
GENERALITES SUR LES SUPERCONDENSATEURS

I.1 | Introduction

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage d'énergie, caractérisés par des transferts d'énergie à haut rendement en courte durée, typiquement de l'ordre de la seconde. Les performances dynamiques élevées de ces dispositifs s'appuient sur la très faible résistance interne ainsi que sur la nature majoritairement électrostatique du stockage de l'énergie, de la grande capacité de stockage d'énergie, d'une forte densité de puissance, de leur grande stabilité en température et de très grande durée de vie. Ces bonnes caractéristiques font qu'aujourd'hui ces systèmes de stockage sont utilisés dans différentes applications.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des différentes propriétés et caractéristiques du principe de fonctionnement, du principe physique de base des supercondensateurs. On présentera par la suite la technologie des supercondensateurs (Matériaux actifs de base, Electrolytes, Séparateurs et construction ou configuration d'un supercondensateur). La dernière partie de ce chapitre abordera les différentes applications des supercondensateurs.

➤ Les supercondensateurs

Les supercondensateurs sont des dispositifs capables de stocker l'énergie électrique et de la restituer rapidement aux temps nécessaires, dont la commercialisation est relativement récente. Ils sont destinés aux applications de puissance et utilisés aussi pour fournir un pic d'énergie sur un temps très court, classiquement de quelques secondes. Le meilleur système de stockage d'une application donnée peut être basé sur la vitesse de stockage et de délivrance de l'énergie, autrement dit la puissance. Contrairement aux batteries qui stockent lentement l'énergie, les supercondensateurs ont un système de stockage très rapide. Le principe sur lequel repose les supercondensateurs (le phénomène de double couche électrique) a été découvert au 19ème siècle [1]. Cependant, la première version de supercondensateur « FA Série » n'a été commercialisée qu'en 1978, par le fabricant Japonais NEC. Cette première version était de faible capacité (<10 F). Cependant les premiers supercondensateurs de grande capacité (>100 F) n'ont été commercialisés qu'à partir de 1990 par Panasonic [2]. Par la suite le développement de cette technologie a beaucoup

intéressé différentes industries. Les recherches pour le développement des supercondensateurs sont aujourd'hui importantes entre autres suite à la forte demande de solutions énergétiques pour différentes applications dans des domaines en croissance tels que les transports électrifiés, la communication, l'industrie, etc.

➤ **Comparaison entre les batteries et les supercondensateurs**

Les supercondensateurs aussi appelés condensateurs électrochimiques ont été considérés comme candidats potentiels pour la prochaine génération de dispositifs de stockage d'énergie en raison de leurs densités de puissance plus élevées et des cycles de vie plus longs par rapport aux batteries secondaires, et une densité d'énergie plus élevée que les condensateurs diélectriques [3-4]. Parmi les différents types de dispositifs de stockage d'énergie, les supercondensateurs représentent un bon compromis entre les condensateurs et les batteries car ils ont des densités d'énergie et de puissance intermédiaires, ce qui leur permet de combler le déficit d'énergie des condensateurs ainsi que celui de la densité de puissance des batteries. Cette comparaison des différents dispositifs de stockage a été illustrée par le Diagramme de Ragone (graphique utilisé couramment pour comparer les performances des techniques de stockage d'énergie (batteries, piles, etc) sur la figure 1, avec les puissances spécifiques en ordonnées et en abscisse les énergies spécifiques. Ce diagramme montre que les condensateurs électrochimiques possèdent une très grande densité de puissance mais une très faible énergie spécifique qui sont généralement utilisés pour des constantes de temps inférieures à quelques centaines de millisecondes (ms). Quant aux batteries, elles ont une densité de puissance très faible et une énergie spécifique élevée, pouvant être utilisées avec une constante de temps supérieure à la minute (mn). En ce qui concerne la pile à combustible, c'est un convertisseur d'énergie et non pas un élément de stockage. Entre les batteries et les condensateurs électrochimiques se trouvent les supercondensateurs qui sont utilisés pour stocker l'énergie avec une constante de temps inférieure à quelques dizaines de secondes. Le tableau 1 résume les performances des trois dispositifs de stockage présentés ci-dessus [5].

Tableau 1.1: les performances des trois éléments de stockage présentées [5]

	Condensateurs électriques	Supercondensateurs	Batteries
Temps de charge	$\mu s < t < ms$	$t < 30s$	$t > 1$ heure
Temps de décharge	$\mu s < t < ms$	$t > 30s$	0.3H à 3 heures
Densité de puissance (W/kg)	$> 10^6$	10^4	$< 10^3$
Densité d'énergie (Wh/kg)	entre 10 et 100	entre 1 et 10	entre 10 et 100
Durée de vie nombre de cycles	10^{10}	10^6	10^3

Le diagramme de Ragone sur la figure (Figure I.1) a permis de comparer les différents types de stockage d'énergie tels que les batteries, les supercondensateurs, les condensateurs diélectriques, ect.

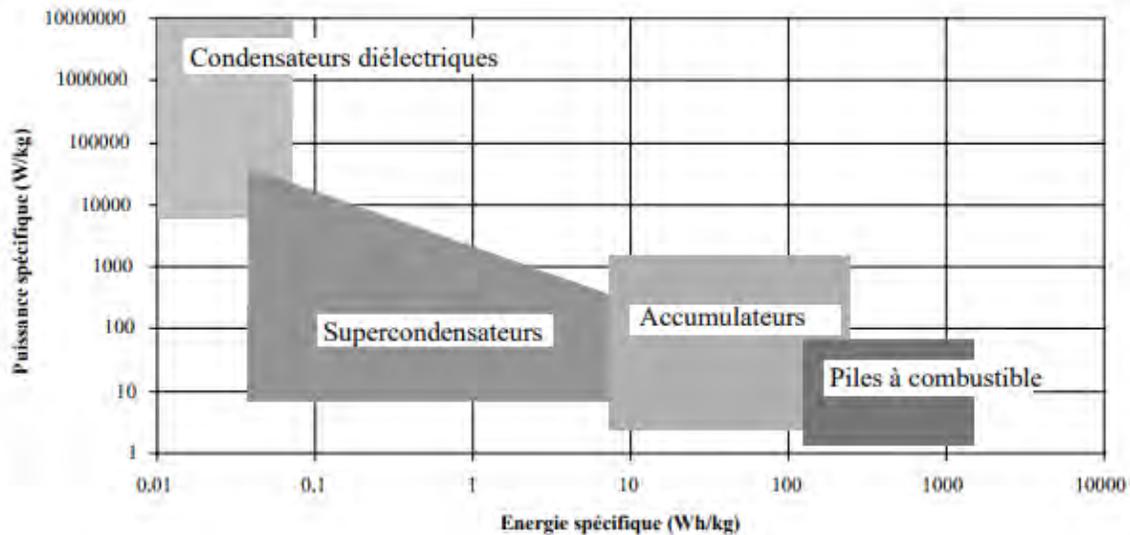


Figure I.1: Comparaison des densités de puissance et d'énergie pour différents éléments de stockage [5]

I.2 | Principe de fonctionnement des supercondensateurs

La plupart des supercondensateurs commercialisés utilisent le mécanisme de la double couche électrique (ELDC). Ils sont ainsi constitués de deux électrodes poreuses (anode et cathode) faites en charbon actif en général, d'un électrolyte et d'un séparateur qui est une membrane poreuse et isolante et de collecteurs de courant. Il existe deux méthodes de stockage d'énergie au niveau des supercondensateurs : les supercondensateurs à stockage d'énergie électrostatique et ceux à stockage d'énergie électrochimique.

a | Supercondensateurs à stockage d'énergie électrostatique (Double Couche électrique : SDCE)

Actuellement, la technologie la plus répandue est celle utilisant le charbon actif, un matériau dont les surfaces spécifiques sont comprises entre 1000 et 3000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [6,7]. Ces supercondensateurs fonctionnent selon un principe du type électrostatique (charges électriques statiques) : l'électricité est stockée par accumulation d'ions dans la double couche électrique existant à l'interface électrode-électrolyte. La double couche électrique est un modèle décrivant la variation du potentiel électrique aux abords d'une surface. Elle intervient principalement lors de l'étude du comportement des colloïdes et des surfaces en contact avec des solutions. L'épaisseur de la double couche électrique est appelée longueur de Debye. L'absence de véritables réactions chimiques permet une excellente réversibilité, et donc une durée de vie théoriquement infinie de plus de 100 000 cycles en pratique. On peut citer deux autres particularités de ces supercondensateurs :

- le stockage d'énergie principalement électrostatique leur confère une puissance spécifique potentiellement élevée, typiquement d'un seul ordre de grandeur inférieure à celle des condensateurs électrolytiques,
- le faible coût des procédés de fabrication et surtout de la matière première.

