1/2}$ du système faradique. Ainsi, le dispositif présente un état déchargé (tension nulle) dans lequel les deux électrodes sont toutes les deux dans le même état demi-oxydé. A l'état chargé l'un des matériau est totalement dopé (passage de l'état demi-oxydé à totalement oxydé), tandis que l'autre matériau est à l'état dédopé, *i.e.* neutre (passage de l'état demi-oxydé à l'état totalement réduit). La différence de potentiel entre les deux électrodes définie la tension de fonctionnement maximale du dispositif (*cf.* § I-6)

III.3.1.1. Tension de fonctionnement du dispositif symétrique

Dans l'objectif de déterminer la tension de fonctionnement maximale du dispositif symétrique NTC/P3MT // [Emim][TFSI] // P3MT/NTC, une première étude par voltammétrie cyclique à 5 mV.s⁻¹ est réalisée en augmentant progressivement la borne limite anodique de potentiel. La borne inférieure est quant à elle maintenue à 0 V, c'est-à dire à la tension d'équilibre du système en circuit ouvert ; tension pour laquelle les deux électrodes à base de P3MT sont à un taux de dopage identique.



Figure III-31 : Optimisation de la tension de fonctionnement du dispositif symétrique NTC/P3MT // [Emim][TFSI] // P3MT/NTC ($m_t=7,5 \text{ mg.cm}^{-2}, 2,01 \text{ cm}^2$) de type pile bouton à 5 mV.s⁻¹ et à T=25 °C

La **Figure III-31** présente les voltamogrammes cycliques du dispositif symétrique pour une tension définie de 1 V (noir) et 1,5 V (bleu). Celle-ci met en évidence le comportement capacitif du dispositif avec une réponse en courant quasi indépendante de la tension appliquée [252].

Notons que pour une tension de fonctionnement de 1 V, une légère augmentation de la densité de courant est observée à la fin du premier balayage anodique. Celle-ci pourrait être attibuée à l'oxydation irréversible d'une espèce adsorbée sur l'une des électrodes ou à l'oxydation de fonctions de surface. Notons également que cette oxydation n'est plus visible lors des cycles suivants et en particulier lors du balayage anodique jusqu'à une tension de 1,5 V.

Au délà de 1,5 V, une diminution importante de la densité de courant est observée (figure non présentée), indiquant qu'au delà de cette valeur, le dispositif ne se situe plus sur le domaine d'électroactivité du P3MT et qu'une des deux électrodes limite fortement la densité de courant

de la cellule. Ainsi, la tension de fonctionnement maximale du dispositif symétrique NTC/P3MT // [Emim][TFSI] // P3MT/NTC est fixée à 1,5 V. Cette tension maximale est en accord avec la plage de potentiel correspondant au processus de dopage-dédopage du matériau nanocomposite NTC alignés/P3MT, déterminée en cellule à trois électrodes pour une vitesse de balayage proche (**Figure III-13A**). Le système semble relativement bien équilibré puisqu'une tension maximale est atteinte ; chaque électrode cycle sur la moitié de sa plage de dopage p.

III.3.1.2. Étude des performances de stockage du dispositif pour différents régimes de charge-décharge

Les propriétés de stockage électrochimique du dispositif symétrique sont étudiées par cyclage voltampérométrique ainsi que par cyclage galvanostatique pour différents régimes de charge et de décharge afin de déterminer l'effet de la cinétique de charge-décharge sur la capacitance du dispositif, et donc sur l'énergie et la puissance spécifique délivrées.

A. Cyclage voltampérométrique

La **Figure III-32A** présente les voltamogrammes cycliques du dispositif symétrique réalisés à différentes vitesses de balayage sur une gamme de tension comprise entre 0 et 1,5 V, correspondant à la tension de fonctionnement maximale du dispositif.



Figure III-32 : (A) Cyclage voltampérométrique du dispositif symétrique NTC/P3MT//[Emim][TFSI] //P3MT/NTC ($m_t=7,5 \text{ mg.cm}^{-2}, 2,01 \text{ cm}^2$) à 25 °C pour différentes vitesses de balayage (B) Évolution de la capacitance spécifique du dispositif par masse totale d'électrodes en fonction de la vitesse de balayage.

La forme quasi rectangulaire et la très bonne réversibilité des voltamogrammes obtenus mettent en évidence un comportement capacitif indépendant de la vitesse de balayage sur la gamme de vitesse étudiée, ainsi qu'une faible résistivité du dispositif.

Les valeurs de capacitance spécifique ($C_{m sc}$) calculées pour chaque voltamogramme à partir de l'équation (**III-9**) en considérant la masse totale des deux électrodes, sont reportées **Figure III-32B** en fonction de la vitesse de balayage.

$$C_{m_{sc}} = \frac{Q^{(-)}}{\Delta E. m_t} = \frac{\int_{E_i}^{E_f} i_d. dt}{\Delta E. m_t} \quad (\text{en F. g}^{-1})$$
(III-9)

avec $Q^{(-)}$ la quantité de charge cathodique (en C) calculée par intégration du courant de décharge (i_d) , ΔE la tension de fonctionnement du dispositif (en V) et m_t la masse totale des deux électrodes (en g).

Une capacitance spécifique de 27 F.g⁻¹ total de composite (soit 38,6 F.g⁻¹ de P3MT), quasi constante sur la gamme de vitesse étudiée, est obtenue, indiquant que le régime de charge décharge choisi ne limite pas les performances de stockage du dispositif.

Dans un supercondensateur, la capacitance du dispositif (C_{sc}) est reliée à celle d'une électrode (C_e) par la relation suivante :

$$\frac{1}{C_{sc}} = \frac{1}{C_{e(-)}} + \frac{1}{C_{e(+)}}$$
(III-10)

avec $C_{e(-)}$ et $C_{e(+)}$ représentant respectivement la capacitance de l'électrode négative et positive.

Dans le cas d'un supercondensateur symétrique, c'est-à-dire pour lequel la capacitance de l'électrode positive est égale à celle de l'électrode négative ($C_e = C_{e(-)} = C_{e(+)}$), la capacitance d'une électrode est égale à :

$$\frac{1}{C_{sc}} = \frac{2}{C_e} \tag{III-11}$$

Ainsi, rapportée à la masse d'une électrode (m_e) , la capacitance spécifique d'une électrode (C_{m_e}) peut-être re-calculée à partir de la capacitance spécifique du supercondensateur via la relation suivante :

$$\frac{C_e}{m_e} = 4.\frac{C_{sc}}{m_t} \tag{III-12}$$

avec m_t la masse totale des deux électrodes ($m_t = 2. m_e$)

Soit :

$$C_{m_e} = 4. C_{m_{SC}} \tag{III-13}$$

Ainsi, une capacitance spécifique moyenne de $C_{m_e} = 27*4 = 108 \text{ F.g}^{-1}$ de composite ou $C_{m_e} = 38,6*4 = 154,4 \text{ F.g}^{-1}$ de P3MT est déterminée pour une électrode de NTC alignés/P3MT dans le dispositif. Cette valeur est en accord avec celle précédemment obtenue dans une configuration à trois électrodes (117 F.g^{-1} de composite soit 170 F.g^{-1} de P3MT) (**Figure III-22**).

Afin de confirmer et compléter les résultats obtenus par voltammétrie cyclique, les performances de stockage du dispositif symétrique sont étudiées par une méthode de cyclage galvanostatique.

B. Cyclage galvanostatique

Le cyclage galvanostatique consiste à effectuer des cycles de charge-décharge par l'application d'un courant constant au dispositif sur une plage de tension définie. Tout comme la voltammétrie cyclique, le cyclage galvanostatique permet de déterminer la capacitance du dispositif, mais également, d'accéder à d'autres paramètres caractéristiques du supercondensateur tels que la résistance série équivalente, le temps de charge et de décharge, ainsi que l'énergie et la puissance fournie par le dispositif (*cf.* Annexe A.1.3 – Le cyclage galvanostatique).

Le cyclage galvanostatique du dispositif symétrique NTC/P3MT //[Emim][TFSI]// P3MT/NTC est réalisé sur une tension de fonctionnement maximale de 1,5 V pour différentes densités de courant appliquées (0,07 à 1,4 A.g⁻¹, c'est-à-dire pour des régimes de charge-décharge allant de 1 C à 21 C).



Figure III-33 : (A) Cycles galvanostatiques du dispositif symétrique NTC/P3MT//[Emim][TFSI]//P3MT/NTC (m_t=7,5 mg.cm⁻², 2,01 cm²) à 25 °C pour différents régimes de courant appliqués. (B) Évolution de la capacitance spécifique du dispositif par masse totale de composite en fonction du régime de courant appliqué.

La **Figure III-33A** présente les cycles de charge-décharge du dispositif soumis à des densités de courant de 0,4 A.g⁻¹, 0,8 A.g⁻¹ et 1,2 A.g⁻¹. Ces cycles montrent une dépendance linéaire de la tension en fonction du temps, confirmant le comportement majoritairement capacitif du dispositif [253].

L'évolution de la capacitance spécifique ($C_{m_{sc}}$), calculée à partir de l'intégration du courant de décharge selon l'équation (**III-9**), en fonction de la densité de courant appliquée (**Figure III-33B**) montre une légère décroissance avec l'augmentation du courant, passant alors de 27 F.g⁻¹ total de composite (soit 38,6 F.g⁻¹ de P3MT) pour 0,07 A.g⁻¹ à 23 F.g⁻¹ (soit 32,8 F. g⁻¹ de P3MT) pour 1,4 A.g⁻¹. Cette décroissance est notamment attribuée à l'augmentation de la contribution de la chute ohmique du dispositif lorsque le courant augmente.

La chute ohmique, *i.e*, la chute de potentiel se produisant au tout début de l'inversion du courant de cyclage, est caractéristique de la résistance interne du système, autrement appelée résistance série équivalente (ESR pour « Equivalent Series Resistance). Celle–ci peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$ESR = \frac{\Delta E}{\Delta i} \cdot S \quad (\text{en } \Omega. \text{ cm}^2) \tag{III-14}$$

avec ΔE la chute de potentiel (en V), $\Delta i = |i_c| + |i_d|$ l'amplitude du courant (en A) et S la surface des électrodes (en cm²).

Elle correspond à la contribution de l'ensemble des résistances cumulées du dispositif à savoir la résistance des collecteurs de courant, des électrodes, de l'électrolyte, et des différentes interfaces. Ainsi une ESR moyenne de 6,3 Ω . cm² est déterminée pour le système. Etant donné la limitation de la conductivité ionique de l'électrolyte induite par la viscosité du liquide ionique, l'ESR est probablement liée à une contribution prépondérante de la résistance de l'électrolyte et des interfaces.

En ne prenant pas en compte la contribution de la chute ohmique, c'est-à-dire dans le cas d'un dispositif optimisé en termes d'ESR, des valeurs de capacitance comprises entre 29 F.g⁻¹ et 25 F.g⁻¹ sont obtenues. Celles-ci sont calculées pour les différents régimes à partir de la pente p relative à la décharge galvanostatique du dispositif symétrique :

$$C_{m_{sc}} = \frac{i_d}{m_t} \cdot \frac{dt}{dE} = \frac{i_d}{p.m_t} \quad (\text{en F.g}^{-1})$$
 (III-15)

L'énergie et la puissance moyenne spécifique du dispositif sont déterminées pour les différents régimes de charge étudiés à partir des données obtenues lors du cyclage galvanostatique (ESR inclue) et à partir des équations suivantes :

$$E = \frac{1}{7,2} \cdot C_{m_{sc}} \cdot \Delta E^2 \quad (\text{en Wh. kg}^{-1})$$
 (III-16)

$$P_{moy} = \frac{E}{\Delta t} \quad (\text{en W. kg}^{-1}) \tag{III-17}$$

avec $C_{m_{sc}}$ la capacitance spécifique du supercondensateur (en F.g⁻¹), ΔE la tension de fonctionnement du dispositif (en V) et Δt le temps de décharge du supercondensateur (en h).



Figure III-34 : Diagramme de Ragone à 25 °C du dispositif symétrique NTC/P3MT // [Emim][TFSI] // P3MT/NTC (m_t=7,5 mg.cm⁻², 2,01 cm²) pour des régimes de charge-décharge allant de 1 à 21 C

La **Figure III-34** présente le diagramme de Ragone du dispositif symétrique obtenu à 25 °C, décrivant l'énergie spécifique délivrée en fonction de la puissance spécifique moyenne. Ce diagramme montre ainsi qu'une énergie maximale de 8,49 Wh.kg⁻¹ est obtenue pour un régime de 1 C. Cette valeur est toutefois limitée par la faible tension de fonctionnement du dispositif restreinte à la plage de dopage positif des matériaux NTC alignés/P3MT. Par conséquent l'énergie du dispositif reste inférieure à celle d'un supercondensateur symétrique de carbone activé dans le même milieu [Emim][TFSI] pour lequel la tension de fonctionnement est essentiellement limitée par la stabilité électrochimique de l'électrolyte. A titre d'exemple, *Lewandowski et al.* rapporte une énergie de 47 Wh.kg⁻¹ pour un dispositif symétrique de carbone activé fonctionnant sur une tension de 3 V dans [Emim][TFSI] [254].

La puissance spécifique moyenne du dispositif symétrique atteint 1,03 kW.kg⁻¹ pour un régime de 21 C. Cette valeur n'est toutefois pas maximale puisque la décroissance de l'énergie pour les valeurs de puissance les plus importantes reste limitée (perte de 15,55 % seulement de l'énergie à la puissance la plus élevée). Ainsi, des régimes de décharge plus importants restent à réaliser pour pousser les études en puissance du dispositif symétrique et déterminer sa puissance maximale (P_{max}).

Celle-ci peut néanmoins être estimée à partir de la relation suivante :

$$P_{max} = \frac{\Delta E^2}{4. ESR. m_t} \quad (\text{en W. kg}^{-1}) \tag{III-18}$$

avec ΔE la tension de fonctionnement du dispositif (en V), m_t la masse totale des deux électrodes (en kg) et *ESR* la résistance série équivalente (en Ω).

Ainsi, la puissance maximale du dispositif symétrique NTC/P3MT//[Emim][TFSI] //P3MT/NTC est évaluée à 11,89 kW.kg⁻¹.

Cette valeur est équivalente à celle obtenue par *Lewandowski et al.* pour le dispositif CA//CA dans [Emim][TFSI] (11,6 kW.kg⁻¹) [254].

Afin d'augmenter l'énergie délivrée sans perdre en puissance, il serait certainement intéressant de réaliser des dispositifs polymères asymétriques utilisant deux polymères différents en dopage p (supercondensateurs de type II) avec par exemple du polypyrrole ou du poly(3,4-éthylenedioxythiophène) en électrode négative, mais également de réaliser des dispositifs hybrides, permettant tous les deux d'augmenter la tension de fonctionnement des dispositifs.

III.3.1.3. Étude par spectroscopie d'impédance électrochimique

La **Figure III-35** présente le spectre d'impédance du dispositif symétrique réalisé sur une gamme de fréquence allant de 1 MHz à 10 mHz pour une amplitude de 10 mV. La mesure est réalisée pour une tension de 0,1 V permettant d'avoir deux électrodes à un potentiel proche et à moitié dopées.



Figure III-35 : Spectre d'impédance entre 1 MHz et 10 mHz du dispositif symétrique NTC/P3MT//[Emim][TFSI]//P3MT/NTC (m_t =7,5 mg.cm⁻², 2,01 cm²) à 25 °C (ΔE =0,1 V)

Le spectre d'impédance du dispositif présente à haute fréquence une résistance surfacique R_s de 1,9 Ω (soit 3,82 Ω .cm²). Celle-ci correspond majoritairement à la résistance de l'électrolyte dans le dispositif. En effet, d'après la littérature [11,255], le liquide ionique [Emim][TFSI] présente une conductivité ionique moyenne d'environ 9 mS.cm⁻¹, ce qui équivaut à une résistance de 1,44 Ω dans le dispositif d'après la formule suivante :

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{S} \quad (\text{en } \Omega) \tag{III-19}$$

avec σ la conductivité ionique de l'électrolyte (en S.m⁻¹), l la distance entre les deux électrodes, soit l'épaisseur du séparateur (en m) et S la surface des électrodes (en m²).

L'augmentation de la résistance R_s dans le dispositif par rapport à la résistance théorique de l'électrolyte peut être attribuée à la tortuosité du séparateur qui augmente ainsi la résistance du milieu ionique.

A basses fréquences, le spectre d'impédance présente une droite quasi verticale (85 °) caractéristique de la polarisation de l'électrode (stockage pseudo-capacitif). Cette dernière permet de remonter à l'ESR du dispositif correspondant à l'intersection entre la régression linéaire de la droite avec l'axe des réels. La valeur obtenue à l'aide de cette méthode indique une ESR d'environ 3,5 Ω (soit 7,04 Ω .cm²), en accord avec la valeur calculée par cyclage

galvanostatique. Cette ESR, représentant la somme des résistances du système, inclut notamment la résistance surfacique Rs, la résistance de l'électrolyte au sein de la porosité des électrodes et la résistance au transfert de charge.

Afin d'identifier la fréquence limite entre le comportement résistif et capacitif du dispositif, les résultats d'impédance sont étudiés en termes de capacitance réelle et imaginaire.



Figure III-36 : Evolution de la partie réelle (C') et imaginaire de la capacitance (C'') du dispositif symétrique NTC/P3MT//[Emim][TFSI]//P3MT/NTC (m_t =7,5 mg.cm⁻², 2,01 cm²) à 25 °C en fonction de la fréquence (ΔE =0,1 V)

L'évolution de la capacitance réelle (C') du dispositif en fonction de la fréquence (**Figure III-36A**) montre qu'une valeur maximale de 27 F.g⁻¹ est obtenue pour une fréquence de 10 mHz. Cette valeur, correspondant à la capacitance spécifique du dispositif symétrique, est en accord avec les valeurs mesurées par voltammétrie cyclique ainsi que par cyclage galvanostatique à faibles régimes de charge.

L'évolution de la partie imaginaire (C'') de la capacitance, représentant la quantité d'énergie dissipée attribuée à des pertes diélectriques dans le système (effet Joules), présente un maximum pour une fréquence caractéristique de 0,105 Hz, soit pour un temps de relaxation de 9,5 s (**Figure III-36B**). Ainsi, pour des temps de décharge inférieurs à 9,5 s, le dispositif se comporte principalement comme une résistance et une partie de l'énergie et de la puissance fournie est dissipée sous forme de chaleur, tandis que pour des temps de décharge supérieurs à 9,5 s, le dispositif se comporte principalement comme une résistance et une partie de l'énergie et la puissance sont restituées efficacement.

Pour que le supercondensateur puisse fournir une énergie et une puissance efficace rapidement, la constante de temps doit être la plus faible possible. Cette constante est également appelée facteur de mérite du supercondensateur [256].

A titre de comparaison, *A. Lewandowski et al.* ont reporté un temps de relaxation de 39 s pour un dispositif EDLC CA//CA dans le liquide ionique [Emim][TFSI] à température ambiante [254], bien supérieur à celui obtenu pour notre dispositif symétrique NTC/P3MT//P3MT/NTC, ce qui semble indiquer une plus faible ESR pour notre dispositif (pour lequel la densité des électrodes (en mg.cm⁻²) est nettement moins importante par ailleurs).

III.3.1.4. Influence de la température sur les propriétés de stockage

La température influence de manière prépondérante les propriétés physico-chimiques des électrolytes, telles que la viscosité, la conductivité ionique ou encore la stabilité électrochimique. Par conséquent, les propriétés de stockage des systèmes électrochimiques peuvent également être considérablement affectées par la température de fonctionnement.

Dans l'objectif d'étudier l'influence de la température de cyclage sur les propriétés de stockage électrochimique du dispositif symétrique NTC/P3MT // [Emim][TFSI]/ P3MT/NTC, ce dernier est caractérisé par voltammétrie cyclique ainsi que par cyclage galvanostatique à une température de 60°C.



Figure III-37 : (A) Caractérisation par voltammétrie cyclique à 5 mV.s⁻¹ du dispositif symétrique NTC/P3MT//[Emim][TFSI] //P3MT/NTC (m_t =7,5 mg.cm⁻², 2,01 cm²) à 25 °C et à 60 °C. (B) Évolution de la capacitance spécifique en fonction de la vitesse de balayage et de la température de cyclage.

La **Figure III-37A** présente les voltamogrammes cycliques à 5 mV.s⁻¹ du dispositif symétrique pour une température de cyclage de 25 °C et 60 °C. Celle-ci indique clairement une diminution de la tension de fonctionnement maximale du dispositif lorsqu'une température de 60 °C est appliquée, passant ainsi de 1,5 V à 25 °C à une tension de 1,2 V à 60 °C. Par ailleurs, une diminution de 16 à 22 % de la capacitance spécifique du dispositif (selon la vitesse de balayage définie) est constatée lors du cyclage à haute température (**Figure III-37B**). Notons que les valeurs de capacitance déterminées à 60 °C sont mesurées pour une tension de fonctionnement de 1,5 V.

Il semblerait que l'augmentation de la température induise une variation du potentiel d'équilibre du système faisant qu'à l'état déchargé, les matériaux ne se situent plus à 50 % du dopage maximal mais à un taux inférieur (autodécharge du dispositif activé thermiquement). Ainsi, lors de la charge, la capacitance spécifique du dispositif, et donc la tension de fonctionnement sur laquelle s'effectue efficacement le stockage des charges, sont limitées par la cathode qui ne cycle plus complètement sur le domaine de potentiel correspondant à la moitié du domaine d'électroactivité du polymère conjugué. A 60 °C, le dispositif symétrique ne cycle plus sur un domaine d'électroactivité optimal et les performances de stockage diminuent.



Figure III-38 : (A) Cyclage galvanostatique à 0,4 A.g⁻¹ du dispositif symétrique NTC/P3MT//[Emim][TFSI]//P3MT/NTC (m_t=7,5 mg.cm⁻², 2,01 cm²) à 25 °C et 60 °C. (B) Évolution de la capacitance spécifique du dispositif en fonction du régime de courant appliqué et de la température de cyclage.

Les résultats obtenus par cyclage galvanostatique pour une tension de fonctionnement de 1,5 V indiquent quant à eux une diminution des temps de décharge du dispositif lorsque ce dernier est cyclé à 60°C (**Figure III-38**). En effet, la température diminue la viscosité du liquide ionique (\approx 11 mPa.s à 60°C) ce qui améliore les cinétiques de charge-décharge du dispositif. Par ailleurs,

la capacitance spécifique du dispositif étant plus faible à 60 °C, les temps de charge-décharges sont également plus courts.

A partir des données galvanostatiques, le diagramme de Ragone du dispositif symétrique à 60 °C est tracé et présenté **Figure III-39** comparativement à celui obtenu à 25 °C.



Figure III-39 : Diagramme de Ragone du dispositif symétrique NTC/P3MT//[Emim][TFSI]//P3MT/NTC ($m_t=7,5$ mg.cm⁻², 2,01 cm²) à 25 °C et à 60°C pour des régimes de charge-décharge allant de 2 à 21 C.

La diminution de la capacitance spécifique du dispositif, induite par l'augmentation de la température de cyclage, entrainent une diminution de l'énergie spécifique pouvant être stockée et délivrée, passant ainsi de 8,19 Wh.kg⁻¹ à 25°C à 6,63 Wh.kg⁻¹ à 60°C pour un régime de charge-décharge de 2 C (soit une diminution de près de 20 %). Par ailleurs, en considérant une tension maximale de 1,2 V à 60 °C à la place des 1,5 V pris en compte, des valeurs encore plus faibles d'énergie spécifique sont attendues (environ 5 Wh.kg⁻¹). En revanche, la diminution des temps de décharge améliore légèrement la puissance fournie par le dispositif avec une puissance moyenne atteinte de 1040 W.kg⁻¹ au plus fort régime de charge-décharge et une puissance maximale estimée à 12,54 kW.kg⁻¹.

Dans l'objectif d'augmenter la tension de fonctionnement de nos systèmes, et par conséquent l'énergie stockée, une configuration hybride, associant un matériau composite NTC alignés/P3MT (électrode positive) à une électrode composite de carbone activé (électrode négative), est réalisée et étudiée dans la suite du chapitre.

III.3.2. Dispositif hybride CA // P3MT/NTC

Le dispositif hybride est assemblé à partir d'une électrode nanocomposite NTC alignés/P3MT comportant 80 % en masse de P3MT par masse totale de composite, et d'une électrode composite de carbone activé (CA) comportant 60 % en masse de CA (Norit DLC Super 50), 32 % de noir de carbone, et 8 % de liant, pressée sur une grille d'acier inoxydable. Ces électrodes (disques de 2,01 cm²), représentant respectivement le pôle positif et le pôle négatif du système, sont isolées électriquement l'une de l'autre par un séparateur en microfibre de verre de type Whatman imbibé de liquide ionique [Emim][TFSI]. L'assemblage est réalisé en boite à gants sous une atmosphère contrôlée d'Argon dans une cellule de type « pile bouton » (*cf.* Annexe A.1.1 – Test en dispositifs supercondensateurs).

Dans ce type de dispositif, la nature du processus de charge/décharge des deux électrodes diffère : l'énergie est stockée via le phénomène de dopage positif du polymère au pôle positif du système (processus pseudocapacitif) et via le phénomène d'accumulation électrostatique des charges dans la double couche du carbone activé (processus capacitif) au pôle négatif. Par conséquent, la capacitance spécifique des deux électrodes, mais également leur tension de fonctionnement maximale respective, diffèrent : la plage de fonctionnement du matériau composite NTC alignés/P3MT est limitée par la plage de potentiel liée au processus de dopage/dédopage du polymère, tandis que celle de l'électrode de CA, plus large, est essentiellement limitée par la fenêtre de stabilité électrochimique du liquide ionique. Ainsi, chaque électrode cyclant sur sa plage de potentiel respective, la tension de fonctionnement maximale atteinte par le dispositif hybride, et donc l'énergie stockée/restituée, est améliorée comparativement à un dispositif symétrique de type I (et de type II) (*cf.* §I.6).

Afin d'atteindre des performances de stockage optimales, notamment en termes d'énergie, de puissance et de stabilité au cyclage, il est important de procéder à l'équilibrage de la masse des électrodes dans le dispositif hybride, i.e. de la charge stockée par les deux électrodes, de façon à ce que chacune puisse cycler sur sa plage optimale de fonctionnement, et ce, sans risque de dégradation des matériaux et de l'électrolyte.

III.3.2.1. Équilibrage du système hybride

Pour un fonctionnement optimal, l'équilibrage de la masse des électrodes dans un dispositif hybride doit tenir compte des différentes valeurs de capacitance des deux matériaux et des différentes gammes de tension sur lesquelles s'effectue leur processus de charge/décharge respectif de façon à ce que la charge stockée sur chaque électrode soit identique.

Etant donné que le matériau composite NTC alignés/P3MT constitue le pôle positif du dispositif et le matériau composite de CA le pôle négatif, lorsque que celui-ci se charge, le matériau NTC alignés/P3MT est dopé positivement (extraction d'électrons, insertions d'anions) tandis que le matériau carboné se charge négativement (injection d'électrons, accumulation de cation). Ainsi, pour un système chargé équilibré, la charge relative à la réduction du carbone activé ($Q^{(-)}$) doit être égale à la charge relative à l'oxydation du matériau composite NTC alignés/P3MT ($Q^{(+)}$), et inversement lors de la décharge du système :

$$Q^{(-)} = Q^{(+)}$$
 (III-20)

Soit, en considérant la capacitance et la tension de fonctionnement respective de chaque électrode :

$$m^{(-)} \cdot C^{(-)} \cdot \Delta E^{(-)} = m^{(+)} \cdot C^{(+)} \cdot \Delta E^{(+)}$$
 (III-21)

avec $m^{(-)}$, $C^{(-)}$, $\Delta E^{(-)}$ et $m^{(+)}$, $C^{(+)}$, $\Delta E^{(+)}$ les masses, capacitances et tensions de fonctionnement respectives de la cathode et de l'anode.

Il est alors possible de définir le rapport entre la masse de l'électrode composite de CA et celle du matériau composite NTC alignés/P3MT permettant d'obtenir un dispositif hybride équilibré fonctionnant une plage de tension optimale :

$$R = \frac{m^{(+)}}{m^{(-)}} = \frac{C^{(-)} \cdot \Delta E^{(-)}}{C^{(+)} \cdot \Delta E^{(+)}}$$
(III-22)

Afin de déterminer ce rapport, les performances de stockage de l'électrode composite de CA, notamment en termes de capacitance spécifique et de tension de fonctionnement, sont étudiées dans le liquide ionique [Emim][TFSI] par voltammétrie cyclique dans une cellule à trois électrodes.

A. Caractérisation d'une électrode composite de carbone activé

L'électrode composite est préparée en mélangeant 60 % de carbone activé, 32 % de noir de carbone et 8 % d'un mélange CMC-PTFE (*cf.* Annexe C.2. - Préparation des électrodes composites de CA). Le carbone activé utilisé est le Norit® DLC Super 50 (carbone microporeux) dont les caractéristiques sont présentées dans le **Tableau III-1**. Le noir de carbone est utilisé pour assurer la percolation entre les grains de matière active et ainsi améliorer la conductivité électrique du matériau, tandis que le mélange CMC-PTFE est utilisé comme liant afin d'assurer la tenue mécanique de l'électrode.

Tableau III-1 : Caractéristiques du carbone activé Norit® DLC Super 50 [257] .

Caractéristiques	$D_{particule}^*$	S_{BET}^{*}	S _{micro} *	D _{micro} *	V _{micro} *	V_t^*
Unités	μm	m².g⁻¹	<i>m</i> ².g⁻¹	nm	cm³.g⁻¹	cm³.g⁻¹
Norit [®] DLC Super 50	≤ 50	1660	950	0,8	0,42	0,88

* $D_{particule}$ la taille de particule, S_{BET} la surface spécifique déterminée par la méthode BET, S_{micro} , D_{micro} , V_{micro} , la surface spécifique, la taille et le volume des micropores déterminés par calculs QSDFT et V_t le volume total de pore

Afin de déterminer ses performances de stockage électrochimique, l'électrode composite est caractérisée dans une cellule à trois électrodes de type Swagelock®. La cellule est assemblée en boite à gants à partir de deux électrodes composites de CA (0,785 cm²) pressées sur des grilles d'acier inoxydable et isolées électriquement l'une de l'autre par un séparateur en microfibre de verre de type Whatman® imbibé de liquide ionique [Emim][TFSI]. La cathode (m_e =5,48 mg.cm⁻²) constitue l'électrode de travail du système, ainsi son comportement en réduction peut être étudié ; l'anode constitue la contre-électrode du système. Afin que la réponse en courant de l'électrode de travail ne soit pas limitée, la masse de la contre-électrode est placée en excès (électrode sur-capacitive). Une pseudo-référence d'argent est ajoutée afin de pouvoir contrôler le potentiel de l'électrode de travail de CA.

Le noir de carbone et le liant ne participant pas au stockage des charges dans l'électrode composite, leur masse n'est pas prise en compte dans la masse totale m_e de l'électrode de CA.

i. Étude de la plage de fonctionnement $\Delta E^{(-)}$ de l'électrode composite de CA

En raison de son processus de stockage capacitif, la plage de fonctionnement de l'électrode de CA est essentiellement limitée par la fenêtre de stabilité de l'électrolyte

[Emim][TFSI], et plus particulièrement à la cathode, par la réduction du cation imidazolium. D'après la littérature, cette réduction s'effectue à un potentiel d'environ -2 V/Ag sur une électrode plane de platine ou de carbone vitreux [11,255]. Toutefois, la limite cathodique est généralement supérieure ($\Delta E^{(-)}$ plus faible) sur carbone activé en raison de sa plus grande surface spécifique.

Afin de déterminer la plage cathodique de potentiel $\Delta E^{(-)}$ sur laquelle peut cycler l'électrode sans risques de dégradations de l'électrolyte, le potentiel cathodique limite de l'électrode de CA dans [Emim][TFSI] est étudié. L'étude est réalisée par voltammétrie cyclique à 5 mV.s⁻¹ en diminuant progressivement la borne cathodique de potentiel (**Figure III-40A**) et en mesurant pour chaque voltamogramme les rendements coulombiques (η) (**Figure III-40B**). Ces derniers permettent de quantifier l'efficacité des processus de charge-décharge via la mesure du rapport entre la charge électrique délivrée par l'électrode (Q_d) et celle nécessaire à la charger (Q_c).

$$\eta = \frac{Q_d}{Q_c} .100 \text{ (en \%)}$$
 (III-23)

Ainsi, la mesure des rendements coulombiques permet de déterminer de façon précise le potentiel à partir duquel des réactions irréversibles ont lieu, et permet par conséquent de limiter la dégradation du dispositif.



Figure III-40 : (A) Optimisation du potentiel de fonctionnement cathodique d'une électrode de carbone activé $(m_e=5,48 \text{ mg.cm}^2, 0,785 \text{ cm}^2)$ dans [Emim][TFSI] par voltammétrie cyclique à 5 mV.s⁻¹ et à T=25 °C. (B) Évolution du rendement coulombique de l'électrode de CA en fonction du potentiel cathodique.

Les voltamogrammes cycliques obtenus indiquent un comportement capacitif comme attendu pour une électrode de carbone activé. Toutefois, au fur et à mesure que le potentiel cathodique diminue, la forme du voltamogramme devient de moins en moins rectangulaire en raison de l'augmentation du stockage des ions dans la microporosité du carbone sous l'effet de la polarisation de l'électrode. A partir de -1,7 V, un système faradique réversible est observé. Ce dernier pourrait correspondre à un processus d'adsorption/désorption d'hydrogène [258] ou d'oxygène dissous provenant de faibles traces de solvant dans l'électrode de CA suite à sa préparation.

Pour des potentiels cathodiques inférieurs à -1,7 V/Ag, le rendement coulombique (η) devient supérieur à 100 % indiquant la réduction irréversible (dégradation) de l'électrolyte (et/ou de l'électrode (liant))

ii. Étude de la capacitance $C^{(-)}$ de l'électrode composite de CA

Afin de déterminer la capacitance spécifique de l'électrode de CA et d'étudier l'influence de la cinétique de charge sur ses propriétés de stockage, celle-ci est caractérisée par voltammétrie cyclique dans [Emim][TFSI] sur une gamme de potentiel allant de 0 à -1,7 V/Ag pour différentes vitesses de balayage.



Figure III-41 : (A) Cyclage voltampérométrique d'une électrode de carbone activé (m_e =5,48 mg.cm⁻², 0,785 cm²) dans [Emim][TFSI] pour différentes vitesses de balayage et à T=25°C. (B) Évolution de la capacitance spécifique de l'électrode de carbone activé en fonction de la vitesse de balayage.

L'allure des voltamogrammes (**Figure III-41A**) indique un comportement capacitif avec une composante résistive importante, notamment pour les fortes vitesses de balayage, se traduisant par une déformation des voltamogrammes et une lente inversion de la polarité du courant lors
du changement de direction du balayage en potentiel. Cette résistivité, notamment induite par la faible diffusion des ions de l'électrolyte (cations [Emim⁺]) dans la porosité du carbone liée à la viscosité du liquide ionique, entraine une rapide diminution de la capacitance spécifique de l'électrode passant de 148 F.g⁻¹ de masse totale d'électrodes à 1 mV.s⁻¹ à 97 F.g⁻¹ à 20 mV.s⁻¹, soit une diminution de près de 35 % de la capacitance (**Figure III-41B**). Néanmoins, pour des faibles vitesses de balayage, les valeurs de capacitance spécifique obtenues semblent en accord avec celles reportées dans la littérature en milieu liquide ionique ou en milieu organique PC/Et₄NBF₄ [205,212,259].

Afin d'améliorer les performances de stockage de l'électrode composite de CA, il serait nécessaire d'adapter la porosité du carbone à la taille des ions de l'électrolyte à l'image des travaux réalisés par *Largeot et al.* sur des carbones dérivés de carbures dans [Emim][TFSI] [260]. Ces deniers montrent en effet l'influence de la taille des pores sur la capacitance des matériaux et déterminent un optimum pour une taille de pores proche de la taille des ions mis en jeux.

B. Équilibrage des masses / Détermination du rapport R

L'équilibrage de la masse des électrodes composites NTC alignés/P3MT et CA est réalisé sur la base des valeurs de capacitance et des tensions de fonctionnement respectives de chaque électrodes, obtenues lors de leurs caractérisations électrochimiques en configuration à trois électrodes dans [Emim][TFSI]. La difficulté de cet équilibrage réside dans le fait que chaque électrode ne présente pas la même cinétique de charge en fonction du régime appliqué. Par conséquent, l'équilibrage de la masse des électrodes dans le dispositif n'est possible que pour une gamme de vitesses de balayage ou de densités de courant définie.

L'équilibrage de la masse des électrodes dans le dispositif hybride est ici réalisé pour une vitesse de balayage de 2 mV.s⁻¹ en considérant, d'une part, la masse totale de l'électrode composite NTC alignés/P3MT, et d'autre part, la masse du CA seul.



Figure III-42 : Domaine de cyclabilité de l'électrode négative de carbone activé (CA) et de l'électrode positive NTC alignés/P3MT à 2 mV.s⁻¹ et à T=25°C

Compte tenu des potentiels limites de chaque électrode dans [Emim][TFSI], un dispositif hybride CA//[Emim][TFSI]//P3MT/NTC pouvant cycler sur une tension supérieure à 3 V est réalisable avec un rapport $R = m^{(+)}/m^{(-)}$ de 1,3 (**Figure III-42**).

Comparativement à des dispositifs hybrides CA//P3MT réalisés à partir d'électrolytes organiques classiques tels que le PC/Et₄NBF₄ pour lesquels la tension est généralement limitée à 2,5/3 V [209,261], l'utilisation du liquide ionique [Emim][TFSI] permet d'augmenter la tension de fonctionnement des dispositifs en raison de sa plus large fenêtre de stabilité électrochimique.

En effet, *Balducci et al.* [262] ainsi que *Arbizzani et al.* [158] ont montré la possibilité d'atteindre des tensions de 3,6 à 3,9 V pour un dispositif hybride CA//P3MT avec l'utilisation du liquide ionique 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ([C4mPyrr][TFSI] ou [Pyrr₁₄][TFSI]) mais pour lequel la viscosité est plus importante et la conductivité ionique beaucoup plus faible (η =85 cP et σ =2,2 mS.cm⁻¹ à 25 °C [263]).

III.3.2.2. Étude des performances de stockage du dispositif hybride

A. Détermination de la tension de fonctionnement maximale

La tension de fonctionnement maximale du dispositif hybride CA // [Emim][TFSI] // P3MT/NTC ($m_t = 4,35 \text{ mg.cm}^{-2}$) est étudiée par voltammétrie cyclique à 5 mV.s⁻¹ en augmentant progressivement la borne de potentiel anodique. La borne inférieure est quant à elle maintenue à 0 V, c'est-à dire à la tension d'équilibre du système en circuit ouvert.



Figure III-43 : (A) Optimisation de la tension de fonctionnement du dispositif hybride CA//[Emim][TFSI]//P3MT/NTC ($m_t = 4,35 \text{ mg.cm}^{-2}, 2,01 \text{ cm}^2$) de type pile bouton à 5 mV.s⁻¹ et à T= 25°C. (B) Évolution de la capacitance spécifique et du rendement coulombique du dispositif en fonction de la tension de cellule.

La **Figure III-43A** présente les voltamogrammes cycliques du dispositif hybride CA // [Emim][TFSI] // NTC/P3MT pour des tensions comprises entre 1,2 et 3,2 V. Ces derniers présentent un comportement pseudo-capacitif avec la présence d'un système d'oxydo-réduction correspondant au processus de dopage-dédopage du matériau positif NTC alignés/P3MT. Pour des tensions inférieures à 1,2 V, le dopage du polymère n'étant pas encore totalement réalisé, la contribution du matériau positif NTC alignés/P3MT est plus faible et le voltamogramme présente un comportement capacitif.

Pour des tensions de fonctionnement supérieures à 2,7 V, une augmentation de la densité de courant est observée en fin de balayage anodique. Celle-ci est attribuée à des réactions irréversibles se produisant sur les électrodes, telles que la réduction de l'électrolyte à la cathode ou encore la suroxydation du matériau positif NTC alignés/P3MT à l'anode, et provoquant une

augmentation plus marquée de la capacitance spécifique du dispositif ainsi qu'une diminution plus marquée des rendements coulombiques (**Figure III-43B**).

Par conséquent, afin de limiter la dégradation du dispositif hybride, sa tension de fonctionnement maximale est fixée à 2,7 V. Cette tension est inférieure à celle déterminée lors de l'équilibrage des masses des deux électrodes pour une vitesse de 2 mV.s⁻¹, indiquant un possible déséquilibre du système (état de charge des électrodes non optimale lors de l'assemblage).

B. Cyclage voltampérométrique et galvanostatique

Les propriétés de stockage électrochimique du dispositif hybride sont étudiées par cyclage voltampérométrique ainsi que par cyclage galvanostatique pour différents régimes de charge et de décharge afin de déterminer l'effet de la cinétique de charge/décharge sur la capacitance du dispositif, et donc sur l'énergie et la puissance spécifique délivrées.



Figure III-44 : (A) Cyclage voltampérométrique du dispositif hybride CA//[Emim][TFSI]//P3MT/NTC ($m_t = 4,35 \text{ mg.cm}^{-2}, 2,01 \text{ cm}^2$) à T=25°C pour différentes vitesses de balayage. (B) Évolution de la capacitance spécifique du dispositif par masse totale active des deux électrodes en fonction de la vitesse de balayage.

La **Figure III-44A** présente les voltamogrammes cycliques du dispositif hybride réalisés à différentes vitesses de balayage sur une gamme de tension comprise entre 0 et 2,7 V, correspondant à la tension de fonctionnement maximale du dispositif. Pour des faibles vitesses de balayage, l'allure des voltamogrammes présente un signal pseudo-capacitif bien réversible se traduisant par une rapide inversion du courant de polarisation. Ainsi, une capacitance

spécifique de 26 F.g⁻¹ total d'électrodes est atteinte à 1 mV.s⁻¹, similaire à celle obtenue dans le dispositif symétrique (**Figure III-44B**).

