

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche scientifique

Université Blida-1

Faculté de Technologies

Département des Energies Renouvelables



Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de Master

Option : Conversion Photovoltaïque

Thème

Etude des couches minces de MnO_2 employés comme matériaux d'électrode pour les supercondensateurs.

Présenté par : KAZOUAI Marouane Izzedine

SIDIALI Billal

Soutenu le 09/07/2023 devant le jury composé par :

Dr Amel Mezaouer	MCB	USDB	Présidente de jury
Dr Abdelhadi Mohamed	MCA	USDB	Examineur
Dr Bouchama Lamia	MCB	USDB	Promotrice

Année universitaire 2022/2023

Dédicace

À nos très chères mères, la lumière des nuits et notre chemin vers le paradis.

*A nos très chers pères, symbole de sagesse, et la cause de notre existence dans cette
vie,*

*Que ce modeste travail, soit l'expression des vœux que vous n'avez cessé de formuler
dans vos prières, que dieu vous préserve santé et longue vie.*

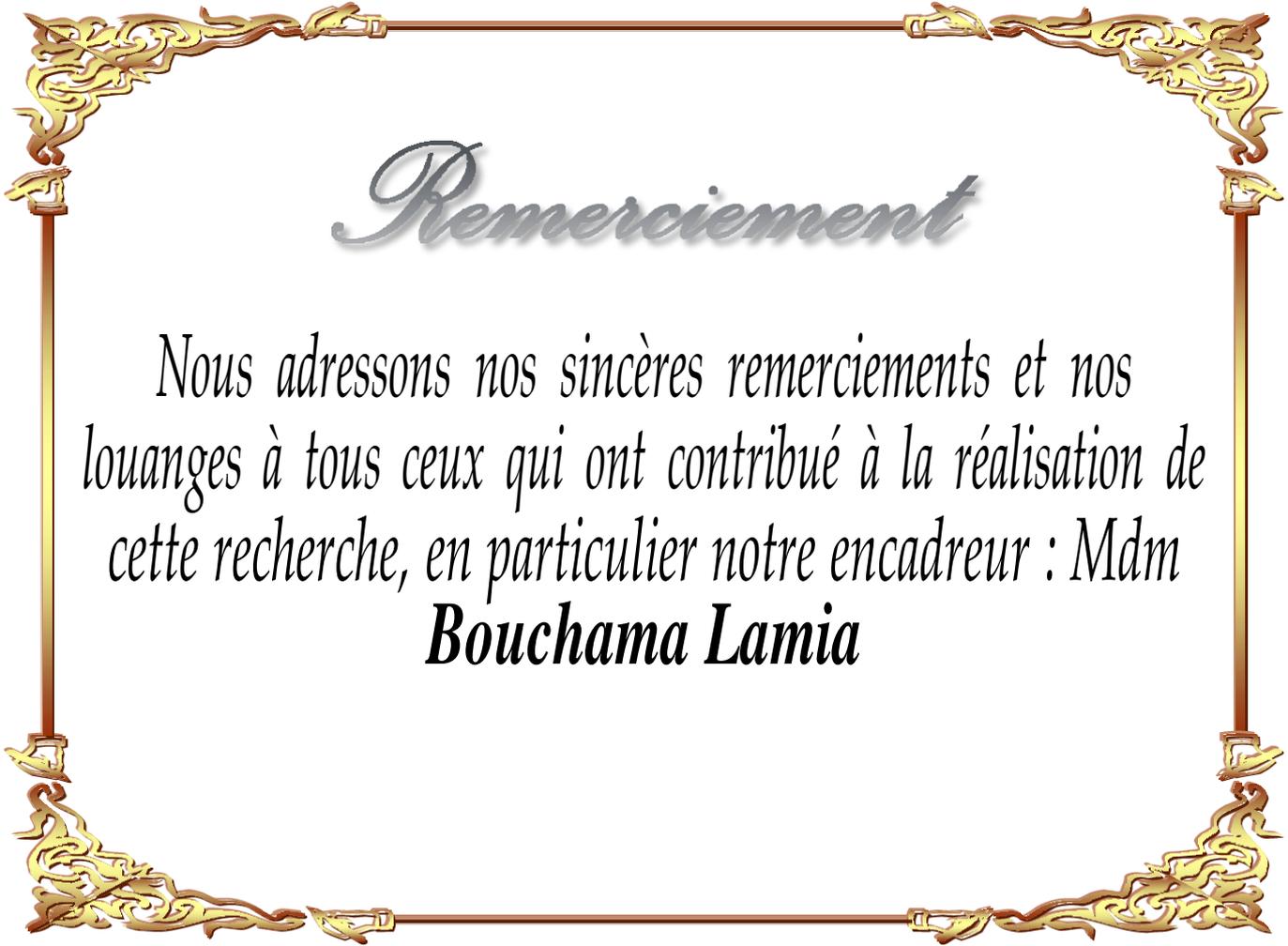
Nous tenons aussi à dédier ce Modeste travail à