Le charbon actif est obtenu par calcination et activation de matières hydrocarbonées

b | Supercondensateurs à stockage d'énergie électrochimique

Cette technologie utilise des matériaux d'électrodes permettant d'obtenir une interface électrode/électrolyte pseudo-capacitive. Deux types de matériaux sont généralement » » utilisés [8,9] :

- les oxydes métalliques conducteurs électroniques comme le dioxyde de ruthénium (IV) (RuO_2), le dioxyde d'iridium (IV) (IrO_2). Dans ces types de matériaux il y'a transfert de charges par oxydo-réduction lors des phases de charge-décharges.
- les polymères conducteurs : Concernant les oxydes métalliques, il est impératif que ceux-ci ne se dissolvent pas dans le milieu électrolytique, ce qui limiterait le nombre de candidats possibles. On utilise principalement l'oxyde de ruthénium ou l'oxyde d'iridium en milieu acide sulfurique [10]. Cette technologie est relativement avantageuse, aussi bien au niveau de la matière première qu'à celui des procédés de fabrication. En outre, le comportement électrique de ces supercondensateurs est complexe. Quant aux polymères conducteurs électroniques, tels que le polypyrrole [11], le polythiophène ou la polyaniline, le transfert de charges est lié au processus de dopage-dédopage. Ils permettent d'obtenir des capacités spécifiques élevées de l'ordre de 200 F.g^{-1} , pouvant atteindre 400 F.g^{-1} . Ces polymères conducteurs ont une structure poreuse. De nombreux problèmes restent cependant à résoudre, notamment la stabilité en température, une puissance et un nombre de cycles limités.

I.2.1 | Principe physique de base des supercondensateurs

Les supercondensateurs peuvent stocker l'énergie par deux processus. Le premier est la séparation des charges positives et négatives à l'interface entre l'électrode solide et l'électrolyte liquide : c'est le stockage électrostatique. C'est le phénomène de la capacité de double couche électrique. Le second emmagasine les charges par des réactions faradiques réversibles : ce sont les réactions de transfert d'électrons entre les électrodes et l'électrolyte (stockage électrochimique comme dans les batteries) [11].

I.2.2 | Types de supercondensateurs

Les supercondensateurs sont classés en trois types à savoir les condensateurs électrochimiques à double couche, les supercondensateurs pseudo-capacitifs et les supercondensateurs hybrides. Ils sont classés selon les critères suivants :

- la nature du matériau de base formant l'électrode,
- le type de l'électrolyte
- la technologie de la fabrication.

I.2.2.1 | Supercondensateurs électrostatiques (Double Couche)

Les EDLC sont construits en utilisant des matériaux à base de carbone comme électrodes, un électrolyte et un séparateur. Les EDLC peuvent stocker la charge électrostatiquement ou via un processus non faradique, ce qui n'implique pas de transfert de charges entre l'électrode et l'électrolyte [12,13]. Le principe du stockage d'énergie utilisé par les EDLC est celui de la double couche électrochimique. Lorsque la tension est appliquée, il y a une accumulation de charge sur les surfaces d'électrode, en raison de la différence de potentiel, il y a une attraction des charges opposées, il en résulte une diffusion sur le séparateur et sur les pores des électrodes. Pour éviter la recombinaison des ions au niveau des électrodes, une double couche de charge est formée. La double couche, combinée à l'augmentation de la surface spécifique et des distances entre les électrodes, permet aux EDLC d'atteindre une densité d'énergie plus élevée [14,15]. De plus, en raison du mécanisme de stockage des EDLC, une absorption d'énergie très rapide et de meilleures performances de puissance peuvent être atteintes. La double couche élimine le gonflement observé dans la matière active des batteries pendant la charge et décharge. Quelques différences entre les EDLC et les batteries peuvent être remarquées car les EDLC peuvent résister à des millions de cycles contrairement aux batteries qui peuvent supporter au mieux quelques milliers. On peut utiliser comme matériaux d'électrodes le charbon actif, les nanotubes de carbones, le graphène... La capacité électrique d'un condensateur se définit en fonction de la géométrie des armatures et de la nature des isolants, donnée par l'expression :

$$c = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} \quad (1)$$

Avec

$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$, : la permittivité diélectrique du vide

ϵ_r la permittivité relative du diélectrique, (propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué)

S la surface des électrodes (m^2)

d la distance entre les deux électrodes (m).

La quantité de charge électrique Q (Coulomb [C]) stockée à l'interface est :

$$Q = C \cdot U \quad (2)$$

U : différence de potentiels appliqué aux bornes de l'élément (en volts (V))

C : capacité (en farads (F))

I.2.2.2 | Supercondensateurs pseudo-capacitifs

Par rapport aux EDLC, qui stockent la charge de manière électrostatique, le stockage des pseudo-condensateurs se fait via le procédé faradique qui implique une réaction électrochimique à savoir une oxydation et une réduction [16]. Lorsqu'un potentiel est appliqué à une réduction de pseudo-condensateur et l'oxydation a eu lieu sur le matériau d'électrode, cela implique le passage de la charge à travers la double couche, entraînant le passage du courant faradique à travers la cellule du supercondensateur. Le processus faradique impliqué dans les pseudo-condensateurs leur permet d'atteindre une capacité spécifique et des densités d'énergie plus élevées que les EDLC. Les oxydes métalliques et les polymères conducteurs sont quelques exemples de matériaux d'électrodes utilisés dans ces types de supercondensateurs. Ce qui conduit à l'intérêt pour ces types de matériaux, mais en raison de la nature faradique, ils impliquent une réaction d'oxydo-réduction comme dans le cas des batteries ; par conséquent, ils souffrent également de leur faible nombre de cycles et une faible densité de puissance [17-18].

I.2.2.3 | Supercondensateurs Hybrides

C'est la combinaison des deux types de supercondensateurs : les condensateurs à double couche électrique et les pseudo-condensateurs, c'est-à-dire on remplace une des électrodes capacitatives par une électrode qui met en jeu des réactions faradiques. L'utilisation de ce système permet d'augmenter la tension de fonctionnement, la densité d'énergie et la modification des structures

liées aux réactions faradiques entraînent la longue durée de vie des supercondensateurs hybrides au bout de quelques milliers de cycles. Plusieurs combinaisons ont été testées dans le passé avec des électrodes positives et négatives avec des électrolytes aqueux et inorganiques. Généralement, l'électrode faradique entraîne une augmentation d'énergie densité au détriment de la stabilité cyclique, qui est le principal inconvénient des appareils hybrides par rapport aux EDLC, il est impératif d'éviter de transformer un bon supercondensateur en une batterie ordinaire [19]. Il y a trois types de supercondensateurs hybrides sur lesquels se sont concentrés les chercheurs et qui se distinguent par leurs configurations d'électrodes: les hybrides composites, les hybrides asymétriques et les hybrides de type batterie.

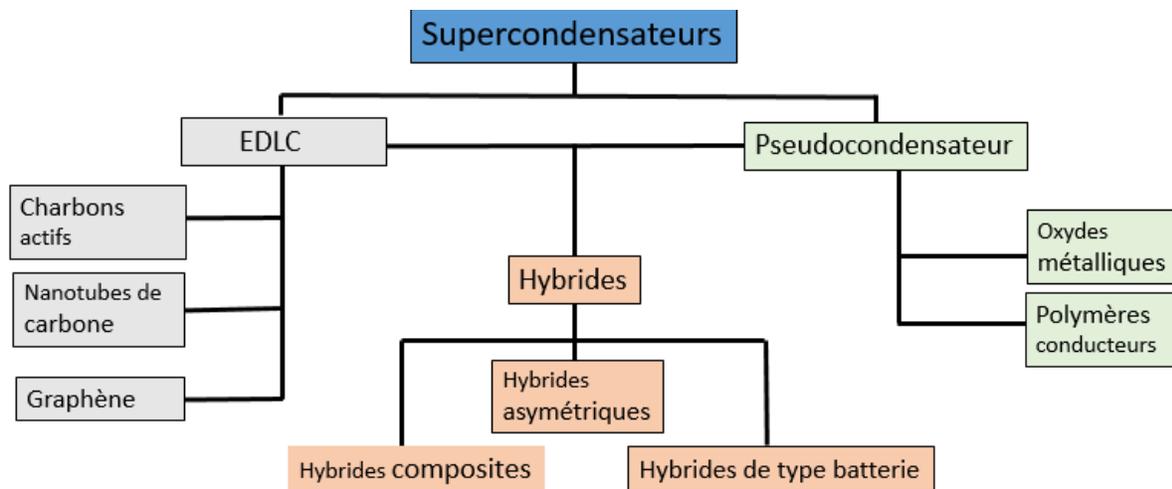


Figure I.2: Illustration des différents types de supercondensateurs

I.3 | Technologie des supercondensateurs

Le supercondensateur est composé de collecteurs de courant, d'électrodes trempées dans de l'électrolyte et d'un séparateur.