Cette valeur de capacitance est légèrement inférieure à celles reportées dans la littérature pour des dispositifs hybrides CA//P3MT utilisant l'électrolyte organique PC/Et₄NBF₄. En effet, *Mastragostino et al.* ont reporté une capacitance spécifique de 39 F.g⁻¹ de masse active totale (soit 33 F.g⁻¹ total d'électrodes) pour un dispositif hybride fonctionnant sur une tension de 2 V dans l'électrolyte PC/Et₄NBF₄ [264], de même qu'une valeur de 35 F.g⁻¹ de masse totale est reportée par *Laforgue et al.* pour le même dispositif [261]. Plus récemment, *Sivaraman et al.* font état d'un dispositif CA//PC/Et₄NBF₄//NTC/P3MT (NTC enchevêtrés) présentant une capacitance spécifique de 36,7 F.g⁻¹ totale de matière active [209]. Cette différence de capacitance peut être attribuée à la plus faible conductivité ionique et la plus grande viscosité du liquide ionique [Emim][TFSI] comparativement à l'électrolyte organique classique PC/Et₄NBF₄. Toutefois, la capacitance du dispositif hybride CA// [Emim][TFSI] // NTC/P3MT peut encore être améliorée par un meilleur contrôle de l'état de charge respectif des électrodes lors de leur assemblage.

Lorsque la vitesse de balayage augmente, le signal devient plus résistif et moins réversible avec une lente inversion du courant de polarisation lors du changement de direction du balayage en potentiel. Ainsi, la capacitance spécifique du dispositif hybride décroit fortement avec l'augmentation de la vitesse de balayage passant de 26 F.g⁻¹ de masse active totale à 1 mV.s⁻¹ à 12 F.g⁻¹ à 100 mV.s⁻¹ (soit une diminution de plus de 50 %). Cette limitation n'étant pas observée dans le cas du dispositif symétrique NTC/P3MT//P3MT/NTC, nous en concluons que l'électrode composite de CA est cinétiquement limitante dans le dispositif de configuration hybride et /ou que le fonctionnement de l'électrode NTC alignés/P3MT est plus lente sur sa plage de tension utilisée dans le dispositif hybride que celle utilisée dans le dispositif de type I. La forte résistivité serait donc liée à la faible vitesse de transport des cations [Emim⁺] dans la porosité du carbone utilisé, comme nous l'avons déjà observé dans le dispositif symétrique CA//CA, ou par une cinétique de transfert de charge plus lente pour un taux de dopage maximal (cyclage du matériau NTC alignés/P3MT sur sa plage maximale de fonctionnement et non sur sa demi-plage).

Afin de confirmer et compléter les résultats obtenus par voltammétrie cyclique, les performances de stockage du dispositif hybride sont étudiées par cyclage galvanostatique pour des régimes de charge/décharge compris entre 0,27 et 2,7 A.g⁻¹.



Figure III-45 : (A) Cyclage galvanostatique du dispositif hybride CA//[Emim][TFSI]//P3MT/NTC ($m_t = 4,35$ mg.cm⁻², 2,01 cm²) à T=25°C pour différents régimes de courant (B) Evolution de la capacitance spécifique du dispositif par masse totale en fonction du régime de courant appliqué.

La **Figure III-45A** présente les cycles de charge/décharge du dispositif soumis à des densités de courant de 0,27 A.g⁻¹, 0,81 A.g⁻¹ et 1,35 A.g⁻¹. Ces cycles montrent la présence de fortes chutes ohmiques lors de l'inversion de la polarité du courant traduisant une forte résistance interne du dispositif hybride.

A partir des valeurs de chutes ohmiques, une ESR moyenne de 60,8 Ω . cm² est déterminée pour le système à 25 °C sur la gamme de régimes étudiés. Etant donné la résistance théorique du liquide ionique [Emim][TFSI] relativement à sa conductivité ionique (1,44 Ω soit 2,89 Ω .cm²), l'ESR du dispositif hybride est probablement liée à une contribution prépondérante des matériaux et des interfaces, notamment à celles de l'électrode composite de CA, non optimisée ici en termes de composition et de choix du carbone activé pour une étude en milieu [Emim][TFSI].

Ainsi, l'évolution de la capacitance spécifique ($C_{m_{sc}}$) du dispositif, calculée à partir de l'intégration du courant de décharge selon l'équation (**III-9**), en fonction de la densité de courant appliquée (**Figure III-45B**) montre une forte décroissance avec l'augmentation du courant, passant alors de 22,6 F.g⁻¹ total d'électrodes pour 0,27 A.g⁻¹ à 5,6 F.g⁻¹ pour 2,7 A.g⁻¹(diminution de plus de 75 %).

En ne prenant pas en compte la contribution de la chute ohmique, c'est-à-dire dans le cas d'un dispositif optimisé en termes d'ESR, des valeurs de capacitance comprises entre 26,7 F.g⁻¹ et 18,8 F.g⁻¹ sont obtenues (équation (**III-15**)). Ainsi, la forte diminution de la capacitance du dispositif hybride à hauts régimes est attribuée en grande partie à la forte ESR du système.



Figure III-46 : Diagrammes de Ragone à 25 °C du dispositif hybride CA//[Emim][TFSI]//P3MT/NTC (2,01 cm², m_t = 4,35 mg.cm⁻²) pour des régimes de courant compris entre 0,27 et 2,7 A.g⁻¹ et du dispositif symétrique NTC/P3MT//[Emim][TFSI]//P3MT/NTC (2,01 cm², m_t =7,5 mg.cm⁻²) pour des régimes de courant compris entre 0,07 et 1,4 A.g⁻¹

La **Figure III-46** présente le diagramme de Ragone du dispositif hybride obtenu à 25 °C à partir des données du cyclage galvanostatique réalisé pour différents régimes de charge/décharge, et ce, comparativement à celui du dispositif symétrique de type I étudié précédemment. Ce diagramme montre que le dispositif hybride atteint une énergie spécifique de 23 Wh.kg⁻¹ au plus faible régime de charge-décharge étudié. Cette valeur décroit fortement pour des régimes plus importants (perte de 75 % de l'énergie au régime le plus élevé) en raison de la diminution de la capacitance spécifique du dispositif hybride induite par la forte ESR du système. Ainsi, par extrapolation de la courbe, une puissance maximale de l'ordre de 4,5 kW.kg⁻¹ est estimée. Cette valeur de puissance maximale est toutefois inférieure à la valeur maximale de 6,90 kW.kg⁻¹ évaluée à partir de la résistance série équivalente. Ainsi, des régimes de décharge plus importants restent à réaliser pour pousser les études en puissance du dispositif hybride et déterminer sa puissance maximale réelle.

En raison de la forte ESR du système et malgré le gain en densité d'énergie pouvant être délivrée par le dispositif hybride, comparativement au dispositif symétrique de type I, la puissance maximale atteinte est bien inférieure.

Chapitre III

Dans le cas d'un dispositif hybride optimisé en terme d'ESR, l'énergie du système pourraient atteindre jusqu'à 27 Wh.kg⁻¹ avec une puissance maximale bien supérieure à celle obtenue ici et ainsi atteindre des performances au moins équivalentes à celles du dispositif hybride CA//PC/Et₄NBF₄//P3MT reporté par *Laforgue et al.* (E = 31 Wh.kg⁻¹ et Pmax = 9 kW.kg⁻¹) [261].

III.3.2.3. Influence de la température de cyclage

Afin d'étudier l'influence de la température de cyclage sur les propriétés de stockage électrochimique du dispositif hybride CA // [Emim][TFSI] // P3MT/NTC, ce dernier est caractérisé par voltammétrie cyclique ainsi que par cyclage galvanostatique à une température de 60 °C.



Figure III-47 : (A) Caractérisation par voltammétrie cyclique à 5 mV.s⁻¹ du dispositif hybride CA//[Emim][TFSI]//P3MT/NTC ($m_t = 4,35$ mg.cm⁻², 2,01 cm²) à 25°C et 60 °C, (B) Évolution de la capacitance spécifique du dispositif par masse totale en fonction de la vitesse de balayage et de la température de cyclage.

La **Figure III-47A** présente les voltamogrammes cycliques à 5 mV.s⁻¹ du dispositif hybride pour une température de cyclage de 25 °C et 60 °C. Ces derniers, relativement identiques, semble indiquer une faible influence de la température sur les propriétés de stockage du dispositif, notamment sur sa capacitance spécifique. Afin de confirmer ce résultat, l'étude voltampérométrique est réalisée pour différentes vitesses de balayage et les valeurs de capacitance spécifique, calculées par masse totale d'électrodes, sont reportées **Figures III-47B**. Ainsi, l'évolution de la capacitance en fonction de la vitesse montre que des valeurs relativement similaires sont obtenues quelle que soit la température de cyclage sur la gamme de vitesses étudiées.



Figure III-48 : (A) Cyclage galvanostatique à 0,27 A.g⁻¹ du dispositif hybride CA//[Emim][TFSI]//P3MT/NTC $(m_t = 4,35 \text{ mg.cm}^2, 2,01 \text{ cm}^2)$ à 25 °C et à 60 °C, (B) Évolution de la capacitance spécifique du dispositif en fonction du régime de courant appliqué et de la température de cyclage.

Les résultats obtenus par cyclage galvanostatique (**Figures III-48A** et **III-48B**) à faibles régimes confirment la faible influence de la température sur les propriétés de stockage du dispositif, notamment sur les cinétiques de charge et de décharge avec des temps de décharge relativement identiques pour un même régime appliqué. Une légère augmentation de la capacitance spécifique du dispositif est en revanche constatée à 60 °C pour des régimes supérieurs à 1,35 A.g⁻¹. Avec l'augmentation de la température, la viscosité du liquide ionique diminue et la capacitance du système est moins limitée à forts régimes par la vitesse de transport des ions dans les électrodes.

Par ailleurs, l'augmentation de la température induit une forte diminution de l'ESR du dispositif passant alors de 60,8 Ω .cm² pour une température de cyclage de 25 °C à 35,3 Ω .cm² en moyenne pour une température de 60 °C. Ce résultat s'explique par l'augmentation de la conductivité du liquide ionique [Emim][TFSI] à plus haute température, associée à la diminution de sa viscosité.

A partir des données galvanostatiques, le diagramme de Ragone du dispositif hybride à 60 °C est tracé et présenté **Figure III-49** comparativement à celui obtenu à 25 °C.



Figure III-49 : Diagramme de Ragone du dispositif hybride CA//[Emim][TFSI]//P3MT/NTC ($m_t = 4,35$ mg.cm⁻², 2,01 cm²) à 25 °C et à 60 °C pour des régimes de courant compris entre 0,27 et 2,7 A.g⁻¹.

L'augmentation de la capacitance spécifique du dispositif pour les régimes de charge/décharge plus élevés, induite par l'augmentation de la température de cyclage, entraîne une augmentation de l'énergie spécifique du dispositif pour les valeurs de puissance les plus importantes (+ 50,3 % à la puissance la plus élevée). Par ailleurs, pour une densité d'énergie définie, la puissance du dispositif augmente avec la température en raison de la diminution de l'ESR. Ainsi, la puissance maximale atteinte par le dispositif hybride à 60°C est de 11,9 kW.kg⁻¹, soit plus de 72 % supérieure à celle obtenue à 25°C.

A titre de comparaison, *Balducci et al.* ont reporté la réalisation d'un dispositif hybride CA//[C4mPyrr][TFSI]//P3MT présentant une énergie et une puissance spécifique de 24 Wh.kg⁻¹ et 14 kW.kg⁻¹ à 60 °C, équivalentes aux performances de notre dispositif [262]. *Arbizanni et al.* font quant à eux état d'un dispositif CA//[C4mPyrr][TFSI]//P3MT présentant une énergie et une puissance spécifique de 51 Wh.kg⁻¹ et 13 kW.kg⁻¹ fonctionnement sur 3,9 V et avec une ESR de 35 ohm.cm² [158].

III.3.2.4. Étude de stabilité

La cyclabilité du dispositif hybride CA//[Emim][TFSI]//P3MT/NTC est étudiée par cyclage galvanostatique sur un nombre total de 4000 cycles à une densité de courant de 1,35

A.g⁻¹. Tous les 500 cycles, une mesure est réalisée par voltammétrie cyclique à 10 mV.s⁻¹ afin de constater l'évolution du voltamogramme du dispositif. Le suivi de la capacitance spécifique est ainsi réalisé tous les 500 cycles à partir de l'intégration du courant de décharge relatif au voltamogramme obtenu.



Figure III-50 : Évolution de la capacitance du dispositif hybride CA//[Emim][TFSI]//P3MT/NTC ($m_t = 4,35$ mg.cm⁻², 2,01 cm²), calculée à partir des voltamogrammes cycliques réalisés à 10 mV.s⁻¹ tous les 500 cycles galvanostatiques, en fonction du nombre de cycles réalisés.

L'évolution de la capacitance spécifique du dispositif en fonction du nombre de cycles (**Figure III-50**) montre qu'une valeur stable de capacitance est obtenue sur 4000 cycles avec une perte de seulement 7 % de la capacitance. Un nombre de cycle de charge-décharge plus important reste à réaliser, notamment pour de plus faibles régimes de charge-décharge, afin de pousser les études de cyclablité du dispositif hybride et de pouvoir ainsi déterminer sa durée de vie.

III.3.3. Conclusion

Le dispositif symétrique de type I, réalisé par l'assemblage de deux matériaux composites nanostructurés NTC/P3MT comportant chacun 70 % de P3MT par masse totale de composite, a été étudié électrochimiquement par différentes techniques permettant d'extraire les paramètres caractéristiques du supercondensateur.

Ce dernier présente ainsi une tension de fonctionnement maximale de 1,5 V, limitée par la plage de dopage positif de chaque électrode composite NTC/P3MT, ainsi qu'une capacitance

spécifique maximale de 27 F.g⁻¹ total d'électrodes (38,6 F.g⁻¹ de P3MT). La densité d'énergie maximale pouvant être stockée et délivrée par le dispositif est limitée à une valeur de 8,49 Wh.kg⁻¹ en raison de sa faible tension de fonctionnement. Ainsi, les valeurs d'énergie spécifique atteintes sont relativement faibles comparées à celles d'un supercondensateur EDLC pouvant cycler sur une fenêtre supérieure à 2 V dans un électrolyte organique classique ou liquide ionique. Le dispositif de type I présente en revanche une faible résistance série équivalente de 6,3 Ω .cm⁻² permettant d'atteindre une densité de puissances maximale d'environ 11,89 kW.kg⁻¹, équivalente à celle reportée pour un dispositif symétrique CA//CA dans [Emim][TFSI] [209].

L'augmentation de la température de cyclage de 25 °C à 60 °C semble provoquer une autodécharge partielle des matériaux d'électrodes NTC alignés/P3MT, faisant que l'équilibre du dispositif ne permet plus d'atteindre des performances optimales de cyclage. La tension de fonctionnement, la capacitance et par conséquent l'énergie pouvant être délivrée par le dispositif diminuent fortement. En revanche, l'augmentation de la température induit une légère augmentation de la puissance spécifique, notamment pour les forts régimes de charge/décharge généralement limités par la viscosité du liquide ionique.

Afin d'augmenter la tension de fonctionnement de nos systèmes, et par conséquent l'énergie stockée, une configuration hybride, associant un matériau composite NTC alignés/P3MT comportant 80 % en masse de P3MT (électrode positive) à une électrode composite de carbone activé (électrode négative), a été réalisé. Ce système présente une tension de fonctionnement de 2,7 V pouvant être encore augmentée par un meilleur contrôle de l'état de charge des électrodes lors de leur assemblage. Une capacitance spécifique maximale de 26 F.g⁻¹, similaire à celle obtenue pour le dispositif de type I, est obtenue. Celle-ci est légèrement plus faible que celles reportées dans la littérature pour des dispositifs hybrides CA//P3MT utilisant un électrolyte organique de type PC/Et₄NBF₄ (1 mol.L⁻¹) en raison de la viscosité plus importante du liquide ionique [Emim][TFSI] et de sa plus faible conductivité ionique.

Une énergie maximale de 23 Wh.kg⁻¹ est obtenue pour des faibles régimes de charges, en accords avec les valeurs reportées dans la littérature pour des dispositifs hybrides CA//P3MT et CA//NTC/P3MT utilisant le milieu organique PC/Et₄NBF₄ comme électrolyte. Par ailleurs, une puissance maximale de 6,90 kW.kg⁻¹, inférieure à celles reportés dans la littérature, est atteinte. Celle-ci est toutefois limitée par l'importante résistante série équivalente du dispositif (60,8 ohm.cm²) liée notamment à l'électrode de carbone activé non optimisée dans cette étude pour le milieu [Emim][TFSI]. Ainsi, bien que le dispositif hybride présente une densité

d'énergie plus importante que celle du dispositif symétrique de type I, la puissance maximale du système reste quant à elle inférieure en raison de sa forte résistance série équivalente. L'optimisation de cette dernière permettrait d'obtenir un dispositif hybride présentant une énergie spécifique au moins 2,7 fois supérieure à celle du dispositif symétrique pour une puissance spécifique maximale au moins équivalente. L'augmentation de la température de cyclage de 25°C à 60°C permet toutefois de diminuer significativement l'ESR du dispositif hybride (35,3 Ohms.cm² à 60°C) et ainsi d'augmenter la puissance maximale du système à 11,9 kW/kg.

Le dispositif hybride présente une stabilité au cyclage de plus de 4000 cycles (régimes de charge/décharge de 1,35 A.g⁻¹) avec une perte de capacitance spécifique de seulement 7 %. Toutefois, un nombre de cycle de charge-décharge plus important reste à réaliser, notamment pour de plus faibles régimes de charge-décharge, afin de pousser les études de cyclablité du dispositif hybride et de pouvoir déterminer sa durée de vie.

III.4. Conclusion du chapitre

Au cours de ce chapitre, l'électrodépôt de poly(3-méthylthiophène) sur les tapis de NTC verticalement alignés sur les substrats d'acier inoxydable (optimisés au cours du Chapitre II) a été étudié en milieu liquide ionique [Emim][TFSI] dans l'objectif d'obtenir des matériaux composites nanostructurés NTC alignés/P3MT homogènes, de forte capacitance, pouvant être utilisés comme matériaux d'électrode pour des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie de type supercondensateurs.

Dans un premier temps, nous avons pu mettre en évidence la faisabilité d'électrodéposer le P3MT de façon homogène sur des tapis de NTC d'environ 100 µm d'épaisseur alignés sur des substrats d'acier inoxydable via l'utilisation d'une méthode chronopotentiométrique « séquencée » favorisant la diffusion des monomères au sein du liquide ionique [Emim][TFSI] et de la morphologie alignée du matériau.

Les diverses caractérisations électrochimiques et morphologiques réalisées sur les nanocomposites NTC alignés/P3MT résultants ont montré que la quantité de P3MT déposée influençait de manière prépondérante les performances de stockage des composites. Ainsi, une proportion optimale de 70 % de P3MT par masse totale de composite a permis l'obtention d'un

Chapitre III

matériau homogène, présentant une capacitance spécifique maximale de près de 120 F.g⁻¹ (soit 170 F.g⁻¹ de P3MT) tout en conservant des cinétiques de charge-décharge élevées.

Nous avons pu démontrer par ailleurs l'intérêt d'utiliser des tapis de NTC alignés pour la nanostructuration du P3MT comparativement à l'utilisation de films de NTC enchevêtrés, (notamment pour des forts taux d'électrodépôt) en raison de leur morphologie régulière et verticalement alignée permettant une meilleure diffusion des monomères dans la porosité du matériau, et donc l'obtention de nanocomposites homogènes de capacitance spécifique plus élevée.

Dans un second temps, les matériaux composites nanostructurés NTC alignés/P3MT optimisés en termes de morphologie et de performances électrochimiques ont été assemblés dans des dispositifs supercondensateurs de configuration symétrique (NTC/P3MT//P3MT/NTC) et hybride (CA//P3MT/NTC) afin d'évaluer les performances de stockage de ces systèmes, notamment en termes d'énergie et de puissance.

Le dispositif symétrique de type I ne permet pas d'atteindre des performances supérieures à celles de supercondensateurs CA//CA en raison de sa faible tension de fonctionnement limitée par la plage de dopage positive des nanocomposites. En revanche, la réalisation d'un dispositif hybride permet d'améliorer considérablement la tension de fonctionnement du système et par conséquent, l'énergie pouvant être stockée et délivrée. Néanmoins, des optimisations restent nécessaires afin de minimiser la résistance de l'électrode de carbone activé par un choix de carbone plus adapté à l'électrolyte utilisé. Ainsi, des puissances maximales au moins équivalentes à celles du dispositif symétrique pourront être atteintes. De même, un meilleur équilibrage du système lors de son assemblage permettrait d'atteindre une tension de plus de 3 V et une énergie plus élevée. Ce premier dispositif hybride constitue par conséquent un résultat encourageant avec des possibilités réelles d'optimisation.

Dans le chapitre suivant sera étudiée l'électropolymérisation du pyrrole en milieux liquides ioniques et la réalisation de nanocomposites NTC alignés/polypyrrole dans l'objectif de réaliser un dispositif asymétrique de type II associant un matériau à base de poly(3-méthylthiophène) à un matériau à base de polypyrrole. Ce dispositif représente en effet une possibilité intéressante en raison de la plage de potentiel respective des deux polymères permettant d'améliorer la tension de fonctionnement du dispositif comparativement à un dispositif symétrique de type I.

Comme l'indiquent les voltamogrammes cycliques relatifs à la caractérisation dans [Emim][TFSI] d'un film de P3MT et d'un film de Ppy électrogénérés en milieu monomères/[Emim][TFSI] sur électrode de platine (**Figure III-51**), le domaine d'électroactivité respectif des deux polymères permettrait de réaliser un système asymétrique présentant une tension de fonctionnement de plus de 2 V.



Figure III-51 : (A) Caractérisation par voltammétrie cyclique à 5 mV.s⁻¹ dans [Emim][TFSI] d'un dépôt de Ppy réalisé en milieu pyrrole/[Emim][TFSI] (0,1 mol.L⁻¹) et d'un dépôt de P3MT réalisé en milieu 3MT/[Emim][TFSI] (0,2 mol.L⁻¹) sur électrode de platine (Ø=1 cm) par chronopotentiométrie « séquencée » (1 mA.cm⁻² pendant 45 s et 0 mA.cm⁻² pendant 5 min, Q_t=0,22 C) et (B) Évolution de la capacitance spécifique de chaque film en fonction de la vitesse de balayage.

Par ailleurs, l'intérêt du polypyrrole (indépendamment de son potentiel « complémentaire » à celui du P3MT comme électrode négative) est la capacitance spécifique qu'il permet d'atteindre en milieu liquide ionique. Dans des conditions de dépôt « séquencé » que nous avons privilégiées dans la présente étude compte tenu de l'objectif d'une croissance sur tapis de NTC aligné, des valeurs de capacitances spécifiques variant de 320 à 280 F.g⁻¹ selon la gamme de vitesse de balayage étudiée sont obtenues pour des films minces déposés sur Pt. Ces valeurs sont assez proches de celles obtenues dans les mêmes conditions pour le dépôt de P3MT. Ceci indique que des éventuels dispositifs asymétriques incluant un enrobage de polymère conducteur sur les parois de tapis verticalement alignés nécessiteront des masses de polymère assez proches sur chacune des deux électrodes. L'optimisation de l'équilibrage des masses s'en trouverait simplifiée.

Chapitre IV. Électrodépôt de polypyrrole en milieux liquides ioniques protique et aprotique. Application à l'élaboration de matériaux nanocomposites NTC alignés/Polypyrrole

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'électropolymérisation du pyrrole dans différents milieux électrolytiques dans l'objectif de réaliser des composites nanostructurés NTC alignés/polypyrrole (Ppy) de forte capacitance pouvant être associés aux matériaux NTC alignés/P3MT précédemment optimisés dans des dispositifs asymétriques de type II.

Comme nous l'avons vu au cours du Chapitre I, le milieu d'électrosynthèse des polymères conjugués influence de manière significative les propriétés des films résultants, que ce soit en termes de morphologie, de conductivité, de propriétés de stockage ou de stabilité. En particulier, les milieux liquides ioniques se distinguent des milieux usuels de par leurs propriétés désormais bien connues de « milieux structurants » permettant de générer des tailles d'agrégats généralement réduites et d'assurer une morphologie poreuse favorable à un stockage de charges efficace, mais également, de part leur faculté à améliorer considérablement la stabilité au cyclage des polymères conjugués (cf. § I-4).

Parmi les différents travaux reportés dans la littérature sur l'électrodépôt de polymères conjugués en milieu liquide ionique, beaucoup concernent l'électrodépôt des polymères en milieu liquide ionique aprotique [137,140,265–267]. À notre connaissance, seul un article récent rapporté par *Fernandez et al.* s'intéresse à l'électrodépôt de polypyrrole en milieu liquide ionique protique et particulièrement à l'influence de ce nouveau milieu sur les propriétés physico-chimiques des films, comparativement à un électrolyte organique classique et un liquide ionique aprotique [268].

Selon une démarche similaire, nous nous sommes intéressés ici à l'influence de deux milieux liquides ioniques protiques, l'hydrogénosulfate de pyrrolidinium ([Pyrr][HSO4]) et le bis(trifluorométhanesulfonyl) imidure de pyrrolidinium ([Pyrr][TFSI]), sur

l'électropolymérisation du pyrrole ainsi que sur les propriétés des films de Ppy résultants. L'étude a dans un premier temps été réalisée sur des électrodes 2D pour la réalisation d'études comparatives propriétés-structure avant de transposer les meilleurs résultats sur les matériaux 3D que sont les tapis de NTC alignés. Ces liquides ioniques, dont la préparation est relativement simple (*cf.* Annexe D), sont utilisés comme électrolyte d'électrodépôt. Les propriétés morphologiques des films de polymères obtenus sont ensuite discutées en fonction de la méthode de dépôt utilisée, du liquide ionique, et de l'électrolyte de caractérisation.

IV.2. Électropolymérisation du pyrrole en milieu liquide ionique protique [Pyrr][HSO4]

L'électropolymérisation du pyrrole est étudiée dans cette partie selon différentes techniques électrochimiques sur une électrode plane de platine dans l'objectif d'une part, de déterminer la faisabilité d'électrodéposer le polypyrrole en milieu hydrogénosulfate de pyrrolidinium [Pyrr][HSO4] (**Figure 1**) et d'autre part, d'étudier l'influence de ce nouveau milieu électrolytique sur les propriétés physico-chimiques des films résultants, et ce, comparativement à un milieu d'électrodépôt aqueux.



[Pyrr][HSO₄]

Figure IV-1 : Structure chimique du liquide ionique [Pyrr][HSO₄].

IV.2.1. Électropolymérisation du pyrrole par voltammétrie cyclique

L'électropolymérisation du pyrrole est étudiée dans un premier temps par voltammétrie cyclique dans l'objectif de déterminer de façon simple et rapide la possibilité d'électrodéposer le polypyrrole (Ppy) en milieu liquide ionique protique [Pyrr][HSO4] sur une électrode de platine et, le cas échéant, la surtension nécessaire à l'oxydation du monomère dans ce milieu.



Figure IV-2: Électropolymérisation par voltammétrie cyclique à 10 mV.s⁻¹ du pyrrole (0,1 mol.L⁻¹) en milieu [Pyrr][HSO₄] sur une électrode de platine (Ø=1 cm). Représentation du premier cycle (A) et de la synthèse par accumulation des cycles (B)

Relativement à un électrolyte aqueux, le domaine d'électroactivité du liquide ionique protique [Pyrr][HSO₄] s'étend sur une large plage de potentiel (-0,3 ; 1,6 V/Ag) limitée sur la partie cathodique par la réduction du proton porté par le cation pyrrolidinium, ainsi que sur la partie anodique, par l'oxydation de l'anion hydrogénosulfate en ions persulfates. Les résultats de la littérature confirment cette plage étendue de stabilité [269] permettant ainsi l'oxydation de monomères hétérocycliques conjugués sans risque de réactions secondaires parasites. Comme l'indique le voltamogramme cyclique réalisé en milieu liquide ionique protique seul sur électrode de platine, l'oxydation du pyrrole peut ici être étudiée sur une plage de potentiel supérieure à (-0,3 ; 1,2 V/Ag), sans risques de dégradation de l'électrolyte (**Figure IV-2A**).

Le premier cycle du voltamogramme réalisé en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] présente un courant anodique irréversible dont le pied de la vague débute autour de 0,45 V/Ag. Ce pic d'oxydation, non présent en milieu [Pyrr][HSO₄] seul, est attribué à l'oxydation irréversible du pyrrole en radicaux cations Py⁺⁺ permettant d'initier la réaction de polymérisation [113,242]. Notons que la concentration de la solution en pyrrole est fixée à 0,1 mol.L⁻¹ en vue de futurs électrodépôts sur des tapis de NTC alignés.

Au cours des cycles successifs (**Figure IV-2B**), l'apparition et l'augmentation régulière de l'intensité d'un système réversible à des potentiels plus faibles que l'oxydation du pyrrole indique la formation et la croissance d'un film électroactif sur l'électrode de platine. L'augmentation du courant anodique et cathodique sur la plage de potentiel -0,3V ; 0,4V/Ag

Chapitre IV

représente respectivement l'oxydation et la réduction du Ppy formé, associé au processus de dopage-dédopage du polymère.

A la fin de l'électropolymérisation, un film noir et homogène est observé à la surface de l'électrode, confirmant ainsi la faisabilité d'électrodéposer le Ppy dans le liquide ionique protique [Pyrr][HSO₄].

IV.2.2. Électropolymérisation du pyrrole par chronopotentiométrie

Dans l'objectif de contrôler plus facilement la quantité de polymère déposée à la surface de l'électrode, et de contrôler plus finement les paramètres d'électrodépôt, et donc, les propriétés des films de polymère résultant, l'électropolymérisation du pyrrole est étudiée par une méthode chronopotentiométrique.

IV.2.2.1. Influence de la technique d'électrodépôt chronopotentiométrique : continue vs. séquencée

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la méthode chronopotentiométrique « séquencée » était essentielle à l'obtention de nanocomposites NTC alignés/P3MT homogènes en milieu liquide ionique aprotique. Toutefois, la méthode d'électropolymérisation faisant partie des nombreux paramètres pouvant influencer de manière prépondérante les propriétés des films de polymère résultants, l'influence de la technique d'électrodépôt « séquencée » sur les propriétés physico-chimiques des films de Ppy électrogénérés en milieu liquide ionique protique [Pyrr][HSO₄] est ici étudiée sur électrode plane de platine, et ce, comparativement à une méthode chronopotentiométrique « continue », dans l'objectif de se rapprocher d'un dépôt ultérieur sur les substrats nanostructurés alignés.

Deux types d'électrodépôts sont ainsi réalisés : un dépôt de Ppy par chronopotentiométrie classique, dite « continue », où un courant constant de 0,19 mA.cm⁻² est appliqué au cours de l'électrodépôt et un dépôt de Ppy par chronopotentiométrie « séquencée » alternant des périodes contrôlées de 45 s de dépôt à un courant de 0,19 mA.cm⁻² et des périodes de repos de 5 min à une densité de courant nulle (potentiel de circuit ouvert). La densité de courant est fixée sur la base des valeurs obtenues par voltammétrie cyclique (pied de vague d'oxydation du monomère) de telle sorte que le potentiel soit, a priori, limité à des valeurs ne générant pas de sur-oxydation du film résultant (**Figure IV-2**). Les temps respectifs d'électrodépôt sont, quant à eux, fixés de

façon à obtenir une quantité de charge totale d'électropolymérisation de 0,22 C permettant la formation d'un film mince de Ppy couvrant la totalité de la surface de l'électrode de Pt.



Figure IV-3 : Électropolymérisation du pyrrole (0,1 mol.L⁻¹) dans [Pyrr][HSO₄] par chronopotentiométrie continue (J=0,19 mA.cm⁻², Q_t=0,22 C) et « séquencée » (J=0,19 mA.cm⁻² pendant 45 s et J=0 mA.cm⁻² pendant 5 min, Q_t=0,22 C) sur une électrode de platine (\emptyset =1 cm)

La **Figure IV-3** compare les profils chronopotentiométriques relatifs à l'électropolymérisation du pyrrole en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] par chronopotentiométrie « continue » et « séquencée » sur électrode plane de Pt. Ainsi, lorsqu'un courant continu est appliqué au dispositif électrochimique, le potentiel de l'électrode augmente rapidement (0,52 s) de sa valeur à circuit ouvert (0,36 V/Ag) à une valeur de 0,54 V/Ag (formation de la double couche électrique). À ce potentiel, un court plateau (5 min) correspondant à l'oxydation des monomères en radicaux cations est observé, en bon accord avec la valeur de polarisation de l'électrode obtenue par voltammétrie cyclique à cette densité de courant (*cf.* Figure IV-1). Ce dernier n'est toutefois pas stable et le potentiel augmente continument jusqu'à la fin de l'électrodépôt pour atteindre une valeur de potentiel (non stabilisée) de près 1 V après 20 min.

Cette forte polarisation de l'électrode pour des temps d'électropolymérisation supérieurs à 5 min indique que la concentration en monomère n'est pas suffisamment élevée à l'interface électrode jélectrolyte pour contre-balancer l'excès de charges positives sur l'électrode. Le renouvellement des monomères consommés à l'interface électrode jélectrolyte au cours de l'électrodépôt n'est pas assuré suffisamment rapidement par le transfert de matière et l'état

Chapitre IV

stationnaire n'est pas atteint. Notons que le transfert par convection forcée (agitation) n'est volontairement pas effectué compte tenu d'un dépôt ultérieur visé sur tapis de NTC alignés. Par conséquent, la faible diffusion du monomère au sein de l'électrolyte, attribuée à la forte viscosité du liquide ionique (356,1 cP à 25 °C) et l'absence d'agitation mécanique du milieu, entraine la polarisation de l'électrode (polarisation dite « de concentration »). Pour des temps d'électropolymérisation plus longs, cette polarisation de l'électrode soulève notamment la question de la sur-oxydation du polymère déposé et de l'oxydation irréversible du milieu électrolytique [Pyrr][HSO₄].

En revanche, lorsqu'un courant séquencé est appliqué, le potentiel maximal atteint par l'électrode est limité à des valeurs inférieures à 0,55 V/Ag. Notons toutefois que l'allure du potentiel au cours d'un pulse de courant ne présente pas de plateau complètement stable, ce qui signifie que le temps de repos de 5 min n'est pas entièrement suffisant au regard des 45 s d'électrodépôt pour la régénération totale des espèces consommées, ou, que le courant imposé est trop important, consommant plus de monomère à l'interface relativement au phénomène de transport par diffusion. Les conditions du profil séquencé appliqué restent malgré tout acceptables et permettent de limiter considérablement le phénomène de polarisation observé lors du dépôt par chronopotentiométrie « continue », c'est pourquoi celles-ci sont conservées pour la suite de l'étude. Ainsi, il est intéressant de noter que cette technique de dépôt chronopotentiométrique « séquencée » n'est pas seulement utile à des dépôts en milieu confiné (électrode nanostructurée) mais plus largement à des dépôts dans des électrolytes visqueux et plus particulièrement en milieu liquide ionique (même pour des concentrations en monomère importantes).

A. Caractérisation par voltammétrie cyclique dans [Pyrr][HSO4] et Na₂SO4 aq.

Les différents films de Ppy électrogénérés en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] par chronopotentiométrie « continue » et « séquencée » sont caractérisés ici par voltammétrie cyclique en milieu [Pyrr][HSO₄], ainsi que dans une solution aqueuse de Na₂SO₄ à 1 mol.L⁻¹, toutes deux exemptes de monomère, afin de déterminer et comparer les performances de stockage électrochimique des films selon la technique d'électrodépôt utilisée.

i. Caractérisation par voltammétrie cyclique dans [Pyrr][HSO4]

La **Figure IV-4A** compare les voltamogrammes cycliques correspondants à la caractérisation des films de Ppy électrogénérés selon la méthode chronopotentiométrique « séquencée » et « continue » dans la solution de [Pyrr][HSO₄] exempte de monomère. La forme quasi rectangulaire (inclinée) des voltamogrammes ainsi que la présence de systèmes d'oxydo-réduction, respectivement situés à 0 ; -0,3 V/Ag et 0,1 ; -0,33 V/Ag, correspondant aux processus redox de dopage-dédopage des polymères, mettent en évidence le comportement pseudo-capacitif des films de Ppy formés incluant une composante résistive non négligeable.



Figure IV-4 : (A) Caractérisation par voltammétrie cyclique à 10 mV.s⁻¹ dans [Pyrr][HSO₄] de dépôts de Ppy réalisés en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] (0,1 mol.L⁻¹) par chronopotentiométrie « continue » et « séquencée » $(Q_t=0,22 \text{ C})$ (B) Évolution de la capacitance spécifique des dépôts de Ppy en milieu [Pyrr][HSO₄] en fonction de la vitesse de balayage

A l'image des densités de courant atteintes par chacun des films, une électroactivité plus importante est observée pour le film de Ppy réalisé par la méthode chronopotentiométrique « séquencée » avec une capacitance spécifique maximale de 382 F.g⁻¹, contre 235 F.g⁻¹ seulement pour le film de Ppy réalisé par chronopotentiométrie « continue » (à charge totale d'électropolymérisation (0,22 C) et vitesse de balayage (5 mV.s⁻¹) identiques) (**Figure IV-4B**). Cette diminution de la capacitance spécifique du film obtenu par chronopotentiométrie « continue » peut être attribuée à une morphologie moins propice au stockage des charges (taille de particule plus importante, diminution de la porosité du polymère, diminution de la surface spécifique efficace au stockage des charges), mais également à la sur-oxydation (dégradation) du matériau, induite par la forte polarisation de l'électrode au cours de l'électrodépôt [270].

Chapitre IV

En revanche, il semblerait qu'une cinétique de charge-décharge plus élevée soit obtenue pour le film réalisé à courant continu. En effet, l'évolution de la capacitance relative de ce film en fonction de la vitesse de balayage (courbe non présentée) indique une perte de capacitance d'environ 48 % entre 5 et 100 mV.s⁻¹ tandis qu'une perte de près de 60 % est constatée pour le film réalisé à courant séquencé. La contribution pseudo-capacitive du film obtenu à courant séquencé étant plus importante (pic en réduction à -0,3 V/Ag) il est donc logique que les cinétiques soient moindres que dans le cas d'une réponse plus capacitive qui correspondrait à un stockage des charges essentiellement limité à la partie supérieure de ce même film en contact avec l'électrolyte.

Notons enfin que les capacitances obtenues dans ce milieu liquide ionique protique sont près de 20 % supérieures à celles déterminées dans un milieu liquide ionique aprotique [Emim][TFSI] pour des conditions identiques de dépôt « séquencé », d'épaisseur de film et de caractérisation électrochimiques (*cf.* Figure III-51).

ii. Caractérisation par voltammétrie cyclique dans Na₂SO₄ aq.

Afin d'étudier plus en détails les différences de comportement électrochimiques des films de Ppy selon la technique d'électrodépôt employée, les films électrogénérés par chronopotentiométrie « séquencée » et « continue » en milieu [Pyrr][HSO₄] sont caractérisés par voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse de Na₂SO₄ (1 mol.L⁻¹) exempte de monomère. L'utilisation d'un électrolyte aqueux plus conducteur et bien moins visqueux que le liquide ionique permet en effet de mieux identifier les propriétés de stockage des matériaux indépendamment d'éventuelles limites imposées par l'électrolyte (viscosité, conductivité). L'électrolyte aqueux (Na₂SO₄ aq.) présente ici une fenêtre électrochimique compatible avec les potentiels de dopage et de dé-dopage du Ppy. Ainsi, la caractérisation des films peut être réalisée en limitant les risques de dégradation de l'électrolyte.



Figure IV-5 : (A) Caractérisation par voltammétrie cyclique à 10 mV.s⁻¹ dans Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹) de dépôts de Ppy réalisés en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] (0,1 mol.L⁻¹) par chronopotentiométrie « continue » et « séquencée » (B) Évolution de la capacitance spécifique des dépôts de Ppy en milieu Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹) en fonction de la vitesse de balayage

Contrairement à la caractérisation des films de Ppy dans le milieu liquide ionique [Pyrr][HSO₄], les voltamogrammes cycliques relatifs à leur caractérisation en milieu aqueux Na₂SO₄ (**Figure IV-5A**) présentent une forme moins rectangulaire traduisant une contribution faradique majoritaire au stockage électrochimique. Toutefois, les mêmes tendances sont observées en termes de capacitance spécifique selon la méthode d'électrodépôt utilisée : le film de Ppy issu de l'électrodépôt à courant séquencé présente des capacitances plus élevées que celui réalisé par chronopotentiométrie « continue » sur la gamme de vitesse étudiée (**Figure IV-5B**) laissant supposer des propriétés de film plus propices au stockage des charges. Ainsi, une valeur de 243 F.g⁻¹ est atteinte à 5 mV.s⁻¹ pour le film réalisé à courant séquencé, contre 157 F.g⁻¹ pour le film issu de l'électrodépôt à courant constant.

Par ailleurs, l'évolution de la capacitance des films de Ppy en fonction de la vitesse de balayage indique une cinétique de dopage-dédopage plus élevée pour le film réalisé par chronopotentiométrie « séquencée » avec une perte de capacitance de 30 % entre 5 et 100 mV.s⁻¹ contre une perte de 40 % pour le film électrogénéré par chronopotentiométrie « continue ». Ces résultats en termes de capacitance spécifique et de cinétique de charge-décharge semblent confirmer l'hypothèse émise précédemment sur des propriétés plus propices à la réaction de stockage, probablement dues à une plus grande porosité et/ou une morphologie « ouverte », pour le film de Ppy issus de l'électrodépôt à courant séquencé. Ainsi, ce dernier permet à la fois une vitesse d'échange ionique plus élevée ainsi que l'insertion d'un plus grand nombre de contre-ions.

Chapitre IV

Soulignons également que les cinétiques de charge-décharge sont globalement améliorées en milieu Na₂SO₄ aq. en raison de la plus faible viscosité du milieu électrolytique, comparativement au milieu [Pyrr][HSO₄] (η =1,34 cP pour Na₂SO₄ aq. et η =356,1 cP pour [Pyrr][HSO₄] à 25 °C).

B. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Les films de Ppy obtenus en milieu liquide ionique protique [Pyrr][HSO₄] par chronopotentiométrie « continue » et « séquencée » sont observés par microscopie électronique à balayage dans l'objectif de comparer les morphologies obtenues selon la technique d'électrodépôt utilisée.



Figure IV-6 : Images MEB des films de Ppy électrogénérés en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] (0,1 mol.L⁻¹) sur électrode d'ITO/verre par chronopotentiométrie (A et B) « continue » (J=0,19 mA.cm⁻², Qt=0,22 C) et (C et D) « séquencée » (J=0,19 mA.cm⁻² pendant 45s et J=0 mA.cm⁻² pendant 5 min, Qt=0,22 C)

Même s'il n'est pas possible de conclure sur la porosité des films, sur la surface spécifique des matériaux ou sur la distribution de la taille des pores, nous pouvons néanmoins observer des

différences notables en termes de taille de particules/agrégats et rugosité de surface. Il semble en effet que le dépôt « séquencé » diminue la taille des agrégats et augmente la rugosité de surface du film mince (**Figure IV-6**). Cette évolution pourrait être à l'origine des différences observées lors des caractérisations électrochimiques.

Par conséquent l'utilisation d'une méthode chronopotentiométrique « séquencée » constitue une méthode de choix pour l'électrodépôt de polymères conducteurs électroniques sur des surfaces nanostructurées telles que les tapis de NTC alignés, mais également sur des surfaces planes dans des électrolytes visqueux où la diffusion des ions à l'interface est relativement limitée. Cette méthode permet en effet de limiter la sur-oxydation du polymère durant son électrosynthèse et permet l'obtention de meilleures performances électrochimiques, laissant supposer une morphologie ou une porosité de film plus propice au stockage des charges.

IV.2.2.2. Influence du milieu d'électrodépôt : [Pyrr][HSO4] vs. Na2SO4 aq.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'influence du liquide ionique protique [Pyrr][HSO₄] sur les propriétés des films de Ppy résultants, et ce, comparativement à un milieu aqueux usuel neutre (Na₂SO₄ aq.), dans l'objectif de démontrer l'intérêt d'utiliser ces nouveaux électrolytes protiques comme milieux de synthèse du Ppy. Pour cela une étude comparative des relations structure/propriétés des films de Ppy est réalisée sur la base de différentes analyses physico-chimiques effectuées.

A. Électrodépôts par chronopotentiométrie « séquencée »

L'influence du milieu de synthèse est étudiée par chronopotentiométrie « séquencée » compte tenu de la viscosité du liquide ionique [Pyrr][HSO₄] et de l'intérêt de cette technique démontré dans le paragraphe précédent. Notons que la méthode d'électrodépôt (chronopotentiométrique « continue » ou « séquencée ») a peu d'influence en milieu aqueux Na₂SO₄, probablement en raison de la faible viscosité de l'électrolyte qui permet une diffusion suffisante du monomère à l'interface électrode/électrolyte. La séquence définie précédemment en milieu liquide ionique est conservée en milieu pyrrole/Na₂SO₄ aq. : alternance de « pulses » de courant de 45 s à J=0,19 mA.cm⁻² et de périodes de repos de 5 min au potentiel de circuit ouvert (J=0 mA.cm⁻²).



Figure IV-7 : Électropolymérisation du pyrrole (0,1 mol.L⁻¹) par chronopotentiométrie « séquencée » en milieu [Pyrr][HSO₄] et Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹) sur une électrode de platine (\emptyset =1 cm).

La **Figure IV-7** compare les profils chronopotentiométriques relatifs à l'électropolymérisation du pyrrole en milieu [Pyrr][HSO₄] et en milieu Na₂SO₄ aq. sur des électrodes de platine via l'application du profil de courant séquencé. Comme nous l'avons vu précédemment (*cf.* Figure IV-3, insert), l'électropolymérisation du pyrrole en milieu [Pyrr][HSO₄] conduit à une légère polarisation de l'électrode. La forte viscosité du liquide ionique d'une part, et les conditions du profil séquencé d'autre part, ne permettent pas un réapprovisionnement suffisant des monomères à l'interface électrode|électrolyte par diffusion pour permettre l'obtention de plateaux de potentiel bien stables.

En revanche, le potentiel maximal atteint par l'électrode au cours des pulses successifs de courant en milieu pyrrole/Na₂SO₄ aqueux est stable à une valeur de 0,51 V/ECS pour chaque pulse, et ceci, jusqu'à la fin de l'électrodépôt, indiquant une bonne diffusion des monomères à l'interface électrode|électrolyte. La plus faible viscosité du milieu aqueux (η =1,34 cP à 25 °C), alliée à des conditions de « repos » bien adaptées, permettent un réapprovisionnement efficace des monomères consommés à l'interface, et par conséquent, l'obtention de plateaux de potentiel stables tout au long de l'électrodépôt.

Afin de compléter cette observation, le coefficient de diffusion du pyrrole est, dans un premier temps, déterminé dans les différents milieux électrolytiques à partir de l'équation de Randles-Sevcik appliqué au tout premier cycle d'électropolymérisation du pyrrole par voltammétrie cyclique (équation (**IV-1**)) :

$$D_{RS} = \left(\frac{i_p \cdot (R.T)^{1/2}}{0,4463.\,n^{3/2}.\,F^{3/2}.\,A.\,C.\,v^{1/2}}\right)^2 \tag{IV-1}$$

avec i_p le courant de pic relatif au premier cycle d'oxydation du monomère (en mA), R la constante des gaz parfaits (8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹), T la température (en K), n le nombre d'électrons échangés durant la réaction d'oxydation, F la constante de Faraday (96485 A.s.mol⁻¹), A l'aire de l'électrode (en m²), C la concentration en monomère (en mol.L⁻¹), et v la vitesse de balayage (en V.s⁻¹).

Soit à T = 298,15 K :

$$D_{RS} = \left(\frac{i_p}{2,69.10^5. n^{3/2}. A. C. \nu^{1/2}}\right)^2$$
(IV-2)

Pour une meilleure estimation du coefficient de diffusion, l'oxydation du monomère est réalisée par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage sur une surface d'électrode propre (électrode polie). Les différentes valeurs de courant de pics ainsi mesurées lors de chaque premier cycle d'oxydation sont reportées en fonction de $v^{1/2}$. La pente calculée à partir de la régression linéaire de $i_p = f(v^{1/2})$ est alors réintégrée dans l'équation (**IV-2**) afin de déterminer D_{RS} (**Figure IV-8**).



Figure IV-8 : Évolution du courant de pic i_p relatif au premier cycle d'oxydation du pyrrole sur une électrode de platine (Ø=1 cm, A=0,785 cm⁻²) en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] et pyrrole/Na₂SO₄ aq. en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage en potentiel.

Chapitre IV

Comme attendu, le pyrrole présente un coefficient de diffusion $D_{RS} = 3,98.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ en milieu [Pyrr][HSO₄] 220 fois plus faible que celui obtenu en milieu Na₂SO₄ aq. ($D_{RS} = 8,91.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$). Cette différence peut notamment s'expliquer par la forte viscosité du liquide ionique [Pyrr][HSO₄] comparativement à l'électrolyte aqueux Na₂SO₄ aq.

Pour confirmer ce résultat obtenu à partir de l'équation de Randles-Sevcik, applicable usuellement aux réactions électrochimiques réversibles ou quasi-réversibles (ce qui n'est pas le cas pour la réaction d'oxydation du monomère), le coefficient de diffusion du pyrrole est également estimé à partir de l'équation de Stokes-Einstein (D_{SE} ; équation (**IV-3**)) :

$$D_{SE} = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta} \tag{IV-3}$$

où k_B représente la constant de Boltzmann (1,38.10⁻²³ J.K⁻¹), T la température (298,15 K), r le rayon hydrodynamique de l'espèce en solution (en m), et η la viscosité de la solution (mélange binaire monomère/solvant) en (mPa.s).

Dans cette équation, le rayon hydrodynamique du pyrrole, représentant le rayon de la molécule (solvatée ou non) diffusant au sein de la solution, est déterminé à partir du volume molaire (V_m) du mélange binaire pyrrole/ solvant, en approximant les molécules de pyrrole à des sphères de rayon r.

$$V_m = \frac{(x_1.M_1 + x_2.M_2)}{\rho}$$
 (IV-4)

avec x_i et M_i la fraction molaire et la masse molaire du composant *i*, et ρ la densité du mélange binaire.

Notons que dans le cas du mélange ternaire pyrrole/Na₂SO₄/eau, le volume molaire est calculé en considérant l'électrolyte Na₂SO₄/eau comme une seule phase en mélange avec le pyrrole. Ainsi, dans le calcul de V_m , la masse volumique ρ est celle du mélange ternaire, tandis que la masse molaire est celle de l'eau seulement.

Les valeurs de D_{SE} déterminées à 25 °C sont reportées dans le **Tableau IV-1** comparativement à celles obtenues à partir de l'équation de Randles-Sevick. Celles-ci confirment la tendance observée précédemment : la diffusion du pyrrole se fait beaucoup plus difficilement en milieu liquide ionique [Pyrr][HSO4] qu'en milieu aqueux Na₂SO4 (1 mol.L⁻¹), notamment en raison de la viscosité beaucoup plus importante de la solution pyrrole/[Pyrr][HSO₄] à 0,1 mol.L⁻¹. Ces résultats justifient le comportement plus stable du potentiel de l'électrode lors de l'électropolymérisation du pyrrole en milieu Na₂SO₄ aq.

Tableau IV-1 : Coefficients de diffusion du pyrrole D_{RS} et D_{SE} obtenus à partir des équations (**IV-2**) et (**IV-3**) et η la viscosité des solutions de pyrrole à 0,1 mol.L⁻¹ dans [Pyrr][HSO₄] et Na₂SO₄ (1mol.L⁻¹) à 25 °C

	D _{RS} (Eq. (IV- 2))	D _{SE} (Eq. (IV- 3))	η
	cm ² /s	cm²/s	mPa.s
Pyrrole / [Pyrr][HSO4]	3,98.10-8	1,74.10-8	347,1
Pyrrole/ Na ₂ SO ₄ aq.	8,91.10 ⁻⁶	8,98.10 ⁻⁶	1,308

B. Caractérisation par voltammétrie cyclique

Les différents films de Ppy électrogénérés par chronopotentiométrie « séquencée » en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO4] et pyrrole/Na₂SO₄ aq. sont caractérisés ici par voltammétrie cyclique en milieu [Pyrr][HSO4] et Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹) exempts de monomère afin de déterminer et comparer leurs performances de stockage électrochimique selon le milieu d'électrosynthèse.

i. Caractérisation en milieu [Pyrr][HSO4]

La caractérisation des films par voltammétrie cyclique en milieu [Pyrr][HSO₄] (**Figure IV-9**) indique une électroactivité plus importante du film de Ppy électrogénéré en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] avec une capacitance spécifique maximale de plus de 380 F.g⁻¹ (comme décrit **Figure IV-4B**) contre 88 F.g⁻¹ seulement pour le film de Ppy réalisé en milieu pyrrole/Na₂SO₄ aq., et ce, pour une même charge totale d'électropolymérisation (0, 22C), à la même vitesse de balayage (5 mV.s⁻¹).



Figure IV-9 : (A) Caractérisation par voltammétrie cyclique à 10 mV.s⁻¹ dans [Pyrr][HSO₄] de dépôts de Ppy réalisés en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] et pyrrole/Na₂SO₄ aq. par chronopotentiométrie « séquencée » (J=0,19 mA.cm⁻² pendant 45 s et J=0 mA.cm⁻² pendant 5 min, Q_t =0,22 C) (B) Évolution de la capacitance spécifique des dépôts de Ppy en milieu [Pyrr][HSO₄] en fonction de la vitesse de balayage

ii. Caractérisation en milieu Na₂SO₄ aqueux

La même constatation est effectuée lors de la caractérisation des films dans une solution aqueuse de Na₂SO₄ (1 mol.L⁻¹) : une capacitance spécifique de 243 F.g⁻¹ est obtenue à faible vitesse de balayage (5 mV.s⁻¹) pour le film de Ppy issu de l'électrodépôt dans [Pyrr][HSO₄], contre 167 F.g⁻¹ pour le film issu de l'électrodépôt dans Na₂SO₄ (**Figure IV-10**).



Figure IV-10 : (A) Caractérisation par voltammétrie cyclique à 10 mV.s⁻¹ dans Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹) de dépôts de Ppy réalisés en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] et pyrrole/Na₂SO₄ aq. par chronopotentiométrie « séquencée » (J=0,19 mA.cm⁻² pendant 45 s et J=0 mA.cm⁻² pendant 5 min, Q_t=0,22 C) (B) Évolution de la capacitance spécifique des dépôts de Ppy en milieu Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹) en fonction de la vitesse de balayage.

En plus de bénéficier d'une capacitance spécifique supérieure, le film électrogénéré en milieu [Pyrr][HSO₄] présente une cinétique de charge-décharge bien plus importante que le film électrogénéré en milieu Na₂SO₄ aq. Ce résultat semble confirmer une modification morphologique du Ppy lors de son électrosynthèse dans ce milieu, et notamment, une augmentation de sa porosité, facilitant l'insertion/la désinsertion des ions du liquide ionique protique dans le/du matériau.

C. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique

L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique est réalisée dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 (1 mol.L⁻¹) au potentiel de circuit ouvert (correspondant ici à un état dopé des polymères) sur une gamme de fréquence allant de 1 MHz à 10 mHz pour une amplitude de 10 mV.



Figure IV-11 : Caractérisation par EIS dans Na_2SO_4 aq. (1 mol.L⁻¹) à 25 °C des films de Ppy réalisés en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] (triangles bleus) et pyrrole/ Na_2SO_4 aq. (losanges rouges) par chronopotentiométrie « séquencée ». (A) Représentation du diagramme de Nyquist (B) Agrandissement de la zone haute fréquence du diagramme de Nyquist, (C) Évolution de la partie réelle de la capacitance C' des dépôts de Ppy en fonction de la fréquence, et (D) Évolution de la partie imaginaire de la capacitance C'' des dépôts de Ppy en fonction de la fréquence

Les **Figures IV-11A** et **IV-11B** présentent les diagrammes de Nyquist réalisés en milieu Na_2SO_4 aq. des films de Ppy électrogénérés en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO_4] et pyrrole/ Na_2SO_4 aq. par chronopotentiométrie « séquencée » pour une charge totale d'électrodépôt similaire $Q_t=0,22$ C. Dans le domaine des basses fréquences, les films de Ppy présentent tous les deux un comportement purement capacitif caractérisé par une ligne quasi perpendiculaire à l'axe des réels et dont l'angle de phase tend vers 90°.

Pour des fréquences croissantes, le comportement de l'interface Ppy|électrolyte devient plus résistif (diminution de l'angle de phase). Cette augmentation de l'impédance, principalement liée à la résistance de diffusion des ions dans le polymère lors du processus de dopagedédopage, résulte, dans le diagramme du Nyquist, en une partie linéaire faisant un angle proche de 45° avec l'axe des réels. Ce comportement, identifié comme le phénomène de diffusion de Warburg, est d'autant plus marqué dans le cas du film de Ppy électrogénéré en milieu pyrrole/Na₂SO₄ aq. (étendu sur un plus grand domaine de fréquence) indiquant une plus grande résistance à la diffusion des ions dans ce film.

Dans le domaine des plus hautes fréquences, la présence de demi-cercles traduit la résistance au transfert de charge associée au processus redox de dopage-dédopage des polymères et à la capacitance de double-couche à la surface des films. Dans le cas du film de Ppy électrogénéré en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄], une plus faible résistance d'interface et de transfert de charge est observée ; le diagramme est principalement dominé par le comportement capacitif du polymère.

Comme nous l'avons vu au cours des chapitres précédents, une approche alternative pour la discussion des résultats d'impédance consiste à considérer la capacitance comme une expression complexe combinant une partie réelle $C'(\omega)$ et une partie imaginaire $C''(\omega)$, telle que $C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega)$. Dans cette expression, $C'(\omega)$ représente la capacitance réelle du système tandis que $C''(\omega)$ représente les pertes de capacitance induites par la résistance du matériau.

La **Figure IV-11C** présente l'évolution de la partie réelle de la capacitance du film de Ppy réalisé en milieu liquide ionique protique [Pyrr][HSO₄] ainsi que celle du film de Ppy réalisé dans l'électrolyte aqueux Na₂SO₄ (1 mol.L⁻¹) en fonction de la fréquence de sollicitation. Comme l'indique les valeurs maximales de $C'(\omega)$ atteintes à basse fréquence, le film de Ppy électrogénéré en milieu [Pyrr][HSO₄] présente une capacitance spécifique deux fois plus importante que celle du film de polypyrrole électrogénéré en milieu aqueux pour une même masse de polymère, en accord avec les observations faîtes précédemment par voltammétrie cyclique à 20 mV.s⁻¹ (*cf.* Figure IV-10B). Par ailleurs, le comportement capacitif du dépôt de Ppy réalisé en milieu [Pyrr][HSO₄] débute à plus haute fréquence (1 kHz) ce qui confirme la plus faible résistance électrique de ce matériau, également constatée à partir de la représentation de Nyquist (*cf.* Figures IV-11A et IV-11B), et justifie par conséquent l'obtention d'une

Chapitre IV

cinétique de charge-décharge plus élevée. En atteste l'évolution relative de la capacitance spécifique des matériaux en fonction de la vitesse de balayage (*cf.* Figure IV-10B) ainsi que les résultats obtenus par exploitation de la partie imaginaire de la capacitance $C''(\omega)$.

La **Figure IV-11D**, présentant l'évolution de $C''(\omega)$ en fonction de la fréquence de sollicitation, montre que le maximum atteint par les matériaux est obtenu pour différentes valeurs de fréquence f_0 , soit pour des constantes de temps $\tau_0 = 1/f_0$ différentes : 0,25 s pour le film de Ppy électrogénéré en milieu [Pyrr][HSO4] et 79 s pour le film de Ppy électrogénéré en milieu Na₂SO₄ aqueux. Pour des temps de décharge inférieurs à leurs valeurs respectives de τ_0 (pour des fréquences supérieures à f_0) les films de Ppy se comportent principalement comme des résistances et une partie de l'énergie peut être dissipée sous forme de chaleur par effet Joule. Pour des temps égaux ou supérieurs à τ_0 , les films de Ppy stockent et restituent efficacement l'énergie [241]. Ces résultats confirment la plus faible résistance du film électrogénéré en milieu [Pyrr][HSO4] ainsi que ses meilleures cinétiques de charge-décharge par rapport à un électrodépôt en milieu Na₂SO₄ aq.

Notons toutefois que dans le cas du film électrogénéré en milieu [Pyrr][HSO₄], l'évolution de $C''(\omega) = f(f)$ présente un second maximum pour f_0 =39,8 mHz (τ_0 = 25 s) qui pourrait correspondre au processus d'oxydation des chaines de polymère sous contrôle diffusionnel des contre-ions (*cf.* Figure III-13, modèle ESCR). Ce processus, cinétiquement limité par la première étape d'oxydation du polymère, elle-même sous le contrôle cinétique de la relaxation de conformation des chaines, justifierait la présence d'une seconde constante de temps plus élevée. Dans le cas du film de Ppy réalisé en milieu pyrrole/Na₂SO₄ aq., ce processus se ferait simultanément à la relaxation des chaines.

D. Étude par microbalance électrochimique à cristal de quartz

Dans l'objectif d'accéder à une meilleure compréhension des mécanismes d'électropolymérisation du pyrrole dans les différents milieux électrolytiques étudiés, et notamment, de comprendre l'influence du milieu de synthèse sur les phénomènes de transport de matière (flux ionique) au sein des films minces de Ppy lors du processus redox de dopagedédopage, une étude par microbalance à cristal de quartz (EQCM pour « Electrochemical Quartz Cristal Microbalance ») est réalisée (*cf.* Annexes A.1.5– Microbalance à cristal de quartz). Ce type d'étude a été largement étudié et décrit dans la littérature pour la
compréhension des phénomènes d'échange d'ions associés aux dopages réversibles des polymères conducteurs notamment en utilisant une technique couplée associant spectroscopie d'impédance électrochimique et microbalance à cristal de quartz [271].

i. Électrodépot de polypyrrole par EQCM

Différents films minces de Ppy sont électrogénérés par chronopotentiométrie « séquencée » en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] et pyrrole/Na₂SO₄ aq. sur des électrodes de platine déposées sur des résonateurs de quartz. Ces résonateurs, possédant une fréquence de résonnance de 9,96 MHz, seront appelées dans la suite de l'étude électrode « Pt-quartz ».

En supposant que la variation de fréquence du quartz (Δf) est uniquement liée à une variation de masse à la surface de l'électrode (Δm) [272], il est possible de suivre et de déterminer en temps réel la masse de Ppy électrodéposée : l'électrodépôt entraine une variation positive de masse se traduisant expérimentalement par une diminution de la fréquence de vibration du quartz.

Dans le cas d'un dépôt de faible épaisseur (correspondant à une variation de 2 % de la fréquence initiale) et en considérant les espèces adsorbées à la surface de l'électrode comme des sphères rigides, l'obtention de la masse déposée via la variation de la fréquence du cristal de quartz peut être obtenue à partir de l'équation définie par *Sauerbray* [272] :

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \cdot \mu_q}} \cdot \frac{\Delta m}{A} = -C_f \cdot \frac{\Delta m}{A}$$
(IV-5)

avec f_0 la fréquence de résonnance fondamentale du quartz (9,96 MHz), ρ_q et μ_q la densité et le module de cisaillement respectif du cristal de quartz ($\rho_q = 2,648$ g.cm⁻³, $\mu_q = 2,947.10^{11}$ g.cm⁻¹.s⁻¹) pouvant être regroupés en un terme constant C_f appelé facteur de sensibilité du quartz, et *A* la surface active de l'électrode de Pt (0,196 cm²).

Chapitre IV

En considérant la réaction suivante d'électropolymérisation du pyrrole (C_4H_5N) dans les différents milieux électrolytiques :

$$n(C_4H_5N) + n\delta A^- \rightarrow \left[(C_4H_3N)^{\delta +}; \delta A^- \right]_n + 2nH^+ + n(2+\delta)e^-$$

avec *n* le nombre de mole d'électrons utilisées au cours de l'oxydation, δ le taux de dopage du polymère, A^- l'anion dopant.

la variation de masse mesurée à la surface de l'électrode « Pt-quartz » au cours de l'électrodépôt, liée à l'oxydation du monomère et au processus de dopage des chaînes formées, peut être exprimée comme :

$$\Delta m_{[(C_4H_3N)^{\delta^+};\delta A^-]_n} = n \sum_i M_i = n(M_{C_4H_5N} + \delta M_{A^-} - 2M_{H^+}) \quad (\mathbf{IV-6})$$

avec *n* la quantité de matière déposée (en mole) et $M_{C_4H_5N}$, M_{A^-} , et M_{H^+} les masses molaires respectives de l'unité répétitive du pyrrole dans la chaine polymérique, de l'anion dopant et du proton H⁺ (en g.mol⁻¹).

En considérant qu'au cours de l'électrodépôt, la totalité de la charge coulombique (ΔQ_t) permet l'oxydation des monomères et le dépôt des espèces oxydées sur l'électrode (rendement d'électrodépôt de 100 %, $\Delta Q_t = (2 + \delta). n. F$), le taux d'électrodépôt expérimental du Ppy dans les différents milieux électrolytiques, c'est-à-dire le rapport entre la masse de Ppy déposée (à l'état oxydé) et la quantité de charge injectée, $(\Delta m_{[(C_4H_3N)^{\delta+}; \delta A^-]_n}/\Delta Q_t)$, peut être exprimé selon la relation suivante :

$$\frac{\Delta m_{[(C_4H_3N)^{\delta+};\delta A^-]_n}}{\Delta Q_t} = \frac{M_{C_4H_5N} + \delta M_{A^-} - 2M_{H^+}}{(2+\delta).F}$$
(IV-7)



Figure IV-12 : Variation de la masse de l'électrode Pt-Quartz (\emptyset = 0,5 cm) en fonction de la charge coulombique mesurée au cours de l'électropolymérisation du pyrrole (0,1 mol.L⁻¹) par chronopotentiométrie séquencée (J= 0,19 mA.cm⁻² et J=0 mA.cm⁻² pendant 5 min, Q_t = 8,45 mC) en milieu Pyrrole/[Pyrr][HSO₄] et pyrrole/Na₂SO₄ (1 mol.L⁻¹).

La **Figure IV-12** présente les variations de masse des électrodes de « Pt-quartz » mesurées au cours de l'électropolymérisation du pyrrole en milieu [Pyrr][HSO₄] et Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹) en fonction de la charge coulombique circulant à travers l'électrode de travail. L'augmentation linéaire de la masse de Ppy déposée au cours de l'électropolymérisation (ΔQ_t =8,56 mC) indique que la croissance du Ppy s'effectue de façon régulière sur les électrodes et que l'épaisseur des dépôts ne limite pas le transfert électronique ni le rendement d'électrodépôt (sur la gamme d'épaisseurs étudiée), quel que soit le milieu électrolytique de synthèse. Ainsi, pour cette gamme de quantité de charge, l'électrodépôt n'est pas limité par la diffusion mais est plutôt contrôlé par le couplage des radicaux cations qui précipitent sur l'électrode ($\Delta m=f(t)$ et non $\Delta m=f(t^{1/2})$).

A partir de la pente du profil $\Delta m = f(\Delta Q)$ obtenu en milieu aqueux Na₂SO₄, un taux d'électrodépôt expérimental $\Delta m_{[(C_4H_3N)^{\delta+}; \delta SO_4^{2-}]_n}/\Delta Q_t$ de 0,34 mg.C⁻¹ est déterminé. Cette valeur, inférieure à la valeur « théorique » de 0,43 mg.C⁻¹ calculée pour un taux de dopage de δ =0,33 [264] à partir de l'équation (**IV-7**), peut suggérer un rendement d'électrodépôt inférieur à 100 % lors de l'électrosynthèse dans ce milieu et/ou un taux de dopage inférieur à 0,33 (incorporation d'un anion divalent). En revanche, un taux d'électrodépôt expérimental $\Delta m_{[(C_4H_5N)^{\delta+}; \delta HSO_4^{-}]_n}/\Delta Q_t$ de 0,61 mg.C⁻¹, supérieur à la valeur « théorique » (relativement à

Chapitre IV

un même taux de dopage de 0,33), est déterminé lors de l'électrosynthèse en milieu [Pyrr][HSO₄]. Des résultats similaires ont précédemment été reportés par *Schneider et al.*, suggérant l'incorporation de liquide ionique dans les polymères conducteurs électroniques au cours de l'oxydation du monomère et de la croissance du polymère [265], ou l'incorporation de molécules de solvant lors d'électrodépôts réalisés en milieu aqueux ou organiques [264].

En prenant en compte cette considération, la fraction molaire de liquide ionique incorporée pendant la croissance du polymère peut être déterminée à partir de l'équation suivante [265]:

$$X_{IL} = \frac{(2+\delta).\left(\Delta m_{[(C_4H_3N)^{\delta+}; \delta A^-]_n}/\Delta Q_t\right).F - M_{C_4H_5N} - \delta.M_{A^-} + 2.M_{H^+}}{M_{IL}} \quad (\mathbf{IV-8})$$

avec M_{IL} la masse molaire du liquide ionique (en g.mol⁻¹).

Dans cette équation, le taux de dopage δ du polymère est déterminé expérimentalement à partir de la quantité de charge relative au dopage positif du polymère (Q_p) , mesurée lors de la caractérisation du film à faible vitesse de balayage dans le même électrolyte que celui de synthèse (exempt de monomère) en supposant un rendement d'électrodépôt de 100 % :

$$\delta = \frac{2Q_p}{(\eta \cdot Q_t - Q_p)} \quad \text{avec } \eta = 100 \%$$
 (IV-9)

avec Q_t la charge coulombique totale d'électropolymérisation conduisant à l'obtention du polymère à l'état dopé (en A.s).

Ainsi, une valeur X_{IL} de 0,25 est obtenue lors de l'électrogénération du Ppy en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] par chronopotentiométrie « séquencée » , et ce, pour un taux de dopage expérimental de 0,23.

ii. Caractérisation par voltammétrie cyclique dans Na₂SO₄ aq.

Lors du processus redox décrivant le dopage-dédopage d'un polymère conducteur électronique, la variation de masse mesurée à la surface d'une électrode peut être associée au flux de matière traversant le film polymère. Ce flux de matière peut-être décrit, d'après *Torresi et al.*, comme la combinaison linéaire de la variation de la quantité de matière appartenant aux

espèces chargées (anions et cations) et celle appartenant aux espèces neutres (solvant) [273,275] :

$$\Delta m = \sum_{i} M_{i} \cdot \xi_{i} + \sum_{n} M_{n} \cdot \xi_{n} = M_{C^{+}} \cdot \xi_{C^{+}} + M_{A^{-}} \cdot \xi_{A^{-}} + M_{s} \cdot \xi_{s} \qquad (\text{ IV-10 })$$

avec *i* les espèces chargées électriquement (anions A^- , cations C^+), *n* les espèces neutres, *M* la masse molaire et ξ la quantité de matière correspondante (en moles) échangée entre le film polymère et l'électrolyte.

Dans le cas d'un électrolyte simple comprenant un solvant et un sel composé d'un anion et d'un cation, où seul le cation serait solvaté, la quantité de matière de solvant peut être considérée comme linéairement proportionnelle à la quantité de matière de cation ($\xi_s = h.\xi_{C^+}$) [273,275].

L'équation précédente (IV-10) devient alors :

$$\Delta m = M_{A^{-}} \xi_{A^{-}} + \xi_{C^{+}} (M_{C^{+}} + h M_{s})$$
 (IV-11)

où h représente le nombre de solvatation du cation, c'est-à-dire le nombre de molécules de solvant entourant le cation et le séparant de l'anion. Plus h est grand, plus la quantité de solvant est importante et plus l'anion est éloigné du cation (constante de dissociation importante de l'électrolyte).

Dans l'objectif d'étudier le processus de dopage des films de Ppy électrogénérés dans les différents milieux électrolytiques, ces derniers sont caractérisés par voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse de Na₂SO₄ (1 mol.L⁻¹) à défaut de pouvoir étudier le processus de dopage en milieu [Pyrr][HSO₄] en raison du bruit induit par la trop grande viscosité du liquide ionique. Ainsi, au cours de ces caractérisations, la variation de masse des électrodes (Δm) mesurée en milieu Na₂SO₄ aq. est associée au flux des différentes espèces (anions, cations et solvant) à travers les films de Ppy. Notons que plusieurs cycles voltampérométriques sont préalablement réalisés en milieu Na₂SO₄ aq. afin de stabiliser l'électroactivité des films et ainsi discriminer d'éventuels échanges ioniques entre le milieu de synthèse (piégé dans les films) et le milieu de caractérisation.



Figure IV-13 : Profils voltampérométriques *J vs. E* et Δm *vs. E* relatifs à la caractérisation par voltammétrie cyclique à 10 et 200 mV.s⁻¹ dans Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹) des films de Ppy électrogénérés par chronopotentiométrie « séquencée » (Q_t = 8,45 mC) sur électrode « Pt-Quartz » (Ø=0,196 cm²) en milieux (A) Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹) et (B) [Pyrr][HSO₄]

Les voltammogrammes cycliques présentées **Figure IV-13** pour des vitesses de balayage de 10 et 200 mV.s⁻¹ montrent que le processus de dopage-dédopage des films de Ppy en milieu Na₂SO₄ aq. est principalement gouverné par l'expulsion et l'insertion de cations, éventuellement solvatés, et ce, quelle que soit la vitesse de balayage et le milieu électrolytique de synthèse. Ainsi, une perte de masse associée majoritairement à l'expulsion des cations Na⁺ hors du film (cations éventuellement solvatés) est observée pour des courants d'oxydation, tandis qu'une prise de masse attribuée majoritairement à l'insertion des cations dans le film est observée pour des courants de réduction. Notons que la variation de masse mesurée par EQCM étant majoritairement sensible à la masse molaire des espèces, le flux à travers le film est principalement cationique mais n'exclut pas un flux mixte anions- cations [276–278].

Ce flux préférentiel de cations lors du processus de dopage-dédopage des films minces de Ppy peut être expliqué par une plus faible mobilité de l'anion SO_4^{2-} , comparativement au cation Na⁺, induite par sa taille plus importante ($\emptyset \approx 5,40$ Å et $\emptyset = 3,51$ Å), la présence de sa double charge

électronique, et de la forte interaction avec les charges créées sur le polymère lors du dopage [273,279].

Au cours des mesures électrochimiques, la charge coulombique circulant à travers la cellule est donnée par la relation :

$$\Delta Q = -\sum_{i} z_{i} \cdot F \cdot \xi_{i} = -z_{A^{-}} \cdot F \cdot \xi_{A^{-}} - z_{C^{+}} \cdot F \cdot \xi_{C^{+}}$$
(IV-12)

avec z_i et ξ_i la charge ionique (nombre de valence) et la quantité de matière de l'espèce *i* (en moles), respectivement, et *F* la constante de Faraday (95485 A.s.mol⁻¹).

Ainsi, en combinant les équations (**IV-11**) et (**IV-12**) et en considérant la contribution seule des cations dans le processus de dopage-dédopage (avec $z_{C^+} = +1$), la couche de solvatation du cation au sein du polymère peut-être déterminée à partir du rapport $\Delta m/\Delta Q$ apparent déterminé graphiquement lors de la désinsertion des cations (oxydation) (**Figure IV-14**) [273,275,279,280] :

$$\frac{\Delta m}{\Delta Q} = \frac{\xi_{C^+} \cdot (M_{C^+} + h M_s)}{-z_{C^+} \cdot F \cdot \xi_{C^+}}$$
(IV-13)

D'où,

$$h = \frac{(\Delta m / \Delta Q). (-z_{C^+}.F) - M_{C^+}}{M_s}$$
 (IV-14)



Figure IV-14 : Profils $\Delta m vs$. ΔQ relatifs à la caractérisation par voltammétrie cyclique à 10 mV.s⁻¹ dans Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹) des films de Ppy électrogénérés par chronopotentiométrie « séquencée » (Q_t = 8,45 mC) sur électrode « Pt-Quartz » (Ø=0,196 cm²) en milieux (A) Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹) et (B) [Pyrr][HSO₄]

La **Figure IV-14** présente l'évolution de la variation de masse enregistrée au cours du processus redox de dopage-dédopage des différents films de Ppy en milieu Na₂SO₄ aq. en fonction de la charge coulombique circulant à travers la cellule pour une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹. Comme indiqué précédemment, une perte de masse attribuée majoritairement à la désinsertion des cations Na⁺ (solvatés) est observée lors de l'oxydation des films (ΔQ croissants), tandis qu'une prise de masse principalement attribuée à l'insertion des cations Na⁺ (solvatés) est observée lors de leur réduction (ΔQ décroissants).

A partir de la mesure du $\Delta m/\Delta Q$ apparent (0,86 mg.C⁻¹) relatif à l'oxydation en milieu Na₂SO₄ aq. du Ppy électrogénéré en milieu pyrrole/Na₂SO₄ aq. (**Figure IV-14A**) une valeur de h = 3,3correspondant à la solvatation du cation Na⁺ par trois molécules d'eau lors de son expulsion du polymère, est déterminée. Dans le cas de la caractérisation en milieu Na₂SO₄ aq. du Ppy électrogénéré en milieu [Pyrr][HSO₄], deux pentes distinctes, correspondant à deux pertes de masse différentes, sont observées (**Figure IV-14B**). La présence de ces deux pentes pourrait notamment être expliquée en considérant les variations volumiques associées au processus de dopage-dédopage des polymères (expansion, contraction). Au cours de l'oxydation, le polymère passerait successivement d'une structure neutre et compacte à une structure partiellement oxydée et ouverte pour atteindre une structure totalement oxydée et ouverte. Ainsi, la mesure du $\Delta m/\Delta Q$ apparent à faible potentiel anodique indiquerait que la faible perte de masse serait attribuée à la désinsertion de cations Na⁺ solvatés par une molécule d'eau (h = 1,4; $\Delta m/\Delta Q = -0,50$ mg.C⁻¹) structure partiellement ouverte), tandis qu'à plus hauts potentiels, la perte de masse correspondrait à l'expulsion de cations Na⁺ solvatés par 4 molécules d'eau $(h = 4,3; \Delta m/\Delta Q = -1,04 \text{ mg}.\text{C}^{-1}, \text{ structure totalement ouverte}).$

En d'autres termes, l'évolution du nombre de solvatation du cation lors de son expulsion du polymère traduirait l'évolution de la porosité du matériau au cours de son processus de dopage et indiquerait la capacité du cation à se désolvater pour accéder à des pores de plus petits diamètres, comme reporté par *Tsai et al.* dans leur étude réalisée par EQCM sur des matériaux carbonés dérivés de carbure de différentes porosité [280].

Une relation permettant de calculer la quantité d'anions, de cations et de solvant insérée/désinsérée du film polymère lors de son processus redox de dopage-dédopage peut être obtenue en combinant les équations (**IV-11**) et (**IV-12**) [273,275] :

$$\xi_{C^{+}(E)} = \frac{\Delta m_{(E)}}{(M_{C^{+}} + M_{A^{-}}/|z_{A^{-}}| + h M_{s})} - \frac{M_{A^{-}} \Delta Q_{(E)}}{|z_{A^{-}}| \cdot F \cdot (M_{C^{+}} + M_{A^{-}}/|z_{A^{-}}| + h M_{s})}$$
(IV-15)

$$\xi_{A^{-}(E)} = \frac{\Delta m_{(E)}}{(|z_{A^{-}}|.M_{A^{-}} + M_{A^{-}} + |z_{A^{-}}|.hM_{s})} + \frac{(M_{C^{+}} + hM_{s}).\Delta Q_{(E)}}{F.(|z_{A^{-}}|.M_{C^{+}} + M_{A^{-}} + |z_{A^{-}}|.hM_{s})}$$
(IV-16)

Notons que l'utilisation de ces équations est conditionnée par un régime de balayage pour lequel la cinétique d'oxydation du polymère lors de son processus de dopage est limitée par la diffusion des contre-ions au sein du polymère venant compenser la charge positive formée (électroneutralité), c'est à dire à forte vitesse de balayage. C'est pourquoi les quantités d'anions, de cations et de solvant insérées-désinsérées lors du processus redox de dédopage-dopage des polymères sont étudiées pour une vitesse de balayage de 200 mV.s⁻¹.



Figure IV-15 : Variation du courant (J), de la quantité de matière des espèces cationiques Na⁺ (ξ_c), anioniques SO₄²⁻ (ξ_a) et de solvant (ξ_s) au cours du processus de dopage-dédopage dans Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹) à 200 mV.s⁻¹ des films de Ppy réalisés en milieu pyrrole/Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹) (A) et pyrrole/[Pyrr][HSO₄] (B).

Les **Figures IV-15A et IV-15B** présentent l'évolution des quantités de matière de cations et d'anions échangées lors du processus de dopage-dédopage du Ppy en milieu Na₂SO₄ aq. selon le milieu de synthèse des films (pyrrole/Na₂SO₄ aq. et pyrrole/[Pyrr][HSO₄] respectivement). Par convention, l'insertion des ions est de valeur positive et l'expulsion de valeur négative. Ainsi, on remarque que l'expulsion de cations et de solvant au cours de l'oxydation du polymère s'accompagne de l'insertion d'anion. Toutefois, cette quantité est très faible comparativement à la quantité de cations expulsée, ce qui ne lui permet pas de pré-valoir sur la variation de masse observée et ce malgré la masse molaire supérieure des anions. Par ailleurs, le processus d'insertion/expulsion des ions est quasi réversible au cours des cycles successifs : peu ou pas d'espèces resteraient piégées dans le film au cours des cyclages.

Une quantité de cations échangée supérieure est constatée pour le film de Ppy électrogénéré en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄], à l'image des capacitances spécifiques calculées par voltammétrie cyclique. Ce résultat semble confirmer une accessibilité plus importante du Ppy lors de sa synthèse en milieu liquide ionique.

E. Caractérisation par AFM

L'influence du milieu de synthèse sur la morphologie des films est ici étudiée par AFM sur des films de Ppy électrodéposés sur des électrodes d'ITO/verre en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO4] et pyrrole/Na₂SO₄ aq. par chronopotentiométrie « séquencée ». Les électrodes d'ITO/verre sont relativement bien adaptées à ses observations en raison de leur faible rugosité de surface (1,36

nm RMS). Les images AFM sont enregistrées en mode non-contact alternatif (« tapping ») avec une pointe AFM en silicium possédant un rayon de pointe d'environ 30 nm.



Figure IV-16 : Images AFM de dépôts de Ppy réalisés par chronopotentiométrie « séquencée » (J=0,19 mA.cm⁻² pendant 45 s et J=0 mA.cm⁻² pendant 5 min ; Q_t =95 mC) sur électrode d'ITO/verre (1 cm²) en milieu (A et B) [Pyrr][HSO₄] et (C et D) Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹) ; Agrandissements (A et C) 10x10 mm² et (B et D) 1x1 mm².

La **Figure IV-16** présente la morphologie de surface (topographie) des films de Ppy électrogénérés par chronopotentiométrie « séquencée » en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] et en milieu pyrrole/Na₂SO₄ sur des régions de 10 μ m x 10 μ m et de 1 μ m x 1 μ m. Celle-ci met en évidence le lien direct entre la morphologie des films de Ppy et l'électrolyte utilisé lors de l'électropolymérisation. En effet, d'après les images réalisées sur les zones de 10 x 10 μ m² (**Figures IV-16A et IV-16C**), un film de Ppy moins homogène présentant une large distribution en taille de particules/agrégats semble être obtenu lors de l'électropolymérisation du pyrrole en milieu Na₂SO₄ aq. (différences locales de hauteur de 56,3 nm) (**Figure IV-16C**). En revanche, un film plus uniforme semble être électrogénéré en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] avec des tailles

de particules plus homogènes, aussi bien en termes de diamètre que de hauteur (différence locale de hauteur de 29 nm) (**Figure IV-16A**).