Nos chers frères et sœurs

Toutes nos familles, petites et grandes,

Tous nos amis,

*En fin à vous qui prenez la peine de lire ce
mémoire.*



Remerciement

Nous adressons nos sincères remerciements et nos louanges à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cette recherche, en particulier notre encadreur : Mdm
Bouchama Lamia

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableaux	Noms de tableaux	Numéro de page
Tableau I.1	Comparaison des caractéristiques des trois systèmes de stockage de l'énergie électrique	6
Tableau I.2	Valeurs typiques pour la fenêtre électrochimique, la conductivité et la stabilité thermique des électrolytes aqueux, organiques et des liquides ioniques	10

Chapitre II

Tableau II.1	Comparaison de différents matériaux d'électrodes	26
---------------------	--	-----------

Chapitre III

Tableau III.1	Capacité spécifique pour différents potentiels obtenue par les deux méthodes ED et SP	48
Tableau III.2	Résultats obtenus par le modèle de circuit équivalent	51
Tableau III.3	Les capacités surfaciques obtenues par les deux méthodes ED et SP	51

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I

Figures	Noms de Figures	Numéro de page
Figure I.1	Diagramme de Ragone des principaux systèmes de stockage de l'énergie électrique	7
Figure I.2	Comparaison entre le condensateur classique et le supercondensateur électrochimique	7
Figure I.3	Supercondensateur électrochimique à l'état statique chargé et dynamique de décharge	8
Figure I.4	Schéma simplifié d'un supercondensateur et principe de stockage de charges (zoom sur l'interface électrode/électrolyte dans les deux états respectifs non chargé et chargé)	9
Figure I.5	Représentation vue de côté (à gauche) et vue du dessus (à droite) de la structure du graphite	12
Figure I.6	Electrochemical Double Layer Capacitor (EDLC)	16
Figure I.7	un Condensateurs hybrides	17

Chapitre II

Figure II.1	Structures cristallographiques de MnO ₂	22
Figure II.2	Montage à trois électrodes	27
Figure II.3	Représentation schématique d'un appareil de Spray pyrolyse	28

Liste des figures

Figure II.4	Schéma montrant le fonctionnement d'un diffractomètre	30
Figure II.5	Particules émises lors de l'interaction électron-matière.	31
Figure II.6	Caractéristiques typiques de la voltamétrie cyclique pour des charges/décharges d'un condensateur électrochimique	35
Figure II.7	Diagramme de Nyquist schématisant un matériau capacitif (a) ou pseudocapacitif (b), avec différents circuits équivalents possible	37
<h3>Chapitre III</h3>		
Figure III.1	Electrodéposition de MnO ₂ sur le substrat de graphite par chronocoulométrie	40
Figure III.2	Spectres de DRX du substrat de graphite, couche mince de MnO ₂ (SP) et couche mince de MnO ₂	42
Figure III.3	Spectres IRTF des couches minces de MnO ₂ sur le substrat de graphite.	43
Figure III.4	Images MEB des couches minces de MnO ₂	44
Figure III.5	Microanalyse EDX des couches minces de MnO ₂	45
Figure III.6	Voltamogrammes cycliques des couches minces de MnO ₂ pour différents potentiels à une vitesse de balayage de 10 mV.s ⁻¹ dans Na ₂ SO ₄ 0,5 M	47
Figure III.7	Evolution de la capacité en fonction de la tension de charge	49
Figure III.8	Durée de vie de supercondensateur à base des couches minces de MnO ₂	52