I.3.1 | Les collecteurs :

Ces derniers servent de liaison entre la matière active et le circuit électrique extérieur. Ils doivent être de bons conducteurs électriques pour pouvoir diminuer la résistance totale du supercondensateur.

I.3.2 | La matière active :

C'est le matériau qui est à base de l'électrode, généralement poreux et absorbe les ions. L'interface électrode/électrolyte qui est à la base du stockage de l'énergie dans les condensateurs à double couche électrique (ELDC). Parmi les paramètres qui dépendent du type de matériaux d'électrode utilisés dans les supercondensateurs figure la capacité spécifique.

I.3.2.1 | Matériaux d'électrodes pour les supercondensateurs à double couche électrique : les Matériaux carbonés

Les matériaux en carbone sous leurs différentes formes sont les matériaux constitutifs des électrodes les plus utilisés dans la fabrication des supercondensateurs, dues à leurs surfaces spécifiques élevées, leur faible coût, leur disponibilité. Le mécanisme de stockage utilisé par les matériaux en carbone est celui de la double couche électrochimique formée à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. La capacité dépend principalement de la surface accessible aux ions électrolytes. Les facteurs importants qui influencent les performances électrochimiques sont la surface spécifique, la forme et la structure des pores, la distribution de la taille des pores, la fonctionnalisation de surface et la conductivité électrique [20-21]. Avoir une surface spécifique élevée dans le cas des matériaux en carbone, se traduit par une capacité élevée d'accumulation de charges à l'interface d'électrode et d'électrolyte. Lors de l'amélioration de la capacité spécifique des matériaux en carbone, en dehors de la taille des pores et surface spécifique élevée, une fonctionnalisation de surface doit être envisagée. Il existe différents types de matériaux d'électrode.

a | Le Charbon actif

Le matériau constitutif des électrodes, le plus largement utilisé dans les applications de supercondensateurs est le charbon actif et cela est dû à sa grande surface spécifique, ses bonnes propriétés électriques et un coût modéré [22]. Le charbon actif peut être produit par voie physique ou chimique à partir divers types de matériaux carbonés (par le bois, le coquille de charbon, etc). L'activation physique implique le traitement des précurseurs de carbone à haute température (700-1200 °Celsius) en présence de gaz oxydant comme la vapeur, le CO₂ et l'air. En cas d'activation chimique, il est effectué à une température plus basse (400-700 °C) en utilisant des agents d'activation tels que l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydroxyde de potassium (KOH), chlorure de zinc et acide phosphorique (H₂PO₄) [23]. En fonction des méthodes d'activation et des précurseurs de carbone utilisés, le carbone actif possède de nombreuses propriétés physico-

chimiques avec une surface bien développée. Après la carbonisation, l'activation permet de créer des pores dans la structure amorphe du carbone, créant un réseau aléatoire et interconnecté de porosité et développant une surface spécifique pouvant atteindre $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) a proposé de classer les pores en trois catégories selon leur diamètre moyen :

- Les macropores dont le diamètre est supérieur à 50 nm ;
- Les mésopores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm ;
- Les micropores dont le diamètre est inférieur à 2 nm

Dans ce type de matériau il n'y a pas de transfert de charges mais il y'a une interaction électrostatique.

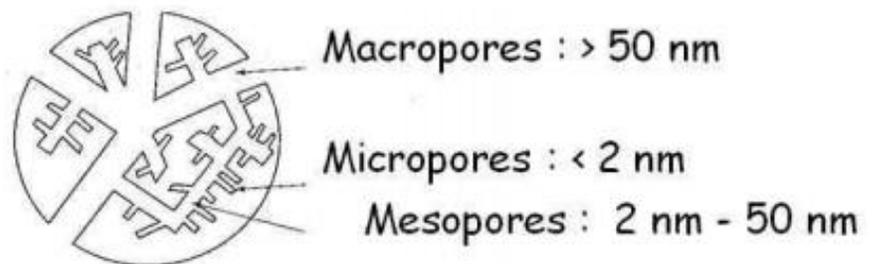


Figure I.3 : Classification des différents types de pores



Figure I.4 : Image du charbon actif

b | Les nanotubes de carbone (NTC)

Avec la découverte du NTC appelés CNT en anglais en 1991 par le japonais Sumio Iijima, il y a eu un progrès significatif dans la science et ingénierie des matériaux en carbone. Les nanotubes de carbone (CNT) beaucoup plus fins qu'un cheveu avec une bonne résistance mécanique, sont considérés comme des matériaux tubulaires en carbone [24] avec une structure qui a des caractéristiques uniques associées à des propriétés importantes telles que l'électronique, les propriétés mécaniques, optiques et chimiques [25,24]. Les matériaux NTC sont divisés en deux classes de matériaux qui sont des nanotubes à paroi simple: single-walled carbon nanotube (SWCNT) en Anglais et les nanotubes à parois multiples: multi-walled carbon nanotube (MWCNT) en Anglais. Les SWCNT présentent une seule feuille de graphène enveloppée dans un tube cylindrique tandis que Les MWCNT montrent plusieurs réseaux de nanotubes qui sont emboîtés de manière concentrique. Ce sont des matériaux unidimensionnels avec une texture mésoporeuse (c'est-à-dire que la distribution de la taille des pores est comprise entre 2– 50 nm) qui favorise une diffusion ionique facile lorsqu'il est utilisé dans des dispositifs électrochimiques [26]. Le facteur qui détermine la densité de puissance dans un supercondensateur est la résistance globale des composants. Une grande attention est accordée au nanotube de carbone en tant que matériau d'électrode des supercondensateurs en raison de sa structure de pores unique, de sa bonne stabilité mécanique et thermique et de sa qualité supérieure des propriétés électriques [27]. Les nanotubes de carbone sont produits par décomposition catalytique de certains hydrocarbures et en manipulant soigneusement différents paramètres, il devient possible de générer les nanostructures dans diverses conformations et contrôler aussi leur structure cristalline [28]. Les nanotubes de carbone contrairement aux autres électrodes à base de carbone, ont des mésopores interconnectés, ce qui permet une distribution de charge continue qui utilise presque toute la surface accessible.

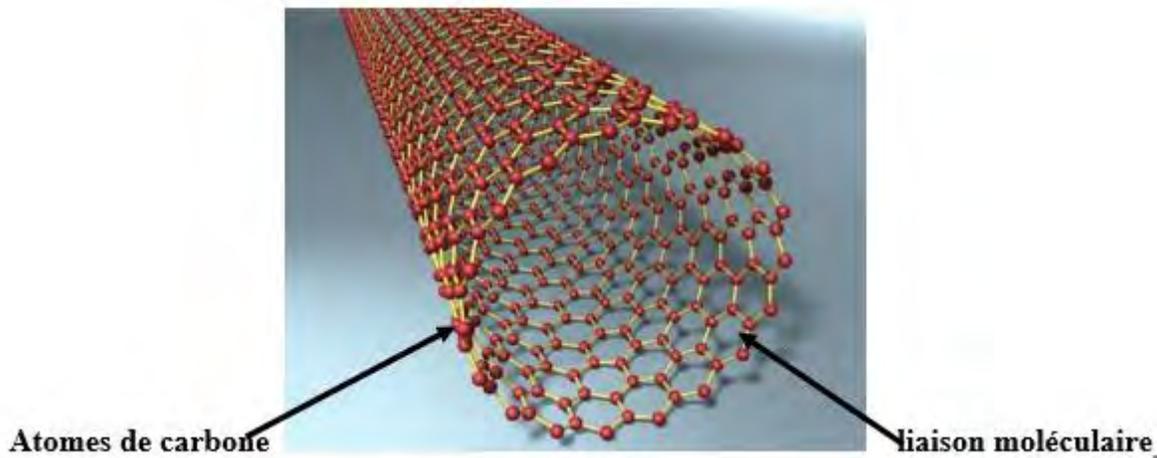


Figure I.5 : Image d'un nanotube de carbone

c | Le Graphène

Le graphène qui a fait l'objet d'une attention récente [29], est une couche épaisse d'un atome de carbone à deux dimensions (2D). La structure a émergé comme un matériau de carbone unique qui a un potentiel pour les applications des dispositifs de stockage d'énergie en raison de ses superbes caractéristiques de conductivité électrique élevée, de sa stabilité chimique et sa grande surface [30-31]. Récemment, il a été proposé que le graphène puisse être utilisé comme matériau pour applications de supercondensateur, car lorsque le graphène est utilisé comme matériau d'électrode de supercondensateur, il ne dépend pas de la distribution des pores à l'état solide, par rapport à d'autres matériaux carbonés tels que charbon actif, nanotube de carbone, etc. [32,33]. Parmi tous les matériaux de carbone utilisés comme matériaux d'électrode des condensateurs à double couche électrochimique, le graphène nouvellement développé a une surface spécifique plus élevée d'environ 2630 m²/g [34,35]. Un autre avantage de l'utilisation du graphène comme matériau d'électrode est que les deux surfaces principales des feuilles du graphène sont extérieures et sont facilement accessibles par l'électrolyte. Il existe actuellement de nombreuses méthodes différentes recherchées pour la production de différents types de graphènes tels que le dépôt chimique en phase vapeur, exfoliation micromécanique, méthode de décharge de l'arcade, décompression des NTC, croissance épitaxiale, méthodes électrochimiques et chimiques et méthodes d'intercalation dans le graphite [36-37].