Figure IV-17 : (A) Distribution des hauteurs mesurées par AFM sur des films de Ppy électrogénérés en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] et Pyrrole/Na₂SO₄ aq. sur des électrodes d'ITO/verre (1 cm²) par chronopotentiométrie « séquencée » (J=0,19 mA.cm⁻² pendant 45 s, J=0 mA.cm⁻² pendant 5 min ; Q_t =95 mC) et (B, C) Profils de hauteur respectifs des films sur une zone 1 μ m x 1 μ m

Les profils de hauteur réalisés à partir des images topographiques de 1 μ m x1 μ m (**Figures IV-17B** et **IV-17C**) montrent en effet la présence de nodules d'environ 15-30 nm de hauteur lorsque le Ppy est électrogénéré en milieu aqueux. En revanche, dans le cas du Ppy électrogénéré dans le milieu [Pyrr][HSO₄], la surface semble plus lisse/homogène avec des différences de hauteurs locales comprises entre 5 et 10 nm. Ainsi, une rugosité proche de 3,3 nm est estimée pour le Ppy préparé en milieu [Pyrr][HSO₄], tandis qu'une rugosité légèrement plus importante (5,1 nm) est mesurée pour le Ppy préparé dans le milieu aqueux.

Notons que la taille des nodules est estimée d'après les profils de hauteurs en considérant la hauteur moyenne du film, déterminée à partir de la distribution statistique présentée **Figure IV-17A**, comme la hauteur « zéro ».

Des tendances similaires ont notamment pu être observées lors d'études comparatives entre des milieux électrolytiques organiques classiques et des liquides ioniques aprotiques plus usuels [267].

F. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge

D'éventuelles modifications structurales des films selon le milieu de synthèse sont ici investiguées par spectroscopie infra-rouge. Les mesures sont réalisées à l'état dopé étant donné l'instabilité à l'air des films de Ppy dédopés (phénomène d'oxydation) [281,282].



Figure IV-18 : Spectres IR de dépôts de Ppy réalisés sur des électrodes d'ITO/verre par chronopotentiométrie « séquencée » ($Q_t=0,22$ C) en milieux pyrrole/[Pyrr][HSO4] et pyrrole/Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹)

La **Figure IV-18** présente les spectres infra-rouge des films de Ppy réalisés par chronopotentiométrie « séquencée » en milieu liquide ionique protique [Pyrr][HSO₄], ainsi que dans la solution aqueuse de Na₂SO₄ (1 mol.L⁻¹) sur des électrodes d'ITO/verre. Chaque spectre présente les principales bandes caractéristiques du polypyrrole comme déjà reporté dans la littérature par de nombreux groupes [281,283–285]. On retrouve en particulier à 1509-1559 cm⁻

Chapitre IV

¹ et 1431-1491 cm⁻¹ les vibrations d'élongation antisymétriques et symétriques C=C de l'hétérocycle de pyrrole, respectivement, à 1273-1287 cm⁻¹ et 1008-1042 cm⁻¹ les vibrations de déformation C-H dans le plan et enfin à 1089-1103 cm⁻¹ les vibrations de déformation N-H.

Selon le milieu d'électrosynthèse du Ppy, un déplacement ainsi qu'un changement d'intensité des bandes de vibration sont observés. Ces différences peuvent être attribuées à un état de dopage différent des films de Ppy, c'est-à-dire à une longueur de conjugaison effective différente.

Dans leur analyse théorique des spectres de vibration du polypyrrole à l'état neutre ainsi qu'à l'état dopé, *Tian and Zerbi* [281,283] ont introduit un modèle utilisant un paramètre appelé "effective conjugation coordinate" permettant de prédire le spectre infra-rouge d'un film de polypyrrole. Grâce à ce modèle, les auteurs décrivent la façon dont la position et l'intensité de ces bandes sont fortement influencées par la longueur de conjugaison de la chaine polymère : avec l'augmentation de la longueur effective de conjugaison, l'intensité du pic relatif à l'élongation antisymétrique C-C de l'hétérocycle de pyrrole, située à 1560 cm⁻¹, diminue relativement à l'intensité du mode d'élongation symétrique C-C situé à 1480 cm⁻¹.

En d'autres termes, la longueur de conjugaison des films de Ppy peut être comparée en calculant le rapport des aires des pics d'élongation antisymétrique à 1560 cm⁻¹ et symétrique à 1480 cm⁻¹ (A1560/A1480) relatifs au cycle aromatique (C-C). Ce rapport, inversement proportionnel à la longueur de la délocalisation, indique une longueur de π -conjugaison plus importante pour le film de Ppy électrogénéré en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] pour lequel un rapport A1509/A1431 = 0,70 est obtenu, relativement au film électrogénéré en milieu pyrrole/Na₂SO₄ aq. pour lequel A1559/A1492 = 30,6.

Cette différence de longueur de conjugaison pourrait être liée à plusieurs facteurs tels que la taille et la nature des ions dopants, mais également à l'acidité de la solution électrolytique de synthèse [286]. En effet, *Ouyang et Li* ont relié la basicité du solvant utilisé dans le procédé de dépôt électrochimique à la conductivité du film de polymère résultant, et par conséquent à sa structure et sa longueur de conjugaison [286]. Ainsi, plus la basicité de Lewis du solvant est élevée, plus facile est l'attaque du radical cation Py⁺⁺ formé au cours de la polymérisation, induisant une chaîne conjuguée plus courte.

En tenant compte de cette considération, une durée de vie plus courte du radical cation Py⁺⁺ est attendue en milieu aqueux Na₂SO₄ (pH neutre), résultant en la formation de chaines de

polymère plus courtes, qui, en accord avec les résultats obtenus précédemment via le rapport des aires des pics relatifs aux bandes C=C, présenteraient une plus faible longueur de conjugaison comparativement au milieu liquide ionique [Pyrr][HSO₄] au pH acide.

IV.2.3. Conclusion

Au cours de cette partie, nous avons montré la possibilité d'électrodéposer le Ppy dans le liquide ionique protique [Pyrr][HSO₄] via la méthode chronopotentiométrique « séquencée ». En plus de constituer une méthode de choix pour l'électrodépôt de polymères conducteurs sur des surfaces nanostructurées, l'emploi de cette méthode « séquencée » se révèle tout aussi important dans le cas d'électrodépots de polymères sur des surfaces planes dans des électrolytes visqueux où la diffusion des ions à l'interface est relativement limitée, tel que dans le [Pyrr][HSO₄].

L'utilisation du liquide ionique protique [Pyrr][HSO₄] comme milieu d'électropolymérisation du pyrrole permet d'obtenir des films de Ppy de capacitance et de conductivité supérieures à celles de films de Ppy électrogénérés en milieu aqueux classique (Na₂SO₄ aq.). En témoigne les études électrochimiques réalisées par voltammétrie cyclique, spectroscopie d'impédance, microbalance à cristal de quartz, mais également les caractérisations physico-chimiques réalisées par spectroscopie Infra-rouge montrant des longueurs de conjugaison plus importantes pour le film de Ppy électrogénéré en milieu liquide ionique. L'ensemble des résultats présentés concorde, montrant clairement l'effet bénéfique du liquide ionique protique [Pyrr][HSO₄] sur l'électrosynthèse des films de Ppy ainsi que sur leurs performances de stockage électrochimique.

IV.3. Électropolymérisation du pyrrole en milieu liquide ionique protique : [Pyrr][TFSI] vs. [Pyrr][HSO4]

L'électropolymérisation du pyrrole est étudiée dans un second liquide ionique protique, le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de pyrrolidinium ([Pyrr][TFSI], **Figure IV-19**), présentant des propriétés physico-chimiques différentes de celles du [Pyrr][HSO4] (caractère hydrophobe, viscosité plus faible et fenêtre électrochimique plus importante) pouvant constituer un milieu

alternatif intéressant dans l'objectif d'étudier ultérieurement l'effet de la mouillabilité des liquides ioniques protiques et de la fluidité du milieu sur la qualité du remplissage du Ppy dans la profondeur des tapis de NTC alignés.



[Pyrr][TFSI]

Figure IV-19 : Structure du liquide ionique [Pyrr][TFSI]

L'utilisation du liquide ionique [Pyrr][TFSI] comme milieu d'électropolymérisation du pyrrole et comme milieu de caractérisation permet l'obtention de films de Ppy électroactifs, homogènes, présentant des performances de stockage équivalentes voire supérieures (C=386 F.g⁻¹ à 5 mV.s⁻¹) à celles des films électrogénérés et caractérisés en milieu [Pyrr][HSO₄] (sur la gamme de vitesses étudiée) pour une masse de polymère identique (*cf.* Annexes E.1). Par conséquent, l'utilisation de ce nouveau liquide ionique protique, comme milieu électrolytique de synthèse et comme milieu de caractérisation constitue un choix intéressant pour la réalisation de dépôts de Ppy homogènes dans l'épaisseur des tapis de NTC alignés et l'obtention de capacitances spécifiques et de cinétiques de charge-décharge élevées.

Dans l'objectif d'étudier de façon plus approfondie l'influence du liquide ionique protique [Pyrr][HSO₄] ou [Pyrr][TFSI] sur l'électropolymérisation du pyrrole ainsi que sur les performances de stockage des films résultants, une étude comparative sur électrodes de Pt, consistant à former des films de Ppy dans les milieux liquides ioniques protiques respectifs et à les caractériser dans un électrolyte commun aqueux (Na₂SO₄ aq.), est réalisée.

IV.3.1. Influence du liquide ionique protique sur l'électropolymérisation du pyrrole

L'influence du liquide ionique protique sur l'électropolymérisation du pyrrole est, dans un premier temps, étudiée par voltammétrie cyclique dans l'objectif de comparer, dans les différents milieux électrolytiques de synthèse, les surtensions relatives à la réaction d'oxydation du pyrrole sur les électrodes de Pt ainsi que les cinétiques d'oxydation associées aux coefficients de diffusion du pyrrole.



Figure IV-20 : Électropolymérisation du pyrrole (0,1 mol.L⁻¹) en milieu [Pyrr][HSO₄] et [Pyrr][TFSI] par (A) voltammétrie cyclique à 10 mV.s⁻¹ et (B) chronopotentiométrie « séquencée » (J= 0,19 mA.cm⁻² et 0,25 mA.cm⁻² (respectivement) pendant 45 s et J=0 mA.cm⁻² pendant 5 min, Q_t =0,22 C).

La **Figure IV-20A** présente le premier cycle d'oxydation du pyrrole réalisé en milieu pyrrole/[Pyrr][TFSI] et pyrrole/[Pyrr][HSO₄] dans les mêmes conditions de température, de concentration en monomère et de vitesse de balayage (10 mV.s⁻¹). La réaction d'oxydation du pyrrole présente une plus faible surtension en milieu [Pyrr][HSO₄] avec un potentiel de début d'oxydation situé à environ 0,6 V/ECS contre 0,8 V/ECS en milieu [Pyrr][TFSI]. Ce résultat pourrait être lié à un phénomène de complexation entre le pyrrole et le [Pyrr][HSO₄] abaissant son potentiel d'oxydation, et/ou à l'acidité du milieu susceptible de former des oligomères en solution s'oxydant à plus faibles potentiels que les monomères. Nous observons d'ailleurs un voltammogramme assez mal défini avec ce premier épaulement entre 0,6 et 0,9 V/ECS qui pourrait être attribué à des oligomères adsorbés à la surface de l'électrode qui « catalyseraient » la réaction de polymérisation.

La cinétique et le courant maximal d'oxydation sont supérieurs en milieu pyrrole/[Pyrr][TFSI] indiquant une meilleure diffusion du pyrrole dans le milieu protique [Pyrr][TFSI], notamment en raison d'une plus faible viscosité du milieu et de plus faibles interactions entre le monomère et le liquide ionique. En effet, à partir de la relation de Randles-Sevcik (équation (**IV-2**)) appliquée au premier cycle d'oxydation du pyrrole, un coefficient de diffusion de 7.10^{-8} cm⁻².s⁻¹ est obtenu pour le pyrrole en milieu [Pyrr][TFSI] tandis qu'un coefficient de diffusion de diffusion de 4.10^{-8} cm⁻².s⁻¹ est obtenu en milieu [Pyrr][HSO4] à 25°C.

Chapitre IV

La meilleure diffusion des monomères au sein du liquide inique [Pyrr][TFSI] est confirmée par l'étude de l'électropolymérisation du pyrrole selon la méthode chronopotentiométrique « séquencée » où des créneaux de potentiel bien stables sont obtenus en milieu pyrrole/[Pyrr][TFSI], et ce, tout au long de l'électrodépôt, tandis qu'une légère polarisation est observée en fin d'électrodépôt en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO4] (**Figure IV-20B**). Ainsi, la diffusion du monomère vers l'électrode au cours de l'électrodépôt est suffisamment rapide en milieu [Pyrr][TFSI] pour permettre de régénérer la solution à l'interface. Dans l'objectif d'un dépôt dans la profondeur de tapis de NTC verticalement alignés, cette amélioration de la diffusion est un point particulièrement important.

Notons que, lors des électrodépôts, différentes densités de courant (J=0,19 mA.cm⁻² et 0,25 mA.cm⁻²) sont appliquées selon l'électrolyte utilisé dans l'objectif de conserver une cinétique d'oxydation identique ou proche dans les deux milieux.

IV.3.2. Influence du milieu d'électrodépôt sur les performances de stockage des films de polypyrrole

Les différents films de Ppy électrogénérés par chronopotentiométrie « séquencée » en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] et pyrrole/[Pyrr][TFSI] sont caractérisés par voltammétrie cyclique en milieu Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹) afin de déterminer et comparer leurs performances de stockage électrochimique selon le milieu d'électrosynthèse. De la même manière que précédemment, l'utilisation du milieu aqueux comme milieu de caractérisation permet une meilleure identification des propriétés de stockage des matériaux, et ce, indépendamment d'éventuelles limites imposées par l'électrolyte (viscosité, conductivité). Plusieurs cycles voltampérométriques sont préalablement réalisés en milieu Na₂SO₄ aq. afin de stabiliser l'électroactivité des films et ainsi discriminer d'éventuels échanges ioniques entre le milieu de synthèse et le milieu de caractérisation.



Figure IV-21 : (A) Caractérisation par voltammétrie cyclique à 10 mV.s⁻¹ dans Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹) des dépôts de Ppy réalisés en milieu pyrrole/[Pyrr][TFSI] et pyrrole/[Pyrr][HSO₄] (0,1 mol.L⁻¹) par chronopotentiométrie « séquencée » (J= 0,25 mA.cm⁻² et 0,19 mA.cm⁻² (respectivement) pendant 45 s et J=0 pendant 5 min, Q_t=0,22 C) (B) Évolution de la capacitance spécifique des dépôts de Ppy en milieu Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹) en fonction de la vitesse de balayage.

Les voltamogrammes cycliques présentés **Figure IV-21A** mettent en évidence la différence de comportement électrochimique des films de Ppy selon leur milieu de synthèse pyrrole/[Pyrr][TFSI] ou pyrrole/[Pyrr][HSO₄] (déjà discuté dans la partie précédente). L'évolution de la capacitance spécifique massique des films de Ppy, calculée à partir des voltamogrammes cycliques par intégration du courant de décharge, sont reportées **Figure IV-21B** en fonction de la vitesse de balayage. Ainsi, l'électropolymérisation du pyrrole en milieu [Pyrr][TFSI] résulte en la formation de films de Ppy plus capacitifs présentant également une meilleure rétention de capacitance lors de l'augmentation de la vitesse de balayage de 5 à 100 mV.s⁻¹. À 5 mV.s⁻¹, le film issu de l'électrodépôt en milieu pyrrole/[Pyrr][TFSI] présente en effet une capacitance de 332 F.g⁻¹ avec un taux de rétention de 83 % de la capacitance à 100 mV.s⁻¹, tandis qu'un film présentant une capacitance de 243 F.g⁻¹ est obtenue à 5 mV.s⁻¹ en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] avec un taux de rétention plus faible de 70 % à 100 mV.s⁻¹.

Ces résultats sont probablement liés à une modification morphologique du Ppy lors de son électrosynthèse en milieu pyrrole/[Pyrr][TFSI] résultant en une porosité plus favorable au stockage des charges et à l'obtention de cinétiques de charge-décharge plus élevées, hyphothèse qu'il conviendra de vérifier par des caractérisations comparatives plus aprofondies.

IV.3.3. Étude par EQCM

Dans l'objectif d'essayer de comprendre l'influence du liquide ionique protique [Pyrr][TFSI] utilisé comme milieu électrolytique de synthèse sur l'amélioration du comportement pseudo-capacitif des films de Ppy, une étude comparative portant sur l'électropolymérisation du pyrrole en milieu [Pyrr][TFSI] et [Pyrr][HSO4], ainsi que sur les phénomènes de transport de matière se déroulant au sein des films lors de leur processus de dopage-dédopage est réalisée par EQCM.

IV.3.3.1. Électrodépôt du polypyrrole par chronopotentiométrie « séquencée »

Un film mince de Ppy est électrogénéré par chronopotentiométrie « séquencée » en milieu [Pyrr][TFSI] sur une électrode de platine déposée sur un résonateur de quartz (électrodes « Ptquartz » de 9,96 MHz). La concentration en pyrrole est fixée à 0,1 mol.L⁻¹ dans le milieu et l'électropolymérisation est conduite par chronopotentiométrie « séquencée » alternant des périodes de dépôt de 45 et des périodes de repos de 5 min au potentiel de circuit ouvert. Comme explicité précédemment, afin de pouvoir discuter de l'influence du liquide ionique protique utilisé sur la morphologie et les performances de stockage des polymères résultants, l'électrodépôt est réalisé pour une densité de courant de J=0,25 mA.cm⁻² en milieu pyrrole/[Pyrr][TFSI] de façon à ce que la cinétique d'oxydation des monomères soient relativement égale à celle des monomères dans le milieu pyrrole/[Pyrr][HSO4] (pentes d'oxydation J=f(E) identiques selon les électrodépôts par voltammétrie cyclique).



Figure IV-22 : Variation de la masse de l'électrode Pt-Quartz (Ø= 0,5 cm) en fonction de la charge coulombique mesurée au cours de l'électropolymérisation du pyrrole (0,1 mol.L⁻¹) par chronopotentiométrie « séquencée » (J= 0,19 ou 0,25 mA.cm⁻² pendant 45 s et J=0 mA.cm⁻² pendant 5 min, Qt = 8,45 mC) en milieu Pyrrole/[Pyrr][HSO4] et pyrrole/[Pyrr][TFSI].

La **Figure IV-22** présente la variation de masse mesurée à la surface de l'électrode de « Ptquartz » en cours de l'électropolymérisation du pyrrole en milieu [Pyrr][TFSI], et ce, comparativement à la variation de masse mesurée précédemment au cours de l'électrodépot du pyrrole en milieu [Pyrr][HSO₄]. De la même manière, la variation de masse Δm est obtenue à partir de la variation de la fréquence du quartz Δf et de la relation définie par Sauerbray (équation (**IV-5**)). Notons que cette masse correspond à la masse de polymère déposée sur l'électrode dans son état dopé ($\Delta m_{[(C_4H_3N)\delta^+; \delta A^-]_n}$).

L'évolution quasi linéaire de $\Delta m_{[(C_4H_3N)^{\delta+}; \delta TFSI^-]_n}$ en fonction de la charge coulombique indique un dépôt régulier sur l'électrode : suite à l'application des pulses de courant, les monomères oxydés en milieu [Pyrr][TFSI] forment des chaînes d'oligomères peu solubles qui se déposent de façon régulière sur l'électrode. Notons que durant les temps de repos, une légère diminution de la masse est observée en raison du dédopage partiel du polymère durant les temps de repos à circuit ouvert associé à une expulsion d'anions.

A partir de la pente de la régression linéaire relative à $\Delta m = f(\Delta Q)$ en milieu [Pyrr][TFSI], un rapport $\Delta m_{[(C_4H_3N)^{\delta+}; \delta TFSI^-]_n}/\Delta Q_t$ de 0,78 mg.C⁻¹ est obtenu. Ce rapport est supérieur à celui

déterminé en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] ($\Delta m_{[(C_4H_3N)^{\delta+}; \delta HSO_4^-]_n}/\Delta Q_t = 0,61 \text{ mg.C}^{-1}$) en raison de la masse molaire de l'anion TFSI (280,15 g.mol⁻¹) plus élevée que celle de l'anion HSO₄⁻ (97,06 g.mol⁻¹). Par ailleurs, ce rapport est également supérieur à la valeur théorique de 0,7 mg.C⁻¹ (calculée pour un taux de dopage δ =0,33), laissant supposer de la même manière qu'en milieu [Pyrr][HSO₄], une incorporation de liquide ionique au cours de l'électrodépôt.

Ainsi, d'après l'équation (**IV-8**) et pour un taux de dopage expérimental de 0,28 en milieu [Pyrr][TFSI], une proportion de liquide ionique X_{IL} de 0,08 est estimée. Cette proportion de liquide ionique incorporée au cours de l'électrodépôt de Ppy, plus faible en milieu [Pyrr][TFSI] qu'en milieu [Pyrr][HSO₄] (X_{IL} =0,23), peut être expliquée par de plus faibles interactions entre les différentes espèces (pyrrole, anions, cations) en milieu [Pyrr][TFSI].

IV.3.3.2. Caractérisation des films de polypyrrole par voltammétrie cyclique

Le processus de dopage-dédopage du film de Ppy électrogénéré en milieu pyrrole/[Pyrr][TFSI] par chronopotentiométrie « séquencée » est étudié ici en milieu Na₂SO₄ aq. (après stabilisation de l'électroactivité du film) et discuté relativement au processus de dopage-dédopage dans Na₂SO₄ aq. du film de Ppy électrogénéré en milieu pyrole/[Pyrr][HSO₄].



Figure IV-23 : Profils voltampérométriques *J vs. E* et Δm *vs. E* relatifs à la caractérisation par voltammétrie cyclique à 10 et 200 mV.s⁻¹ dans Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹) des films de Ppy électrogénérés par chronopotentiométrie « séquencée » (Q_t = 8,45 mC) sur électrode de « Pt-Quartz » (Ø=0,196 cm²) en milieux (A) [Pyrr][TFSI] et (B) [Pyrr][HSO₄]

Contrairement au film de Ppy électrogénéré en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄] pour lequel le processus de dopage est majoritairement gouverné par l'expulsion et l'insertion de cations Na⁺ en milieu Na₂SO₄ aq., les voltammogrammes cycliques présentés **Figure IV-23A** pour des vitesses de balayage de 10 et 200 mV.s⁻¹, associés à la variation de masse correspondante, montrent que le processus de dopage du film de Ppy électrogénéré en milieu pyrrole/[Pyrr][TFSI] est majoritairement attribué au mouvement des anions SO₄²⁻ à travers le film en milieu Na₂SO₄ aq.

Notons qu'au cours de l'oxydation du film, un processus mixte dépendant du potentiel d'oxydation est observé : dans les premiers instants de l'oxydation du film (potentiel anodique <-0,4 V/Ag), une perte de masse attribuée à l'expulsion de cations Na⁺ hors du polymère est observée, suivie à plus fort potentiel anodique, par l'insertion majoritaire d'anion $SO_4^{2^-}$. Lors de la réduction, une perte de masse associée majoritairement à l'expulsion des anions $SO_4^{2^-}$ est observée, toutefois, celle-ci n'exclue pas l'insertion d'une faible quantité de cations Na⁺, dont la plus faible masse molaire (par rapport à celle de l'anion désinséré) ne permet pas de prévaloir sur la variation de masse enregistrée.

Ce processus mixte anions/cations peut-être expliqué sur la base des changements volumiques intervenant au cours du processus de dopage-dédopage du polymère, c'est-à-dire, en termes de porosité du matériau vis-à-vis du volume des ions dopants. En effet, il semblerait qu'à faible potentiel anodique, la structure faiblement ouverte du polymère ne permette pas aux anions SO_4^{2-} de s'insérer en raison de son volume trop important vis-à-vis de l'espace libre généré par la relaxation des chaînes de polymère. Ainsi, les cations Na⁺ de plus faible volume (éventuellement solvatés), sont extraits du polymère pour maintenir l'électroneutralité du film. Au cours de l'oxydation (potentiel anodique croissant, l'espace inter-chaîne devient suffisant pour permettre l'insertion des anions dans le film.

De la même manière que pour l'étude EQCM précédente, le nombre de solvatation des cations Na⁺ peut être déterminé à partir du ratio $\Delta m/\Delta Q$ apparent mesuré lors de la désinsertion des cations à faible potentiel anodique et selon l'équation (**IV-14**).



Figure IV-24 : Profils $\Delta m vs. Q$ relatifs à la caractérisation par voltammétrie cyclique à 10 mV.s⁻¹ dans Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹) des films de Ppy électrogénérés par chronopotentiométrie « séquencée » (Q_t = 8,45 mC) sur électrode Pt-Quartz (Ø=0,196 cm²) en milieux (A) [Pyrr][TFSI] et (B) [Pyrr][HSO₄]

La **Figure IV-24A** présente la variation de masse mesurée au cours du processus de dopagedédopage du film de Ppy (électrogénéré en milieu pyrrole/[Pyrr][TFSI]) en milieu Na₂SO₄ aq. en fonction de la charge coulombique circulant à travers le système. Un rappot apparent $\Delta m/\Delta Q$ de -0,43 mg.C⁻¹ est déterminé à faible potentiel anodique, indiquant la solvatation des cations Na⁺ par une seule molécule d'eau lors de leur expulsion du polymère, similairement au résultat obtenu à faible potentiel anodique pour le film réalisé en milieu [Pyrr][HSO₄] (**Figure IV-24B**).



Figure IV-25 : Variation du courant (J) et de la quantité de matière des espèces cationiques Na⁺ (ξ_c), anioniques SO₄²⁻ (ξ_a) et de solvant (ξ_s) au cours du processus de dopage-dédopage dans Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹) à 200 mV.s⁻¹ des films de Ppy réalisés en milieu (A) pyrrole/[Pyrr][TFSI] et (B) pyrrole/[Pyrr][HSO₄]

Les **Figures IV-25A et IV-25B** présentent l'évolution des quantités de matière de cations, d'anions et de solvant échangées lors du processus de dopage-dédopage des films de Ppy en milieu Na₂SO₄ aq. selon leur milieu de synthèse (respectivement pyrrole/[Pyrr][TFSI] et pyrrole/[Pyrr][HSO₄]). Comme discuté précédemment dans le cas du film de Ppy électrogénéré en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄], l'expulsion de cations et de solvant au cours de l'oxydation du polymère s'accompagne de l'insertion simultanée d'anions. Toutefois, cette quantité est relativement faible comparativement à la quantité de cations insérée.

En revanche, dans le cas du film de Ppy électrogénéré en milieu pyrrole/[Pyrr][TFSI], le processus majoritaire d'insertion-désinsertion d'anions n'est pas simultané au processus majoritaire d'insertion-désinsertion des cations. En effet, comme nous l'avons explicité précédemment, l'insertion des anions est conditionnée par la valeur de potentiel de l'électrode. Ainsi, en début d'oxydation du polymère seul la désinsertion de cations solvatés est observée, puis suivie à plus haut potentiel par une insertion d'anions SO₄²⁻. L'insertion d'anions s'accompagne alors d'une insertion de cations Na⁺ (flux mixte anions-cations) venant contrebalancer la seconde charge électronique de l'anion.

Le flux des espèces ioniques à travers les films de Ppy peut être relié en partie à la porosité des matériaux. En effet, la présence d'un flux anionique dans le cas du Ppy électrogénéré en milieu pyrrole/[Pyrr][TFSI] laisse supposer une porosité plus importante du matériau à l'état totalement oxydé, permettant l'insertion d'ion plus volumineux. En revanche, la porosité du film de Ppy électrogénéré en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO4] ne permet pas l'insertion d'anions mais seulement un flux de cations solvatés (h=4,3).

Ce résultat semble confirmer une porosité et une surface spécifique plus importante du Ppy lors de sa synthèse en milieu liquide ionique protique [Pyrr][TFSI] qu'il conviendra d'analyser de façon plus approfondie, notamment par microscopie à force atomique.

IV.3.4. Conclusion

La nature et les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques protiques influencent grandement les performances des films de Ppy obtenus. Ici, deux liquides ioniques protiques présentant un cation commun de type pyrrolidinium associé soit à un anion hydrogénosulfate HSO₄⁻ ([Pyrr][HSO₄]) soit à un anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide TFSI⁻ ([Pyrr][TFSI]) sont comparés comme milieux d'électrodépôt du Ppy. Les résultats obtenus à partir des études réalisées par votlammétrie cyclique semblent indiquer une morphologie plus favorable au stockage des charges lorsque le Ppy est électrogénéré à partir d'un milieu pyrrole/[Pyrr][TFSI]. Ainsi, une capacitance spécifique mais également une rétention de capacitance plus élevées

Chapitre IV

sont atteintes en milieu Na₂SO₄ aq. (1 mol.L⁻¹). De plus, l'étude du processus de dopagedédopage des films de Ppy par microbalance à cristal de quartz semble confirmer une augmentation de la porosité du film synthétisé en milieu pyrrole/[Pyrr][TFSI]. En effet, si le flux ionique est essentiellement attribué aux mouvements des cations Na⁺ dans le film réalisé en milieu pyrrole/[Pyrr][HSO₄], un comportement mixte anions (SO₄²⁻) – cations (Na⁺) traduisant la possibilité d'insérer des ions plus volumineux est identifié dans le processus de dopage-dédopage en milieu Na2SO4 aq. du film issu de l'électrodépot en milieu pyrrole/[Pyrr][TFSI].

IV.4. Application à l'électrodépôt de polypyrrole sur des tapis de NTC alignés pour la réalisation de composites nanostructurés

Comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre, l'électropolymérisation du pyrrole en milieux liquides ioniques protiques ([Pyrr][HSO4] et [Pyrr][TFSI]) sur des électrodes planes de platine conduit à l'obtention de films de Ppy homogènes, présentant de bonnes performances pour des applications de stockage de l'énergie. Afin d'améliorer d'autant plus les performances de stockage du polymère, nous proposons ici, de la même manière que précédemment pour le P3MT, de nanostructurer le Ppy par électropolymérisation sur des tapis de NTC alignés dont la synthèse a été optimisée sur substrats d'acier inoxydable au cours du Chapitre II. L'objectif de la nanostructuration du polymère est de pouvoir augmenter la surface spécifique efficace au stockage des charges, et par conséquent, d'améliorer sa capacitance spécifique pour une même masse déposée. Par ailleurs, l'utilisation des tapis des NTC alignés comme support nanostructuré à l'électrodépôt du polymère conjugué est susceptible d'améliorer la conduction électronique de l'électrode, de diminuer la résistance série équivalente (particulièrement quand le matériau actif est à l'état neutre), et d'améliorer la stabilité mécanique du polymère lors du cyclage.

Au cours de cette partie, l'élaboration de nanocomposites NTC alignés/Ppy en milieux [Pyrr][HSO₄], [Pyrr][TFSI] mais également en milieu [Emim][TFSI] sera décrite dans l'objectif d'obtenir des matériaux homogènes présentant des performances de stockage optimales et pouvant être utilisés comme matériaux d'électrode dans des dispositifs supercondensateurs asymétriques (ou symétriques de type II) ou hybrides.

IV.4.1. Étude de mouillabilité des électrolytes sur les tapis de NTC alignés

L'électrodépôt homogène d'un polymère conjugué dans l'épaisseur du tapis de NTC alignés via l'électropolymérisation du monomère en solution dans le milieu électrolytique nécessite de bonnes conditions de mouillabilité des NTC vis-à-vis de l'électrolyte pour permettre l'accès du monomère à la totalité de la porosité du tapis. Ainsi, dans l'objectif de réaliser des nanocomposites NTC alignés/Ppy dans les liquides ioniques protiques [Pyrr][HSO4] et [Pyrr][TFSI], des mesures préalables d'angles de contact sont réalisées à 25 °C entre le tapis de NTC alignés et les divers milieux électrolytiques étudiés.



Figure IV-26 : Mesure d'angles de contact entre un tapis de NTC alignés et (A) le liquide ionique [Pyrr][HSO₄], (B) l'eau et (C) l'acétonitrile à 25 °C

De manière générale, la mouillabilité d'un électrolyte est considérée comme bonne lorsque l'angle de contact θ que forme la goutte de liquide à la surface plane d'un solide est inférieur à 90 °. Dans le cas d'électrodes nanostructurées telles que les tapis de NTC alignés, la porosité de l'électrode peut influencer de façon prépondérante l'angle de contact mesuré. Dans cette étude, la surface et la porosité des différents tapis sont considérées comme identiques, permettant ainsi une comparaison relative des angles mesurés.

Les différentes mesures d'angle de contact réalisées mettent en évidence le caractère hydrophobe des tapis de NTC alignés : un angle de contact de 139 ° est obtenu lorsque l'eau est utilisée comme solvant, un angle de 116 ° lors de l'utilisation du liquide ionique protique [Pyrr][HSO4] et un angle nul avec l'utilisation de l'acétonitrile (**Figure IV-26**). Ainsi, l'utilisation du liquide ionique [Pyrr][HSO4] peut se révéler plus difficile pour l'obtention d'un composite homogène en épaisseur.

Chapitre IV



Figure IV-27 : Mesures d'angles de contact entre le liquide ionique protique [Pyrr][TFSI] et un tapis de NTC alignés à 25 °C, à (A) t=0 s et (B) t=5 min

Les **Figures IV-27A** et **IV-27B** présentent les photographies des angles de contact du liquide ionique protique [Pyrr][TFSI] mesurés à la surface du tapis de NTC alignés à l'instant initial (t=0 s : dépôt de la goutte à la surface) et après un temps de 5 min. Celles-ci mettent en évidence la bonne mouillabilité du liquide ionique [Pyrr][TFSI] avec un angle de contact initial de 39°, ainsi qu'une mouillabilité totale du liquide ionique après un temps de 5 min. Notons que ce temps de 5 min ne correspond pas au temps minimum nécessaire à l'obtention d'un angle nul, ce temps n'ayant pas était mesuré.

Par conséquent, le remplacement de l'anion HSO₄⁻ par l'anion perfluoré TFSI⁻ (caractère hydrophobe) permet d'améliorer considérablement la mouillabilité du liquide ionique protique vis-à-vis du tapis de NTC alignés. L'objectif étant de favoriser la formation d'un électrodépôt homogène dans la profondeur du matériau, ce point est en effet particulièrement important, notamment lors des premiers instants d'électrodépôt, afin de créer des sites de nucléation (de croissance du polymère) de façon homogène sur l'ensemble du tapis. Une fois le dépôt amorcé, l'électrode devient compatible avec l'électrolyte car celle-ci est progressivement recouverte par le Ppy.

En raison de la meilleure compatibilité du [Pyrr][TFSI] vis-à-vis des tapis de NTC alignés, les premiers tests d'électropolymérisation du pyrrole dans ces milieux originaux que sont les liquides ioniques protiques seront étudiées par la suite dans ce même électrolyte.

Différents traitements spécifiques tels que la fonctionnalisation de la paroi des NTC par des fonctions carboxyliques R-COOH pourront être envisagés afin d'améliorer l'hydrophilie des tapis et d'étendre leur application aux milieux aqueux.

IV.4.2. Élaboration et caractérisation de nanocomposites NTC alignés/polypyrrole en milieu [Pyrr][TFSI]

Des nanocomposites NTC alignés/Ppy sont ici synthétisés en milieu liquide ionique protique [Pyrr][TFSI] et optimisés sur la base des caractérisations électrochimiques et morphologiques réalisées dans le but d'obtenir des matériaux aux performances de stockage optimales.

IV.4.2.1. Taux d'électrodépôt du polypyrrole dans [Pyrr][TFSI]

Dans l'objectif de pouvoir facilement déterminer la quantité de charge totale d'électropolymérisation (Q_t) devant être appliquée au dispositif électrochimique pour obtenir, à l'état neutre, la masse souhaitée de polymère, et donc, des nanocomposites NTC alignés/Ppy de composition bien définie, une étude préliminaire visant à déterminer le taux de dopage ainsi que le taux d'électrodépôt moyen du Ppy en milieu [Pyrr][TFSI] sur les tapis de NTC alignés est dans un premier temps réalisée.

De la même manière que pour la détermination du taux d'électrodépôt du P3MT en milieu [Emim][TFSI] sur les tapis de NTC alignés (*cf.* § III-2.3.5.A.), différents nanocomposites NTC alignés/Ppy sont réalisés par chronopotentiométrie « séquencée » dans le liquide ionique [Pyrr][TFSI] en utilisant différentes charges totales d'électropolymérisation. Dans cette étude, les tapis de NTC verticalement alignés sur les substrats d'acier inoxydable (Ø=16 mm, A=2,01 cm²) présentent une épaisseur comprise entre 95 et 110 μ m. Le profil chronopotentiométrique « séquencé » appliqué est le même que celui défini précédemment pour les nanocomposites NTC alignés/P3MT : répétition de « pulses » de courant de 1 mA.cm⁻² de 45 s suivis de 5 min de repos au potentiel de circuit ouvert. Le nombre de « pulses » de courant appliqué est adapté en fonction de la quantité de charges prédéfinie (1 pulse = 0,09 C dans nos conditions). À la fin des électrodépôts, les différents nanocomposites sont dédopés par chronoampérométrie à -0,7 V/Ag pendant 10 à 15 minutes afin d'expulser le contre-ion TFSI⁻ incorporé lors de l'électrosynthèse, puis rincés dans des bains successifs d'acétone afin d'éliminer au maximum le liquide ionique piégé dans le film.

Les quantités de Ppy déposées (à l'état oxydé et à l'état neutre) sur les tapis de NTC alignés sont déterminées selon différentes méthodes. La première méthode consiste à caractériser les matériaux composites dans une solution de [Pyrr][TFSI] exempte de monomère par

Chapitre IV

voltammétrie cyclique à faible vitesse de balayage (1 mV.s⁻¹) et à calculer, en supposant un rendement d'électrodépôt de 100 %, le taux de dopage (δ), la masse à l'état oxydé $(\Delta m_{[(C_4H_3N)^{\delta+}; \delta TFSI^-]_n})$ et la masse de polymère à l'état neutre $(\Delta m_{[C_4H_3N]_n})$ à partir des équations (**IV-9**), (**IV-7**) et (**IV-17**) respectivement.

$$\frac{\Delta m_{[C_4H_3N]_n}}{\Delta Q_n} = \frac{M_{C_4H_5N} - 2M_{H^+}}{2.F} = 0,43 \text{ mg. C}^{-1}$$
 (IV-17)

avec $\Delta Q_n = Q_t - Q_p = 2.n.F$ la charge coulombique nécessaire à l'obtention du polymère à l'état neutre, Q_t la charge totale d'électropolymérisation permettant l'obtention du polymère à l'état dopé ($Q_t = (2 + \delta).n.F$), et Q_p la quantité de charge relative au dopage p du polymère ($Q_p = \delta.n.F$) (en A.s)).

La deuxième méthode consiste à peser le tapis de NTC alignés avant et après l'électrodépôt du polymère conjugué (et dédopage électrochimique) à l'aide d'une balance de précision, tandis que la troisième méthode consiste à analyser les différents nanocomposites par ATG sous air (Tamb à T=1000 °C) afin de pouvoir extraire la masse de chacun des composants dans le matériau (*cf.* Annexe E).



Figure IV-28 : Évolution de la masse de Ppy déposée sur les tapis de NTC alignés en fonction de la charge coulombique : masse de Ppy à l'état oxydé (ronds rouges, équations (**III-3**),(**III-4**)) et à l'état neutre (carrés noirs, équation (**III-6**)) déterminées par caractérisation électrochimique des nanocomposites, masse de Ppy déterminées

par pesée (triangles bleus) et par analyse themogravimétrique sous air (losanges verts) après dédopage électrochimique.

La **Figure IV-28** présente l'évolution de la masse de Ppy déterminée selon les différentes méthodes explicitées précédemment en fonction de la charge coulombique. L'évolution linéaire de la quantité de polymère déposée à l'état oxydé en fonction de la charge totale d'électropolymérisation indique un dépôt régulier de Ppy sur les tapis de NTC alignés en milieu [Pyrr][TFSI]. L'électrodépôt n'est pas limité par la diffusion des espèces chargées à l'électrode mais par l'étape de couplage des radicaux cations. A partir de la pente, un taux d'électrodépôt expérimental ($\Delta m_{[(C_4H_3N)^{\delta+}; \delta TFSI^-]_n}/\Delta Q_t$) de Ppy de 0,60 mg.C⁻¹ est obtenu, correspondant à un taux de dopage expérimental moyen de 0,23.

D'après l'évolution de la masse obtenue par pesée de l'échantillon avant et après électrodépot de Ppy (**Figure IV-28**, triangles bleus) en fonction de la charge coulombique, un rapport $\Delta m_{[C_4H_3N]_n}/\Delta Q_n$ apparent de 0,55 mg.C⁻¹ est obtenu. Cette valeur, supérieure à la valeur de 0,43 mg.C⁻¹ obtenue par caractérisation électrochimique (carrés noirs, équation (**IV-17**)) semble indiquer la présence d'une quantité résiduelle de liquide ionique au sein des nanocomposites NTC alignés/Ppy, voire un dédopage incomplet du polymère. La masse de Ppy déposée à l'état neutre est ainsi surestimée ne permettant pas l'utilisation de cette méthode pour le calcul de la capacitance spécifique massique des différents nanocomposites.

L'analyse thermogravimétrique des nanocomposites sous air confirme la présence d'une quantité résiduelle de liquide ionique dans la plupart des échantillons (*cf.* Annexe E). Toutefois, étant donné les températures de décomposition relativement proches du Ppy et du [Pyrr][TFSI], l'analyse ATG des nanocomposites ne permet pas non plus d'extraire la masse de Ppy sans y inclure la contribution du liquide ionique : la variation de masse de Ppy mesurée englobe la perte de masse liée à la décomposition du liquide ionique, d'où la surestimation du taux d'électrodépôt moyen $\Delta m/\Delta Q = 0.53$ mg.C⁻¹ (**Figure IV-28**).

Par conséquent, dans la suite de ce manuscrit, les masses de polymère déposées à l'état oxydé et neutre seront essentiellement déterminées à partir de la caractérisation électrochimique des nanocomposites et la détermination du taux de dopage (méthode 1).