Liste des figures

Résumé

ملخص:

في المشروع النهائي للدراسة المسمى «دراسة الطبقات الرقيقة مشكلة من أكسيد MnO_2 لاستخدامها كمواد لأقطاب المكثفات الفائقة»، قمنا بدراسة خصائص وأداء الطبقات الرقيقة من ثاني أكسيد المنغنيز (MnO_2) كمادة إلكترونية. أجرينا بحثاً في الأدبيات لفهم مبادئ التشغيل للمكثفات الفائقة والخصائص المرغوبة لمواد الأقطاب الكهربائية. ثم قمنا بتصنيع ووصف الطبقات الرقيقة من MnO_2 باستخدام طريقتين: طريقة الطلاء الكهربائي (ED) وطريقة الرش الهوائي (SP)، ثم تم تقييم التركيبة المورفولوجية، الكيميائية والخصائص الكهروكيميائية للطبقات. أظهرت النتائج أن طبقات MnO_2 الرقيقة لديها أداء واعد من حيث سعة تخزين الطاقة والطاقة المحددة. ومع ذلك، لا تزال هناك تحديات طويلة الأجل للاستقرار والاستدامة. تفتح هذه الدراسة آفاقاً مثيرة للاهتمام لتطوير مكثفات فائقة أكثر كفاءة واستدامة.

كلمات مفتاحية: طبقة رقيقة MnO_2 ، القطب الكهربائي، المكثف الفائق، تخزين الطاقة.

Résumé :

Dans notre projet de fin d'études intitulé "Étude de couches minces à base de MnO_2 pour les électrodes de supercondensateurs", nous avons étudié les propriétés et les performances des couches minces de dioxyde de manganèse (MnO_2) en tant que matériaux d'électrode. Nous avons effectué une recherche bibliographique afin de comprendre les principes de fonctionnement des supercondensateurs et les caractéristiques souhaitables des matériaux d'électrode. Ensuite, nous avons fabriqué et caractérisé les couches minces de MnO_2 utilisant deux méthodes : la méthode d'électrodéposition (ED) et la méthode de spray pneumatique (SP), évaluant leur morphologie, leur composition chimique et leurs performances électrochimiques. Les résultats ont montré que les couches minces de MnO_2 présentaient des performances prometteuses en termes de capacité de stockage d'énergie et de puissance spécifique. Cependant, des défis restent à surmonter en matière de stabilité à long terme et de durabilité. Cette étude ouvre des perspectives intéressantes pour le développement de supercondensateurs plus performants et durables.

Mots-clés : couche mince MnO_2 , électrode, supercondensateur, stockage de l'énergie.

Abstract:

In our final study project "Study of MnO_2 -based thin layers for supercapacitor electrodes", we studied the properties and performance of thin layers of manganese dioxide (MnO_2) as electrode materials. We conducted a literature search to understand the operating principles of supercapacitors and the desirable characteristics of electrode materials. Then we manufactured and characterized the thin layers of MnO_2 using two methods: the electroplating method (ED) and the pneumatic spray method (SP), evaluating their morphology, chemical composition, and electrochemical performance. The results showed that MnO_2 's thin films had promising performances in terms of energy storage capacity and specific power. However, long-term stability and sustainability challenges remain. This study opens up interesting prospects for the development of more efficient and sustainable supercapacitors.

Keywords: MnO_2 thin layer, electrode, supercapacitor, energy storage.