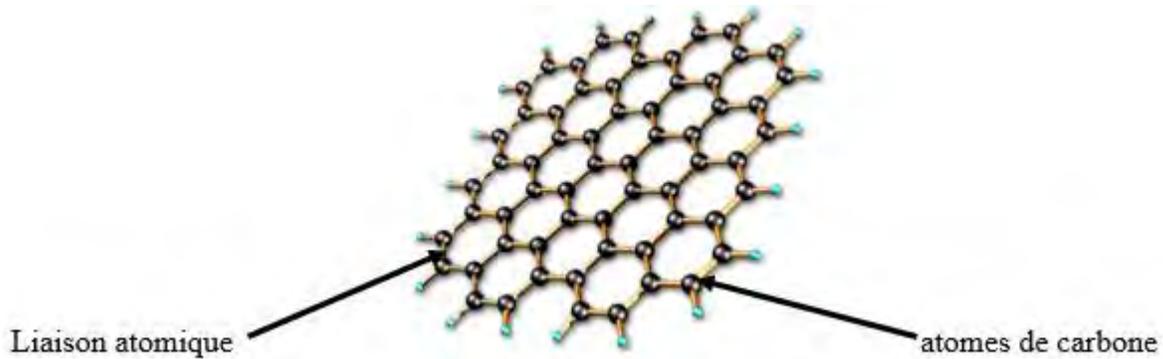


Figure I.6 : Structure schématisée d'une feuille de graphène

d | Le nitrure de carbone graphitique ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)

Le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ est un dérivé du graphène avec la même structure hexagonale plane. Il est obtenu en dopant des atomes de carbone avec des atomes d'azote. Le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ est un matériau sans métal, biocompatible et non toxique, composé de deux éléments abondants en terre, le carbone C et l'azote N. Des recherches intensives sur les matériaux en nitrure de carbone (un semi-conducteur organique) ont été lancées depuis la prédiction de Liu et Cohen selon laquelle les nitrures de carbone ont le potentiel d'être des matériaux ultra-durs [38]. Avec d'importantes propriétés attrayantes telles que des propriétés chimiques et thermiques fiables comme l'endurance, une super dureté, une faible densité, la résistance à l'usure, la résistivité à l'eau et la biocompatibilité, les nitrures de carbone deviennent l'un des matériaux les plus prometteurs pour la modification de surface, les dispositifs émetteurs de lumière, la photocatalyse, etc. [39–40]. Parmi divers analogues, le nitrure de carbone graphitique ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) construit via des unités tri-s-triazine est considéré comme l'allotrope le plus stable dans l'environnement ambiant. Etant le plus stable parmi les sept polymorphes cristallins différents dont les six sont tridimensionnels (3D) ($\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, cubique- C_3N_4 , pseudocubique C_3N_4 , g-h-triazine et g-h-heptazine), le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ présente une forme bidimensionnelle (2D) et présente une structure chimique analogue au graphène [41,42, 43]. Dans le cas où il a une structure en couches 2D empilée, il est constitué de nanofeuilles de graphite remplacées par des hétéroatomes d'azote monocouches. Ces nanofeuilles conservent leurs structures en couche en raison de la formation des forces de Van Der Waals. Les nanofeuilles 2D présentent des caractéristiques physiques distinctes, des caractéristiques électroniques améliorées,

une mobilité électronique améliorée, une excellente semi-conductivité et une surface spécifique étendue par rapport au $g\text{-C}_3\text{N}_4$ en vrac. La plus grande surface spécifique des nanofeuilles de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ les fournissent des sites plus actifs et la longueur de diffusion plus courte réduit la possibilité de recombinaison d'espèces photogénérées. En outre, les nanofeuilles de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ présentent une photo-absorption et une photo-réponse élevées [44, 45, 46, 47, 48]. Dans notre domaine nous utilisons le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ comme matériau de stockage d'énergie dans les supercondensateurs dû à ses importantes propriétés comme sa grande surface spécifique, une conductivité élevée et un grand volume des pores.

e | Le carbone 60 (C60) (Footballène)

Les fullerènes sont des allotropes de carbone, également appelés buckyballs en raison de leur structure sphérique. Ils ont été prédits et théoriquement étudiés avant leur mise au point par des Chercheurs japonais [49] dans les années 1970, mais ce n'est qu'au milieu des années 1980 que H. Kroto, R. Smalley et R. Curl ont pu détecter la première molécule de fullerène obtenue par vaporisation laser du carbone d'une cible en graphite en utilisant la spectroscopie de masse [50]. Le nom fullerène (C60) était dédié à l'architecte Buckminster Fuller, célèbre pour conception et construction de dômes géodésiques [51]. La molécule C60 se compose de faces hexagonales et pentagonales pour former une structure sphérique semblable à un ballon de football d'un diamètre de $\approx 10 \text{ \AA}$. Cette symétrie icosaédrique n'était que la première démonstration expérimentale dans les années 1990 par résonance magnétique nucléaire [52]. Le fullerène C60 est une molécule creuse composée de 60 atomes de carbones réunis en forme de sphère présentant 60 sommets réunissant 12 pentagones et 20 hexagones juxtaposés ressemblant à un ballon de football. Cette structure en forme de ballon augmente sa surface spécifique et donne plus de pores augmentant aussi l'intercalation des ions dans le matériau, ce qui lui confère une bonne conductivité électronique. Le C60 est un matériau solide très résistant à la compression. C'est un semi-conducteur comparé au graphite et au graphène. Ses bonnes propriétés physiques et chimiques font de lui un matériau d'électrode des supercondensateurs pour le stockage d'énergie. Nous avons sur la figure (1.7) la structure du carbone 60.

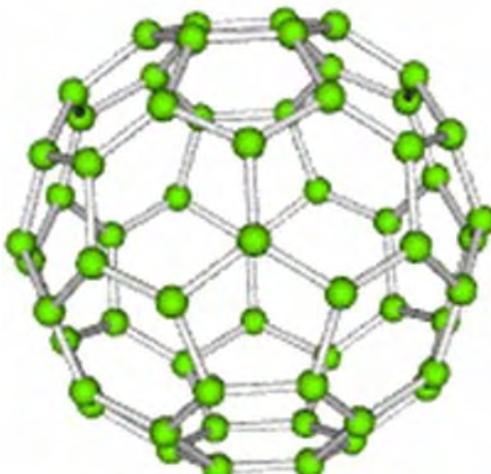


Figure I.7 : Structure schématique du carbone 60

I.3.2.2 | Matériaux d'électrodes pour les pseudocondensateurs

Les matériaux faradiques jouent un rôle crucial dans les applications de supercondensateurs du fait de leurs propriétés physiques et chimiques importantes. Nous pouvons citer les polymères conducteurs et le dioxyde de vanadium.

a | Les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs ont émergé comme classe fortement prometteuses des matériaux pour différentes types d'applications. Ils présentent d'importantes propriétés physiques et chimiques. Ils peuvent être utilisés comme des semi-conducteurs organiques, matériaux électroluminescents, revêtement pour le blindage magnétique, matières actives de stockage d'énergie, dispositifs électrochromes [53,54]. Différents polymères conducteurs ont été largement étudiés comme matériau d'électrode de supercondensateurs en raison de leur facilité de production et de leur faible coût [55]. Les polymères conducteurs ont une bonne conductivité, une capacité spécifique élevée [56] et une faible résistance série équivalente (RSE) [57] par rapport au matériau d'électrode en carbone. Il existe différentes configurations d'électrodes pouvant être utilisées pour conduire des polymères, la configuration de type n / p, ayant une électrode chargée négativement (dopé n) et une électrode chargée positivement (dopée p), offre une énergie et des densités élevées. Bien qu'en raison du manque de dopage n les matériaux d'électrode en polymère conducteur ont des puissances

limitées pour atteindre leur potentiel [58-59]. Dans la conduite des polymères, le processus de d'oxydation et de réduction est utilisé pour stocker et libérer la charge. Si l'oxydation se produit également connue sous le nom de dopage, les ions sont transférés à la colonne vertébrale du polymère. Si la réduction se produit également connue sous le nom de dé-dopage, dans ce cas les ions sont relâchés dans la solution [60]. En raison de la réduction et de l'oxydation des polymères conducteurs, ceux-ci provoquent une contrainte mécanique qui à son tour limite la stabilité à travers de nombreux cycles de charge-décharge [61]. Les principales classes de polymères conducteurs organiques sont les polyacétylènes, les polypyrroles, les Polythiophènes, les polyanilines, et les polyvinyles de para-phénylène (pvpp) illustrés sur le tableau I.2