IV.4.2.2. Influence de la quantité déposée sur le potentiel de l'électrode au cours de l'électrodépot

Le potentiel atteint par l'électrode au cours d'un électrodépôt de polymère conducteur à courant imposé donne généralement une bonne indication sur les phénomènes se déroulant à l'interface électrode|électrolyte, et notamment, sur la modification de l'électrode suite au dépôt du polymère conducteur. Ainsi, afin d'étudier l'influence de la quantité de polymère déposée sur l'évolution de l'électrode et des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface nanocomposite|électrolyte, l'évolution du potentiel au cours des pulses successifs de courant est observé pour différents temps d'électropolymérisation.



Figure IV-29 : (A) Electropolymérisation du pyrrole $(0,1 \text{ mol.L}^{-1})$ par chronopotentiométrie « séquencée » sur tapis de NTC alignés dans [Pyrr][TFSI] pour différentes proportions de Ppy : 37 % (Q_t=3,2 C), 45 % (Q_t=5,2 C) et 56 % (Q_t=7,4 C), (B) Zoom des créneaux de potentiel situés en zone I, II et III.

La **Figure IV-29** compare les profils chronopotentiométriques relatifs à l'électropolymérisation du pyrrole en milieu [Pyrr][TFSI] pour la réalisation de nanocomposites NTC alignés/Ppy présentant respectivement 37 %, 45 % et 56 % de Ppy par masse totale de composite. L'évolution du potentiel maximal atteint par les différentes électrodes est relativement similaire durant les 5 premières heures d'électrodépôt (**Figure IV-29A, zones I** et **II**). En effet, après l'étape de polarisation de l'électrode induite par l'application du premier « pulse » de courant, une valeur commune de 1 V/Ag correspondant au potentiel d'oxydation du pyrrole sur les électrodes de NTC alignés nues est atteinte (en accord avec la gamme de potentiel observé sur Pt, *cf.* Figure IV-19A). Le potentiel diminue ensuite dès le deuxième « pulse » à une valeur de 0,8 V/Ag où des plateaux de potentiel bien stables sont observés (**Figure IV-29B, zone I**). Ces derniers sont attribués à l'électropolymérisation du pyrrole sur les électrodes de NTC alignés

recouvertes d'une première couche de polymère catalysant la réaction d'oxydation des monomères.

Après 1 h d'électrodépôt, le potentiel des électrodes ré-augmente et se stabilise à une valeur moyenne de 1,2 V/Ag (**Figures IV-29A et IV-29B, zone II**) : la diffusion du monomère au sein de la structure alignée des tapis semble être suffisante au regard des conditions d'électropolymérisation appliquées, ainsi, le polymère croit de façon régulière sur les tapis de NTC alignés. En revanche, après les 5 premières heures d'électrodépôt, c'est-à-dire, dans ce cas précis, pour un nanocomposite NTC alignés/Ppy présentant un pourcentage de Ppy supérieur à 45 % en masse, le potentiel augmente continument jusqu'à la fin de l'électrodépôt pour atteindre des valeurs de plus de 2 V (**Figure IV-29A, zone III**). Cette forte polarisation de l'électrode (conduisant nécessairement à la suroxydation du polymère formé) peut trouver son explication dans la faible diffusion des monomères au sein du tapis induite par une épaisseur de dépôt croissante sur la paroi des NTC alignés, mais également par la formation en surface du tapis d'un dépôt de polymère moins conducteur, comme observé dans le cas des nanocomposites NTC alignés/P3MT (couche compacte de polymère).

IV.4.2.3. Influence de la quantité de polypyrrole déposée sur les performances de stockage des nanocomposites NTC alignés/Ppy

Dans l'objectif de déterminer la proportion optimale de Ppy devant être déposée sur les tapis de NTC alignés pour permettre l'obtention de matériaux composites présentant des performances de stockage maximales en milieu [Pyrr][TFSI], différents nanocomposites NTC alignés/Ppy sont synthétisés via la méthode « séquencée » précédemment définie (J=1 mA.cm⁻² pendant 45 s et J=0 mA.cm⁻² pendant 5 min) et caractérisés par voltammétrie cyclique.

Les capacitances spécifiques des nanocomposites résultants (par masse de composite et par masse de Ppy) sont calculées à partir des voltamogrammes cycliques obtenus dans [Pyrr][TFSI] à 25°C pour une vitesse de balayage de 5 mV.s⁻¹ et sont reportées en fonction de la proportion de Ppy dans le matériau (**Figures IV-30**). Notons que les masses de Ppy prises en compte pour les calculs de capacitances sont déterminées à partir de l'équation (**IV-17**) en raison de la difficulté à retrancher (par pesée ou par ATG) la part de liquide ionique [Pyrr][TFSI] restée piégée dans le composite, et ce, malgré les nombreux rinçages successifs effectués.



Figure IV-30 : Évolution de la capacitance spécifique des nanocomposites NTC alignés/Ppy par masse de Ppy et par masse totale de composite en fonction de la proportion de Ppy dans le nanocomposite. Évaluation de la capacitance par voltammétrie cyclique à 5 mV.s⁻¹ dans [Pyrr][TFSI] à 25 °C

L'évolution de la capacitance spécifique des nanocomposites par masse de Ppy en fonction de la proportion de polymère dans le matériau montre une décroissance continue avec l'augmentation de la proportion de Ppy passant ainsi de 368 F.g⁻¹ pour 21 % en masse de Ppy à 34 F.g⁻¹ pour 67 %. Cette diminution continue de la capacitance des nanocomposites, rapportée à la masse de Ppy, peut être attribuée à l'augmentation de la résistance au transfert de charge associée à l'augmentation de l'épaisseur du polymère déposé sur la paroi des NTC, et/ou à une limitation de la diffusion des ions dans le volume du polymère pour des épaisseurs croissantes. Notons que la valeur maximale de capacitance spécifique obtenue pour le nanocomposite présentant 21 % de Ppy par masse totale de composite (Qt=1,62 C) (368 F.g⁻¹ de Ppy), est en accord avec la valeur obtenue précédemment en couche mince (Qt=0,22 C) dans [Pyrr][TFSI] sur une électrode plane de platine (385 F.g⁻¹) pour une même vitesse de balayage. Par conséquent, l'électrogénération d'un dépôt plus épais de Ppy sur les tapis de NTC alignés permet d'atteindre des performances comparables à celle obtenues pour des films minces et confirme l'intérêt de la nanostructuration du polymère. Pour des taux d'électrodépôt supérieurs à 45 % en masse de Ppy, la diminution de la capacitance spécifique par masse de Ppy s'accentue. Comme discuté précédemment pour les nanocomposites NTC alignés/P3MT, cette diminution plus prononcée de la capacitance peut être attribuée à une modification morphologique du nanocomposite entrainant la « fermeture » d'une partie de la porosité du tapis, voire la formation d'une couche compacte de polymère en surface du tapis supprimant l'effet nanostructurant des NTC, mais également par une éventuelle sur-oxydation (dégradation) du film polymère comme constatée **Figure IV-29**, **zone III**.

L'évolution de la capacitance spécifique des matériaux exprimée par masse totale de composite indique, quant à elle, une augmentation constante de la capacitance jusqu'à une valeur maximale de 102-103 F.g⁻¹ pour des proportions de Ppy comprises entre 40 et 45 % dans le nanocomposite. Pour des taux supérieurs à 45 % de Ppy, la valeur de la capacitance re-diminue fortement pour atteindre 23 F.g⁻¹ pour un taux d'électrodépôt de 67 % en masse de Ppy. Ceci peut être expliqué d'une part par la diminution plus prononcée de l'électroactivité du Ppy constatée précédemment pour des taux de Ppy supérieurs à 45 % (sur-oxydation du polymère), mais également par une forte modification morphologique de la structure poreuse du composite.

IV.4.2.4. Influence de la quantité de polypyrrole déposée sur la morphologie des nanocomposites

Comme nous l'avons vu dans le cas des nanocomposites NTC alignés/P3MT réalisés en milieu [Emim][TFSI], la quantité de polymère déposée sur les tapis de NTC alignés influe directement sur la morphologie des nanocomposites résultants (porosité, nanostructuration) ainsi que sur leurs performances de stockage électrochimique.

Ainsi, afin de vérifier notamment l'hypothèse faite sur la modification morphologique des nanocomposites NTC alignés/Ppy réalisés en milieu [Pyrr][TFSI] entrainant la décroissance de la capacitance spécifique totale des matériaux pour des taux d'électrodépôt supérieurs à 45 % en masse de Ppy, deux nanocomposites NTC alignés/Ppy comportant respectivement 45 et 56 % de Ppy par masse totale de composite sont observés par MEB (**Figure IV-31A** et **Figure IV-31B** respectivement).



Figure IV-31 : Images MEB, réalisées en coupe, de nanocomposites NTC alignés/Ppy comportant 45 % en masse (A) et 56 % en masse (B) de Ppy par masse totale de composite. Nanocomposites obtenus par chronopotentiométrie « séquencée » (J=1 mA.cm⁻² pendant 45 s et J=0 mA.cm⁻² pendant 5 minutes) dans [Pyrr][TFSI] à 25 °C.

Si la **Figure IV-31A** correspondant à l'observation microscopique du nanocomposite NTC alignés/Ppy comportant 45 % de Ppy par masse totale de composite démontre un dépôt de polymère homogène dans l'épaisseur du tapis, la **Figure IV-31B** correspondant à l'observation du nanocomposite comportant 56 % en masse de Ppy montre, quant à elle, un dépôt inhomogène avec la présence d'une couche compacte de Ppy d'environ $3,34 \pm 0,57$ µm en surface du tapis.

Comme nous l'avons vu précédemment pour les nanocomposites NTC alignés/P3MT, cette couche compacte indique une électropolymérisation préférentielle des monomères en surface du tapis, et par conséquent, une mauvaise diffusion dans la porosité du matériau. Plusieurs raisons peuvent expliquer ce phénomène de dépôt de Ppy en surface : un désordre plus important des NTC dans la partie haute du tapis limitant la diffusion des monomères et l'électrodépôt homogène en profondeur, et/ou, une épaisseur trop importante de polymère sur la paroi des NTC provoquant une diminution de l'espace intertubes nécessaire à la diffusion des monomères dans la porosité du tapis. Ainsi, la couche compacte formée bloque l'accès des ions au sein de la structure poreuse du composite et entraine notamment une chute importante de la capacitance spécifique du nanocomposite.

L'étude de reproductibilité effectuée sur deux lots d'électrodes de NTC alignés sur substrat d'acier inoxydable (épaisseur visée : $100 \mu m$) confirme le fait que pour des taux supérieurs à 45 % en masse de Ppy, la formation d'une couche compacte de Ppy en surface du tapis apparait (reproductibilité effectuée sur 4 échantillons au total).
IV.4.3. Élaboration et caractérisation de nanocomposites NTC alignés/polypyrrole en milieu [Emim][TFSI]

Les mêmes études que celles réalisées précédemment pour l'élaboration et l'optimisation de nanocomposites NTC alignés/Ppy en milieu liquide ionique protique [Pyrr][TFSI] sont ici reproduites en milieu [Emim][TFSI] afin de pouvoir comparer d'une part, l'influence du milieu protique [Pyrr][TFSI] comparativement au milieu aprotique [Emim][TFSI] sur l'électropolymérisation du pyrrole et les propriétés des nanocomposites résultants, et d'autre part, les performances des nanocomposites NTC alignés/Ppy et NTC alignés/P3MT à l'image de l'étude réalisée sur électrode de platine au chapitre III (*cf.* Figure III-51, § III-4).

IV.4.3.1. Taux d'électrodépôt du polypyrrole dans [Emim][TFSI]

Différents nanocomposites NTC alignés/Ppy sont réalisés par chronopotentiométrie « séquencée » en milieu pyrrole/[Emim][TFSI] (0,1 mol.L⁻¹) en utilisant différentes charges totales d'électropolymérisation. Les tapis de NTC verticalement alignés utilisés dans cette étude présentent une épaisseur comprise entre 95 et 110 μ m. Le profil chronopotentiométrique « séquencé » appliqué est le même que celui utilisé jusqu'à présent pour l'électropolymérisation du 3-méthylthiophène et du pyrrole dans les différents milieux électrolytiques sur les tapis de NTC alignés : répétition de « pulses » de courant de 1 mA.cm⁻² de 45 s suivis de 5 min de repos au potentiel de circuit ouvert. Le nombre de « pulses » de courant appliqué est adapté en fonction de la quantité de charges prédéfinie (1 pulse = 0,09 C dans nos conditions). A la fin des électrodépôts, les différents nanocomposites (non dédopés électrochimiquement) sont rincés dans des bains successifs d'acétone afin d'éliminer au maximum le liquide ionique présent dans le matériau.

De la même manière que précédemment, la masse de polymère déposée à l'état oxydé et à l'état neutre sur les tapis de NTC alignés est déterminée selon 3 méthodes différentes : la caractérisation électrochimique des nanocomposites par voltammétrie cyclique à 1 mV.s⁻¹ dans une solution de [Emim][TFSI] exempte de monomère (équations (**IV-7**), (**IV-9**) et (**IV-17**)), la pesée du tapis de NTC alignés avant et après l'électrodépôt du polymère et l'analyse des nanocomposites par ATG sous air (Tamb à T=1000°C).



Figure IV-32 : Évolution de la masse de Ppy déposée sur tapis de NTC alignés en fonction de la charge coulombique neutre d'électropolymérisation. Masse théorique, masses expérimentales déterminées via pesée et via le taux de dopage

La **Figure IV-32** présente l'évolution de la masse de Ppy (à l'état oxydé et neutre) déterminée selon les différentes méthodes explicitées précédemment en fonction de la charge coulombique. Similairement à l'étude du taux d'électrodépôt du Ppy dans [Pyrr][TFSI] sur les NTC alignés, seules les masses déterminées via la caractérisation des nanocomposites dans une solution de [Emim][TFSI] exempte de monomère et la détermination du taux de dopage permet d'accéder à une masse de polymère non erronée. En effet, le rinçage des nanocomposites dans l'acétone entraine un dédopage partiel du polymère ne permettant pas de déterminer par pesée ou par ATG la masse déposée à l'état dopé.

L'évolution linéaire de la quantité de polymère déposée à l'état oxydé en fonction de la charge coulombique indique un dépôt régulier du Ppy sur les tapis de NTC alignés : l'électropolymérisation du pyrrole en milieu [Emim][TFSI] résulte en la formation de chaînes oligomères peu solubles dans le milieu électrolytique qui se déposent de façon régulière sur l'électrode. A partir de la régression linéaire, un taux d'électrodépôt expérimental moyen $\Delta m/\Delta Q = 0,66$ mg.C⁻¹ est obtenu, indiquant un taux de dopage expérimental moyen du Ppy en milieu [Emim][TFSI] de 0,28 (pour un rendement de 100 %).

Ce taux de dopage, supérieur au taux de dopage moyen déterminé lors de la synthèse du Ppy en milieu [Pyrr][TFSI] (δ =0,23) indique une meilleure conductivité du film électrogénéré en

milieu [Emim][TFSI] et/ou une meilleure affinité du liquide ionique aprotique dans l'épaisseur du film de polymère permettant ainsi une augmentation de l'oxydabilité du film.

IV.4.3.2. Influence de la quantité de polypyrrole déposée sur l'allure du profil chronopotentiométrique

Comme nous l'avons vu précédemment pour l'élaboration des nanocomposites NTC alignés/Ppy en milieu [Pyrr][TFSI], l'évolution du potentiel maximal atteint par l'électrode au cours des « pulses » successifs de courant nous permet de visualiser en temps réel la quantité maximale de polymère pouvant être déposée avant l'obstruction de la porosité du tapis par la formation d'une couche compacte de polymère en surface (forte polarisation de l'électrode, **Figure 29 zone III**). Ainsi, de la même manière, est suivi ici le potentiel maximal atteint par les tapis de NTC alignés pour des proportions croissantes de Ppy déposé en milieu [Emim][TFSI].



Figure IV-33 : (A) Électropolymérisation du pyrrole (0,1 mol.L⁻¹) par chronopotentiométrie « séquencée » sur tapis de NTC alignés dans [Emim][TFSI] pour différentes proportions de Ppy : 34 % (Q_t =3 C), 49 % (Q_t =5 C) et 58 % (Q_t =7 C), (B) Zoom des créneaux de potentiel situés en zone I, II et III.

La **Figure IV-33** compare les profils chronopotentiométriques relatifs à l'électropolymérisation du pyrrole en milieu [Emim][TFSI] pour la réalisation de nanocomposites NTC alignés/Ppy présentant respectivement 34 %, 49 % et 58 % de Ppy par masse totale de composite. En accord avec les observations faites précédemment en milieu pyrrole/[Pyrr][TFSI], trois principales évolutions de potentiel peuvent être distinctes : la zone I correspondant majoritairement au dépôt du polymère sur les parois des NTC, la zone II correspondant à la croissance du film dans

Chapitre IV

l'espace intertube et la zone III correspondant à la fermeture progressive de la porosité du tapis. Notons que contrairement à l'étude précédente, la couche de polymère se formant en surface ne semble pas bloquer encore totalement la porosité du tapis puisque les très fortes surtensions ne sont pas atteintes pour une proportion de 58 %.

IV.4.3.3. Influence de la quantité de polypyrrole déposée sur les performances électrochimiques des nanocomposites NTC alignés/Ppy

Dans l'objectif de déterminer la proportion optimale de Ppy devant être déposée sur les tapis de NTC alignés pour permettre l'obtention de matériaux composites présentant des performances de stockage maximales en milieu [Emim][TFSI], différents nanocomposites NTC alignés/Ppy sont synthétisés via la méthode « séquencée » précédemment définie (J=1 mA.cm⁻² pendant 45 s et J=0 mA.cm⁻² pendant 5 min) et caractérisés par voltammétrie cyclique.

Les capacitances spécifiques des nanocomposites résultants (par masse de composite et par masse de Ppy) sont calculées à partir des voltamogrammes cycliques obtenus dans [Emim][TFSI] à 25°C pour une vitesse de balayage de 5 mV.s⁻¹ et sont reportées en fonction de la proportion de Ppy dans le matériau (**Figures IV-34**). Notons que, de la même manière que précédemment, la masse de Ppy prise en compte pour le calcul des capacitances est déterminée via la caractérisation des nanocomposites par voltammétrie cyclique à faible vitesse de balayage et à l'aide de l'équation (**IV-17**).



Figure IV-34 : Évolution de la capacitance spécifique des nanocomposites NTC alignés/Ppy réalisé en milieu [Emim][TFSI] par masse de Ppy et par masse totale de composite en fonction de la proportion de Ppy dans le nanocomposite. Évaluation de la capacitance par voltammétrie cyclique à 5 mV.s⁻¹ dans [Emim][TFSI] à 25 °C.

L'évolution de la capacitance spécifique des nanocomposites (par masse de Ppy) indique une diminution constante de la capacitance avec l'augmentation de la proportion de Ppy dans le matériau, passant d'une valeur moyenne de 325 F.g⁻¹ pour des proportions de Ppy inférieures à 20 % à une valeur de 225 F.g⁻¹ pour une proportion de 58 % de Ppy. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la résistance au transfert de charge du polymère pour des épaisseurs croissantes de dépôt et/ou l'augmentation de la résistance à la diffusion des ions dans la porosité du polymère. Cette diminution de la capacitance des nanocomposites pour des proportions croissantes de Ppy est cependant plus faible qu'en milieu protique [Pyrr][TFSI] indiquant de plus faibles résistances des films de Ppy électrogénérés en milieu [Emim][TFSI] (phénomène de sur-oxydation limitée).

La valeur de capacitance obtenue pour des faibles proportions de Ppy est en accord avec la valeur déterminée pour le film mince de Ppy réalisé en milieu [Emim][TFSI] sur électrode de Pt (*cf.* Figure III-51B). De la même manière que dans l'étude précédente en milieu [Pyrr][TFSI], la nanostructuration du polymère par électrodépôt sur les tapis de NTC verticalement alignés permet la réalisation d'un dépôt de polymère plus conséquent tout en conservant les bonnes performances de stockage d'un film mince.

Chapitre IV

L'évolution de la capacitance spécifique des nanocomposites exprimée par masse totale de composite montre, quant à elle, une augmentation constante avec la proportion de Ppy dans le matériau jusqu'à une valeur d'environ 130 F.g⁻¹ pour 50 % de Ppy. Néanmoins, des nanocomposites présentant des proportions supérieures à 60 % seraient nécessaires pour statuer réellement sur la composition optimale de ces nanocomposites.

Pour des proportions inférieures ou égales 40 % de polymère déposée, les nanocomposites NTC alignés/Ppy présentent des capacitances spécifiques par masse totale relativement similaires soit le d'électropolymérisation quel que milieu (pyrrole/[Pyrr][TFSI] ou pyrrole/[Emim][TFSI]. En revanche, pour des proportions supérieures à 40 % en masse de Ppy, des capacitances spécifiques plus élevées sont obtenues lors de l'électrosynthèse des nanocomposites NTC alignés/Ppy en milieu [Emim][TFSI]. Ces meilleures performances sont notamment attribuées à une meilleure électroactivité du film de Ppy pour des épaisseurs croissantes de dépôt, avec des capacitances spécifiques par masse de Ppy supérieures. Par conséquent, il semblerait que l'électropolymérisation du pyrrole en milieu [Emim][TFSI] résulte en des films de Ppy plus conducteurs (moins résistifs) en raison du plus faible potentiel d'oxydation atteint au cours de l'électrodépôt (< 1,5 V) induit par la viscosité plus faible du [Emim][TFSI] limitant le phénomène de sur-oxydation du film.



Figure IV-35 : (A) Caractérisation par voltammétrie cyclique à 5 mV.s⁻¹ dans [Emim][TFSI] d'un nanocomposite NTC alignés/Ppy réalisé en milieu pyrrole/[Emim][TFSI] (0,1 mol.L⁻¹) et d'un nanocomposite NTC alignés/P3MT réalisé en milieu 3MT/[Emim][TFSI] (0,2 mol.L⁻¹) par chronopotentiométrie « séquencée » (1 mA.cm⁻² pendant 45 s et 0 mA.cm⁻² pendant 5 min) et comportant respectivement 50 et 70 % de polymère par masse totale de composite (compositions optimales) et (B) Évolution de la capacitance spécifique respective des nanocomposites en fonction de la vitesse de balayage.

La **Figure IV-35** présente les voltamogrammes cycliques à 5 mV.s⁻¹ en milieu [Emim][TFSI] des nanocomposites NTC alignés/Ppy et NTC alignés/P3MT électrogénénérés en milieu monomère/[Emim][TFSI] et comportant respectivement 50 et 70 % en masse de polymère par masse totale de composite. Ces nanocomposites, correspondant aux matériaux dont les performances de stockage ont été déterminées comme optimales, ou proches, montrent que leur assemblage en dispositifs supercondensateurs permettrait d'atteindre des tensions de fonctionnement d'environ 2,5 V avec un bon équilibrage de la masse respective des électrodes. Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre sur électrode de platine, le matériau à base de Ppy présente en effet des capacitances spécifiques supérieures à celles du matériau à base de P3MT, notamment à faible vitesse de charge-décharge. Ainsi, l'équilibrage du système constitue un point essentiel pour permettre d'atteindre des performances de stockage ainsi qu'une durée de vie du dispositif optimales.

IV.4.4. Conclusion

Au cours de cette partie, l'électrodépôt de Ppy en milieu liquide ionique protique [Pyrr][TFSI] a été transposé avec succès sur les tapis de NTC alignés via l'utilisation de la méthode chronopotentiométrique « séquencée » permettant la formation de composites nanostructurés NTC alignés/Ppy homogènes atteignant une capacitance spécifique maximale de 102 F.g⁻¹ pour une proportion comprise entre 40 et 45 % de Ppy.

Il est à souligner que la proportion optimale de Ppy pouvant être déposée sur les tapis de NTC alignés, et donc la capacitance spécifique atteinte, est intimement liée à la morphologie plus ou moins bien alignée des NTC, notamment dans la partie haute du tapis. Ainsi, chaque tapis présente une composition optimale propre qu'il est possible de suivre en temps réel au cours de l'électrodépôt du polymère. Les études réalisées ont en effet montré que la fermeture de la porosité du tapis par la formation d'une couche compacte de polymère en surface– responsable de la diminution de la capacitance spécifique des nanocomposites – entrainait une polarisation de l'électrode plus marquée.

Des nanocomposites NTC alignés/Ppy ont par la suite été synthétisés et optimisés en milieu pyrrole/[Emim][TFSI] dans le but de déterminer d'une part, l'influence des liquides ioniques protique [Pyrr][TFSI] ou aprotique [Emim][TFSI] sur l'électropolymérisation du pyrrole et les propriétés des nanocomposites résultants, et de comparer d'autre part, les performances des

nanocomposites NTC alignés/Ppy et NTC alignés/P3MT obtenus en milieu [Emim][TFSI] au cours du Chapitre III.

Ainsi, un nanocomposite NTC alignés/Ppy présentant une composition optimale de 50 % de Ppy par masse totale de composite à permis d'atteindre en milieu [Emim][TFSI] une capacitance spécifique de 130 F.g⁻¹. La différence de proportion optimale de Ppy pouvant être déposée sur les tapis selon le milieu d'électrosynthèse (pyrrole/[Pyrr][TFSI] ou pyrrole/[Emim][TFSI]) peut notamment être expliquée par une légère différence de morphologie entre les tapis de NTC alignés utilisés lors des études, mais également par la plus faible viscosité du liquide ionique [Emim][TFSI] favorisant la diffusion des monomères dans l'épaisseur du tapis et justifiant ainsi le faible écart (5 à 10 %) observé. La différence de capacitance maximale atteinte par les nanocomposites NTC alignés/Ppy selon le milieu d'électrosynthèse peut notamment être attribuée à la résistivité plus importante du film de Ppy lors de sa synthèse en milieu [Pyrr][TFSI] conduisant à l'obtention d'une capacitance plus faible.

En revanche, la différence de composition optimale entre les nanocomposites NTC alignés/Ppy et les nanocomposites NTC alignés/P3MT peut être expliquée par la masse molaire plus importante du 3MT comparativement au pyrrole nécessitant ainsi le dépôt d'une quantité supérieure de polymère pour atteindre des capacitances spécifiques identiques.

Enfin, les potentialités d'un dispositif symétrique de type II associant un matériau composite NTC alignés/Ppy et un matériau NTC alignés/P3MT ont été étudiées. Ce dernier permettrait la réalisation d'un système présentant une tension de fonctionnement d'environ 2,7 V qui représenterait ainsi une alternative intéressante pour augmenter l'énergie spécifique des dispositifs sueprcondensateur symétrique (type I) à base de polymères conducteurs.

IV.5. Conclusion du chapitre

Au cours de ce chapitre, l'électropolymérisation du pyrrole a été étudiée dans différents milieux électrolytiques en vue de réaliser un dispositif supercondensateur asymétrique, dit de type II, associant un matériau nanocomposite NTC alignés/Ppy à un matériau nanocomposite NTC alignés/P3MT. L'électropolymérisation du pyrrole a été étudiée dans différents milieux

électrolytiques et en particulier dans des liquides ioniques protiques encore peu décrits jusqu'à présent comme milieu de synthèse du Ppy.

Dans un premier temps, l'étude de l'oxydation du pyrrole sur une électrode plane de platine a pu mettre en évidence la faisabilité d'électrogénérer des films de Ppy électroactifs dans des liquides ioniques protiques tels que le [Pyrr][HSO4] et le [Pyrr][TFSI]. Nous avons pu confirmer l'intérêt d'utiliser une méthode chronopotentiométrique « séquencée » notamment pour les milieux électrolytiques de forte viscosité dans lesquels la diffusion du pyrrole est limitée. Par ailleurs, sur la base des caractérisations électrochimiques (EQCM) et morphologiques (AFM) réalisées, nous avons pu mettre en évidence l'intérêt d'utiliser ces milieux liquides ioniques protiques comme milieux d'électrosynthèse du Ppy, notamment en termes de capacitances spécifiques et de structuration du polymère, et ce, comparativement à un milieu d'électrosynthèse aqueux.

Dans l'objectif d'améliorer plus encore les performances de stockage du polymère, l'électrodépôt du Ppy dans les liquides ioniques protiques a, dans un second temps, été transposé sur des tapis de NTC alignés jouant le rôle d'électrodes nanostructurantes. En raison de la forte hydrophobicité des tapis de NTC alignés, l'emploi du liquide ionique [Pyrr][TFSI], présentant un caractère hydrophobe, a été privilégié vis-à-vis du [Pyrr][HSO₄] pour la réalisation de nanocomposites NTC alignés/Ppy homogènes. Les résultats obtenus en termes de capacitances spécifiques ont indiqué qu'une proportion massique comprise entre 40 et 45 % de Ppy permettait d'atteindre une valeur optimale de 102 F.g⁻¹ au regard de l'homogénéité du nanocomposite.

Enfin, nous avons constaté que l'association des matériaux composites NTC alignés/Ppy et NTC alignés/P3MT dans un dispositif asymétrique de type II utilisant le liquide ionique [Emim][TFSI] comme électrolyte permettrait d'atteindre des tensions de fonctionnement de 2,5 V, relativement similaire à celle obtenue avec des dispositifs hybrides, constituant ainsi une perspective intéressante en vue d'augmenter l'énergie spécifique des supercondensateurs « tout polymère ».

Ce travail de thèse a consisté à étudier de nouveaux matériaux nanostructurés tridimentionnels constitués de nanotubes de carbone verticalement alignés enrobés d'un matériau organique pseudo-capacitif de type polymère conjugué dans l'objectif de réaliser de nouvelles électrodes performantes en énergie et en puissance pouvant être associées dans un supercondensateur de haute énergie.

Dans un premier temps, la croissance de tapis de NTC verticalement alignés sur des substrats d'acier inoxydable a été étudiée par un procédé de CVD d'aérosol. Le dépôt contrôlé d'une sous-couche céramique de type SiO₂ à la surface des substrats d'AISI 316L (retenu comme nuance d'acier permettant l'obtention d'une interface conductrice) a permis l'obtention d'un tapis de NTC longs, denses et alignés grâce à sa fonction de couche barrière empêchant les particules catalytiques à base de fer d'atteindre le substrat d'acier inoxydable. Celles-ci sont alors stabilisées et disponibles à la surface du substrat pour permettre d'initier la croissance des NTC.

Néanmoins, l'injection du mélange de précurseurs toluène/ferrocène sur des substrats comportant différentes épaisseurs de sous-couche nous a également permis de mettre en évidence que l'épaisseur de cette sous-couche céramique déposée influençait de manière prépondérante la longueur, et par conséquent, la vitesse de croissance des NTC sur les substrats d'AISI 316L. Ainsi une épaisseur de sous-couche minimale de 85 nm est nécessaire pour assurer l'obtention de tapis de NTC longs, denses et alignés sur AISI 316L. Au-delà de cette épaisseur, la sous-couche céramique est suffisamment épaisse pour jouer le rôle de barrière à la diffusion des particules catalytiques dans le substrat d'acier inoxydable et permettre, après saturation de la sous-couche, leur stabilisation en surface et la croissance des NTC sous forme de tapis alignés. Ainsi, une électrode consistant en un substrat d'AISI 316L recouvert d'une sous-couche de type SiO₂ de 100 nm d'épaisseur et d'un tapis de NTC alignés d'environ 100 μ m (électrode finale) a été définie pour la suite de l'étude.

La caractérisation électrochimique de l'électrode finale en présence d'une sonde redox a permis de mettre en évidence la bonne conduction électronique de l'électrode de NTC alignés sur substrat d'acier inoxydable, et ce, malgré l'épaississement/la modification de la couche d'oxyde native à la surface de l'acier lors de la montée en température du four sous argon et le dépôt de la sous-couche isolante/semi-conductrice de type SiO₂ de 100 nm d'épaisseur. Ces dernières

sont en effet rendues complètement conductrices lors de la synthèse des NTC par diffusion des particules catalytiques au sein des couches, formant, dans le cas de la sous-couche de type SiO₂, un oxyde mixte conducteur de type silicate de fer (SiO_xFe_y). Ainsi, l'électrode finale ne présente pas de fortes résistances électriques à l'interface AISI 316L|NTC alignés et peut donc être utilisée comme électrode support à l'électrodépôt de polymère conducteur et comme collecteur de courant pour supercondensateur.

L'étude comparative réalisée entre un tapis de NTC alignés et un film de NTC enchevêtrés, en termes de morphologie et de performances électrochimiques, a permis de mettre en évidence l'intérêt de l'alignement des NTC pour des applications au stockage électrochimique de l'énergie. La structure alignée des tapis de NTC permet de créer des chemins de conduction favorisant la diffusion des ions au sein du matériau. Ainsi, des cinétiques de charge-décharge plus élevées sont obtenues pour le tapis de NTC alignés comparativement au film de NTC enchevêtrés, et ceci d'autant plus dans les milieux électrolytiques visqueux tels que les liquides ioniques. Par conséquent, les tapis de NTC alignés présentent une morphologie plus adéquate en vue de futurs électrodépôts de polymères conducteurs et l'obtention de matériaux composites homogènes en épaisseur (meilleure diffusion des monomères).

Dans un second temps, l'électrodépôt de poly(3-méthylthiophène) (P3MT) sur les tapis de NTC verticalement alignés sur les substrats d'acier inoxydable a été étudié en milieu liquide ionique [Emim][TFSI] dans l'objectif d'obtenir des matériaux composites nanostructurés NTC alignés/P3MT homogènes, de fortes capacitances, pouvant être utilisés comme matériaux d'électrodes pour supercondensateurs. Premièrement, nous avons pu mettre en évidence la faisabilité d'électrodéposer le P3MT de façon homogène sur les tapis de NTC alignés via l'utilisation d'une méthode chronopotentiométrique « séquencée » incluant des temps de repos au potentiel de circuit ouvert favorisant le réapprovionnement des monomères à l'interface NTC|électrolyte. Nous avons montré qu'une proportion optimale de 70 % de P3MT par masse totale de composite permettait l'obtention d'un matériau homogène, présentant une capacitance spécifique maximale de près de 120 F.g⁻¹ (soit 170 F.g⁻¹ de P3MT), tout en conservant des cinétiques de charge-décharge élevées. Nous avons toutefois souligné que cette proportion optimale dépendait également de la morphologie plus ou moins bien alignée des NTC dans la partie haute du tapis, et pouvait, par conséquent, légèrement varier d'un tapis à l'autre. Nous avons pu démontrer par ailleurs l'intérêt d'utiliser des tapis de NTC alignés pour la

nanostructuration du P3MT comparativement à l'utilisation de films de NTC enchevêtrés, (notamment pour des forts taux d'électrodépôt) en raison de leur morphologie régulière et verticalement alignée permettant une meilleure diffusion des monomères dans la porosité du matériau, et donc l'obtention de nanocomposites homogènes de capacitance spécifique plus élevée.

Enfin, les matériaux composites nanostructurés NTC alignés/P3MT optimisés ont été assemblés dans des dispositifs supercondensateurs de configuration symétrique (NTC/P3MT//[Emim][TFSI]//P3MT/NTC) et hybride (CA//[Emim][TFSI]//P3MT/NTC) afin d'évaluer les performances de stockage de ces systèmes, notamment en termes d'énergie et de puissance. Les premiers tests électrochimiques ont notamment révélé que les dispositifs symétriques présentaient une tension de fonctionnement maximale de 1,5 V ainsi qu'une capacitance spécifique de 27 F.g⁻¹ total d'électrodes (38,6 F.g⁻¹ de P3MT) en milieu [Emim][TFSI], générant une densité d'énergie maximale relativement modérée de 8,5 Wh.kg⁻¹ à 25°C. En revanche, ce type de dispositif (type I) se caractérise par une faible résistance série équivalente de 6.3 Ω .cm⁻² permettant d'atteindre une densité de puissance maximale avoisinant 12 kW.kg⁻¹ dans un dispositif non optimisé. Nous avons montré que l'augmentation de la température de cyclage à 60 °C provoquait une autodécharge partielle des matériaux d'électrodes NTC alignés/P3MT, diminuant ainsi la tension de fonctionnement optimale et l'énergie de la cellule. En revanche, la diminution de la viscosité a permis d'induire une légère augmentation de la puissance spécifique du dispositif.

Afin d'augmenter la tension de fonctionnement des systèmes, et par conséquent l'énergie stockée, une configuration hybride, associant un matériau composite NTC alignés/P3MT comportant 80 % en masse de P3MT à une électrode composite de carbone activé, a été étudiée. Après avoir équilibré la masse de chacune des électrodes relativement à leurs performances de stockage respectives, nous avons pu obtenir un dispositif présentant une tension de fonctionnement de 2,7 V, une capacitance spécifique maximale de 26 F.g⁻¹ (similaire à celle obtenue pour le dispositif de type I), une énergie maximale de 23 Wh.kg⁻¹ ainsi qu'une puissance maximale de 6,90 kW.kg⁻¹. Nous avons toutefois constaté que la puissance du dispositif était limitée par l'importante résistance série équivalente du dispositif (60,8 ohm.cm²) liée notamment à l'électrode de carbone activé non optimisée dans cette étude pour le milieu [Emim][TFSI]. Ainsi, l'augmentation de la température de cyclage de 25 °C à 60 °C a permis de diminuer significativement l'ESR du dispositif hybride et de doubler quasiment la puissance maximale du système (11,9 kW.kg⁻¹).

Enfin, nous avons montré que le dispositif hybride présentait une stabilité au cyclage de plus de 4000 cycles avec une perte de capacitance spécifique de seulement 7 %. Ce dispositif représente par conséquent un système prometteur qu'il reste à optimiser pour tendre vers les durées de vie de supercondensateurs usuels à base de carbone activé.

Dans un troisième et dernier temps, l'électrodépôt de Ppy a été étudié dans différents milieux électrolytiques (aqueux et liquides ioniques) en vue de réaliser un dispositif supercondensateur asymétrique dit de type II associant un matériau nanocomposite NTC alignés/Ppy de forte capacitance à un matériau nanocomposite NTC alignés/P3MT précédemment optimisé. L'électropolymérisation du pyrrole a en particulier été étudiée dans des liquides ioniques protiques encore peu décrits à notre connaissance comme milieu de synthèse du Ppy. Premièrement, nous avons pu mettre en évidence la faisabilité d'électrogénérer des films de Ppy électroactifs dans des liquides ioniques protiques tels que le [Pyrr][HSO₄] et le [Pyrr][TFSI] sur des électrodes planes de platine. Nous avons pu confirmer l'intérêt d'utiliser une méthode chronopotentiométrique « séquencée » notamment pour les milieux électrolytiques de forte viscosité dans lesquels la diffusion du pyrrole est limitée. Par ailleurs, sur la base des caractérisations électrochimiques (EQCM) et morphologiques réalisées (AFM), nous avons pu mettre en évidence l'intérêt d'utiliser ces milieux liquides ioniques protiques comme milieux d'électrosynthèse du Ppy, notamment en termes de capacitances spécifiques et de structuration du polymère, et ce, comparativement à un milieu d'électrosynthèse aqueux.

Deuxièmement, dans l'objectif d'améliorer plus encore les performances de stockage du polymère, l'électrodépôt du Ppy dans les liquides ioniques protiques a été transposé sur des tapis de NTC alignés jouant le rôle d'électrodes nanostructurantes. En raison de la forte hydrophobicité des tapis de NTC alignés, l'emploi du liquide ionique [Pyrr][TFSI], présentant un caractère hydrophobe, a été privilégié vis-à-vis du [Pyrr][HSO4] pour la réalisation de nanocomposites NTC alignés/Ppy homogènes. Les résultats de capacitances spécifiques ont indiqué qu'une proportion massique comprise entre 40 et 45 % de Ppy (dépendant également de la morphologie du tapis de NTC alignés) permettait d'atteindre une valeur optimale de 102 F.g⁻¹ total de composite au regard de l'homogénéité des nanocomposites résultants.

Enfin, des nanocomposites NTC alignés/Ppy ont été synthétisés et optimisés en milieu liquide ionique aprotique [Emim][TFSI] dans le but de (i) déterminer l'influence de la nature des

liquides ioniques (protique [Pyrr][TFSI] ou aprotique [Emim][TFSI]) sur l'électropolymérisation du pyrrole et les propriétés des nanocomposites résultants, et (ii) comparer les performances des nanocomposites NTC alignés/Ppy et NTC alignés/P3MT obtenus en milieu [Emim][TFSI]. Ainsi, une composition optimale de 50 % de Ppy par masse totale de composite a notamment permis l'obtention d'un nanocomposite NTC alignés/Ppy présentant d'une capacitance spécifique de 130 F.g⁻¹ total de composite (265 F.g⁻¹ de Ppy) en milieu [Emim][TFSI]. Nous avons pu constater par ailleurs que l'association des matériaux composites optimisés NTC alignés/Ppy et NTC alignés/P3MT dans un dispositif asymétrique de type II utilisant le liquide ionique [Emim][TFSI] comme électrolyte permettrait d'atteindre des tensions de fonctionnement de près de 2,7 V, constituant ainsi une perspective intéressante en vue d'augmenter l'énergie spécifique des supercondensateurs « tout polymère ».

Les perspectives à ces travaux de thèses sont relativement nombreuses et concernent principalement l'optimisation du tapis de NTC alignés ainsi que le choix du matériau pseudo-capacitif déposé.

Concernant l'optimisation du tapis de NTC alignés, il serait intéressant dans un premier temps d'orienter les recherches sur la modification des caractéristiques des NTC alignés, notamment en termes de longueur, de diamètre et de densité, dans l'objectif de pouvoir étudier l'influence de ces paramètres sur l'électrodépôt du polymère et les performances électrochimiques des composites résultants. La longueur des NTC peut être facilement adaptée à partir de la durée d'injection des précurseurs dans le four de pyrolyse, tandis que la diminution des diamètres des NTC peut être obtenue par injection d'hydrogène au cours de la synthèse permettant de réduire la taille des particules catalytiques. La diminution des diamètres résulterait ainsi en une densification du tapis, ce qui permettrait d'atteindre des valeurs de capacitance « propre » au tapis de NTC plus élevées. Ainsi, les performances des nanocomposites pourraient bénéficier d'une synergie plus importante des deux composants (polymère et NTC) ce qui permettrait d'améliorer considérablement les performances du matériau et du dispositif supercondensateur.