Table des matières

Table des matières

Introduction Générale	1
CHAPITRE I : Généralités sur les supercondensateurs	4
I.1. Introduction.....	5
I.1. Les supercondensateurs	5
I.2. Principe général de fonctionnement	7
I.3. Structure de base d'un supercondensateur	10
I.3.1. Electrolyte	10
I. 3.2. L'électrode	12
I.3.3. Séparateur.....	12
I.4. Paramètres d'un supercondensateur	13
I.4.1. Capacité.....	13
I.4.2. Tension nominale.....	14
I.4.3. Tension de charge et de décharge	14
I.4.4. Densité d'énergie.....	14
I.4.5. Densité de puissance	14
I.5.6. Résistance interne	15
I.5.7. Durée de vie	15
I.8. Les différents types de supercondensateurs	15
I.8.1. Electrochemical Double Layer Capacitor (EDLC).....	15
I.8.2. Pseudo (Redox) Condensateurs.....	16
I.8.3. Condensateurs hybrides.....	16
I.9. Les types de supercondensateurs à base d'oxydes métalliques	17
I.9.1. Les supercondensateurs à électrode symétrique	17
I.9.2. Les supercondensateurs à électrode asymétrique.....	17
I.9.3. Les supercondensateurs à électrolyte solide hybride.....	17
I.9.4. Les supercondensateurs à électrolyte polymère	18
I.10. Domaine d'application des supercondensateurs	18
I.11. Conclusion	19
CHAPITRE II : Matériels et méthodes	20
II.1. Introduction	21
II.2. Matériaux utilisés	21
II.2.1. Supercondensateurs à base d'oxyde de manganèse	21

Table des matières

II.2.1.1. Oxyde de manganèse	22
II.2.1.2. Polymères liants et électrolytes.....	24
II.3. Techniques expérimentales	26
II.3.1. Techniques d'élaboration des matériaux.....	26
II.3.1.1. Synthèse électrochimique (Chrono-coulométrie).....	26
II.3.1.2. Synthèse physicochimique (Spray pyrolyse)	28
II.3.2. Techniques de caractérisation	29
II.3.2.1 Caractérisations physicochimiques.....	29
II.3.2.2. Caractérisations électrochimiques (Tests pseudocapacitifs)	33
II.4. Conclusion.....	37
CHAPITRE III : Résultats et discussions	38
III.1. Conditions expérimentales	39
III.1.1. Synthèse des couches minces du MnO ₂	39
III.1.1.1. Par la méthode d'électrodéposition (ED)	39
III.1.1.2. Par la méthode de spray pneumatique (SP).....	40
III.2. Résultats et discussions	41
III.2.1. Caractérisations physicochimiques	41
III.2.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	41
III.2.1.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (IRTF)	42
III.2.1.3. Caractérisation par le microscope électronique à balayage (MEB)	43
III.2.1.4. Caractérisation par la microanalyse EDX	44
III.2.2. Caractérisations électrochimiques.....	45
III.2.2.1. Caractérisation par la voltamétrie cyclique (VC)	45
III.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	50
III.3. Conclusion.....	52
Conclusion générale	54
Références.....	56

Introduction Générale

Introduction Générale

Depuis quelques années, la demande de nouvelles sources de puissance s'est fortement accrue. Les applications nouvelles qui requièrent de tels dispositifs sont, par exemple, les véhicules électriques, les dispositifs de communication numériques et les ordinateurs, les éoliennes. Dans ce contexte, les chercheurs industriels et académiques ont tenté de développer de nouveaux systèmes électrochimiques ou d'améliorer l'efficacité et la sécurité de systèmes existants.

Les batteries offrent une capacité de stockage d'énergie élevée, mais elles présentent l'inconvénient d'avoir des cycles de charge et de décharge relativement lents, ce qui limite leur puissance. En revanche, les supercondensateurs sont des systèmes de stockage électrochimiques prometteurs. Ils peuvent stocker davantage d'énergie que les condensateurs diélectriques et délivrer une puissance supérieure à celle des batteries. Cependant, la densité d'énergie relativement faible dans les supercondensateurs est la principale limitation de leur utilisation comme source d'énergie principale pour remplacer les batteries. L'une des approches les plus intensives pour surmonter l'obstacle de la faible densité d'énergie consiste à développer de nouveaux matériaux d'électrode pour supercondensateurs.