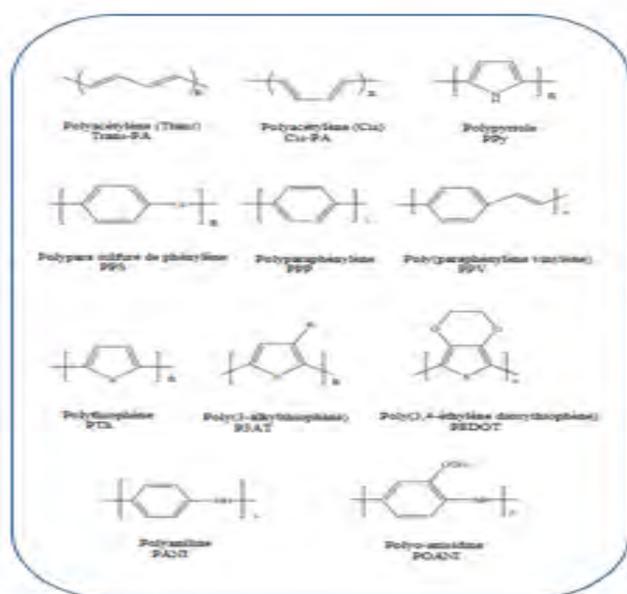


Tableau 1.2: Structure des polymères conducteurs intrinsèques les plus utilisés

b | Les dioxydes métalliques

Les dioxydes de vanadium qui sont des composés inorganiques ont récemment attiré une attention croissante en tant que matériau d'électrode du fait de leurs propriétés physiques importantes dans les applications de supercondensateur. Le VO_2 existe sous une phase isolante à température ambiante et sous une phase métallique au-delà de 68° Celcius. Une transition réversible du premier ordre entre ces deux phases s'accompagne d'un changement de structure du matériau passant du

système cristallin monoclinique au système tétragonal (métallique). Le dioxyde de vanadium (VO_2) présente un comportement pseudo-capacitif stable avec une capacité spécifique et une réactivité élevée [62]. Plusieurs voies ont été étudiées pour améliorer les performances des supercondensateurs en synthétisant une nouvelle conception de composites des matériaux. Par exemple l'objectif de ce travail est de synthétiser et caractériser les composites, dioxyde de vanadium (VO_2)/Carbone 60 (C60) ($\text{VO}_2/\text{C60}$) et VO_2 /Carbone 60 (C60)/carbure de vanadium $\text{VO}_2/\text{C60}/\text{VC}$ préparés par une méthode de synthèse verte.

I.3.3 | L'électrolyte

C'est une substance conductrice car contenant des ions mobiles, il peut être un solvant contenant des ions dissous ou d'un liquide ionique pur sans solvant. Il assure la conductivité ionique entre les deux électrodes. Les électrolytes utilisés pour les applications de supercondensateurs peuvent être de type gel ou liquides [63]. Plusieurs critères sont déterminants pour le choix d'un électrolyte. Les deux principaux sont le domaine de stabilité électrochimique de l'électrolyte et la conductivité ionique [64]. En effet, le potentiel d'utilisation d'un supercondensateur dépend essentiellement de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé. La conductivité de l'électrolyte influe sur la résistance du supercondensateur. La mobilité des ions dépend de leur charge, de leur taille ainsi que de la viscosité de l'électrolyte. La plage de température d'utilisation de l'électrolyte est également un critère à prendre en compte, selon l'application du supercondensateur. Usuellement, la gamme de température requise pour un supercondensateur commercial se situe entre - 30 et 70°C [65]. Il faudra donc s'assurer, d'une part que le sel est soluble et, que l'électrolyte reste liquide (sans s'évaporer et / ou se solidifier) dans toute cette plage de température. De plus, comme pour tous les matériaux, le prix et l'impact sur l'environnement et les aspects sécuritaires doivent également être pris en considération lors du choix. Il existe trois familles d'électrolytes utilisés dans les supercondensateurs : les électrolytes aqueux (sel dissous dans un solvant aqueux), les électrolytes organiques (sel dissous dans un solvant organique) et les liquides ioniques (sel liquide à température ambiante). Les principales caractéristiques de ces électrolytes sont résumées dans le Tableau 1.3. Nous travaillons ici avec les électrolytes liquides qui conviennent le plus avec les applications de supercondensateurs.

Tableau 1.3: Principales caractéristiques des électrolytes utilisés dans les supercondensateurs [64-66]

Type d'électrolyte	Domaine de stabilité électrochimique (V)	Potentiel de cellule d'utilisation du supercondensateur (V)	Conductivité à 25°C (mS.cm ⁻¹)	Température d'utilisation (°C)
Aqueux	< 1,3	≤ 0,9	> 400	- 20 < T < 100
Liquide ionique	3 < U < 6	< 4	< 15	- 20 < T < 400
Organique	< 5	≈ 2,7	≈ 50	- 50 < T < 100

I.3.3.1 | Electrolyte aqueux

Les électrolytes aqueux furent historiquement les premiers employés pour la réalisation industrielle des supercondensateurs, en raison de leur excellente conductivité ionique (de l'ordre de 1 S.cm⁻¹). Les dispositifs associés présentent des puissances spécifiques élevées, typiquement de quelques kW.kg⁻¹. Ils sont largement utilisés dans les supercondensateurs dû à leur faible viscosité, de leur faible coût et se préparent facilement par rapport aux électrolytes liquides et organiques qui nécessitent une pièce sèche avec un faible teneur en H₂O (<1,0 ppm) [67]. La conductivité ionique des électrolytes aqueux est plus élevée que celle des électrolytes organiques et celle des liquides ioniques jusqu'à un ordre de grandeur. De plus, les ions sont de taille relativement faible (1 à 2 nanomètres) et accèdent facilement à la microporosité de la matière active de l'électrode. Ces électrolytes acides, basiques et neutres sont des électrolytes à base d'eau utilisés dans les supercondensateurs. Par exemple, les travaux de Lewandowski et ses collègues [68] ont permis de faire la comparaison des performances du tissu de charbon actif dans trois types d'électrolytes : liquides aqueux (H₂SO₄ et KOH), ioniques et organiques, ce qui leur a permis de voir la supériorité de la conductivité spécifique des électrolytes aqueux. L'hydroxyde de potassium (KOH) et l'acide sulfurique (H₂SO₄) des électrolytes principalement utilisés dans les supercondensateurs.

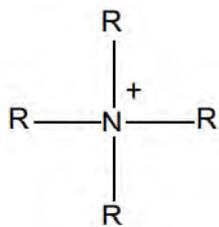
➤ L'hydroxyde de potassium (KOH)

L'**hydroxyde de potassium**, dénommé de façon usuelle la **potasse caustique** au laboratoire, est un corps composé minéral de formule brute KOH. Ce composé chimique caustique, à la fois corrosif et fortement basique est, à température et pression ambiante, un solide blanc dur et solide, mais très hygroscopique, (capacité d'absorber l'humidité de l'air) et déliquescent à l'air humide. L'hydroxyde de potassium est très soluble dans l'alcool_éthylique, mais insoluble dans

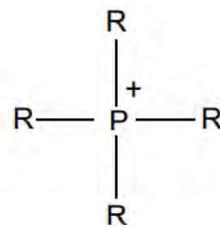
l'éther. Le cation K^+ est moins soluble dans l'eau que le cation Na. Étant fortement alcalin, l'hydroxyde de potassium réagit avec divers acides, et cette réaction acide-base est utilisée pour la production de sels de potassium. Ces sels, à leur tour, ont un certain nombre d'applications différentes. Le KOH est utilisé comme électrolyte dans l'application des supercondensateurs assurant le déplacement des ions vers l'électrode de travail dans un test électrochimique à trois (3) électrodes.