Il serait intéressant, dans un second temps, de réaliser des études plus approfondies sur les couches d'oxyde se formant à haute température par corrosion sèche à la surface des aciers inoxydable, notamment par des analyses de DRX ou d'XPS dans l'objectif (i) de déterminer la nature et la structure exacte de ces couches selon les conditions opératoires (composition du substrat, atmosphère, débit de gaz,...), (ii) de comprendre leur éventuel rôle sur l'obtention

d'une croissance efficace de NTC alignés (rôle de barrière de diffusion ou non), seule ou en présence d'une couche de type SiO₂ (longueur de diffusion des particules métalliques à base de fer par rapport à l'épaisseur totale des couches barrières), (iii) les conséquences sur la tenue à la corrosion de l'échantillon en milieu liquide, etc... Ainsi, il serait notamment intéressant de vérifier si la couche d'oxyde formée à haute température sous atmosphère d'hydrogène à la surface des nuances AISI 316L permettrait de servir de couche barrière à la diffusion des particules métalliques dans le substrat pour permettre une croissance efficace de NTC longs et bien alignés. Auquel cas il serait possible de limiter l'épaisseur, voire de supprimer l'étape de pré-dépôt SiO_x sur les substrats d'acier inoxydable.

Enfin, dans le cas où la croissance de NTC requiert le dépôt préalable de la sous-couche céramique de type SiO_2 , il peut être envisagé de déposer celle-ci à plus faible température afin de limiter les phénomènes de corrosion sèche à la surface des substrats métalliques.

Concernant le substrat métallique utilisé comme support de croissance et comme collecteur de courant dans les dispositifs supercondensateurs, il serait intéressant de travailler sur des substrats d'acier inoxydable de plus faibles épaisseurs afin de diminuer le poids des dispositifs, mais également de travailler sur de nouveaux substrats métalliques moins couteux et plus légers que l'acier inoxydable tel que l'aluminium. Compte tenu de sa température de fusion de l'ordre de 660°C, le développement de la synthèse des nanotubes de carbone alignés sur aluminium nécessite un fort abaissement de la température de croissance, bien au-delà des températures utilisées jusquà présent. On sait par ailleurs que la vitesse de croissance décroît rapidement lorsque la température diminue. Ainsi, il s'agirait de trouver les conditions permettant la croissance de NTC à basse température tout en conservant une qualité des tapis de nanotubes alignés compatible avec l'application visée

Concernant le matériau pseudo-capacitif, il peut être envisagé d'étudier l'électrodépôt de nouveaux polymères conducteurs permettant la réalisation de matériaux composites nanostructurés de plus fortes capacitances et/ou fonctionnant sur des plages de potentiels complémentaires à celles des composites déjà réalisés. Il peut également être envisagé le dépôt d'autres matériaux tels que des oxydes de métaux de transition décrits dans la littérature pour posséder des propriétés pseudocapacitives.

Ces perspectives font actuellement l'objet de nouveaux projets de recherches dans le cadre du partenariat du consortium institutionnel (CEA, Université de Cergy, Université de Tours) avec la société Nawatechnologies (laboratoire commun « Nawalab » créé depuis 2014) réalisant l'« upscaling » et le développement à l'échelle industrielle des optimisations réalisées dans les laboratoires académiques et durant ce travail de thèse en particulier.

Références bibliographiques

- [1] "Conférence des nations unies sur les changements climatiques" (n.d.). http://cop22.ma/fr/.
- [2] P. Thounthong, S. Raël, B. Davat, "Energy management of fuel cell/battery/supercapacitor hybrid power source for vehicle applications", *Journal of Power Sources*, 193 (2009) 376–385.
- [3] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, "Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices", *Science*, 334 (2011) 928–935.
- [4] J.R. Miller, P. Simon, "Electrochemical Capacitors for Energy Management", *Science*, 321 (2008) 651–652.
- [5] M. Ceraolo, G. Lutzemberger, "Stationary and on-board storage systems to enhance energy and cost efficiency of tramways", *Journal of Power Sources*, 264 (2014) 128– 139.
- [6] A. Kuperman, I. Aharon, "Battery-ultracapacitor hybrids for pulsed current loads: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 981–992.
- [7] E. Frackowiak, F. Béguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors", *Carbon*, 39 (2001) 937–950.
- [8] G.P. Wang, L. Zhang, J.J. Zhang, "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors", *Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 797–828.
- [9] G. a. Snook, P. Kao, A.S. Best, "Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes", *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 1–12.
- [10] T. Liu, L. Finn, M. Yu, H. Wang, T. Zhai, X. Lu, et al., "Polyaniline and polypyrrole pseudocapacitor electrodes with excellent cycling stability", *Nano Letters*, 14 (2014) 2522–2527.
- [11] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępniak, "Ionic liquids as electrolytes", *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 5567–5580.

- [12] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, "Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future.", *Nature Materials*, 8 (2009) 621–629.
- [13] "Nawatechnologies" (n.d.). http://www.nawatechnologies.com/.
- [14] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene", *Nature*, 318 (1985) 162–163.
- [15] M. Monthieux, V.L. Kuznetsov, "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?", *Carbon*, 44 (2006) 3–6.
- [16] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, 354 (1991) 56–58.
- [17] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature*, 363 (1993) 603–605.
- [18] D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, et al.,
 "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", *Nature*, 363 (1993) 605–607.
- [19] K.H. An, W.S. Kim, Y.S. Park, J. Moon, D.J. Bae, S.C. Lim, et al., "Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes", Advanced Functional Materials, 11 (2001) 387–392.
- [20] CNRS-UPR3572, "Nanotube de carbone" (n.d.). http://www-ibmc.ustrasbg.fr/ict/article83.html.
- [21] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, "Physics of carbon nanotubes", *Carbon*, 33 (1995) 883–891.
- [22] C. Journet, P. Bernier, "Production of carbon nanotubes", *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 67 (1998) 1–9.
- [23] A. Huczko, "Synthesis of aligned carbon nanotubes", Applied Physics A: Materials Science & Processing, 74 (2002) 617–638.
- [24] J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam, et al.,
 "Methods for carbon nanotubes synthesis—review", *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 15872.

- [25] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, "Large-scale production of singlewalled carbon nanotubes by the electric-arc technique", *Nature*, 388 (1997) 756–758.
- [26] M. Cadek, R. Murphy, B. McCarthy, A. Drury, B. Lahr, R.C. Barklie, et al., "Optimisation of the arc-discharge production of multi-walled carbon nanotubes", *Carbon*, 40 (2002) 923–928.
- [27] W.K. Maser, E. Muñoz, A.M. Benito, M.T. Martínez, G.F. de la Fuente, Y. Maniette, et al., "Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laserablation method", *Chemical Physics Letters*, 292 (1998) 587–593.
- [28] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, "Catalytic growth of singlewalled manotubes by laser vaporization", *Chemical Physics Letters*, 243 (1995) 49–54.
- [29] D. Laplaze, P. Bernier, W.K. Maser, G. Flamant, T. Guillard, A. Loiseau, "Carbon nanotubes: The solar approach", *Carbon*, 36 (1998) 685–688.
- [30] R.T.K. Baker, "Catalytic growth of carbon filaments", Carbon, 27 (1989) 315–323.
- [31] M. Kumar, Y. Ando, "Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10 (2010) 3739–3758.
- [32] M. Pinault, V. Pichot, H. Khodja, P. Launois, C. Reynaud, M. Mayne-L'Hermite, "Evidence of sequential lift in growth of aligned multiwalled carbon nanotube multilayers", *Nano Letters*, 5 (2005) 2394–2398.
- [33] K. Hata, D. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, "Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes.", *Science*, 306 (2004) 1362–1364.
- [34] R. Andrews, D. Jacques, A.M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, et al., "Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization", *Chemical Physics Letters*, 303 (1999) 467–474.
- [35] R. Kamalakaran, M. Terrones, T. Seeger, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, Y. a Kim, et al.,
 "Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis", *Applied Physics Letters*, 77 (2000) 3385.

- [36] A. Gohier, K.H. Kim, E.D. Norman, L. Gorintin, P. Bondavalli, C.S. Cojocaru, "Spraygun deposition of catalyst for large area and versatile synthesis of carbon nanotubes", *Applied Surface Science*, 258 (2012) 6024–6028.
- [37] M. Mayne, N. Grobert, M.Terrones, R. Kamalakaran, M. Ruhle, H.W. Kroto, et al., "Pyrolitic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzne-based aerosols", *Chemical Physics Letters*, 338 (2001) 101–107.
- [38] X.F. Zhang, A.Y. Cao, B.Q. Wei, Y.H. Li, J.Q. Wei, C.L. Xu, et al., "Rapid growth of well-aligned carbon nanotube arrays", *Chemical Physics Letters*, 362 (2002) 285–290.
- [39] S.R.C. Vivekchand, L.M. Cele, F.L. Deepak, A.R. Raju, A. Govindaraj, "Carbon nanotubes by nebulized spray pyrolysis", *Chemical Physics Letters*, 386 (2004) 313–318.
- [40] C. Castro, M. Pinault, S. Coste-Leconte, D. Porterat, N. Bendiab, C. Reynaud, et al.,
 "Dynamics of catalyst particle formation and multi-walled carbon nanotube growth in aerosol-assisted catalytic chemical vapor deposition", *Carbon*, 48 (2010) 3807–3816.
- [41] W. Li, S. Xie, L. Qian, B. Chang, B. Zou, "Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes", *Science*, 274 (1996) 0–2.
- [42] C.S. Cojocaru, F. Le Normand, "On the role of activation mode in the plasma- and hot filaments-enbanced catalytic chemical vapour deposition of vertically aligned carbon nanotubes", *Thin Solid Films*, 515 (2006) 53–58.
- [43] M. Gula, C.S. Cojocaru, F. Le Normand, S. Farhat, "Plasma Chem Plasma Process An Investigation of the Plasma Composition in Plasma- enhanced Hot Filament Catalytic Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes", *Plasma Chemistry Plasma Processing*, 28 (2008) 123–146.
- [44] E. Pop, D. Mann, Q.W. Wang, K. Goodson, H. Dai, "Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature", *Nano Letters*, 6 (2006) 96.
- [45] G.M. Whitesides, C.S. Weisbecker, "Measurements of the conductivity of individual 10 nm carbon nanotubes", *MRS Proceedings*, 349 (1994) 263–268.

- [46] B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, "Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes", *Applied Physics Letters*, 79 (2001) 1172–1174.
- [47] X.P. Zou, H. Abe, T. Shimizu, A. Ando, H. Okumoto, S.M. Zhu, et al., "Electrical measurement on individual multi-walled carbon nanotubes", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 16 (2006) 2–5.
- [48] P.R. Bandaru, "Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7 (2007) 1239–1267.
- [49] C. Laurent, E. Flahaut, A. Peigney, "The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter", *Carbon*, 48 (2010) 2994–2996.
- [50] F. Grillard, C. Jaillet, C. Zakri, P. Miaudet, A. Derré, A. Korzhenko, et al., "Conductivity and percolation of nanotube based polymer composites in extensional deformations", *Polymer*, 53 (2012) 183–187.
- [51] Y. Jin, F.G. Yuan, "Simulation of elastic properties of single-walled carbon nanotubes", *Composites Science and Technology*, 63 (2003) 1507–1515.
- [52] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, "Structural Flexibility of Carbon Nanotubes", *The Journal of Chemical Physics*, 104 (1996) 2089–2092.
- [53] M. Mirzaei, M. Sawan, "Microelectronics-based biosensors dedicated to the detection of neurotransmitters: A review", *Sensors*, 14 (2014) 17981–18008.
- [54] T.C. Gokoglan, S. Soylemez, M. Kesik, I.B. Dogru, O. Turel, R. Yuksel, et al., "A novel approach for the fabrication of a flexible glucose biosensor: The combination of vertically aligned CNTs and a conjugated polymer", *Food Chemistry*, 220 (2017) 299– 305.
- [55] S. Li, Y. Luo, W. Lv, W. Yu, S. Wu, P. Hou, et al., "Vertically aligned carbon nanotubes grown on graphene paper as electrodes in lithium-ion batteries and dye-sensitized solar cells", *Advanced Energy Materials*, 1 (2011) 486–490.
- [56] K. Evanoff, J. Khan, A.A. Balandin, A. Magasinski, W.J. Ready, T.F. Fuller, et al., "Towards ultrathick battery electrodes: Aligned carbon nanotube-enabled architecture" , *Advanced Materials*, 24 (2012) 533–537.

- [57] D. Jarzabek, Z. Rymuza, N. Ohmae, "Friction and adhesion of carbon nanotube brushes", *International Journal of Materials Research*, 100 (2009) 973–977.
- [58] F. Kreupl, A.P. Graham, G.S. Duesberg, W. Steinhögl, M. Liebau, E. Unger, et al.,
 "Carbon nanotubes in interconnect applications", *Microelectronic Engineering*, 64 (2002) 399–408.
- [59] D. Park, Y.H. Kim, J.K. Lee, "Pretreatment of stainless steel substrate surface for the growth of carbon nanotubes by PECVD", *Journal of Materials Science*, 38 (2003) 4933–4939.
- [60] D. Park, Y.H. Kim, J.K. Lee, "Synthesis of carbon nanotubes on metallic substrates by a sequential combination of PECVD and thermal CVD", *Carbon*, 41 (2003) 1025–1029.
- [61] R.L. Vander Wal, L.J. Hall, "Carbon nanotube synthesis upon stainless steel meshes", *Carbon*, 41 (2003) 659–672.
- [62] C.E. Baddour, F. Fadlallah, D. Nasuhoglu, R. Mitra, L. Vandsburger, J.L. Meunier, "A simple thermal CVD method for carbon nanotube synthesis on stainless steel 304 without the addition of an external catalyst", *Carbon*, 47 (2008) 313–318.
- [63] P. Romero, R. Oro, M. Campos, J.M. Torralba, R.G. De Villoria, "Simultaneous synthesis of vertically aligned carbon nanotubes and amorphous carbon thin films on stainless steel", *Carbon*, 82 (2015) 31–38.
- [64] L. Camilli, M. Scarselli, S. Del Gobbo, P. Castrucci, F. Nanni, E. Gautron, et al., "The synthesis and characterization of carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition using a stainless steel catalyst", *Carbon*, 49 (2011) 3307–3315.
- [65] M. Hashempour, A. Vicenzo, F. Zhao, M. Bestetti, "Direct growth of MWCNTs on 316 stainless steel by chemical vapor deposition: Effect of surface nano-features on CNT growth and structure", *Carbon*, 63 (2013) 330–347.
- [66] S.W. Pattinson, B. Viswanath, D.N. Zakharov, J. Li, E.A. Stach, A.J. Hart, "Mechanism and enhanced yield of carbon nanotube growth on stainless steel by oxygen-induced surface reconstruction", *Chemistry of Materials*, 27 (2015) 932–937.

- [67] C. Zhuo, X. Wang, W. Nowak, Y.A. Levendis, "Oxidative heat treatment of 316L stainless steel for effective catalytic growth of carbon nanotubes", *Applied Surface Science*, 313 (2014) 227–236.
- [68] M. Hashempour, A. Vicenzo, F. Zhao, M. Bestetti, "Effects of CVD direct growth of carbon nanotubes and nanofibers on microstructure and electrochemical corrosion behavior of 316 stainless steel", *Materials Characterization*, 92 (2014) 64–76.
- [69] W. Yi, Q. Yang, "CVD growth and field electron emission of aligned carbon nanotubes on oxidized Inconel plates without addition of catalyst", *Diamond and Related Materials*, 19 (2010) 870–874.
- [70] R.M. Silva, A.C. Bastos, F.J. Oliveira, D.E. Conte, Y. Fan, N. Pinna, et al., "Catalystfree growth of carbon nanotube arrays directly on Inconel® substrates for electrochemical carbon-based electrodes", *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 17804–17810.
- [71] N. Sano, Y. Hori, S. Yamamoto, H. Tamon, "A simple oxidation-reduction process for the activation of a stainless steel surface to synthesize multi-walled carbon nanotubes and its application to phenol degradation in water", *Carbon*, 50 (2012) 115–122.
- [72] T. De Los Arcos, F. Vonau, M.G. Garnier, V. Thommen, H.G. Boyen, P. Oelhafen, et al., "Influence of iron-silicon interaction on the growth of carbon nanotubes produced by chemical vapor deposition", *Applied Physics Letters*, 80 (2002) 2383–2385.
- [73] Y.J. Jung, B. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, "Mechanism of Selective Growth of Carbon Nanotubes on SiO 2 / Si Patterns", *Nano Letters*, 3 (2003) 2–5.
- [74] C.-C. Chiu, T.-Y. Tsai, N.-H. Tai, C.-Y. Lee, "Synthesis of ultra long vertically aligned carbon nanotubes using the rapid heating and cooling system in the thermal chemical vapor deposition process", *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 3215–3219.
- [75] J.M. Simmons, B.M. Nichols, M.S. Marcus, "Critical Oxide Thickness for Efficient Single-walled Carbon Nanotube Growth on Silicon Using Thin SiO 2 Diffusion Barriers", Small, 2 (2006) 202–9.

- [76] S.P. Patole, S.-M. Yu, D.-W. Shin, H.-J. Kim, I.-T. Han, K.-W. Kwon, et al., "The effect of barrier layer-mediated catalytic deactivation in vertically aligned carbon nanotube growth", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43 (2010) 95304.
- [77] J.B. Bult, W.G. Sawyer, P.M. Ajayan, L.S. Schadler, "Passivation oxide controlled selective carbon nanotube growth on metal substrates.", *Nanotechnology*, 20 (2009) 85302.
- [78] S. Talapatra, S. Kar, S.K. Pal, R. Vajtai, L. Ci, P. Victor, et al., "Direct growth of aligned carbon nanotubes on bulk metals.", *Nature Nanotechnology*, 1 (2006) 112–6.
- [79] C. Masarapu, B. Wei, "Direct Growth of Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes on Treated Stainless Steel Substrate", *Langmuir*, 23 (2007) 9046–9049.
- [80] S.K. Pal, S. Talapatra, S. Kar, L. Ci, R. Vajtai, T. Borca-Tasciuc, et al., "Time and temperature dependence of multi-walled carbon nanotube growth on Inconel 600.", *Nanotechnology*, 19 (2008) 45610.
- [81] S.K. Pal, S. Kar, S. Lastella, A. Kumar, R. Vajtai, S. Talapatra, et al., "Importance of Cr2O3 layer for growth of carbon nanotubes on superalloys", *Carbon*, 48 (2010) 844– 853.
- [82] A. Cao, P.M. Ajayan, G. Ramanath, R. Baskaran, K. Turner, "Silicon oxide thicknessdependent growth of carbon nanotubes", *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 109–111.
- [83] T. De los Arcos, M.G. Garnier, P. Oelhafen, D. Mathys, J.W. Seo, C. Domingo, et al.,
 "Strong influence of buffer layer type on carbon nanotube characteristics", *Carbon*, 42 (2004) 187–190.
- [84] M.K. Lai, N.M. Mohamed, K.M. Begam, "The Role of Al₂O₃ Buffer Layer in the Growth of Aligned CNTs", *Advanced Materials Research*, 32 (2008) 29–32.
- [85] H.C. Lee, P.S. Alegaonkar, D.Y. Kim, J.H. Lee, T.Y. Lee, S.Y. Jeon, et al., "Multibarrier layer-mediated growth of carbon nanotubes", *Thin Solid Films*, 516 (2008) 3646–3650.

- [86] C. Mattevi, C.T. Wirth, S. Hofmann, R. Blume, M. Cantoro, C. Ducati, et al., "In-situ Xray Photoelectron Spectroscopy Study of Catalyst- Support Interactions and Growth of Carbon Nanotube Forests", *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 12207– 12213.
- [87] A. Mathur, S.S. Roy, C. Dickinson, J.A. McLaughlin, "Effect of thin aluminum interlayer on growth and microstructure of carbon nanotubes", *Current Applied Physics*, 10 (2010) 407–410.
- [88] S.H. Jo, D.Z. Wang, J.Y. Huang, W.Z. Li, K. Kempa, Z.F. Ren, "Field emission of carbon nanotubes grown on carbon cloth", *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 810–812.
- [89] R.J. Sager, P.J. Klein, D.C. Lagoudas, Q. Zhang, J. Liu, L. Dai, et al., "Effect of carbon nanotubes on the interfacial shear strength of T650 carbon fiber in an epoxy matrix", *Composites Science and Technology*, 69 (2009) 898–904.
- [90] S. Patel, Y. Magga, L. Belkady, E. Hibert, D. Porterat, P. Boulanger, et al., "Development and optimization of a secure injection CVD process to grow aligned carbon nanotubes on large substrates", *Journal of Physics: Conference Series*, 429 (2013) 12053.
- [91] L. Delzeit, C. V. Nguyen, B. Chen, R. Stevens, A. Cassell, J. Han, et al., "Multiwalled Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition Using Multilayered Metal Catalysts" , *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 5629–5635.
- [92] L. Gao, A. Peng, Z.Y. Wang, H. Zhang, Z. Shi, Z. Gu, et al., "Growth of aligned carbon nanotube arrays on metallic substrate and its application to supercapacitors", *Solid State Communications*, 146 (2008) 380–383.
- [93] X. Lepró, M.D. Lima, R.H. Baughman, "Spinnable carbon nanotube forests grown on thin, flexible metallic substrates", *Carbon*, 48 (2010) 3621–3627.
- [94] T. Hiraoka, T. Yamada, K. Hata, D.N. Futaba, H. Kurachi, S. Uemura, et al., "Synthesis of Single and Double Walled Carbon Nanotube Forests on Conducting Metal S1 S2", *Journal of the American Chemical Society*, (2006) 3–5.

- [95] F. Javier del Campo, J. García-Céspedes, F. Xavier Muñoz, E. Bertrán, "Vertically aligned carbon nanotube based electrodes: Fabrication, characterisation and prospects", *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 1242–1245.
- [96] M. Delmas, M. Pinault, S. Patel, D. Porterat, C. Reynaud, M. Mayne-L'Hermite, "Growth of long and aligned multi-walled carbon nanotubes on carbon and metal substrates", *Nanotechnology*, 23 (2012) 105604.
- [97] J. García-Céspedes, S. Thomasson, K.B.K. Teo, I. a. Kinloch, W.I. Milne, E. Pascual, et al., "Efficient diffusion barrier layers for the catalytic growth of carbon nanotubes on copper substrates", *Carbon*, 47 (2009) 613–621.
- [98] G.-Y. Xiong, D.Z. Wang, Z.F. Ren, "Aligned millimeter-long carbon nanotube arrays grown on single crystal magnesia", *Carbon*, 44 (2006) 969–973.
- [99] F.-L. Lu, J.-M. Ting, "Very rapid growth of aligned carbon nanotubes on metallic substrates", Acta Materialia, 61 (2013) 2148–2153.
- [100] P.M. Parthangal, R.E. Cavicchi, M.R. Zachariah, "A generic process of growing aligned carbon nanotube arrays on metals and metal alloys", *Nanotechnology*, 18 (2007) 185605 1-185605 5.
- [101] J.R. Reynolds, T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, "Handbook of Conducting Polymers," Marcel Dekker, New York, 1998.
- [102] J.E. Hirsch, E. Fradkin, "Effect of quantum fluctuations on the Peierls instability: A Monte Carlo study", *Phys Rev Lett*, 49 (1982) 402–405.
- [103] A.J. Heeger, "Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture)", Angewandte Chemie International Edition, 40 (2001) 2591–2611.
- [104] A.G. MacDiarmid, "Synthetic metals: a novel role for organic polymers", Angewandte Chemie International Edition, 40 (2001) 2581–2590.
- [105] H. Shirakawa, "The discovery of polyacetylene film The dawning of an era of conducting polymers", Angewandte Chemie, 40 (2001) 2574–2580.

- [106] H. Naarmann, N. Theophilou, "New process for the production of metal-like, stable polyacetylene", *Synthetic Metals*, 22 (1987) 1–8.
- [107] A.-J. Attias, "Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques", *Techniques de L'ingénieur*, (2002).
- [108] J. Roncali, "Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear π-Conjugated Systems", *Chemical Reviews*, 97 (1997) 173–206.
- [109] R.D. McCullough, "The Chemistry of Conducting Polythiophenes", Advanced Materials, 10 (1998) 93–116.
- [110] J. Roncali, "Conjugated Poiy(th1ophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications", *Chemical Reviews*, 92 (1992) 711–738.
- [111] D.J. Schipper, K. Fagnou, "Direct Arylation as a Synthetic Tool for the Synthesis of.pdf", *Chemistry of Materials*, 23 (2011) 1594–1600.
- [112] S. Kowalski, S. Allard, K. Zilberberg, T. Riedl, U. Scherf, "Direct arylation polycondensation as simplified alternative for the synthesis of conjugated (co)polymers" , *Progress in Polymer Science*, 38 (2013) 1805–1814.
- [113] E.M. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz, "Spectroelectrochemical study of polypyrrole films", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 149 (1983) 101–113.
- [114] S. Asavapiriyanont, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena, D. Pletcher, "The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 177 (1984) 229–244.
- [115] H.A. Mizes, E.M. Conwell, "Stability of polarons in conducting polymers", *Physical Review Letters*, 70 (1993) 1505–1508.
- [116] J. Bredas, G. Street, "Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers", Accounts of Chemical Research, 1305 (1985) 309–315.

- [117] K. Naoi, M.M. Lien, W.H. Smyrl, "Quartz crystal microbalance analysis. Part I. Evidence of anion or cation insertion into electropolymerized conducting polymers", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 272 (1989) 273–275.
- [118] K. Naoi, M. Lien, W. Smyrl, "Quartz Crystal Microbalance Study Ionic Motion Across Conducting Polymers", *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (1991) 440–445.
- [119] C. Gabrielli, M. Keddam, N. Nadi, H. Perrot, "Ions and solvent transport across conducting polymers investigated by ac electrogravimetry. Application to polyaniline", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 485 (2000) 101–113.
- [120] B.C. Kim, J.M. Ko, G.G. Wallace, "A novel capacitor material based on Nafion-doped polypyrrole", *Journal of Power Sources*, 177 (2008) 665–668.
- [121] R. Erlandsson, O. Inganäs, I. Lundström, W.R. Salaneck, "XPS and electrical characterization of BF4-doped polypyrrole exposed to oxygen and water", *Synthetic Metals*, 10 (1985) 303–318.
- [122] P. Walden, "Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts", Bull. Acad. Imper. Sci (St. Petersburg), (1914) 405–422.
- [123] D.R. MacFarlane, K.R. Seddon, "Ionic liquids-progress on the fundamental issues", Australian Journal of Chemistry, 60 (2007) 3–5.
- [124] C. Austen Angell, Y. Ansari, Z. Zhao, "Ionic Liquids: Past, present and future", *Faraday Discuss.*, 154 (2012) 9–27.
- [125] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, "Ionic Liquids", Clean Technologies and Environmental Policy, 1 (1999) 223–236.
- [126] T. Welton, "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis", *Chemical Reviews*, 99 (1999) 2071–2083.
- [127] M.J. Earle, K.R. Seddon, "Ionic liquids. Green solvents for the future", *Pure and Applied Chemistry*, 72 (2000) 1391–1398.
- [128] R.D. Rogers, "CHEMISTRY: Ionic Liquids--Solvents of the Future?", Science, 302 (2003) 792–793.

- [129] J.H. Shin, W.A. Henderson, S. Passerini, "Ionic liquids to the rescue? Overcoming the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes", *Electrochemistry Communications*, 5 (2003) 1016–1020.
- [130] F. Endres, D. MacFarlane, A. Abbott, "Electrodeposition from ionic liquids," Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [131] W. Lu, A.G. Fadeev, B. Qi, E. Smela, B.R. Mattes, J. Ding, et al., "Use of ionic liquids for pi-conjugated polymer electochemical devices", *Science*, 297 (2002) 983–987.
- [132] W. Lu, A.G. Fadeev, B. Qi, B.R. Mattes, "Stable conducting polymer electrochemical devices incorporating ionic liquids", *Synthetic Metals*, 135–136 (2003) 139–140.
- [133] W. Lu, A.G. Fadeev, B. Qi, B.R. Mattes, "Fabricating conducting polymer electrochromic devices using ionic liquids", *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004) H33–H39.
- [134] J.H. Mazurkiewicz, P.C. Innis, G.G. Wallace, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, "Conducting Polymer Electrochemistry in Ionic Liquids.", *Synthetic Metals*, 135–136 (2003) 31–32.
- [135] K. Sekiguchi, M. Atobe, T. Fuchigami, "Electropolymerization of pyrrole in 1-ethyl-3methylimidazolium trifluoromethanesulfonate room temperature ionic liquid", *Electrochemistry Communications*, 4 (2002) 881–885.
- [136] K. Sekiguchi, M. Atobe, T. Fuchigami, "Electrooxidative polymerization of aromatic compounds in 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate roomtemperature ionic liquid", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 557 (2003) 1–7.
- [137] J.M. Pringle, J. Efthimiadis, P.C. Howlett, J. Efthimiadis, D.R. MacFarlane, A.B. Chaplin, et al., "Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids", *Polymer*, 45 (2004) 1447–1453.
- [138] K. Wagner, J.M. Pringle, S.B. Hall, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, D.L. Officer, "Investigation of the electropolymerisation of EDOT in ionic liquids", *Synthetic Metals*, 153 (2005) 257–260.

- [139] K. Tsunashima, T. Matsubayashi, Y. Ono, M. Matsumiya, "Electropolymerization of Pyrrole in a Bis(fluorosulfonyl)amide-Based Ionic Liquid", ECS Electrochemistry Letters, 3 (2013) G1–G4.
- [140] L. Viau, J.Y. Hihn, S. Lakard, V. Moutarlier, V. Flaud, B. Lakard, "Full characterization of polypyrrole thin films electrosynthesized in room temperature ionic liquids, water or acetonitrile", *Electrochimica Acta*, 137 (2014) 298–310.
- [141] C. Debiemme-Chouvy, "Template-free one-step electrochemical formation of polypyrrole nanowire array", *Electrochemistry Communications*, 11 (2009) 298–301.
- [142] L. Al-Mashat, C. Debiemme-Chouvy, S. Borensztajn, W. Wlodarski, "Electropolymerized polypyrrole nanowires for hydrogen gas sensing", *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 13388–13394.
- [143] A. Fakhry, F. Pillier, C. Debiemme-Chouvy, "Templateless electrogeneration of polypyrrole nanostructures: impact of the anionic composition and pH of the monomer solution", *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 9859.
- [144] K. Wang, J. Huang, Z. Wei, "Conducting Polyaniline Nanowire Arrays for High Performance Supercapacitors", J. Phys. Chem. C, 114 (2010) 8062–8067.
- [145] C. Peng, S. Zhang, D. Jewell, G.Z. Chen, "Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors", *Progress in Natural Science*, 18 (2008) 777–788.
- [146] C. Tang, N. Chen, X. Hu, "Conducting Polymer Nanocomposites : Recent Developments and Future Prospects," 2017.
- [147] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, "Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties", *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 35 (2010) 357–401.
- [148] M. Gao, S. Huang, L. Dai, G. Wallace, R. Gao, Z. Wang, "Aligned coaxial nanowires of carbon nanotubes sheathed with conducting polymers", *Angewandte Chemie -International Edition*, 39 (2000) 3664–3667.

- [149] J.H. Chen, Z.P. Huang, D.Z. Wang, S.X. Yang, J.G. Wen, Z.F. Ren, "Invited paper Electrochemical synthesis of polypyrrole / carbon nanotube nanoscale composites using well-aligned carbon nanotube arrays", *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 73 (2001) 129–131.
- [150] J.H. Chen, Z.P. Huang, D.Z. Wang, S.X. Yang, W.Z. Li, J.G. Wen, et al., "Electrochemical synthesis of polypyrrole films over each of well-aligned carbon nanotubes", *Synthetic Metals*, 125 (2002) 289–294.
- [151] M. Hughes, M.S.P. Shaffer, A.C. Renouf, C. Singh, G.Z. Chen, D.J. Fray, et al., "Electrochemical capacitance of nanocomposite films formed by coating aligned arrays of carbon nanotubes with polypyrrole", *Advanced Materials*, 14 (2002) 382–385.
- [152] H. Zhang, G. Cao, Z. Wang, Y. Yang, Z. Shi, Z. Gu, "Tube-covering-tube nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composite electrode with high capacitance and superior rate performance as well as good cycling stability", *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 1056–1059.
- [153] M. Ghaffari, S. Kosolwattana, Y. Zhou, N. Lachman, M. Lin, D. Bhattacharya, et al., "Hybrid supercapacitor materials from poly(3,4-ethylenedioxythiophene) conformally coated aligned carbon nanotubes", *Electrochimica Acta*, 112 (2013) 522–528.
- [154] Y. Zhou, H. Xu, N. Lachman, M. Ghaffari, S. Wu, Y. Liu, et al., "Advanced asymmetric supercapacitor based on conducting polymer and aligned carbon nanotubes with controlled nanomorphology", *Nano Energy*, 9 (2014) 176–185.
- [155] B. EndroDi, G.F. Samu, D. Fejes, Z. Németh, E. Horváth, A. Pisoni, et al., "Challenges and rewards of the electrosynthesis of macroscopic aligned carbon nanotube array/conducting polymer hybrid assemblies", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 53 (2015) 1507–1518.
- [156] B.E. Conway, "Electrochemical supercapacitors-Scientific fundamentals and technological applications," 1999.
- [157] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, "Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?" , *Science*, 343 (2014) 1210–1211.

- [158] C. Arbizzani, M. Biso, D. Cericola, M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, "Safe, highenergy supercapacitors based on solvent-free ionic liquid electrolytes", *Journal of Power Sources*, 185 (2008) 1575–1579.
- [159] J. Yan, Q. Wang, T. Wei, Z. Fan, "Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities", Advanced Energy Materials, 4 (2014) 1300816.
- [160] P. Sharma, T.S. Bhatti, "A review on electrochemical double-layer capacitors", *Energy Conversion and Management*, 51 (2010) 2901–2912.
- [161] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, et al., "Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 4889–4899.
- [162] C. Merlet, "Modélisation de l'adsorption des ions dans les carbones nanoporeux," Université Pierre et Marie Curie, 2013. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00872938/document.
- [163] A. Burke, "Ultracapacitor: Why, and Where is the technology", Journal of Power Sources, 91 (2000) 37–50.
- [164] T. Brousse, D. Belanger, J.W. Long, "To Be or Not To Be Pseudocapacitive?", Journal of the Electrochemical Society, 162 (2015) A5185–A5189.
- [165] M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, "Polymer-based supercapacitors", Journal of Power Sources, 97–98 (2001) 812–815.
- [166] J.F. Mike, J.L. Lutkenhaus, "Recent advances in conjugated polymer energy storage", Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 51 (2013) 468–480.
- [167] R. Ramya, R. Sivasubramanian, M. V. Sangaranarayanan, "Conducting polymers-based electrochemical supercapacitors - Progress and prospects", *Electrochimica Acta*, 101 (2013) 109–129.
- [168] C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, "Polymer-based redox supercapacitors: A comparative study", *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 21–26.

- [169] A. Laforgue, "Synthèse et caractérisation de polymères conducteurs Application au stockage de l'énergie," Université Paris-Est Créteil Val de Marne, 2001.
- [170] A. Clemente, E. Spila, "Solid state supercapacitors", Solid State Ionics, 86–88 (1996) 1285–1289.
- [171] S.A. Hashmi, R.J. Latham, R.G. Linford, W.S. Schlindwein, "Polymer electrolyte based solid state redox supercapacitors with poly (3-methyl thiophene) and polypyrrole conducting polymer electrodes", *Ionics*, 3 (1997) 177–183.
- [172] S.A. Hashmi, R.J. Latham, R.G. Linford, W.S. Schlindwein, "Conducting polymerbased electrochemical redox supercapacitors using proton and lithium ion conducting polymer electrolytes.", *Polymer International*, 47 (1998) 28–33.
- [173] J.H. Park, J.M. Ko, O.O. Park, D.-W. Kim, "Capacitance properties of graphite/polypyrrole composite electrode prepared by chemical polymerization of pyrrole on graphite fiber", *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 20–25.
- [174] J.H. Sung, S.J. Kim, K.H. Lee, "Fabrication of microcapacitors using conducting polymer microelectrodes", *Journal of Power Sources*, 124 (2003) 343–350.
- [175] S.A. Hashmi, A. Kumar, S.K. Tripathi, "Investigations on electrochemical supercapacitors using polypyrrole redox electrodes and PMMA based gel electrolytes", *European Polymer Journal*, 41 (2005) 1373–1379.
- [176] A.M.P. Hussain, D. Saikia, F. Singh, D.K. Avasthi, A. Kumar, "Effects of 160 MeV Ni12+ ion irradiation on polypyrrole conducting polymer electrode materials for all polymer redox supercapacitor", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 240 (2005) 834–841.
- [177] A.M.P. Hussain, A. Kumar, "Enhanced electrochemical stability of all-polymer redox supercapacitors with modified polypyrrole electrodes", *Journal of Power Sources*, 161 (2006) 1486–1492.
- [178] Q.F. Wu, K.X. He, H.Y. Mi, X.G. Zhang, "Electrochemical capacitance of polypyrrole nanowire prepared by using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as soft template" , *Materials Chemistry and Physics*, 101 (2007) 367–371.

- [179] R.K. Sharma, A.C. Rastogi, S.B. Desu, "Pulse polymerized polypyrrole electrodes for high energy density electrochemical supercapacitor", *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 268–272.
- [180] F. Fusalba, P. Gouerec, D. Villers, D. Belanger, "Electrochemical characterization of polyaniline in nonaqueous electrolyte and its evaluation as electrode material for electrochemical supercapacitors", *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (2001) A1–A6.
- [181] K.R. Prasad, N. Munichandraiah, "Electrochemical Studies of Polyaniline in a Gel Polymer Electrolyte", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5 (2002) A271–A274.
- [182] K.S. Ryu, K.M. Kim, N.G. Park, Y.J. Park, S.H. Chang, "Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes", *Journal of Power Sources*, 103 (2002) 305–309.
- [183] K.R. Prasad, N. Munichandraiah, "Fabrication and evaluation of 450 F electrochemical redox supercapacitors using inexpensive and high-performance, polyaniline coated, stainless-steel electrodes", *Journal of Power Sources*, 112 (2002) 443–451.
- [184] K.R. Prasad, N. Munichandraiah, "Potentiodynamically Deposited Polyaniline on Stainless Steel", *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (2002) A1393.
- [185] K.S. Ryu, X. Wu, Y.G. Lee, S.H. Chang, "Electrochemical capacitor composed of doped polyaniline and polymer electrolyte membrane", *Journal of Applied Polymer Science*, 89 (2003) 1300–1304.
- [186] K.S. Ryu, L. Youngil, K.S. Han, Y.J. Park, M.G. Kang, N.G. Park, et al., "Electrochemical supercapacitor based on polyaniline doped with lithium salt and active carbon electrodes", *Solid State Ionics*, 175 (2004) 765–768.
- [187] V. Gupta, N. Miura, "Electrochemically Deposited Polyaniline Nanowire's Network", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005) A630.
- [188] H. Zhou, H. Chen, S. Luo, G. Lu, W. Wei, Y. Kuang, "The effect of the polyaniline morphology on the performance of polyaniline supercapacitors", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 9 (2005) 574–580.
- [189] P. Sivaraman, S.K. Rath, V.R. Hande, A.P. Thakur, M. Patri, A.B. Samui, "All-solidsupercapacitor based on polyaniline and sulfonated polymers", *Synthetic Metals*, 156 (2006) 1057–1064.
- [190] H. Tamai, M. Hakoda, T. Shiono, H. Yasuda, "Preparation of polyaniline coated activated carbon and their electrode performance for supercapacitor", *Journal of Materials Science*, 42 (2007) 1293–1298.
- [191] C. Guo, L. Zhou, J. Lv, "Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flourpolypropylene composites", *Polymers and Polymer Composites*, 21 (2013) 449–456.
- [192] A. Shanmugavani, S. Kaviselvi, K.V. Sankar, R.K. Selvan, "Enhanced electrochemical performances of PANI using redox additive of K4[Fe(CN)6] in aqueous electrolyte for symmetric supercapacitors", *Materials Research Bulletin*, 62 (2015) 161–167.
- [193] J.C. Carlberg, O. Inganäs, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as electrode material in electrochemical capacitors", *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) L61– L64.
- [194] K.S. Ryu, Y.G. Lee, Y.S. Hong, Y.J. Park, X. Wu, K.M. Kim, et al., "Poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as polymer electrode in redox supercapacitor" , *Electrochimica Acta*, 50 (2004) 843–847.
- [195] M. Mastragostino, C. Arbizzani, R. Paraventi, A. Zanelli, "Polymer selection and cell design for electric-vehicle supercapacitors", *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (2000) 407–412.
- [196] C. Meng, C. Liu, L. Chen, C. Hu, S. Fan, "Highly flexible and all-solid-state paperlike polymer supercapacitors", *Nano Letters*, 10 (2010) 4025–4031.
- [197] J.M. D'Arcy, M.F. El-Kady, P.P. Khine, L. Zhang, S.H. Lee, N.R. Davis, et al., "Vaporphase polymerization of nanofibrillar poly(3,4- ethylenedioxythiophene) for supercapacitors", ACS Nano, 8 (2014) 1500–1510.
- [198] G.B. Appetecchi, S. Panero, E. Spila, B. Scrosati, "Plastic power sources", J. Appl. Electrochem., 28 (1998) 1299–1304.

- [199] H.R. Ghenaatian, M.F. Mousavi, M.S. Rahmanifar, "High performance hybrid supercapacitor based on two nanostructured conducting polymers: Self-doped polyaniline and polypyrrole nanofibers", *Electrochimica Acta*, 78 (2012) 212–222.
- [200] J.D. Stenger-Smith, C.K. Webber, N. Anderson, A.P. Chafin, K. Zong, J.R. Reynolds, "Poly(3,4-alkylenedioxythiophene)-Based Supercapacitors Using Ionic Liquids as Supporting Electrolytes", J. Electrochem. Soc., 149 (2002) A973–A977.
- [201] M. Mastragostino, R. Paraventi, A. Zanelli, "Supercapacitors Based on Composite Polymer Electrodes", *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (2000) 3167.
- [202] M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, "Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors", *Solid State Ionics*, 148 (2002) 493–498.
- [203] A. Du Pasquier, A. Laforgue, P. Simon, G.G. Amatucci, J.-F. Fauvarque, "A Nonaqueous Asymmetric Hybrid Li[sub 4]Ti[sub 5]O[sub 12]/Poly(fluorophenylthiophene) Energy Storage Device", *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (2002) A302.
- [204] A. Du Pasquier, A. Laforgue, P. Simon, "Li4Ti5O12/poly(methyl)thiophene asymmetric hybrid electrochemical device", *Journal of Power Sources*, 125 (2004) 95–102.
- [205] A. Balducci, U. Bardi, S. Caporali, M. Mastragostino, F. Soavi, "Ionic liquids for hybrid supercapacitors", *Electrochemistry Communications*, 6 (2004) 566–570.
- [206] C. Arbizzani, M. Mastragostino, F. Soavi, "New trends in electrochemical supercapacitors", *Journal of Power Sources*, 100 (2001) 164–170.
- [207] A.. Di Fabio, A.. Giorgi, M.. B. Mastragostino, F.. Soavi, "Carbon-Poly(3methylthiophene) Hybrid Supercapacitors", *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (2001) A845–A850.
- [208] A. Laforgue, P. Simon, J.F. Fauvarque, M. Mastragostino, F. Soavi, J.F. Sarrau, et al., "Activated Carbon/Conducting Polymer Hybrid Supercapacitors", *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (2003) A645.