Actuellement, le développement des nouveaux matériaux de haute performance pour supercondensateurs suscite une attention considérable. Ces recherches sont dans le but de permettre de se rapprocher aux résultats des batteries, sans pour autant perdre les avantages en termes de cyclabilité et de densité de puissance, capables de répondre aux exigences d'applications très énergivores telles que les véhicules électriques et hybrides. Une électrode performante doit répondre aux critères suivants :

- Faible résistance électrique ;
- Interface stable et faible résistance de contact avec le capteur de charge ;
- Densité de capacité élevée (en F / m^3) ;
- Stabilité chimique ;
- Bonne stabilité mécanique.

Les matériaux les plus populaires utilisés comme matériaux d'électrodes est le carbone qui développe bien souvent des surfaces spécifiques très importantes pour pouvoir adsorber/désorber de grandes quantités d'ions à leur surface au cours des cycles de charge/décharge. Ils sont également peu coûteux, peuvent atteindre de très hautes densités de

Introduction générale

puissance et ont une excellente durée de vie, généralement supérieure à 1 million de cycles. Cependant, la densité d'énergie de ces systèmes actuels (supercondensateurs à base de carbone) est un point limitant et doit être améliorée afin de pouvoir étendre le domaine d'application des supercondensateurs.

Une des voies d'amélioration possible consiste à remplacer une des électrodes de carbone par une électrode pseudo-capacitive. Un comportement pseudo-capacitif est caractérisé par des réactions faradiques de surface, ce qui permet de maintenir des temps de réponse rapides tout en augmentant la quantité de charge stockée. Plusieurs matériaux sont connus pour leur aptitude à réaliser un tel stockage comme les polymères conducteurs ou des oxydes de métaux de transition tels que RuO_2 ou MnO_2 . L'oxyde de manganèse MnO_2 joue un rôle majeur dans la technologie des supercondensateurs, en raison de leur coût relativement faible, faible toxicité, une excellente performance électrochimique et un caractère respectueux de l'environnement. Il est très utilisé pour ses propriétés pseudo-capacitives dans le stockage de l'énergie.

Dans ce contexte, l'objectif de notre travail est de faire améliorer les performances des couches minces de MnO_2 employées comme matériaux d'électrodes pour supercondensateurs. Ces couches minces seront élaborées par deux techniques : l'électrodéposition (ED) et le spray pneumatique (SP). A cet effet, une étude comparative entre les propriétés physico-chimiques et électrochimiques de ces couches minces sera menée. Notre travail comporte trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les supercondensateurs et leur principe de fonctionnement.

Le deuxième chapitre présente le matériel utilisé (oxyde de manganèse), ses différentes méthodes de synthèse ainsi que les méthodes physicochimiques employées pour son caractérisation, plus particulièrement électrochimiques.

Finalement, le troisième chapitre présente les résultats et discussions des supercondensateurs à base de MnO_2 , où nous avons cherché à améliorer leurs capacités spécifiques, la puissance ainsi que leur densité d'énergie.

Enfin, une conclusion globale clôture ce travail en résumant les résultats clés obtenus. Il convient de souligner que ce domaine de recherche se concentre sur les énergies propres, renouvelables et durables, qui sont au cœur des préoccupations des pays développés qui rivalisent pour leur avancement.

CHAPITRE I : Généralités sur les supercondensateurs

I.1. Introduction

Le stockage de l'énergie est le fait de préserver une quantité d'énergie afin de l'utiliser ultérieurement. Il est au cœur des enjeux actuels et apparaît comme une technologie essentielle permettant d'ajuster la production ainsi que la consommation d'énergie en minimisant les pertes.