I.3.3.2 | Electrolytes organiques

Le but de l'utilisation des électrolytes organiques est l'obtention de tensions de polarisation plus grandes, sans effets faradiques : jusqu'à 4 V, voire 5 V pour certains électrolytes. C'est le motif de leur large application dans les supercondensateurs commerciaux. Cependant, la conductivité ionique de ces composés étant médiocre (elle dépasse difficilement $0,03 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), le gain en tension de service ne se traduit que par une augmentation modérée de la puissance spécifique. La conductivité électrique et la capacité spécifique de l'électrolyte organique sont plus faibles ($w \sim 100 \text{ ms cm}^{-1}$) que celle des systèmes aqueux et peut affecter la résistance série équivalente (ESR) et résistance au transfert de charge (R_{CT}) [69]. Les électrolytes pour les supercondensateurs se sont inspirés dans un premier temps des électrolytes pour les batteries au lithium. Ainsi, plusieurs travaux ont été réalisés sur des sels à base de métaux alcalins tels que le LiPF_6 ou le LiClO_4 , couramment utilisés pour la technologie lithium-ion. Les sels contenant le cation lithium ont été remplacés par des sels contenant des tétraalkyle ammoniums. Du fait d'une faible énergie réticulaire des sels d'ammonium, le degré de dissociation de ceux-ci pour de fortes concentrations est plus élevé que ceux des sels de lithium [70, 71]. De plus, la conductivité molaire à dilution infinie est plus élevée pour les sels d'ammonium que les sels de lithium pour un anion donné. Seuls les sels à base d'onium, tels que les tétraalkyle ammoniums ou les tétraalkyle phosphoniums présentent des propriétés intéressantes [70].



tétraalkyle ammonium



tétraalkyle phosphonium

I.3.3.3 | Electrolytes ioniques

Les électrolytes ioniques sont des sels non volatils et inflammables qui se fondent à la température ambiante et sont composés d'ions positifs et négatifs. Ces liquides ioniques sont devenus un électrolyte attrayant pour les applications de supercondensateurs en raison de leurs propriétés physico-chimiques uniques telles qu'une stabilité thermique élevée et une pression de vapeur négligeable [72]. Galinski et al. [73] ont proposé des liquides ioniques stables sur un domaine de potentiel voisin de 6 Volts. Des tensions d'utilisation des supercondensateurs de l'ordre de 3 Volts sont généralement choisies [74]. Certains auteurs utilisent les liquides ioniques en tant que sels dans un solvant organique classique [75] afin de cumuler les propriétés des matériaux (stabilité électrochimique dans une large plage de potentiel, non volatilité du liquide ionique, faible viscosité du solvant). Ainsi, le potentiel de cellule est limité par la stabilité du solvant. Les liquides ioniques ont des viscosités élevées et des conductivités ioniques faibles, ce qui entraîne des résistances élevées à température ambiante du fait de l'absence de solvant. En effet, à cause de leur stabilité thermique élevée et de leur nonvolatilité, les liquides ioniques peuvent être utilisés sans risque à haute température (60°C - 100°C). L'augmentation de la température d'utilisation permet une diminution de la viscosité et donc une augmentation de la conductivité [75]. Ces électrolytes ioniques ont quelques limites comme une viscosité élevée qui diminue la mobilité de ces espèces ioniques [76], coût élevé [77]. La grande viscosité élevée réduit la mouillabilité, limite le transport de charge et l'accessibilité des ions aux pores sur la surface de l'électrode avec une constante diélectrique inférieure à celle des autres électrolytes de supercondensateur.

I.3.4 | Le séparateur

La construction des supercondensateurs demande la mise en place d'une membrane isolante, poreuse, conductrice ionique pour séparer les deux électrodes imprégnées d'électrolyte.

Sa fonction est d'éviter le court-circuit dans le système par isolement électronique des deux électrodes. Il facilite la conduction ionique et diminue la résistance du système en étant adapté à l'électrolyte. On veille aussi à sa stabilité chimique et thermique dans les conditions de fonctionnement du supercondensateur. Les films polymères font partis des matériaux les plus utilisés.

I.3.5 | Construction ou Configuration des supercondensateurs

Les différentes parties du supercondensateur sont disposées comme ainsi dans la figure I.8 ci-dessous.

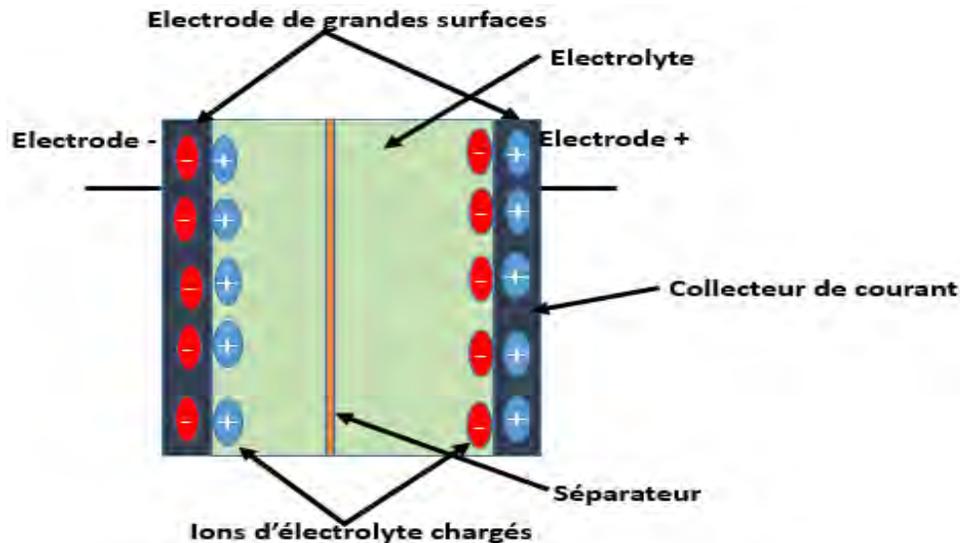


Figure I.8 : Structure d'un supercondensateur

Ici pour les EDLC, le stockage d'énergie s'effectue par distribution des ions d'électrolyte au voisinage de la surface de chaque électrode sous l'influence électrostatique de la tension appliquée. Il se crée ainsi aux interfaces électrode électrolyte une zone de charge d'espace appelée double couche électrique, d'épaisseur limitée à quelques nanomètres et dans laquelle règne un champ électrique relativement intense. Pour les pseudo-condensateurs on a des réactions faradiques (oxydo-réduction) réversibles qui se produisent sur les électrodes

I.4 | Application des supercondensateurs

Les supercondensateurs sont utilisés en remplacement et surtout en complément des piles et accumulateurs électrochimiques afin d'assurer la fonction de puissance qui leur fait défaut. Nous trouvons ces composants dans les systèmes nécessitant une importante énergie délivrée en un temps bref. Les supercondensateurs sont utilisés dans plusieurs domaines :

- L'informatique et la télécommunication pour les petits composants à faible énergie spécifique,
- Les alimentations de secours et le secteur du transport utilisés dans les composants à haute énergie et haute puissance spécifiques et dans le domaine aérospatial.



Figure I.9 Image des supercondensateurs

I.4.1 | Domaine informatique

La sauvegarde de mémoire [78], domaine où le supercondensateur supplante les batteries pour sa durée de vie supérieure et sa grande capacité, tous les appareils modernes sont concernés : téléphones portables, ordinateurs, appareils photo.

I.4.2 | Domaine du transport

Le transport reste parmi les secteurs les plus concernés par le domaine d'utilisation des supercondensateurs. Les applications envisagées pour les supercondensateurs regroupent

- l'automobile, en particulier les nouvelles architectures de chaîne de traction hybride,
- le transport collectif urbain : bus, tramways, métros,
- les trains.

L'association des supercondensateurs avec les batteries aboutit à un résultat permettant d'obtenir un système plus puissant et plus solide pour démarrer les moteurs et pour produire plus de courant pour un chauffage préalable des appareils d'allumage d'un moteur à explosion (bougie), et des catalyseurs ..., pour les systèmes d'assistance électrique, pour faciliter le démarrage des moteurs diesels, etc. Les véhicules les plus bénéfiques sont ceux qui font fréquemment des arrêts tels que les autobus, les navettes d'aéroport, les véhicules de transports comme les taxis, etc. Du fait que les supercondensateurs peuvent être rechargés plusieurs milliers de fois, ils sont chargés lors des arrêts ou/et stockent l'énergie récupérée lors du freinage pour l'utiliser lors des phases d'accélération. Pour les mouvements alternatifs ou répétitifs en général, les supercondensateurs

sont tous indiqués pour les applications exécutant des actions très répétitives : engins de travaux publics, véhicules de livraison, etc

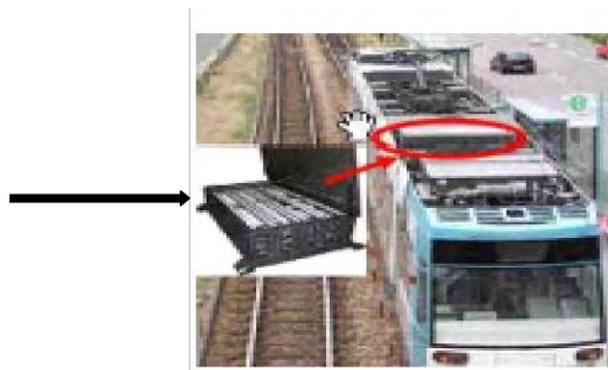


Figure I.10 : Schéma d'un exemple de véhicule hybride de supercondensateur

I.4.3 | Couplage réseau-supercondensateurs

La récupération d'énergie sur les grues et ascenseurs [79] : l'énergie utilisée pour une montée peut être en grande partie récupérée lors de la descente consécutive et réutilisée pour la montée suivante. L'énergie n'est pas gaspillée en chaleur et permet de réduire considérablement la consommation en carburant de ces systèmes. Dans le cas de grues portuaires japonaises (Figure I.6), l'investissement est amorti sur quelques années et les installations profitent d'une réduction de l'encombrement.