- [209] P. Sivaraman, A.R. Bhattacharrya, S.P. Mishra, A.P. Thakur, K. Shashidhara, A.B. Samui, "Asymmetric supercapacitor containing poly(3-methyl thiophene)-multiwalled carbon nanotubes nanocomposites and activated carbon", *Electrochimica Acta*, 94 (2013) 182–191.
- [210] A. Balducci, W.A. Henderson, M. Mastragostino, P. Simon, F. Soavi, "Cycling stability of a hybrid activated carbon//poly(3-methylthiophene) supercapacitor with N-butyl-Nmethylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid as electrolyte", *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 2233–2237.
- [211] A. Balducci, F. Soavi, M. Mastragostino, "The use of ionic liquids as solvent-free green electrolytes for hybrid supercapacitors", *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 82 (2006) 627–632.
- [212] C. Arbizzani, S. Beninati, M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, "Electrode materials for ionic liquid-based supercapacitors", *Journal of Power Sources*, 174 (2007) 648–652.
- [213] S. Lagoutte, P.-H. Aubert, M. Pinault, F.O. Tran-Van, M. Mayne-L 'hermite, C. Chevrot, et al., "Poly(3-methylthiophene)/Vertically Aligned Multi-walled Carbon Nanotubes: Electrochemical Synthesis, Characterizations and Electrochemical Storage Properties in Ionic Liquids", *Electrochimica Acta*, 130 (2014) 754–765.
- [214] S. El Messki, "Etude des mécanismes d'oxydation des alliages FeCrAl et de l'acier AISI 316L à haute température (700-1300°C). Influence du mode d'introduction du lanthane et du cérium. Protection par des couches d'oxydes thermiques contre la corrosion aqueuse.," Université Blaise Pascal, 2007.
- [215] S. Patel, "Nanotubes de carbone alignés sur supports carbonés: de la synthèse aux matériaux composites," Université Paris XI d'Orsay, 2012.
- [216] M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, C. Reynaud, V. Pichot, P. Launois, D. Ballutaud, "Growth of multiwalled carbon nanotubes during the initial stages of aerosol-assisted CCVD", *Carbon*, 43 (2005) 2968–2976.
- [217] N. Debski, "Fibres obtenues à partir de nanotubes de carbone verticalement alignés: élaboration et propriétés," 2014.

Références bibliographiques

- [218] M. Pinault, "Synthèse de nanotubes alignés par CVD d'aérosols: mécanismes de croissance et propriétés physico-chimiques," Université Paris Sud Orsay, 2005.
- [219] M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, C. Reynaud, O. Beyssac, J.N. Rouzaud, C. Clinard, "Carbon nanotubes produced by aerosol pyrolysis: growth mechanisms and postannealing effects", *Diamond and Related Materials*, 13 (2004) 1266–1269.
- [220] C. Castro, "Mécanismes de croissance de nanotubes de carbone alignés : relation catalyseur - nanotube," Université Paris XI d'Orsay, 2009.
- [221] A.R. Barron, "Chemical Vapor Deposition of Silica Thin Films" (2010) 1–10. http://cnx.org/content/m24897/1.4/.
- [222] J. Foggiato, Deposition of silicon dioxide films, in: K. Seshan (Ed.), Handb. Thin Film Depos., Elsevier, 2001: pp. 111–150.
- [223] G.B. Raupp, F.A. Shemansky, T.S. Cale, "Kinetics and mechanism of silicon dioxide deposition through thermal pyrolysis of tetraethoxysilane", *Journal of Vacuum Science* & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 10 (1992) 2422.
- [224] M.G.M. Van Der Vis, E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings, "The thermodynamic properties of tetraethoxysilane (TEOS) and an infrared study of its thermal decomposition", *Le Journal de Physique IV*, 3 (1993) 75–82.
- [225] M. Derudi, D. Polino, C. Cavallotti, "Toluene and benzyl decomposition mechanisms: elementary reactions and kinetic simulations", *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, 13 (2011) 21308–18.
- [226] R. a. Eng, A. Gebert, E. Goos, H. Hippler, C. Kachiani, "Incubation times, fall-off and branching ratios in the thermal decomposition of toluene: Experiments and theory", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4 (2002) 3989–3996.
- [227] A.G. Turnbull, "Thermochemistry of biscyclopentadienyl metal compounds", Australian Journal of Chemistry, 20 (1967) 2059–2067.
- [228] M. Pinault, M. Delmas, M. Mayne-L'Hermite, "Croissance de nanotubes de carbone alignés sur substrats de carbone ou métalliques," WO2009103925, 2009.

- [229] W.P. Hoffman, H.T. Phan, A. Groszek, "The deposition of silica on carbon as a model system for oxidation protection coatings", *Carbon*, 33 (1995) 509–524.
- [230] E. Charon, "Géochimie et nanostructures des carbones des achondrites primitives: recherche de signatures pré-accrétionnelles par sonde ionique (SIMS) et par microscopie électronique par transmission (MET)," Université Paris Sud Orsay, 2012.
- [231] P. Tan, L. An, L. Liu, Z. Guo, R. Czerw, D.L. Carroll, et al., "Probing the phonon dispersion relations of graphite from the double-resonance process of Stokes and anti-Stokes Raman scatterings in multiwalled carbon nanotubes", *Physical Review B*, 66 (2002) 245410.
- [232] V. Heresanu, C. Castro, J. Cambedouzou, M. Pinault, O. Stephan, C. Reynaud, et al.,
 "Nature of the catalyst particles in CCVD synthesis of multiwalled carbon nanotubes revealed by the cooling step study", *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 7371–7378.
- [233] P. Boulanger, M. Mayne, M. Pinault, E. Charon, C. Reynaud, "Procédé de fabrication au défilé et en continu de nanostructures alignées sur un support et dispositif associé," WO2015071408 A1, 2015.
- [234] W. Pacquentin, "Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des surfaces modifiées par traitement laser. Application à l'amélioration de la résistance à la corrosion localisée des aciers inoxydables," Université de Bourgogne, 2011.
- [235] J. Glory, A. Mierczynska, M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, C. Reynaud, "Dispersion study of long and aligned multi-walled carbon nanotubes in water", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7 (2007) 3458–3462.
- [236] L.L. Zhang, "Carbon-Based Materials As Supercapacitor Electrodes," National University of Singapore, 2010.
- [237] K.H. An, W.S. Kim, Y.S. Park, J. Moon, D.J. Bae, S.C. Lim, et al., "Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes", Advanced Functional Materials, 11 (2001) 387–392.
- [238] L.L. Zhang, R. Zhou, X.S. Zhao, "Graphene-based materials as supercapacitor electrodes", *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 5983–5992.

- [239] Y. Huang, J. Liang, Y. Chen, "An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors", *Small*, 8 (2012) 1805–1834.
- [240] H. Zhang, G. Cao, Y. Yang, Z. Gu, "Comparison Between Electrochemical Properties of Aligned Carbon Nanotube Array and Entangled Carbon Nanotube Electrodes", *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008) K19–K22.
- [241] P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, "Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors", *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (2003) A292–A300.
- [242] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, "The mechanisms of pyrrole electropolymerization", *Chemical Society Reviews*, 29 (2000) 283–293.
- [243] C. Sarrazin, S. Lagoutte, M. Pinault, F. Tran-Van, C. Chevrot, P.-H. Aubert, "Procédé de préparation d'un matériau composite, matériau ainsi obtenu et ses utilisations," WO 2012004317 A1, 2012.
- [244] S. Lagoutte, "Nanocomposites polythiophènes/nanotubes de carbone alignés: Elaboration, caractérisations et applications aux supercondensateurs en milieu liquide ionique," Université de Cergy-Pontoise, 2010.
- [245] T.F. Otero, R. Abadías, "Poly(3-methylthiophene) oxidation under chemical control. Rate coefficients change with prepolarization potentials of reduction", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 610 (2007) 96–101.
- [246] T.F. Otero, H. Grande, J. Rodriguez, "A new model for electrochemical oxidation of polypyrrole under conformational relaxation control", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 394 (1995) 211–216.
- [247] T.F. Otero, H. Grande, J. Rodriguez, "A new model for electrochemical oxidation of polypyrrole under conformation relaxation control", J. Electroanal. Chem., 394 (1995) 211–216.
- [248] T.F. Otero, H. Grande, J. Rodríguez, "Conformational relaxation during polypyrrole oxidation: From experiment to theory", *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 1863–1869.

- [249] T.F. Otero, H. Grande, J. Rodriguez, "Role of conformational relaxation on the voltammetric behavior of polypyrrole. Experiments and mathematical model", *Journal* of Physical Chemistry B, 101 (1997) 8525–8533.
- [250] T.F. Otero, I. Boyano, "Comparative study of conducting polymers by the ESCR model", *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 6730–6738.
- [251] T.F. Otero, M.J. Ariza, "Revisiting the electrochemical and polymeric behavior of a polypyrrole free-standing electrode in aqueous solution", *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 13954–13961.
- [252] T.A. Skotheim, J.R. Reynolds, eds., "Handbook of Conducting Polymers, Third Edition," CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007.
- [253] F. Béguin, E. Frackowiak, eds., "Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications," Wiley-VCH, 2013.
- [254] A. Lewandowski, A. Olejniczak, M. Galinski, I. Stepniak, "Performance of carboncarbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes", *Journal* of Power Sources, 195 (2010) 5814–5819.
- [255] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, "Physical properties of ionic liquids: Database and evaluation", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35 (2006) 1475– 1517.
- [256] P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, "Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors", *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (2003) A292.
- [257] F. Hippauf, D. Lunow, L. Borchardt, T. Henle, S. Kaskel, "Extraction of ACE-inhibiting dipeptides from protein hydrolysates using porous carbon materials", *Carbon*, 77 (2014) 191–198.
- [258] G. Lota, K. Fic, K. Jurewicz, E. Frackowiak, "Correlation of hydrogen capacity in carbon material with the parameters of electrosorption", *Central European Journal of Chemistry*, 9 (2011) 20–24.
- [259] L.L. Zhang, R. Zhou, X.S. Zhao, "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes" , Journal of Materials Chemistry, 38 (2009) 2520–2531.

- [260] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, "Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor", *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 2730–2731.
- [261] A. Laforgue, P. Simon, J.F. Fauvarque, M. Mastragostino, F. Soavi, J.F. Sarrau, et al., "Activated Carbon/Conducting Polymer Hybrid Supercapacitors", *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (2003) A645.
- [262] A. Balducci, W. a. Henderson, M. Mastragostino, S. Passerini, P. Simon, F. Soavi, "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*, 50 (2005) 2233–2237.
- [263] D.R. McFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin, M. Forsyth, "High conductivity molten salts based on the imide ion", *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 1271–1278.
- [264] M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, "Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors" 148 (2002) 493–498.
- [265] H. Randriamahazaka, C. Plesse, D. Teyssié, C. Chevrot, "Relaxation kinetics of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide ionic liquid during potential step experiments", *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 1515–1522.
- [266] H. Randriamahazaka, C. Plesse, D. Teyssié, C. Chevrot, "Charging/discharging kinetics of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid under galvanostatic conditions", *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 4222–4229.
- [267] M. Deepa, S. Ahmad, "Polypyrrole films electropolymerized from ionic liquids and in a traditional liquid electrolyte: A comparison of morphology and electro–optical properties", *European Polymer Journal*, 44 (2008) 3288–3299.
- [268] R.A. Fernández, T.M. Benedetti, R.M. Torresi, "Comparative electrochemical performance of electrodeposited polypyrrole in protic and aprotic ionic liquids", *Journal* of Electroanalytical Chemistry, 737 (2015) 23–29.

- [269] M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, Y. Dridi, H. Galiano, D. Lemordant, "Synthesis and characterization of new pyrrolidinium based protic ionic liquids. Good and superionic liquids", *Journal of Physical Chemistry B*, 112 (2008) 13335–13343.
- [270] C. Debiemme-Chouvy, T.T.M. Tran, "An insight into the overoxidation of polypyrrole materials", *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 947–950.
- [271] C. Debiemme-Chouvy, A. Rubin, H. Perrot, C. Deslouis, H. Cachet, "ac-Electrogravimetry study of ionic and solvent motion in polypyrrole films doped with an heteropolyanion, SiMo12O404-", *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 3836–3843.
- [272] G. Sauerbrey, "Verwendung von Schwingquarzen zur Wagungdiinner Schichten und zur Mikrowagung", Zeitschrift Fur Physik, 155 (1959) 206–222.
- [273] G. Maia, R.M. Torresi, E.A. Ticianelli, F.C. Nart, "Charge compensation dynamics in the redox processes of polypyrrole-modified electrodes", *Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 15910–15916.
- [274] O. Schneider, A. Bund, A. Ispas, N. Borissenko, S.Z. El Abedin, F. Endres, "An EQCM study of the electropolymerization of benzene in an ionic liquid and ion exchange characteristics of the resulting polymer film", *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 7159–7168.
- [275] R.M. Torresi, S.I. Cordoba de Torresi, T. Matencio, M.-A. De Paoli, "Ionic exchanges in dodecylbenzenesulfonate doped polypyrrole, Part II: Electrochemical quartz crystal microbalance study", *Synth. Met.*, 72 (1995) 283–287.
- [276] C. Gabrielli, J.J. Garcia-Jareo, H. Perrot, "Charge compensation process in polypyrrole studied by ac electrogravimetry", *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 4095–4103.
- [277] C. Gabrielli, J.J. Garcia-Jareño, M. Keddam, H. Perrot, F. Vicente, "Acelectrogravimetry study of electroactive thin films. II. Application to polypyrrole", *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 3192–3201.
- [278] C. Gabrielli, H. Perrot, A. Rubin, M.C. Pham, B. Piro, "Ac-electrogravimetry study of ionic exchanges on a polypyrrole modified electrode in various electrolytes", *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 2196–2201.

- [279] R.C.D. Peres, M.-A. De Paoli, R.M. Torresi, "The role of ion exchange in the redox processes of polypyrrole / dodecyl sulfate films as studied by electrogravimetry using a quartz crystal microbalance", *Synthetic Metals*, 48 (1992) 259–270.
- [280] W.-Y. Tsai, P.-L. Taberna, P. Simon, "Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) Study of Ion Dynamics in Nanoporous Carbons", *Journal of American Chemical Society*, 136 (2014) 8722–8728.
- [281] B. Tian, G. Zerbi, "Lattice dynamics and vibrational spectra of polypyrrole", The Journal of Chemical Physics, 92 (1990) 3886.
- [282] J. Lei, W. Liang, C.R. Martin, "Infrared investigations of pristine, doped and partially doped polypyrrole", *Synthetic Metals*, 48 (1992) 301–312.
- [283] B. Tian, G. Zerbi, "Lattice dynamics and vibrational spectra of pristine and doped polypyrrole: Effective conjugation coordinate", *The Journal of Chemical Physics*, 92 (1990) 3892.
- [284] R.G. Davidson, T.G. Turner, "An IR spectroscopic study of the electrochemical reduction of polypyrrole doped with dodecylsulfate anion", *Synthetic Metals*, 72 (1995) 121–128.
- [285] H.S. Kim, D.H. Park, Y.B. Lee, D.C. Kim, H.J. Kim, J. Kim, et al., "Doped and de-doped polypyrrole nanowires by using a BMIMPF6 ionic liquid", *Synthetic Metals*, 157 (2007) 910–913.
- [286] J. Ouyang, Y. Li, "Effect of electrolyte solvent on the conductivity and structure of asprepared polypyrrole films", *Polymer*, 38 (1997) 1971–1976.
- [287] J. Rivoal, C. Fr, "Microscopie à force atomique", Techniques de L'ingénieur, 33 (2016).
- [288] L. Timperman, F. Béguin, E. Frackowiak, M. Anouti, "Comparative study of two protic ionic liquids as electrolyte for electrical double-layer capacitors", *Journal of The Electrochemical Society*, 161 (2014) A228–A238.
- [289] J. Ruste, "Microscopie électronique à balayage. Principe et équipement", *Techniques de L'ingénieur*, 33 (2013) 21. http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-par-imagerie-42387210/microscopie-electronique-a-balayage-p865/.

Annexe A. Techniques expérimentales

A.1. Techniques électrochimiques

A.1.1. Les cellules électrochimiques

Les études électrochimiques sont réalisées dans des cellules contenant une solution électrolytique dans laquelle sont immergées des électrodes reliées à un potentiostat. La figure ci-dessous (**Figure A-1**) représente une cellule classique utilisant un montage à trois électrodes : l'électrode de travail (ET), l'électrode de référence (Ref) et l'électrode auxiliaire (conte-électrode, CE). L'intérêt d'un tel montage est de pouvoir contrôler (mesurer) le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence tout en mesurant (contrôlant) le courant traversant l'électrode de travail via la contre-électrode. Ainsi, l'électrode de référence, non parcourue par un courant, garde un potentiel fixe.



Figure A-1 : Exemple de cellule électrochimique à trois électrodes

Diverses cellules électrochimiques ont été employées durant cette thèse en fonction du matériau et de l'étude réalisée. Ainsi, sont décrites ci-dessous les différentes configurations de cellule mises en œuvre.

Influence du milieu de synthèse sur l'électropolymérisation du polypyrrole

Les électrodépôts de polypyrrole sont réalisés et caractérisés dans une cellule à trois électrodes utilisant un disque de platine de 1 cm de diamètre comme électrode de travail et une grille d'acier inoxydable de grande surface spécifique comme contre-électrode. Un fil d'argent, dont

le potentiel est calibré par rapport au couple Fc^+/Fc , est utilisé comme pseudo-référence dans les milieux liquides ioniques. Les liquides ioniques protiques [Pyrr][HSO₄] et [Pyrr][TFSI] sont synthétisés et purifiés au laboratoire (*cf.* Annexes D.1 et D.2). Le pyrrole (98%, Aldrich) est distillé sous pression réduite en présence d'hydrure de calcium (CaH₂) et stocké en chambre froide sous atmosphère d'argon. La concentration de pyrrole dans les différents milieux d'électropolymérisation est fixée à 0,1 mol.L⁻¹. La caractérisation électrochimique des films de polypyrrole est réalisée dans une solution de Na₂SO₄ aq à 1 mol.L⁻¹ exempte de monomère. Le film de polypyrrole déposé sur l'électrode de platine constitue alors la nouvelle électrode de travail.

Concernant la caractérisation des films de polypyrrole par microscopie électronique à balayage et spectroscopie infrarouge, les électrodépôts sont réalisés sur des substrats de verre recouverts d'une fine couche conductrice d'ITO ($R^2=20-30 \Omega$, Solems) en remplacement de l'électrode de platine. Le fil d'argent est utilisé comme pseudo-référence et la grille d'acier inoxydable comme contre-électrode.

Concernant l'étude par microbalance électrochimique à cristal de quartz, les électrodépôts de polypyrrole sont réalisés en utilisant des quartzs de coupe AT de 9 MHz (BioLogic) dont les deux faces sont recouvertes d'électrodes de platine de forme circulaire (0,196 cm²) de finition polie miroir (rugosité de 0,06 μ m). Une cellule spécialement conçue pour la microbalance permet d'isoler l'une des faces du quartz du milieu électrolytique. L'autre face constitue l'électrode de travail. Un fil d'argent est utilisé comme pseudo-référence et une grille d'acier inoxydable comme contre-électrode.

Etude sur tapis de NTC alignés

Les études électrochimiques réalisées sur les tapis de NTC alignés sur substrats d'acier inoxydable (caractérisation des NTC, électrodépôts du polymère conducteur, caractérisation des nanocomposites) sont réalisées dans des cellules fabriquées sur-mesure à l'atelier mécanique du CEA de Saclay. Celles-ci permettent d'effectuer le contact électrique sur l'électrode via la face arrière du substrat d'acier (non recouvert de NTC) et d'isoler cette face de l'électrolyte afin d'éviter au polymère de croître des deux côtés de l'échantillon lors d'un électrodépôt (**Figure A-2**). Dans cette configuration, le tapis de NTC alignés (sur substrat d'acier inoxydable de \emptyset =16 mm), jouant le rôle d'électrode de travail, est placé horizontalement

sur un socle métallique comportant un trou pour la connexion au potentiostat. Le corps en téflon, servant de réservoir d'électrolyte, est vissé sur le socle. L'étanchéité de la cellule est assurée par un joint torique de Téflon venant s'appuyer sur les bords de l'échantillon. Ce dernier est choisi préférentiellement au caoutchouc car il s'expand peu lors du serrage de la cellule et permet ainsi de conserver une surface d'électrode maximale accessible à l'électrolyte. La contre-électrode est une pâte de carbone activé pressée sur une grille d'acier inoxydable et la pseudo-référence est un fil d'argent. Ces dernières sont placées parallèlement à l'électrode de travail afin d'assurer des lignes de champ homogènes entre les électrodes.



Figure A-2 : Cellule électrochimique adaptée au tapis de NTC alignés sur substrat conducteur

Les nanocomposites NTC alignés/poly(3-méthylthiophène) sont réalisés par électropolymérisation du 3-méthylthiophène (98%, Aldrich) sur les tapis de NTC alignés. Le 3-méthylthiophène est utilisé sans purification préalable. Sa concentration est fixée à 0,2 mol.L⁻¹ dans le milieu d'électropolymérisation. Le liquide ionique aprotique [Emim][TFSI] (99,5%, Solvionic) est utilisé comme milieu d'électropolymérisation et comme électrolyte lors de la caractérisation des composites.

Les nanocomposites NTC alignés/polypyrrole sont réalisés par électropolymérisation du pyrrole (98%, Aldrich) sur les tapis de NTC alignés. Le pyrrole est distillé sous pression réduite en présence d'hydrure de calcium (CaH₂) et stocké en chambre froide sous atmosphère d'argon. Sa concentration est fixée à 0,1 mol.L⁻¹ dans le milieu d'électropolymérisation. Le liquide ionique protique [Pyrr][TFSI] est synthétisé et purifié au laboratoire. Il est utilisé comme milieu d'électropolymérisation et comme milieu de caractérisation des composites.

Tests en dispositifs supercondensateurs

Les tests en dispositifs supercondensateurs sont réalisés dans des cellules à deux ou trois électrodes de type Swagelock®, ainsi qu'à deux électrodes dans des cellules de type « pile bouton ». La configuration des matériaux dans ces cellules est relativement identique : les matériaux d'électrodes sont isolés électriquement l'un de l'autre par un séparateur en microfibres de verre (Grade GF/A, épaisseur 0,26 mm, porosité 1,6 µm, Whatman®) imbibé d'électrolyte, servant de réservoir d'électrolyte au système et permettant le transport ionique d'un matériau à l'autre. L'assemblage matériau/séparateur/matériau est maintenu par des collecteurs de courant en acier inoxydable, placés de part et d'autre de l'assemblage, sur lesquels viennent s'appuyer des ressorts. Dans le cas des dispositifs à base de composite NTC alignés/P3MT, les substrats d'acier inoxydables servant de support à la croissance des NTC alignés, sont directement utilisés comme collecteurs de courant.

Une électrode de référence (pseudo-référence d'Ag) peut-être rajoutée dans les dispositifs Swagelock® afin de pouvoir contrôler précisément le potentiel du système. Dans le cas d'un système deux électrodes, la fiche « référence » du potentiostat est court-circuitée sur la fiche « contre-électrode ». Ainsi, nous ne mesurons plus un potentiel mais une différence de potentiel.

A.1.2. La voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est la technique la plus largement utilisée pour l'acquisition d'informations sur les processus électrochimiques se déroulant aux interfaces électrode/électrolyte. Celle-ci consiste à imposer à un système électrochimique un potentiel variant linéairement entre deux bornes limites (E_i et E_f) et à mesurer le courant résultant (**Figure A-3**). La variation du potentiel est conditionnée par la vitesse de balayage (ν), déterminée par l'utilisateur.

Ainsi, la forme du potentiel appliqué est la suivante :



Figure A-3 : Evolution du potentiel imposé en voltammétrie cyclique

L'étude des courbes intensité-potentiel obtenues (voltamogrammes cycliques) permet d'obtenir de nombreux renseignements, notamment sur le potentiel d'oxydo-réduction d'espèces électroactives, sur la réversibilité et la cinétique des réactions électrochimiques mises en jeu, sur les phénomènes de diffusion des espèces à l'électrode, ainsi que sur la capacitance des matériaux lors de processus d'adsorption à l'électrode.

Application à nos travaux :

La voltammétrie cyclique est une technique incontournable pour l'étude des réactions et des systèmes électrochimiques. Au cours de ces travaux de thèse, elle nous a notamment permis de déterminer le potentiel d'oxydation des monomères en solution et d'observer la croissance du polymère conducteur sur l'électrode. Nous avons également pu calculer les coefficients de diffusion des monomères dans les différents milieux électrolytiques étudiés et caractériser les matériaux synthétisés afin d'en extraire la (pseudo) capacitance.

Le coefficient de diffusion d'une espèce électroactive vers la surface de l'électrode peut être calculé à partir de l'intensité du courant de pic relatif à sa réaction électrochimique sur l'électrode. L'expression du courant de pic dépend de la réversibilité du système étudié. Ainsi pour un système dît réversible ou quasi-réversible (pour de faibles vitesses de balayage uniquement), le coefficient de diffusion de l'espèce étudiée peut être déterminé à partir de l'équation de Randles-Sevcik :

$$i_p = 0,4463. (nF)^{3/2}. A. C. \left(\frac{D}{RT}\right)^{1/2}. v^{1/2}$$

ou à T=25 °C :

$$i_p = (2,69.10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2}$$
 (en mA)

avec i_p l'intensité du courant de pic, n le nombre d'électrons échangés pendant la réaction, A la surface de l'électrode (en cm²), C la concentration de l'espèce étudiée (en mol. L⁻¹), D son coefficient de diffusion (en cm².s⁻¹), et v la vitesse de balayage (en V.s⁻¹).

Pour une meilleure estimation du coefficient de diffusion, la mesure du courant de pic est effectuée pour différentes vitesses de balayage. Les valeurs sont ainsi reportées en fonction de $v^{1/2}$ et la pente calculée pour $i_p = f(v^{1/2})$ est alors réintégrée dans l'équation.

La (pseudo) capacitance spécifique massique d'un matériau (ou d'un système) est quant à elle généralement calculée lors du balayage cathodique d'un cycle de voltammétrie cyclique, c'està dire lors de la décharge du matériau, à partir de la relation suivante :

$$C_m = \frac{Q^{(-)}}{\Delta E.m} = \frac{\int_{E_i}^{E_f} i.dt}{\Delta E.m} \quad (\text{en F.g}^{-1})$$

avec $Q^{(-)}$ la quantité de charge cathodique (en C) calculée par intégration du courant de décharge, $\Delta E = E_f - E_i$ la fenêtre de tension et *m* la masse active du matériau d'électrode (en g).

Les études par voltammétrie cyclique ont été réalisées dans les cellules électrochimiques décrites en annexes C1 à l'aide de divers potentiostats monovoie ou multivoies (BioLogic) utilisant le logiciel EC-Lab comme interface de commande.

A.1.3. La chronopotentiométrie et le cyclage galvanostatique

La chronopotentiométrie consiste à imposer un courant constant ou cyclique à un système électrochimique et à suivre sa réponse en potentiel au cours du temps (**Figure A-4**).

C'est une technique électrochimique aux applications très variées, largement utilisée dans le cas d'électrodépôts de films minces organiques ou inorganiques. Elle permet en effet de contrôler facilement la quantité de matière déposée via la mesure de la quantité de charge (Q), obtenue par intégration du courant :

$$Q = \int i.\,dt = n_{(e^-)}.\,n.\,F \quad (\text{en C})$$

avec *i* le courant (en A), $n_{(e^{-})}$ le nombre d'électrons échangés pendant la réaction, *n* la quantité de matière déposée (en mol) et *F* la constante de Faraday (96 485 A.s.mol⁻¹).

L'oxydation ou la réduction d'une espèce électroactive à l'électrode apparaît sous la forme d'un plateau de potentiel. La variation de ce potentiel est liée au changement de concentration de l'espèce à l'interface électrode/électrolyte. L'étude des chronopotentiogrammes obtenus permet d'obtenir, selon le cas, divers renseignements tels que le temps de transition d'une réaction électrochimique ou le coefficient de diffusion d'une espèce dans l'électrolyte.



Figure A-4 : Evolution du courant imposé en chronopotentiométrie (A) à courant constant, (B) à courant cyclique

Le cyclage galvanostatique

La chronopotentiométrie utilisée en mode cyclique (**Figure A-4B**) constitue une des techniques les plus utilisées pour l'évaluation des performances de stockage des dispositifs de type batteries ou supercondensateurs, ainsi que de leur stabilité à court ou long termes.

Lors du cyclage galvanostatique, la tension de fonctionnement du dispositif est limitée entre une borne supérieure E_f et une borne inférieure E_i . Ainsi, un courant positif $(+i_1)$, permettant la charge du dispositif, est appliqué jusqu'à atteindre la borne de tension limite supérieure E_f , puis inversé $(-i_2)$ pendant la décharge jusqu'à la borne de tension limite inférieure E_i (**Figure A-5**). L'opération peut être répétée un grand nombre de fois et constitue le cyclage de charge/décharge du supercondensateur.

Cette technique permet d'extraire les principales caractéristiques d'un supercondensateur : la capacitance, la résistance série équivalente et la cyclabilité.



Figure A-5 : Cycle galvanostatique de charge/décharge d'un supercondensateur

La capacitance du supercondensateur (C_{sc}) peut être calculée à partir de la pente (p) de la courbe de décharge du supercondensateur ou par integration du courant de décharge lorsque le profil de la courbe E =f(f) n'est pas linéaire (pseudocapacitance) :

$$C_{sc} = i \frac{dt}{dE} = \frac{i}{p}$$
 (en F) ou $C_{sc} = i \frac{dt}{dE} = \frac{Q}{\Delta E}$ (en F)

La capacitance spécifique massique (en F.g⁻¹) du supercondensateur est obtenue en divisant la capacitance du supercondensateur par la masse active totale des deux électrodes.

La résistance série équivalent (ESR pour « Equivalent Series Resistance) est la résistance interne du système. Elle se mesure par la chute de potentiel, dite chute ohmique, se produisant au tout début de l'inversion du courant de cyclage :

$$ESR = \frac{\Delta E}{\Delta i} (\text{en } \Omega)$$

avec ΔE la chute de potentiel et $\Delta i = |i_1| + |i_2|$ l'amplitude du courant.

Cette résistance est généralement normalisée par la surface afin de pouvoir comparer des systèmes de différentes tailles entre eux.

$$ESR = \frac{\Delta E}{\Delta i} \cdot S \text{ (en } \Omega. \text{ cm}^2)$$

Le suivi de ces deux caractéristiques, capacitance et résistance interne, en fonction de la durée du cyclage, c'est-à-dire en fonction du nombre de cycle de charge/décharge effectué, permet d'étudier la stabilité du système.

Ces deux caractéristiques permettent également d'estimer l'énergie et la puissance spécifique maximale du supercondensateur :

$$E_{max} = \frac{1}{7200} \frac{C_{sc} \cdot \Delta E^2}{m} \quad (\text{en Wh. kg}^{-1})$$
$$P_{max} = \frac{\Delta E^2}{4 \cdot ESR \cdot m} \quad (\text{en W. kg}^{-1})$$

avec C_{sc} la capacitance du supercondensateur (en F), $\Delta E = E_f - E_i$ la tension de fonctionnement du dispositif (en V), *m* la masse de matière active totale des deux électrodes (en kg) et *ESR* la résistance série équivalente (en Ω).

Application à nos travaux :

La méthode chronopotentiométrique a principalement été utilisée pour l'électrodépôt des polymères conducteurs et la caractérisation des matériaux composites NTC alignés/polymère conducteur en dispositif supercondensateur. Dans le cas des électrodépôts de polymères

conducteurs, deux types de chronopotentiométrie ont été étudiées : une méthode chronopotentiométrique classique consistant à imposer un courant constant tout au long de l'électrodépôt et une méthode séquencée consistant à appliquer des pulses de courant alternés par des périodes de repos permettant au monomère de diffuser à l'électrode. Les objectifs étaient d'une part, de réaliser des nanocomposites NTC alignés/polymère conducteur avec un recouvrement des NTC par le polymère homogène dans l'épaisseur des tapis, et d'autre part, d'étudier l'influence de la technique d'électrodépôt sur la morphologie des films de polymères conducteurs. Dans le cas des tests en dispositif, le cyclage galvanostatique nous a permis de déterminer les grandeurs caractéristiques des supercondensateurs comme explicité ci-dessus.

De la même façon que pour la voltammétrie cyclique, les études par chronopotentiométrie ont été réalisées dans les cellules électrochimiques décrites en annexes C1 à l'aide de divers potentiostats monovoie ou multivoies (BioLogic) utilisant le logiciel EC-Lab comme interface de commande.

A.1.4. La spectroscopie d'impedance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS pour « Electrochemical Impedance Spectroscopy ») est une technique d'analyse fréquentielle permettant de découpler les phénomènes élémentaires se produisant à une interface électrode/électrolyte au cours d'un processus électrochimique complexe. Elle consiste à mesurer, pour différentes valeurs de fréquence, une fonction de transfert appelée impédance complexe $Z(\omega)$ représentant la réponse d'un système électrochimique à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude et de fréquence f.



Figure A-6 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique (mode potentiostatique)

En mode potentiostatique, la perturbation est une tension sinusoïdale de faible amplitude appliquée aux bornes d'un système électrochimique placé dans un état stationnaire $(E_s; I_s)$ (**Figure A-6**). Cette tension peut être définie à un instant *t* selon :

$$E(t) = E_s + \delta E \sin(\omega t)$$
 (en V)

avec E_s le potentiel stationnaire d'étude, δE et ω l'amplitude et la pulsation du signal ($\omega = 2\pi f$).

Lorsque l'amplitude de perturbation est suffisamment faible, la mesure peut être considérée comme locale et le système électrochimique comme linéaire dans le domaine perturbé (**Figure A-7**). Ainsi, après une période de transition dite de relaxation, un courant de réponse sinusoïdal de même fréquence mais déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel d'excitation est mesuré :

$$i(t) = i_s + \delta i \sin(\omega t + \varphi)$$
 (en A)

avec i_s la composante stationnaire du courant, δi l'amplitude du signal et φ l'angle de déphasage.



Figure A-7 : Principe de la mesure d'impédance complexe

Pour une fréquence donnée, l'impédance Z peut être alors définie par le rapport de la perturbation en potentiel sur la réponse en courant (condition de linéarité) : $Z = \frac{E(t)}{i(t)}$

L'impédance complexe $Z(\omega)$ est alors exprimée selon :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)} = \frac{\delta E}{\delta i} \exp(-j\varphi) \quad \text{ou} \quad Z(\omega) = Re(Z) + jIm(Z) \quad (\text{en }\Omega)$$

avec $E(\omega) = \delta E \exp(j\omega t)$ et $i(\omega) = \delta i \exp[j(\omega t + \varphi)]$ les transformées de Laplace de E(t) et i(t), respectivement, et avec Re(Z) et Im(Z) les parties réelle et imaginaire de l'impédance, respectivement.

La représentation de l'impédance dans le plan complexe est un vecteur de module $|Z(\omega)|$ et d'angle de phase φ_z , tels que :

$$|Z(\omega)| = \frac{\delta E}{\delta i} = \sqrt{Re(Z)^2 + Im(Z)^2}$$
 (en Ω)

$$\varphi_z = \arctan\left(\frac{Im(Z)}{Re(Z)}\right) \quad (\text{en }^\circ)$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique d'un système est généralement représentée sous la forme d'un diagramme de Nyquist (-Im(Z) vs. Re(Z)) ou d'un diagramme de Bode $(log|Z(\omega)| et \varphi_z \text{ vs. } log f)$ permettant de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes plus lents (diffusion, adsorption) se manifestent à moyennes et basses fréquences.

Le processus électrochimique global peut ainsi être modélisé sous la forme d'un circuit électronique de même impédance dans lequel chacun des composants, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique élémentaire. L'application de ce modèle aux résultats expérimentaux permet ainsi de déterminer les paramètres nécessaires à la compréhension des réactions électrochimiques et du système étudié.

La **Figure A-8A** représente, à titre d'exemple, le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist d'un composite NTC/PCE pouvant être modélisé par une combinaison de composants électriques. La **Figure A-8B** représente un des circuits électriques équivalents permettant de décrire le système.



Figure A-8 : Diagramme de Nyquist obtenu par EIS d'un tapis de NTC alignés (A) décrit par un circuit électrique équivalent de type Randles (B)

Application à nos travaux :

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée tout au long de ces travaux de thèse afin de caractériser les matériaux aux différents stades de leur synthèse. Les mesures ont été réalisées dans les cellules électrochimiques décrites en Annexes C1 en utilisant un potentiostat VMP3 (BioLogic) ainsi qu'un potentiostat VMC (Princeton Applied Research).

A.1.5. La microbalance électrochimique à cristal de quartz

La microbalance à cristal de quartz (QCM pour « Quartz Cristal Microbalance ») est un dispositif utilisant les propriétés piézoélectriques d'une fine lame de quartz pour mesurer les variations de masse à la surface d'une électrode. C'est un appareil de haute précision permettant de détecter des masses de l'ordre du nanogramme, et ce, dans des milieux variés, notamment les milieux liquides.

Le principe de la microbalance repose essentiellement sur la mesure des variations de fréquence du capteur piézoélectrique, appelé résonateur. Celui-ci est constitué d'une lame de quartz dont les deux faces sont recouvertes par un dépôt conducteur, les électrodes. Ces deux électrodes parallèles permettent d'appliquer une différence de potentiel alternative qui maintient le quartz en mode de vibration (résonnance mécanique) (**Figure A-9**). L'amplitude maximale de vibration est obtenue pour un champ alternatif de fréquence f_0 , appelée fréquence de résonnance fondamentale du quartz.



Figure A-9 : Vibration mécanique du résonateur sous l'effet dans champ électrique alternatif

Lors d'une mesure, une des électrodes du résonateur est en contact avec le milieu d'analyse. La seconde électrode est isolée et reste au contact de l'air. Le potentiel de l'électrode en contact avec la solution peut être contrôlé à l'aide d'un potentiostat couplé au montage de microbalance. Le dispositif est alors appelé microbalance électrochimique à cristal de quartz (EQCM, **Figure A-10**).

L'électrode en contact avec la solution constitue ainsi l'électrode de travail (ET). Son potentiel est contrôlé par rapport à une électrode de référence (Ref) et une contre-électrode (CE) permet la circulation du courant dans l'électrode de travail selon le principe du montage à trois électrodes (*cf.* Annexe A.1.1).



1 – Alimentation, 2 – Oscillateur, 3 –Fréquencemètre, 4 – Potentiostat, 5 – Ordinateur de pilotage, CE – Contre électrode, Ref – Electrode de référence, ET – Electrode de travail, Q – Résonateur en quartz, Q' – Résonateur en quartz vu du dessus, S – Solution.

Figure A-10 : Schéma général d'un montage EQCM

La variation de masse (Δm) à la surface de l'électrode se traduit par une variation de la fréquence de vibration du quartz (Δf_m). Ainsi, dans le cas de dépôts rigides de faible épaisseur

(variation de 2 % de la fréquence initiale), Δm peut être calculée selon l'équation montrée par Sauerbrey :

$$\Delta f_m = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_a \cdot \mu_a}} \cdot \frac{\Delta m}{A} = -C_f \cdot \frac{\Delta m}{A}$$

avec f_0 la fréquence de résonnance fondamentale du quartz (en Hz), ρ_q la masse volumique du quartz (en g.cm⁻³), μ_q son module de cisaillement (en g.cm⁻¹.s⁻¹), pouvant être regroupés en un terme constant C_f appelé facteur de sensibilité du quartz, et A l'aire de l'électrode (en cm²).

La fréquence de résonnance du quartz diminue lors d'une prise de masse, et réciproquement, augmente lors d'une perte de masse. Notons toutefois que la fréquence de résonnance du quartz n'est pas essentiellement fonction de la variation de masse à la surface de l'électrode, mais également de la température, de la pression ou encore de la viscosité de la solution électrolytique. Ainsi, pour chaque paramètre existe un terme correctif $\Delta f_{correction}$ permettant d'intégrer ces changements.

Application à nos travaux :

Au cours de ces travaux de thèse, l'EQCM a été utilisée afin d'étudier les mécanismes d'électropolymérisation du pyrrole dans différents milieux électrolytiques (liquides ioniques protiques et milieux aqueux). Nous avons également pu étudier les phénomènes de transport de matière dans les couches minces au cours du processus de dopage/dédopage du polymère.

Les études par ECQM ont été réalisées au laboratoire PCM2E, en collaboration avec le Dr. Charles Esnault, sur une microbalance de type QCA922 (BioLogic) couplée à un potentiostat monovoie SP-150 (BioLogic) et utilisant le logiciel EC-Lab comme interface commune de commande.

Les résonateurs utilisés au cours de ces études sont des quartzs de coupe AT de 9 MHz possédant un mode de vibration en cissaillement d'épaisseur. Ces quartzs sont les plus couramment utilisés pour les mesures de masse, notamment en raison de leur fréquence élevée et de leur faible sensibilité à la température (utilisation entre -20 et 60 °C). Les électrodes sont des films minces de platine de forme circulaire (0,196 cm²) et de finition poli miroir (rugosité de 0,06 μ m). Un fil d'argent est utilisé comme pseudo-référence et une grille d'acier inoxydable comme contre-électrode.