Il existe différents moyens de stockage. Les sources d'énergies fossiles comme le pétrole ou le charbon peuvent, une fois extraites, être facilement isolées, stockées et transportées.

Cependant, cela s'avère plus difficile pour les énergies intermittentes (énergies renouvelables qui ne sont pas disponibles en permanence comme l'énergie solaire ou l'énergie éolienne) ce qui va nécessiter des systèmes de stockage d'énergie spécifiques (accumulateurs, supercondensateurs, piles à combustible...). Technologiquement, le développement des équipements portables et des véhicules hybrides (et « tout électrique ») nécessite également des dispositifs de stockage permettant l'obtention de fortes densités d'énergie dans un volume limité et pouvant la restituer rapidement.

Les supercondensateurs sont considérés comme d'excellents candidats pour le stockage de l'énergie en raison de leur densité énergétique, longue durée de vie, densité de puissance, la capacité de charge/décharge rapide, large plage de température de fonctionnement et de leurs respects vers l'environnement. Ils sont aussi caractérisés par des performances intermédiaires entre les condensateurs et les batteries, les rendent utilisables dans diverses applications.

I.1. Les supercondensateurs

Encore appelés condensateurs électrochimiques ou condensateurs à double couche électrochimique, ce sont des condensateurs électrochimiques présentant de grandes capacités (d'où le préfixe "super"). Ils sont composés de matériaux d'électrode à forte surface spécifique, ce qui leur permet d'accumuler de grandes quantités de charges de surface et d'offrir ainsi des capacités importantes (jusqu'à plusieurs milliers de fois ~~ce~~ d'un condensateur).

Le supercondensateur possède une puissance instantanée plus importante que celle des batteries et une énergie plus grande que celle des condensateurs classiques. Sa durée de vie est plus élevée que celle des batteries (plusieurs centaines de milliers de cycles). Le diagramme de Ragone représente les différents systèmes de stockage d'énergie électrique dans le plan puissance spécifique/énergie spécifique. Ce diagramme montre que les

Chapitre I : généralités sur les supercondensateurs.

condensateurs électrolytiques possèdent une très grande densité de puissance mais une très faible énergie spécifique. Ils sont utilisés généralement pour des constantes de temps inférieures à quelques centaines de ms. Les batteries ont une densité de puissance très faible et une énergie spécifique élevée. Elles peuvent être utilisées avec une constante de temps supérieure à la minute. Entre les batteries et les condensateurs électrolytiques on trouve les supercondensateurs qui sont utilisés pour une utilisation de stockage de l'énergie avec une constante de temps inférieure à quelques dizaines de secondes [1].

Comme le montrent le tableau I.1 présentant les principales caractéristiques des trois systèmes et le diagramme de Ragone de la figure I.1. L'intérêt des supercondensateurs réside dans leur capacité à fournir une puissance de 10 à 100 fois supérieure à celle des accumulateurs, et une énergie 10 à 100 fois plus élevée que celle des condensateurs diélectriques [2].

Tableau I.1 : Comparaison des caractéristiques des trois systèmes de stockage de l'énergie électrique [2].

	Condensateurs	Supercondensateurs	Accumulateurs
Stockage des charges	capacitif (adsorption de charges)	capacitif (adsorption d'ions)	faradique
Energie (Wh/kg)	< 0,1	1 - 10	30 - 250
Puissance (W/kg)	> 10 000	1000 - 20 000	< 10 000
Temps de charge/décharge	1 μ s - 1 ms	1 - 30 s	0,2 - 10 h
Cyclabilité	∞	$10^5 - 10^6$	300 - 10 000
Rendement énergétique	$\approx 100\%$	85 - 98%	60 - 95%

Donc, Les supercondensateurs sont utilisés dans des applications où une grande quantité d'énergie doit être stockée et libérée rapidement, comme les véhicules électriques.