I.4.4 | les applications dans les systèmes où la production est discontinue

La production irrégulière de l'éolien ou du solaire [80] peut par exemple être lissée en utilisant des supercondensateurs pour reconstituer de l'énergie accumulée pendant les périodes d'inactivité. Les supercondensateurs qui équipent d'ores et déjà les éoliennes permettent aussi la réorientation des pales en cas de changement de direction du vent [81].

I.5 | Techniques d'assemblage des supercondensateurs

Actuellement plusieurs procédés visent à optimiser le rapport coût de production/surface de carbone activé par unité de poids et de volume. Il y'a plusieurs techniques d'assemblage. Les deux techniques principalement utilisées par les fabricants sont le bobinage et l'empilement. Pour la fabrication de ses composants, EPCOS utilisait comme MAXWELL aujourd'hui des électrodes en charbon actif, des collecteurs en aluminium, un séparateur en polypropylène et un électrolyte

organique liquide (cf. figure 1.11). Les collecteurs sont plongés dans un mélange fait de poudre de charbon actif imprégné de liant (téflon ou cellulose) et de solvant organique, puis ensuite bobinés avec le séparateur et séchés à 150 °C durant 12 heures afin d'éliminer les résidus d'eau. Ensuite cette cellule est imprégnée dans l'électrolyte et placée dans une gaine en caoutchouc puis dans un boîtier cylindrique en aluminium, les connections étant soudées aux électrodes [82, 83].



Figure I.11 : Schéma de la vue interne d'un supercondensateur

I.6 | Conclusion

La découverte des supercondensateurs, qui sont d'importants dispositifs de stockage d'énergie, a permis l'amélioration de la technologie car offrant des propriétés électrochimiques élevées, une bonne densité de puissance et une bonne stabilité. La bonne qualité des supercondensateurs leur a permis d'être adaptés dans certains nombres d'applications, comme la capacité de complément de certains points forts des batteries, l'utilisation des systèmes d'alimentation hybrides des véhicules électriques etc. Du fait de leur importance capitale, de nombreux chercheurs se sont lancés dans la conception et la fabrication des supercondensateurs pour aboutir à des résultats qui pourront être utilisés dans des applications qui nécessitent une densité d'énergie plus élevée. La plupart du travail des chercheurs se focalise sur les différentes électrodes des matériaux comme les matériaux carbonés, les oxydes métalliques, les polymères conducteurs. Les importantes propriétés physiques et chimiques du dioxyde de vanadium (VO_2) nous poussent à le tester comme matériau d'électrode. Comme rapporté dans les lignes qui précèdent, ces supercondensateurs divisés en trois types, ont des méthodes de fonctionnement différentes

I.7 | Références Bibliographiques

- [1] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors—Scientific Fundamentals and Technological Applications* sKluwer Academic/Plenum, New York, 1999.
- [2] G. Alcicek, H. Gualous, P. Venet, R. Gallay, A. Miraoui, Experimental study of temperature effect on ultracapacitor ageing, in Proc. Of 12th European Conference on Power Electronics and Applications (EPE), Aalborg (Denmark), sept. 2007. pp 1-7, 2-5
- [3] M. Winter, R.J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical Reviews*, 104 2004 4245-4270.
- [4] C. Zhao, J. Cao, Y. Yang, W. Chen, J. Li, Facile synthesis of hierarchical porous Vox@carbon composites for supercapacitors, *Journal of Colloid and Interface Science*, 427, 2014, 73-79.
- [5] R.Kötz et M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimica. Acta*, 45, 2000, 2483-2498,
- [6] X. ANDRIEU, L. MOREAU, B. PICHON, Etude comparative d'électrodes de carbone pour supercapacités à électrolyte organique, *Journées d'Etudes sur les Supercondensateurs*, Paris, 1998
- [7] P. LE GOFF, Quelques informations sur des techniques de stockage de l'énergie, Site Internet <http://pl.legoff.free.f>, Consulté le 10 Novembre (2020), 10 Heures 25minutes
- [8] A.F. BURKE, T.C. MURPHY, Material characteristics and the performances of electrochemical capacitors for electric / hybrid vehicle applications, *Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion – Batteries, Capacitors and Fuel Cells Symposium*, 1995, 375-395
- [9] M.F. ROSE, Performance characteristics of large surface areas chemical double-layer capacitors, *Proc Int Power Sources Symp*, 33rd, 1988, 572-591

- [10] D. EVANS, J. ZHENG, S. ROBERSON, Improved capacitor using amorphous RuO₂, Site Internet <http://www.evanscap.com/technical.html>, Consulté le 10 Novembre 2020, 12 heures 8 minutes.
- [11] D. NAEGELE Polypyrrole supercapacitors , Electronic properties of conjugated polymers III – Basic models and applications : proceedings of International Winter School on Electronic Properties of Polymers and Related Compounds, 91, 1989, 428-431,
- [12]. M.V. Kiamahalleh, S.H.S. Zein, G. Najafpour, S.A Sata and S. Buniran, MULTIWALLED CARBON NANOTUBES BASED NANOCOMPOSITES FOR SUPERCAPACITORS: A REVIEW OF ELECTRODE MATERIALS, Nano, 7, 2012,
- [13]. M. Jayalakshmi and K. Balasubramanian, Simple Capacitors to Supercapacitors - An Overview, Int. J. Electrochem. Science, 3, 2008, 1196 - 1217
- [14]. M.S. Halper and J. C. Ellenbogen, Supercapacitors, Mitre Nanosystems Group, 2006.
- [15]. H. Choi and H. Yoon, Nanostructured Electrode Materials for Electrochemical Capacitor Applications, Nanomaterials, 5, 2015, 906
- [16]. S. Mohapatra, A. Acharya and G. S. Roy, Lat. Am, The role of nanomaterial for the design of supercapacitor, Journal Phys. Educ., 6, 2012, 380
- [17]. S.M. Chen, R. Ramachandran, V. Mani and R. Saraswathi, Recent Advancements in Electrode Materials for the Highperformance Electrochemical Supercapacitors: A Review, Int. Journal. Electrochem. Science, 9, 2014, 4072-4085.

- [18]. T. Chen and L. Dai, Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors, *Materials Today*, 16, 2013, 272-280
- [19]. P. Simon and K. Naoi, *New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors*, Electrochemical Society, 2008, 34.
- [20] H. Yang, S. Kannappan, A. Samuthirapandian, J.H. Jang, Y.S. Lee, W. Lu, Rapidly annealed nanoporous graphene materials for electrochemical energy storage, *J. Mater. Chem.* 5, 2017, 23720-23726.
- [21]. A.P. Singh, P. B. Karandikar and N.K. Tiwari, Effect of electrode shape on the parameters of supercapacitor, *IEEE*, 2015, 669.
- [22]. N. Syarif, I. Tribidasari A and W. Wibowo, *Int. Transaction J. Eng., Management, & Applied Sci. & Tech.*, 3, 2012, 21.
- [23]. A.G. Pandolfo and A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 157, 2006, 11-27
- [24] Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P.F. Fulvio, R.T. Mayes, S. Dai, Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage, *Advanced Materials*. 23, 2011, 4828–4850.
- [25] L.L. Zhang, X.S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chemical Society Reviews*. 38, 2009, 2520-2531
- [26] M. Vangari, T. Pryor, L. Jiang, Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods, *Journal of Energy Engineering*. 139, 2013, 72–79.
- [27]. Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya and L.C. Qin, Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 2011, 17615.