A.2. La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation par imagerie basée sur le principe d'interaction électron-matière. Elle permet la formation d'images haute résolution servant à l'étude topographique et qualitative de la surface de matériaux à l'échelle sub-micrométrique.

Le microscope électronique est constitué de plusieurs éléments (Figure A-11) :

- une colonne électronique maintenue sous vide comprenant un à • canon accélérateur électrons (générateur et d'électrons), un ensemble de lentilles électromagnétiques (les condenseurs), un système de stigmateurs, un diaphragme et des bobines de déflexion
- une chambre « objet » dans laquelle est introduite la platine porte-objet mobile
- un ensemble de détecteurs d'électrons
- un système de visualisation et de commande informatique

Le principe consiste à bombarder le matériau à l'aide d'un fin faisceau d'électrons se déplaçant par lignes successives sur sa surface. Ce faisceau est issu d'électrons produits par une cathode et accélérés sous l'effet d'un champ électrique variant de 0,1 à 30 kV. Le stigmateur et les condenseurs permettent de corriger et de focaliser le faisceau sur un diaphragme dont l'ouverture détermine la résolution du microscope. Un objectif (condenseur final) projette alors le faisceau à la surface de l'échantillon. Le balayage périodique de la surface est assuré par des bobines de déflexion déviant le faisceau en fonction du courant qui les traverse.

L'interaction des électrons avec la matière entraine l'émission de divers signaux électroniques et électromagnétiques :

- émission d'électrons secondaires de faible énergie
- rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident
- émission d'électrons Auger
- émission de rayons X
- émission de photon UV-visible

Le volume d'interaction électrons-matière (poire d'interaction) est principalement déterminé par la tension d'accélération des électrons et le numéro atomique des éléments constituant l'échantillon. La détection sélective des rayonnements émis et leur transmission à un écran cathodique, dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident, va permettre la reconstitution point par point d'une image de la surface balayée.

L'image est principalement réalisée par la détection des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés dont l'énergie et les trajectoires sont bien distinctes. Ainsi, la position des détecteurs permet de favoriser l'un ou l'autre type d'électrons, et donc, d'accéder à différents types d'informations. Les électrons secondaires de faible énergie (<50 eV) sont émis dans les couches superficielles du matériau et sont donc très sensibles aux variations de surface. Leur collecte permet d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés, plus forts en énergie (jusqu'à 30 keV), sont émis dans les couches plus profondes du matériau. La résolution topographique atteinte est donc relativement faible. En revanche, sensibles au numéro atomique des éléments constituants le matériau, ils permettent de mettre en évidence un contraste de phase. Les phases constituées d'atomes lourds, réémettant plus d'électrons, apparaissent ainsi plus brillantes que les phases constituées d'atomes légers. L'identification des atomes nécessite cependant l'utilisation d'un analyseur chimique tel que la microanalyse X.

La microanalyse X par sélection d'énergie (EDS pour « Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ») peut être couplée au MEB. Elle consiste à détecter et à mesurer l'énergie des photons X émis lors de l'interaction électron-matière, permettant ainsi de déterminer la nature des atomes de l'échantillon.



Figure A-11 : (A) Photographie du MEB Zeiss UltraPlus (Université de Tours). (B) Représentation schématique du MEB [289].

Application à nos travaux :

Le MEB constitue un outil d'observation indispensable à l'étude des matériaux nanostructurés. Nous l'avons utilisé tout au long des ces travaux de thèse pour la caractérisation des substrats d'acier inoxydable, des tapis de NTC, des films minces de polymères conducteurs et de nos nanocomposites. Concernant la croissance des tapis de NTC, nous avons pu recueillir des informations sur l'épaisseur du dépôt de la sous-couche de type SiO₂, ainsi que sur la morphologie, la longueur et la propreté des NTC. Pour cela, les échantillons ont été observés sur la tranche en les collant sur un plot vertical à l'aide d'un adhésif carbone. Nous avons également pu observer le recouvrement des NTC par le polymère conducteur et suivre sa répartition dans l'épaisseur du tapis à l'aide de cartographies chimiques réalisées par analyse dispersive en énergie à l'aide d'une sonde EDS. Le MEB nous a également permis de mettre en évidence les différences morphologiques des films minces de polymères conducteurs électrogénérés dans les différents milieux liquides ioniques. Pour cela, les couches minces ont été observées en surface en collant le substrat (verre recouvert d'une fine couche conductrice d'ITO) sur un plot à l'aide d'un adhésif carbone. Une reprise de contact entre la couche conductrice d'ITO et le plot a été réalisée à l'aide d'une colle conductrice au carbone permettant l'évacuation des charges.

Les observations MEB ont été réalisées au laboratoire d'Édifices Nanométriques (LEDNA, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay) ainsi qu'au département des microscopies de l'Université de Tours, sur des appareils comportant une source à effet de champ (Zeiss Ultra 55, Zeiss Ultra Plus) et équipés d'une sonde EDS (Bruker Quantax xflash).

A.3. La microscopie électronique en transmission

Tout comme la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique en transmission (MET) est une technique d'observation par imagerie basée sur le principe d'interaction électron-matière. Elle permet la formation d'images servant à l'étude morphologique et structurale d'échantillons minces à l'échelle nanométrique.

Contrairement au MEB reposant sur l'analyse des rayonnements émis, réfléchis par la matière sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon, le MET s'intéresse à l'analyse des rayonnements électroniques issus de la transmission du faisceau au travers de la matière. Pour cela, l'échantillon doit être suffisamment mince pour être transparent aux électrons (< 100 nm d'épaisseur).

Le microscope électronique en transmission est constitué de plusieurs éléments (Figure A-12) :

- une colonne électronique maintenue sous vide comprenant un canon à électrons (générateur et accélérateur d'électrons), ensemble lentilles un de électromagnétiques (les condenseurs), un diaphragme
- une chambre « objet » dans laquelle est placé le porte-échantillon
- une lentille « objectif »
- un système de projection comprenant des lentilles intermédiaires et de projection
- un écran de visualisation et une caméra CCD pour l'acquisition des images

Le principe consiste à bombarder le matériau mince à l'aide d'un fin faisceau d'électrons produits par une cathode et accélérés sous l'effet d'un champ électrique de plusieurs centaines de kV (canon à électrons). Les condenseurs et le diaphragme situés dans la colonne permettent de focaliser et de régler la taille du faisceau sur l'échantillon.



Figure A-12 : Schéma de principe du MET

L'interaction entre le faisceau d'électrons transmis et la matière donne lieu à divers rayonnements :

- transmission d'électron (électrons de même énergie et de même direction que le faisceau incident)
- diffusion élastique d'électrons (électrons de même énergie mais de direction différente : électrons diffractés)
- diffusion inélastique d'électrons (électrons de plus faibles énergie et de direction différente)

L'image est réalisée à partir des électrons transmis et des électrons diffractés via l'intermédiaire d'une lentille « objectif ». Le rôle de cette dernière est très important puisqu'elle permet de déterminer la résolution de l'image. Les électrons diffusés inélastiquement ne participent pas à la formation de l'image mais peuvent être utilisés pour la réalisation d'une analyse chimique (EELS pour « Electron Energy Loss Spectroscopy »). Enfin, un ensemble de lentilles magnétiques (intermédiaire et de projection finale), constituant le système de projection, permet d'agrandir et de transférer l'image de l'échantillon vers l'écran d'observation.

En faisant varier la distance focale de la lentille intermédiaire, il est possible de travailler selon deux modes différents : le mode imagerie ou le mode diffraction. Le mode imagerie est obtenu en faisant coïncider le plan objet de la lentille intermédiaire ($P_{o \ lent. \ Int.}$) avec le plan image de la lentille « objectif » ($P_{i \ lent. \ obj.}$). L'image observée sur l'écran repose sur une différence de

contraste induite par l'absorption des différents éléments/parties du matériau. Le contraste est renforcé par la distinction du faisceau transmis (000) et des faisceaux diffractés (hkl) via un diaphragme placé dans le plan focal de la lentille « objectif ». Ainsi, des images dites « en champ clair » ou « en champ sombre » peuvent être obtenues selon la sélection des faisceaux (i. e. la position du diaphragme) (**Figure A-13**). Le mode diffraction est quant à lui obtenu en faisant coïncider le plan objet de la lentille intermédiaire avec le plan focal de la lentille « objectif ». Etant donné que la trajectoire des faisceaux arrivant dans ce plan est différente, une image de diffraction peut ainsi être observée sur l'écran.



Figure A-13 : Schéma de principe du MET mode imagerie champ clair/ champ sombre

Application à nos travaux :

Au cours de ces travaux de thèse, l'utilisation du MET nous a notamment permis d'observer la morphologie et la taille des NTC (diamètre interne et externe), leur structure (multi-feuillets), ainsi que la présence de particules métalliques et de carbone amorphe. Par ailleurs, appliquées à l'observation des composites NTC/polymère, les analyses MET nous ont permis de déterminer de façon précise l'épaisseur de polymère déposée sur la paroi des NTC et son homogénéité de recouvrement des NTC. Pour l'évaluation des diamètres moyens, des mesures statistiques sont réalisées sur des populations toujours supérieures à 100 NTC.

Pour cela, les NTC ou les composites sont dispersés par ultrason dans l'éthanol et déposés sur une grille en cuivre recouverte d'une peau de carbone trouée (lacey grids). Notons qu'après dispersion, la structure alignée des matériaux n'est pas conservée. Les analyses MET ont été effectuées au CEA de Saclay (DRF/IBITEC-S plateforme TEM Team) sur un microscope Philips CM12 (120 kV).

A.4. La microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM pour « Atomic Force Microscopy) est une technique d'imagerie à balayage basée sur la mesure des interactions (attraction/répulsion) entre une pointe nanométrique (idéalement atomique) et la surface de l'échantillon à observer. Elle permet la réalisation d'images haute résolution servant à l'étude morphologique et topographique de la surface d'un matériau, mais également d'accéder à diverses informations sur ses propriétés de surface (viscoélasticité, propriétés magnétiques...).



Figure A-14 : Principe de fonctionnement du microscope à force atomique [287]

Le principe de l'AFM repose sur la mesure des différentes forces d'interactions (force de répulsion ionique, de van der Waals, électrostatiques, de friction, magnétiques...) entre les atomes de la surface du matériau à observer et les atomes de la pointe fixée à l'extrémité du cantilever venant balayer la surface de l'échantillon. Lorsque le matériau est approché de la pointe, les forces d'interactions pointe/échantillon provoquent une déflexion du microlevier proportionnelle à l'intensité de la force. La déflexion du levier est alors mesurée par la déviation d'un faisceau laser réfléchie sur la face arrière du cantilever et collecté sur une diode photoélectrique segmentée (deux ou quatre cadrans). Les déplacements x, y et Z se font grâce à une céramique piézoélectrique

Le microscope à force atomique permet, selon les paramètres, de travailler selon différents modes opératoires permettant l'acquisition d'images. Selon que la pointe est en contact avec la surface ou non, qu'elle travaille à la résonnance du cantilever ou à fréquence nulle, ou bien que l'échantillon vibre ou non, on obtient des modes opératoires et d'imagerie différents.

On distingue principalement le mode contact, le mode contact intermittent (mode dit « Tapping ») et le mode non contact.

Application à nos travaux :

La microscopie à force atomique a été utilisée au cours de ces travaux de thèse pour la caractérisation morphologique (topographique) des films de polypyrrole électrogénérés dans les différents milieux électrolytiques protiques ([Pyrr][HSO₄], [Pyrr][TFSI] et Na₂SO₄ aq.) afin de constater l'influence du milieu sur la morphologie des films résultants et ainsi de corréler ces observations aux résultats électrochimiques obtenus.

La microscopie à force atomique a été réalisée à l'Université du Maine en collaboration avec le Dr. Guillaume Brotons et le Dr. Charles Esnault. Les observations ont été effectuées à température ambiante en mode « tapping » (contact intermittent) sur un appareil de type Veeco (DimensionNanoscope V) à l'aide de pointes SiN₃. Le traitement des images ainsi que la détermination du paramètre de rugosité ont été obtenus à partir du logiciel Nanoscope 7,20 Pico. La morphologie et la topographie des films Ppy ont été établies sur des surfaces de 1x1 μ m et 10x10 μ m.

A.5. L'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique permettant de suivre au cours du temps l'évolution de la masse (m) d'un échantillon soumis à un cycle de température défini, sous une atmosphère contrôlée. Elle s'applique à la caractérisation d'un très grand nombre de matériaux de type organiques et inorganiques, céramiques ou métalliques, et permet d'étudier de nombreux phénomènes tels que la décomposition, l'oxydation, ou la déshydratation des matériaux.

L'appareil thermogravimétrique est constitué principalement d'une balance, d'un four, et d'un système de commande informatique permettant le contrôle du programme de température et l'enregistrement des variations de masse.

La balance est généralement basée sur un mécanisme à fléau relié au système de support de l'échantillon. Selon les appareils, le porte-échantillon (creuset ou nacelle) peut être directement placé au bout du fléau, verticalement suspendu au fléau ou soutenu par un plateau solidaire du fléau. Au cours de l'analyse, les variations de masse sont mesurées à partir de la force électromagnétique nécessaire à ramenée le fléau à sa place initiale.

Le four, alimenté électriquement, chauffe l'échantillon à l'aide d'un résistor. L'utilisation de différentes atmosphères pour l'analyse de l'échantillon nécessite une séparation quasisystématique entre l'élément chauffant et la chambre de l'échantillon. Deux thermocouples sont alors utilisés, l'un permettant le contrôle de la température du four, le second permettant de mesurer la température réelle de l'échantillon dans la chambre.

La variation de la masse en fonction de la température est présentée par un thermogramme :

$$\frac{m}{m_0} = f(T)$$

avec *m* la masse de l'échantillon au temps t (en g), m_0 la masse initiale de l'échantillon (en g) et *T* la température de l'échantillon au temps t (en °C).

L'ATG peut être couplée à d'autres techniques telles que l'analyse thermodifférentielle (ATD) ou l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC pour « Differential Scanning Calorimetry) afin d'obtenir de plus amples renseignements lors des transformations thermiques du matériau (flux thermique, fusion, cristallisation, ect...)
Application à nos travaux :

Des analyses ATG ont été réalisées sur les NTC seuls ainsi que sur les composites NTC alignés/polypyrrole afin de déterminer d'une part, la teneur en impureté métallique des NTC et d'autre part, la proportion de polypyrrole et de NTC dans les différents composites synthétisés.

Pour cela, l'ensemble des mesures a été mené sous atmosphère oxydante (air synthétique). Les NTC seuls ou en composite avec le polymère conducteur ont été décapés du substrat d'acier inoxydable et placés dans un creuset en alumine (masses totales de matériaux inférieures à 1 mg). Le programme de température utilisé consiste en une montée en température de 5 °C.min⁻¹ jusqu'à 1000 °C puis en une redescente jusqu'à la température ambiante.

Au cours de la montée en température d'un échantillon de NTC seuls, les nanotubes de carbone ainsi que les particules de fer présentes au sein du tapis s'oxydent selon les réactions suivantes :

2 C (s) +
$$0_2$$
 (g) → 2 CO (g)
C (s) + 0_2 (g) → C 0_2 (g)
4 Fe (s) + 3 0_2 (g) → 2 Fe₂ 0_3 (s)

En fin d'analyse, la totalité du carbone s'est recombinée avec l'oxygène de l'atmosphère pour former des composés gazeux. Seul un résidu de couleur rouille correspondant à de l'oxyde de fer (III) est récupéré. A partir de la masse d'oxyde de fer résiduelle, la teneur en fer présente initialement dans le tapis de NTC alignés peut être déterminée à partir de l'équation suivante :

$$Taux \ de \ fer \ (\%) = \frac{2.\ M_{Fe}}{M_{ox}} \cdot \frac{m_{ox}}{m_0}$$

avec M_{Fe} la masse molaire du fer (en g.mol⁻¹), M_{ox} la masse molaire de l'oxyde de fer (en g.mol⁻¹), m_{ox} la masse résiduelle d'oxyde de fer (g) et m_0 la masse initiale de l'échantillon (en g).

Dans le cas des composites NTC alignés/polypyrrole, la décomposition thermique du polymère et du liquide ionique s'effectue à des températures inférieures à celles d'oxydation des NTC. Il est alors possible de déterminer la masse exacte de polypyrrole électrodéposé et ainsi de remonter au ratio NTC/polypyrrole de l'échantillon.

Annexe A

Les analyses ATG ont été réalisées au laboratoire d'Édifices Nanométriques (LEDNA, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay) sur un appareil de type STA (Netzsch) ainsi qu'au laboratoire du GREMAN (Université de Tours, site de Blois) en collaboration avec le Dr. Nathalie Poirot, sur un appareil ATG/ATD (Perkin Elmer).

A.6. La spectroscopie à décharge luminescente

La spectroscopie à décharge luminescente (SDL) est une technique d'analyse élémentaire reposant sur la pulvérisation cathodique d'un échantillon solide par un plasma (appelé décharge luminescente) et sur l'analyse spectrométrique des espèces pulvérisées.

Largement utilisée dans le domaine de la métallurgie, du traitement de surface et des revêtements, elle permet notamment de déterminer la composition élémentaire de surface d'un échantillon, mais également de réaliser des analyses à cœur ainsi que des profils de concentration en fonction de la profondeur érodée.

Le dispositif de SDL se compose principalement d'une lampe à décharge luminescente connectée à une alimentation électrique, d'un spectromètre et d'un système d'acquisition et de traitement des données.

La lampe à décharge luminescente (**Figure A-15**) fonctionne sur le principe d'un tube cathodique. Elle est constituée de deux électrodes, une anode et une cathode, placées dans une enceinte sous pression réduite d'argon (de 0,1 à 10 mbar généralement). Le matériau à analyser constitue la cathode du dispositif. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes (\approx 1 kV), les atomes d'argon sont excités et partiellement ionisés formant alors un plasma constitué d'ions argon et d'électrons. Sous l'effet du champ électrique, les ions argon chargés positivement sont accélérés vers la cathode et percutent la surface de l'échantillon provoquant l'éjection de matière. Les atomes éjectés sont alors introduits dans le plasma où ils sont à leur tour excités et ionisés par transfert d'énergie par collision avec les ions et les électrons du plasma. En retombant à leur état fondamental, les atomes excités émettent un rayonnement lumineux dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément, c'est la luminescence.



Figure A-15 : Lampe à décharge luminescente et principe de fonctionnement

Les espèces pulvérisées peuvent ainsi être identifiées selon leur spectre d'émission lumineuse. Dans ce cas, la variation d'intensité d'une raie caractéristique d'un élément en fonction du temps d'érosion est représentative de la distribution en profondeur de cet élément dans le matériau. On parle alors d'analyse par spectroscopie optique à décharge luminescente (GDOS pour « Glow Discharge Optical Spectroscopy »). Ces espèces peuvent également être identifiées selon leur spectre de masse, on parle alors d'analyse par spectroscopie massique à décharge luminescente (GDMS pour « Glow Discharge Mass Spectroscopy »).

La SDL est une technique de grande précision permettant l'identification et la quantification d'un grand nombre d'éléments (y compris les éléments gazeux H, N, O), et ce, avec une grande sensibilité (de l'ordre de quelques ppm). Elle présente une très bonne résolution en profondeur (quelques nanomètres) et s'applique à l'étude de tout type de matériau, conducteurs ou non conducteurs, via l'utilisation d'un générateur radiofréquence. Simple de mise en œuvre (pas de préparation d'échantillon, vide primaire) et rapide, elle constitue ainsi une technique de choix dans le secteur industriel, de même que dans le secteur de la recherche.

Application à nos travaux :

Dans le cadre de ces travaux de thèse, des analyses par SDL ont été réalisées afin de déterminer la composition élémentaire ainsi que l'épaisseur des couches d'oxydes formées à la surface des aciers inoxydables lors de traitement thermique à 850°C sous différentes atmosphères. Pour cela, les différents échantillons sont érodés de façon homogène et parallèle à la surface afin de réaliser une analyse couche par couche nous permettant d'obtenir des profils de concentration élémentaire en fonction de la profondeur d'abrasion.



Figure A-16 : Profil SDL d'un substrat d'acier inoxydable de type AISI 316L traité à 850 °C sous argon

Les analyses par SDL ont été réalisées au Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces et Lasers (CEA de Saclay, DEN/DANS/DPC/SEARS) en collaboration avec le Dr. Michel Tabarant sur un appareil GD-Profiler 2 (GDOS) commercialisé par la société Horiba Jobin Yvon.

Annexe B. Traitements thermiques des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables peuvent subir à haute température des phénomènes de corrosion sèche pouvant notamment entrainer, selon les conditions de température et d'atmosphère utilisées, la formation de couches d'oxydes plus conséquentes en surface des aciers, susceptibles d'introduire des résistances d'interfaces néfastes pour l'application électrochimique visée. Dans le cas de notre étude concernant la croissance de NTC alignés sur des substrats d'acier inoxydable à 850°C, la stratégie choisie consiste à obtenir, dans les conditions de montée en température du four, la/les couches d'oxydes les plus conductrices possible. Pour cela, différentes nuances d'acier (AISI 316L et d'AISI 310) sont traitées thermiquement en simulant les conditions dans lesquelles se trouvent les substrats lors d'une croissance de NTC. Différents paramètres tels que la nuance d'acier, la nature et le débit du gaz, ainsi que l'état de surface des substrats sont ici étudiés par spectroscopie à décharge luminescente (SDL) et par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). L'objectif est de déterminer l'influence de chaque paramètre sur la conductivité de la couche d'oxydes et ainsi permettre de déterminer les conditions otpimales de montée en température des substrats dans le four en vue des futures croissances de NTC.

B.1. Substrats d'AISI 316L et d'AISI 310 non traités thermiquement

Dans l'objectif d'étudier le comportement à haute température des substrats d'acier inoxydable dans les conditions de croissance des NTC, des profils SDL ont préalablement été réalisés sur les substrats avant la réalisation de tout traitement thermique (**Figure B-1**).



Figure B-1 : Profils de conconcentration élémentaire par SDL des substrats (A) d'AISI 316L et (B) d'AISI 310 (poli) non traités thermiquement

Le profil de conconcentration élémentaire obtenus par SDL des différents substrats confirme la présence d'une couche d'oxyde en extrême surface, correspondant à la couche passivante se formant spontanément en présence d'oxygène et conférant la propriété inoxydable aux aciers. La formation de ces couches d'oxyde induit de manière générale une déplétion des éléments Fe, Cr, et Ni dans les premiers nanomètres proches de la surface.

B.2. Influence de la nuance d'acier inoxydable : AISI 316L vs. AISI 310

Dans l'objectif d'obtenir après traitement thermique le substrat d'acier le plus conducteur possible, la nuance AISI 316L est étudiée comparativement à la nuance d'AISI 310 dans les conditions classiques de croissance des NTC



Figure B-2 : Profils de conconcentration élémentaire par SDL des substrats (A) d'AISI 316L et (B) d'AISI 310 (poli) traités thermiquement à 850 °C sous un flux d'argon de 3L.min⁻¹

La **Figure B-2** présente les profils SDL des substrats d'AISI 316L et AISI 310 (poli) après une montée en température de 20°C.min⁻¹ à 850 °C sous un flux d'agon de 3L.min⁻¹. A 850 °C, deux cycles de purges « vide/argon » sont réalisés avant la réalisation d'un pallier de 5 min.

B.3. Influence de la nature de l'atmosphère : Ar vs. H₂



Figure B-3 : Profils de conconcentration élémentaire par SDL de substrats d'AISI 316L traités thermiquement à 850 °C sous (A) argon (1 L.min⁻¹) et (B) hydrogène (1 L.min⁻¹)

B.4. Influence du débit d'argon : 1 L.min⁻¹ vs. 3 L.min⁻¹



Figure B-4 : Profils de conconcentration élémentaire par SDL de substrats d'AISI 316L traités thermiquement à 850 °C sous un flux d'argon de (A) 1 L.min⁻¹ et (B) 3L.min⁻¹



Figure B-5 : Diagramme de Bode relatifs aux substrats d'AISI 316L traités thermiquement à 850 °C sous argon (1L.min⁻¹) et sous hydrogène (1L.min⁻¹) – 1 Mhz à 10 mHz - ACN/Et₄NBF₄ (1 mol.L⁻¹) – E_{OC}

B.5. Influence de l'état de surface de l'AISI 310 : poli vs. non poli



Figure B-6 : Profils de conconcentration élémentaire par SDL de substrats d'AISI 310 traités thermiquement à 850 °C sous un flux d'argon de 3L.min⁻¹ (A) AISI 310 non poli et (B) AISI 310 poli mécaniquement



Figure B-7 : Diagrammes de Bode relatifs aux substrats d'AISI 310 poli et non poli traités thermiquement à 850 °C sous un flux d'argon de 3L.min⁻¹- 1 Mhz à 10 mHz - ACN/Et₄NBF₄ (1 mol.L⁻¹) – E_{OC}

Annexe C. Préparation des matériaux carbonés

C.1. Préparation des films de nanotubes de carbone enchevêtrés autosupportés (« Bucky papers »)

Les « bucky papers » sont préparés à partir de nanotubes de carbone (NTC) dispersés dans l'eau à l'aide d'un surfactant, et filtrés sur une membrane microporeuse permettant d'obtenir un film homogène de NTC enchevêtrés autosupporté (**Figure C-1**).



Figure C-1 : Représentation schématique de la préparation des « bucky papers » autosupportés

Les NTC utilisés pour la préparation des « bucky papers » sont récoltés sous forme de morceaux de tapis de NTC alignés sur les parois du réacteur après une synthèse CVD. Seuls ceux dont la croissance s'est effectuée dans la zone isotherme du four sont conservés en raison de leur meilleur degré de graphitisation, de leur propreté (plus faible quantité de fer) et de leurs caractéristiques morphologiques très proches (longueur, densité, dimaètre).

La suspension de NTC est préparée par dispersion ultrasonique des NTC dans l'eau en présence d'un surfactant, le Triton X-100. Cette combinaison entre action mécanique et surfactant permet de bien individualiser les NTC issus des tapis tout en contrôlant leur réduction de longueur initiale inhérente à l'action des ultrasons. Le choix du ratio NTC/Triton X-100 a été réalisé en s'appuyant sur des travaux antérieurs d'optimisation effectués au LPPI. Ainsi, les pourcentages massiques de NTC et de Triton X-100 sont de 0,02 % et de 0,05 % respectivement. Le surfactant est dans un premier temps solubilisé dans l'eau avant l'ajout des NTC. Le mélange est ensuite dispersé pendant 5 min à l'aide d'une sonde à ultrasons (Bioblock) réglée à une amplitude de 25 %. Celle-ci est utilisée en mode pulsé (alternance de 5 s d'ultrasons et de 5 s de repos) afin

d'éviter un échauffement trop important de la solution. Au bout de 5 min, l'état de la dispersion est contrôlé visuellement, ainsi qu'à l'aide d'un microscope optique, afin de vérifier la présence ou non de gros agrégats de NTC. Les étapes de dispersion et de contrôle sont répétées tant que de ces agrégats persistent. Typiquement, une suspension homogène est obtenue après 30 min de sonication.

La suspension est alors filtrée sur une membrane microporeuse hydrophile de polyéthersulfone (porosité de 0,22 μ m) reposant sur un verre fritté. Le film de NTC obtenu est rincé par filtration à l'eau distillée, puis à l'éthanol, avant d'être retiré du dispositif filtrant et plongé dans un bain d'éthanol lui permettant de se décoller de la membrane. Notons que le choix de la membrane de filtration joue un rôle essentiel dans l'obtention d'un film autosupporté. En effet, des filtrations effectuées sur des membranes de PVdF hydrophiles (porosité de 0,22 μ m) n'ont pas permis la réalisation de films autosupportés, et ce, pour une même masse de NTC.

Le « bucky paper » autosupporté est séché à température ambiante entre deux feuilles de papier filtre sous une plaque de verre, puis, séché à 80°C sous vide afin d'éliminer les traces résiduelles de solvant. Le film est alors découpé sous forme d'électrode circulaire de 16 mm de diamètre.

La quantité de NTC dispersée, et donc l'épaisseur du film résultant, est adaptée selon les besoins de l'étude. La Figure 5 reporte l'épaisseur de l'électrode de NTC en fonction de la masse de NTC dispersés et filtrés sur une surface de X mm².



Figure C-2 : Evolution de l'épaisseur des films de NTC enchevêtrés autosupportés en fonction de la masse de NTC dispersés et filtrés sur une surface de X mm²

C.2. Préparation des électrodes composites de carbone activé

Les électrodes composites de carbone activé (CA) sont préparées à partir d'une « pâte » obtenue en mélangeant 60 % de carbone activé, 32 % de noir de carbone et 8 % d'un mélange de carboxyméthylcellulose (CMC)/polytétrafluoroéthylène (PTFE). La pâte obtenue est ensuite pressée sur un collecteur de courant métallique (**Figure C-3**).



Figure C-3 : Représentation schématique de la préparation des électrodes composites de carbone activé par élaboration d'une pâte.

Le carbone activé utilisé est le Norit®DLC Super 50 (carbone microporeux). Il représente la matière active de l'électrode. Le noir de carbone est utilisé afin d'assurer la percolation entre les grains de carbone activé et ainsi d'améliorer la conductivité électrique du matériau. Le mélange CMC/PTFE est quant à lui utilisé comme liant afin d'assurer la tenue mécanique de l'électrode.

La préparation de la « pâte » de carbone activé consiste à mélanger dans un mortier le carbone activé, le noir de carbone ainsi que la CMC jusqu'à l'obtention d'un mélange de poudre homogène. Le PTFE en solution aqueuse est ensuite solubilisé dans de l'éthanol puis ajouté au mélange de poudre. L'ensemble est travaillé mécaniquement et régulièrement humidifié par de l'éthanol jusqu'à l'obtention d'une « pâte » lisse, homogène et non friable.

La « pâte » obtenue est ensuite laminée sous forme de film mince sur une plaque de verre jusqu'à obtention de l'épaisseur désirée, puis, séchée sous vide à 80°C pendant 12 h afin d'éliminer le solvant. Le film est alors découpé sous forme d'électrode circulaire de 11 mm de diamètre à l'aide d'un emporte pièce, puis pressé sur une grille d'acier inoxydable 316L circulaire de 12 mm de diamètre.

La masse des électrodes peut être facilement ajustée en adaptant l'épaisseur de la pâte.

Annexe D. Synthèse des liquides ioniques protiques

D.1. Hydrogénosulfate de pyrrolidinium

L'hydrogénosulfate de pyrrolidinium [Pyrr][HSO₄] est obtenu par réaction de neutralisation entre un acide de Brønsted, l'acide sulfurique, et une base de Brønsted, la pyrrolidine, selon le protocole décrit par *Anouti et al.* [269] (**Figure D-1**).



Figure D-1 : Réaction de synthèse de l'hydrogénosulfate de pyrrolidinium

L'acide sulfurique à 95 % en masse (91,54 g, 0,89 mol) est placée dans un ballon tricol immergé dans un bain de glace et surmonté d'un réfrigérant. Une ampoule à addition est utilisée pour l'ajout de la pyrrolidine, ainsi qu'un thermocouple pour le contrôle de la température. La pyrrolidine à 99% en masse (63,05 g ; 0,89 mol) est ajoutée goutte à goutte sur l'acide en maintenant une agitation vigoureuse. La réaction acide-base étant exothermique, le bain de glace est utilisé pour maintenir la température en dessous de 25°C. A la fin de l'addition, le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 4 h. Le liquide ionique protique obtenu est alors distillé à pression atmosphérique en présence de 53,6 mL de 1,2-dichloroethane. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le liquide ionique est placé sur une rampe à vide pendant 3 jours afin d'éliminer les traces d'eau résiduelles. Un liquide visqueux de couleur jaune pâle est alors obtenu.

- Formule : $C_4H_{10}N^+$, HSO ₄ -	- Viscosité (25°C) : $\eta = 356,1$ mPa.s
- Mol. Wt. : 169,20 g.mol ⁻¹	- Masse volumique : $\mu = 1,40$ g.cm ⁻³
- Aspect : Liquide jaune clair	- Conductivité ionique (23°C) : σ =4 mS.cm ⁻¹
- Taux d'eau résiduel : 5000 ppm	- Fenêtre électrochimique : $\Delta E=1,9 \text{ V}$

D.2. Bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de pyrrolidinium

Le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de pyrrolidinium [Pyrr][TFSI] est obtenu par une réaction acide-base entre la pyrrolidine et l'acide chlorhydrique pour former le chlorure de pyrrolidinium (1), suivie d'un échange anionique par métathèse entre le chlorure et le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure (2) (protocole décrit par *Timperman et al.*) [288].

(1) Réaction acide/base de Brønsted :



Figure D-2 : Réaction de synthèse du composé intermédiaire de chlorure de pyrrolidinium [Pyrr][Cl]

Une solution d'acide chlorhydrique à 37 % en masse (183,5 g ; 1,86 mol) est placée dans un ballon tricol immergé dans un bain de glace et surmonté par un réfrigérant. Une ampoule à addition est utilisée pour l'ajout de la pyrrolidine, ainsi qu'un thermocouple pour le contrôle de la température. La pyrrolidine à 99 % en masse (132,42 g ; 1,86 mol) est ajoutée goutte à goutte sur la solution d'acide en maintenant une agitation vigoureuse. La réaction acide-base étant exothermique, le bain de glace est utilisé pour maintenir la température en dessous de 25°C. A la fin de l'addition, le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 2 h. Le chlorure de pyrrolidinium obtenu (63,5 % en masse dans l'eau) est de couleur jaune pâle.

(2) Échange anionique par métathèse :



Figure D-3 : Synthèse du [Pyrr][TFSI] par réaction d'échange anionique par métathèse

Pour réaliser l'échange anionique du chlorure (Cl⁻) par le bis(trifluorométhanesulfonyl) imidure (TFSI⁻), le chlorure de pyrrolidinium en solution (63,5 %, 315 g, 1,86 mol) obtenu

Annexe D

précédemment est placé dans un ballon tricol muni d'une ampoule à addition utilisée pour l'ajout de la solution de bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI). Celle-ci, préparée par solubilisation de 587 g de LiTFSI (2,05 mol, 1,1 éq.) dans de l'eau distillée, est ajoutée par un goutte-à-goutte rapide sur le chlorure de pyrrolidinium en maintenant une agitation vigoureuse. A la fin de l'addition, l'agitation est maintenue pendant 3 heures. Pour faciliter l'extraction de la phase organique, 200 mL d'acétate d'éthyle sont ajoutés. La phase aqueuse est extraite 3 fois à l'acétate d'éthyle, puis les phases organiques sont rassemblées et lavées plusieurs fois avec de petite quantité d'eau distillée glacée afin d'éliminer les ions chlorure sous forme de LiCl, formés pendant le processus de métathèse. Au cours du lavage, des tests au nitrate d'argent (AgNO₃) sont réalisés sur la phase aqueuse afin de déterminer s'il reste encore des ions chlorure à extraire dans le liquide ionique. En présence de chlorure, AgNO₃ réagit pour former un précité d'AgCl qui noircit à la lumière. À la fin de la purification, l'acétate d'éthyle est évaporé sous pression réduite et le liquide ionique est mis sur une rampe à vide pendant 3 jours afin d'éliminer les traces d'eau résiduelles. Un solide ou un liquide (phénomène de surfusion) de couleur jaune foncé est obtenu selon la pureté du produit.

Formule : $C_4H_{10}N^+$, $C_2F_6NO_4S_2^-$

Mol. Wt. : 352,28 g/mol Aspect : Solide ou liquide jaune foncé Température de fusion (solide): 35.9 °C Taux d'eau résiduel (liquide) : \approx 200 ppm Viscosité (25 °C) : η = 82,41 mPa.s Masse volumique (25 °C) : μ = 1,59 g/cm³ Conductivité ionique (25 °C) : σ = 3,2 mS/cm Fenêtre électrochimique (cellule 3 électrode): ΔE =

Annexe E. Électropolymérisation du pyrrole en milieu liquide ionique

E.1. Électropolymérisation du pyrrole en milieu [Emim][TFSI]



Figure E-1 : Électropolymérisation du pyrrole $(0,1 \text{ mol.L}^{-1})$ par voltammétrie cyclique à 10 mV.s⁻¹ en milieu [Emim][TFSI] sur une électrode de platine (Ø=1 cm). Représentation du premier cycle (A) et de la synthèse par accumulation des cycles (B).

E.2. Électropolymérisation du pyrrole en milieu [Pyrr][TFSI]



Figure E-2 : Électropolymérisation du pyrrole (0,1 mol.L⁻¹) dans [Pyrr][TFSI] sur une électrode de platine (\emptyset =1 cm) par (A) voltammétrie cyclique et (B) chronopoteniométrie « séquencée ») (J= pendant 45s ; J=0 mA.cm⁻² pendant 5 min ; Qt= 0,22 C).



Figure E-3: (A) Caractérisation par voltammétrie cyclique à 10 mV.s⁻¹ dans [Pyrr][TFSI] du film de Ppy obtenu par chronopotentiométrie « séquencée » et (B) Évolution de la capacitance spécifique du film en fonction de la vitesse de balayage en potentiel.



Figure E-4 : Thermogramme réalisé sous air d'un composite NTC alignés/Ppy synthétisé en milieu liquide ionique [Pyrr][TFSI].



Marina Porcher

Matériaux nanostructurés Polymères Conjugués / NanoTubes de Carbone Verticalement Alignés pour la réalisation de supercondensateurs



Résumé :

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont porté sur la réalisation de matériaux composites nanostructurés à base de nanotubes de carbone verticalement alignés (NTC alignés) et de polymères π -conjugués en vue de leur utilisation en tant que matériaux d'électrodes dans des dispositifs de stockage d'énergie de type supercondensateurs. Dans une première partie, les travaux se sont focalisés sur la croissance par CVD d'aérosol de NTC sur des substrats d'acier inoxydable via le dépôt préalable d'une sous-couche céramique SiO_x . Grâce à l'optimisation de ce procédé, des tapis de NTC longs, denses et alignés pouvant directement servir de supports à l'électrodépôt de polymères π -conjugués ont pu être obtenus. Dans une seconde partie, les travaux se sont concentrés sur l'électrodépôt de poly(3-méthylthiophène) (P3MT) milieu liquide ionique EMITFSI sur les tapis de NTC alignés à partir d'une méthode en chronopotentiométrique « séquencée » permettant de réaliser des dépôts homogènes dans la profondeur des tapis. Une composition massique optimale de 70 % de P3MT permettant d'atteindre des capacitances spécifiques de 170 F.g-1 de polymère tout en conservant des cinétiques de charge-décharges élevées, comparativement à des composites NTC/P3MT enchevêtrés, a pu être déterminée. A partir des matériaux composites optimisés, des dispositifs symétriques NTC/P3MT // P3MT/NTC et hybrides CA // P3MT/NTC ont été assemblés. Le dispositif hybride à notamment permis d'atteindre une tension de 2,7 V et une capacitance de système de 26 F.g⁻¹ en milieu EMITFSI à 25 °C. Par ailleurs, une énergie maximale de 23 Wh.kg⁻¹ et une puissance maximale de 6,9 kW.kg⁻¹ ont été obtenues avec une perte de seulement 7 % après 4000 cycles. Pour finir, l'électrodépôt de polypyrrole (Ppy) a été étudié dans différents milieux liquides ioniques protiques et aprotiques. Après des études réalisées par microbalance à cristal de quartz permettant de mieux comprendre les mécanismes d'insertion des espèces ioniques lors de la croissance du polymère conjugué et lors de son dopage positif réversible, des dépôts de Ppy ont été réalisés et optimisés dans la profondeur des tapis de NTC alignés. Des nanocomposites NTC alignés/Ppy présentant des capacitances spécifiques comprises entre 100 et 130 F.g⁻¹ ont ainsi pu être obtenus.

Mots-clés : stockage d'énergie, supercondensateurs, nanocomposites, tapis de NTC alignés, synthèse CVD (Chemical Vapor Deposition), polymères conjugués, électrodépôt séquencé, liquides ioniques protiques et aprotiques

Abstract :

This thesis focused on the elaboration of nanostructured composite materials based on vertically aligned carbon nanotubes (aligned CNT) and π -conjugated polymers and their use as electrode materials in supercapacitor-type energy storage devices. The first part focused on aligned CNT growth by aerosol-assisted CVD on stainless steel substrates and the deposition of a SiO_x ceramic sublayer. Thanks to the optimization of this growth process, long, dense, and aligned CNT carpets which can directly act as support for the electrodeposition of π -conjugated polymers were obtained. The second part focused on the electrodeposition of poly (3-methylthiophene) (P3MT) in EMITFSI ionic liquid medium on aligned CNT carpets using a "pulsed" chronopotentiometric method to produce homogeneous deposits in the depth of the carpets. An optimal P3MT mass composition of 70 %, which helped achieve a specific capacitance of 170 F.g⁻¹ of polymer while maintaining high charge-discharge kinetics, compared with NTC/P3MT entangled composites, was determined. NTC/P3MT // P3MT/NTC symmetrical devices and CA // P3MT/NTC hybrid devices were assembled using the optimized composite materials. The hybrid device reached a voltage of 2.7 V and a system capacitance of 26 F.g⁻¹ in EMITFSI at 25 ° C. Furthermore, a maximum energy of 23 Wh.kg⁻¹ and a maximum power of 6.9 kW.kg⁻¹ were obtained with only a 7 % loss after 4000 cycles. Finally, the electrodeposition of polypyrrole (Ppy) was investigated in different protic and aprotic ionic liquids. After quartz crystal microbalance studies in order to better understand the insertion mechanisms of ionic species during conjugated polymer growth and during its reversible positive doping, the electrodeposition of Ppy within the deepness of the aligned CNT carpets was optimized. Aligned CNT/Ppy nanocomposites with specific capacitances ranging between 100 and 130 F.g⁻¹ were obtained.

Keywords: energy storage, supercapacitors, nanocomposites, vertically aligned CNT carpets, CVD (Chemical Vapor Deposition) synthesis, conjugated polymers, pulsed electrodeposition, protic and aprotic ionic liquids