- [28]. A.G. Pandolfo and A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*, 157, 2006, 11-27
- [29]. D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu and J.M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS nano*, 4, 2010, 4806.
- [30]. C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu and B.Z Jang, Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density
Nano letters.10, 2010, 4863-4868
- [31]. H. Wang, Q. Hao and X. Yang, Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors, *Electrochemistry Communication*, 11, 2009, 1158
- [32]. P. Karthika, N. Rajalakshmi and K.S. Dhathathreyan, Functionalized Exfoliated Graphene Oxide as Supercapacitor Electrodes *Soft Nanoscience Letters*, 2, 2012, 59.
- [33]. T.Y. Kim, G. Jung, S. Yoo, K.S. Suh and R.S. Rouff, Activated Graphene-Based Carbons as Supercapacitor Electrodes with Macro- and Mesopores; *ACS nano*, 7, 2013; 6899
- [34]. T.Y. Kim, H.W. Lee, M. Stoller, D. R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff and K.S. Suh, High-Performance Supercapacitors Based on Poly(ionic liquid)-Modified Graphene Electrodes, *ACS Nano*, 5,1, 2011, 436–442
- [35]. K. Moon, Z. Li, Y. Yao, Z. Lin, Q. Liang, J. Agar, M. Song, M. Liu and C.P. Wong, Graphene for ultracapacitors, *IEEE*, 2010, 1323.
- [36]. R. Ramachandran, V. Mani, S.M. Chen, R. Saraswathi and B.S. Lou, Recent Trends in Graphene based Electrode Materials for Energy Storage Devices and Sensors Applications, *Int Journal Electrochemical Science*, 8, 2013, 11680 – 11694,
- [37]. Tapas Kuilla^a Sambhu Bhadra^b Dahu Yao^a , Nam Hoon Kim^c Saswata Bose^d Joong Hee Lee, Recent advances in graphene based polymer composites, *Progress in Polymer Science*, 35, 2010, 1350-1375

- [38] Amy Y. LIU¹, MARVIN L. COHEN², Prediction of New Low Compressibility Solids, Materials and Chemical Sciences Division, 245, 1989 841–842
- [39] X.C. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, Nature. Materials, 8, 2009, 76–80.
- [40] Yuanhao Zhang, Qiwen Pan, Guanqi Chai, Minru Liang, Guoping Dong, Qinyuan Zhang & Jianrong Qiu, Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C₃N₄ nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine, Scientific Reports, 3, 2013, 1943.
- [41] A.Y. Liu, M.L. Cohen, Prediction of new low compressibility solids., Science. 245, 1989, 841–842.
- [42] W.-J. Ong, L.-L. Tan, Y.H. Ng, S.-T. Yong, S.-P. Chai, Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)- Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability?, Chemical Reviews, 116(12), 2016, 7159–7329
- [43] G.-M. Rignanese, J.-C. Charlier, X. Gonze, First-principles study of vibrational and dielectric properties of C₃N₄ polymorphs, Phys. Rev. B. 66, 2002, 205416.
- [44]. Zheng Y, Pan Z, Wang X. Advances in photocatalysis in China. Cuihua Xuebao/Chinese J Catal.; 34(3), 2013
- [45] J. Wen, J.Xie, X. Chen, X. Li, An review on g-C₃N₄ based photocatalysts, Appl. Surf. Sci. 391, 2017, 72-123.
- [46] W. Jiang, W. Luo, J. Wang, M. Zhang, Y. Zhu, Enhancement of Catalytic Activity and Oxidative Ability for Graphitic Carbon Nitride, J. Photochem. Photobiol, 28, 2016, 87-115
- [47] S. Ye, R. Wang, M-Z. Wu, Y-P. Yuan, A review on g-C₃N₄ for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction, Appl. Surf. Sci. 358, 2015, 15-27.

- [48] Z. Zhao, Y. Sun, F. Dong, Graphitic carbon nitride based composites: A review, *Nanoscale*, 7, 2015, 15-37
- [49]. Osawa, E. Kagaku (Kyoto, Jpn.), The Evolution of the Football Structure for the C60 Molecule: A Retrospective [and Discussion], *The Fullerenes*, 343, 2010, 1-8
- [50]. Kroto, H. W ; Heath, J. R. ; O'Brien, S. C. ; Curl, R. F. ; Smalley, R. E. *Nature*, 318, 1985, 162–163.
- [51]. Marks, R. W, R. Buckminster Fuller, *Encyclopaedia Britannica, Inc.*, 2013.
- [52]. Taylor, R.; Hare, J. P. ; Abdul-Sada, A. K. ; Kroto, H. W, Isolation, separation and characterisation of the fullerenes C60 and C70: the third form of carbon, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1990, 1423–1425.
- [53] A. Laforgue, SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLYMÈRES CONDUCTEURS APPLICATION AU STOCKAGE DE L'ÉNERGIE, Thèse de Doctorat, université de France (Paris XII), 2001, 1-2
- [54] D. C. Trivedi. In *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, H. S. Nalwa (Ed.), Wiley, Chichester 2, 1997, 505–572
- [55]. D.W. Wang, F. Li, J. Zhao, W. Ren, Z.G. Chen, J. Tan, Z.S. Wu, I. Gentle, G.Q. Lu and H.M. Cheng, Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode, *ACS nano*, 3, 2009, 1745 –1752
- [56] 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.
- [57] M. Vangari, T. Pryor, L. Jiang, Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods, *Journal of Energy Engineering*. 139, 2013, 72–79.
- [58]. M. Mastragostino, C. Arbizzani and F. Soavi, Polymer-based supercapacitors, *Journal Power Sources*, 97–98, 2001, 812-815

- [59]. C. Arbizzani, M. Mastragostino and L. Meneghello, Polymer-based redox supercapacitors: A comparative study, *Electrochim. Acta*, 41, 1996, 21-26
- [60]. P. Sharma and T.S. Bhatti, A review on electrochemical double-layer capacitors, *Energy Conversion and Management*, 51, 2010, 2901-2912
- [61]. M. Mastragostino, C. Arbizzani and F. Soavi, Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors, *Solid State Ionics*, 148, 2002, 493-498
- [62] X. Xia, D. Chao, C.F. Ng, J. Lin, Z. Fan, H. Zhang, Z.X. Shen, H.J. Fan, VO₂ nanoflake arrays for supercapacitor and Li-ion battery electrodes: performance enhancement by hydrogen molybdenum bronze as an efficient shell material, *Mater. Horiz*, 2, 2015, 237–244.
- [63] S. Lindberg, Novel electrolytes for next-generation hybrid supercapacitors, Chalmers University of Technology, Sweden, 2018.
- [64]. Galinski, M., A. Lewandowski, and I. Stepniak, Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*, 51(26), 2006, 5567-5580.
- [65] Emmanuelle PERRICONE, Mise au point d'électrolytes innovants et performants pour supercondensateurs, France Université de GRENOBLE, Thèse soutenue publiquement le 07 juillet 2011, 19
- [66]. Zheng, J.P., J. Huang, and T.R. Jow, The Limitations of Energy Density for Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(6), 1997, 2026-2031.
- [67] C.D.D. Lokhande, D.P.P. Dubal, O.-S.S. Joo, Metal oxide thin film based supercapacitors, *Current Applied Physics*. 11, 2011, 255–270.
- [68] A. Lewandowski, A. Olejniczak, M. Galinski, I. Stepniak, Performance of carbon– carbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes, *Journal of Power Sources*. 195, 2010, 5814–5819.
- [69] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, *Chemical Society*, 44, 2015, 7484—7539

- [70]. Ue, M., K. Ida, and S. Mori, Electrochemical Properties of Organic Liquid Electrolytes Based on Quaternary Onium Salts for Electrical Double-Layer Capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 141(11), 1994, 2989-2996.
- [71]. Ue Makoto, Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and gamma-Butyrolactone, *Journal of The Electrochemical Society*, 141(12), 1994, 3336-3342.
- [72] E. Frackowiak, G. Lota, J. Pernak, Room-temperature phosphonium ionic liquids for supercapacitor application, *Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 86, 2005, 1475.
- [73]. Galinski, M., A. Lewandowski, and I. Stepniak, Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*, 51(26), 2006, 5567-5580.
- [74]. Balducci, A., R. Dugas, P.L. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino, and S. Passerini, High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte. *Journal of Power Sources*, (165(2), 2007, 922-927.
- [75]. Taggougui, M., M. Diaw, B. Carré, P. Willmann, and D. Lemordant, Solvents in salt electrolyte: Benefits and possible use as electrolyte for lithium-ion battery. *Electrochimica Acta*, 53(17), 2008, 5496-5502.
- [76] K.T. Takaya Sato, Gen Masuda, Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications, *Electrochimica Acta*. 49, 2004, 3603–3611.
- [77] A. Brandt, S. Pohlmann, A. Varzi, A. and Balducci, S. Passerini, Ionic liquids in supercapacitors, *Ionic Liquids for Energy Applications*. 38, 2013, 554–559.
- [78] Trantham J. D., Johnston D. E., Wilson D. C., Systems, methods and devices for Regulation or isolation of backup in memory devices., U.S. Patent Office 2, 2010, 010 033,
- [79] Miller J. R., Burke A., “Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications”, *The Electrochemical Society Interface*, 2008, 53-57.

- [80] Nomoto S., Nakata H., Yoshioka K., et al., Advanced Capacitors and their Application., Journal of Power Sources, 97-98, 2001, 807-811.
- [81] Abbey C., Joos G., Supercapacitor energy storage for wind energy applications, IEEE Transactions on Industry Applications, 43(3), 2007, 769– 776. .
- [82] F. Belhachemi, Modélisation et caractérisation des supercondensateurs à couche double électrique utilisés en électronique de puissance'', thèse de doctorat à l'INPL, Nancy, 2001, 16-17
- [83] M. MCGOUGH, B. COULTER, "Ultracapacitors for power conversion", Maxwell Technologies, 2006, 1-10