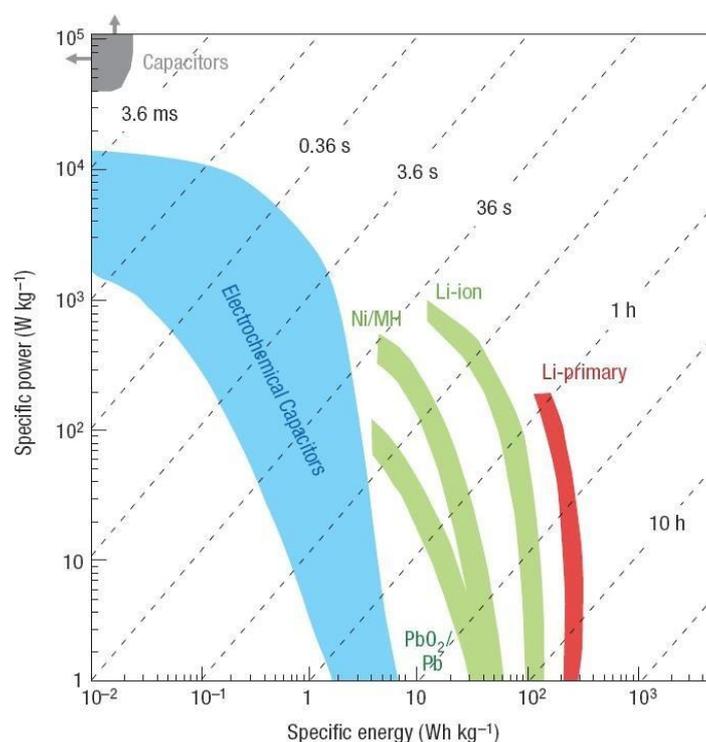


Figure I.1 : Diagramme de Ragone des principaux systèmes de stockage de l'énergie électrique [3].

I.2. Principe général de fonctionnement

Un supercondensateur se compose de deux collecteurs de courant, deux électrodes carbonées poreuses immergées dans un électrolyte (reliant ioniquement les deux électrodes). Un séparateur poreux est placé entre les deux électrodes [4].

Un supercondensateur se présente sous la même forme qu'un condensateur électrochimique classique à la seule différence qu'il ne possède pas de couche diélectrique dans sa partie électrolytique liquide tel qu'il lustré à la figure I.2 [5].

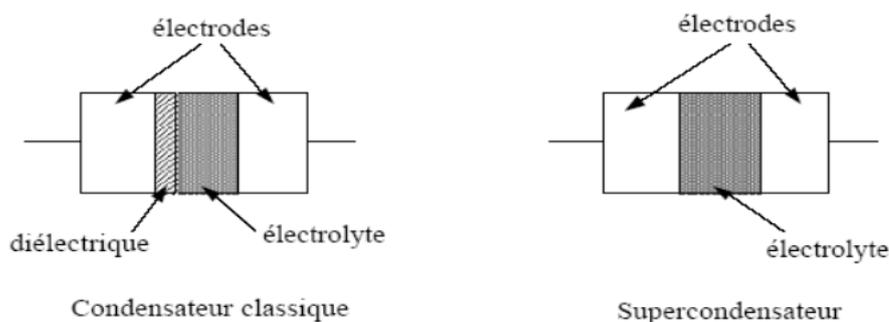


Figure I.2 : Comparaison entre le condensateur classique et le supercondensateur électrochimique [5].

Chapitre I : généralités sur les supercondensateurs.

L'isolement électrique entre les deux électrodes se fait par l'intermédiaire du solvant contenant l'électrolyte. Le principe général de fonctionnement repose alors sur la formation d'une double couche électrique à l'interface de la solution électrolyte et d'une électrode polarisable. L'application d'une différence de potentiel aux bornes du dispositif entraîne le stockage électrostatique de charges, ou l'orientation des ions de l'électrolyte, dans la double couche aux deux interfaces électrode-électrolyte. Celle-ci est formée, et ensuite relâchée, ce qui en résulte un mouvement parallèle des électrons dans le circuit externe, d'où la génération d'une énergie électrique. La figure I.3 illustre ce processus électrochimique de base :

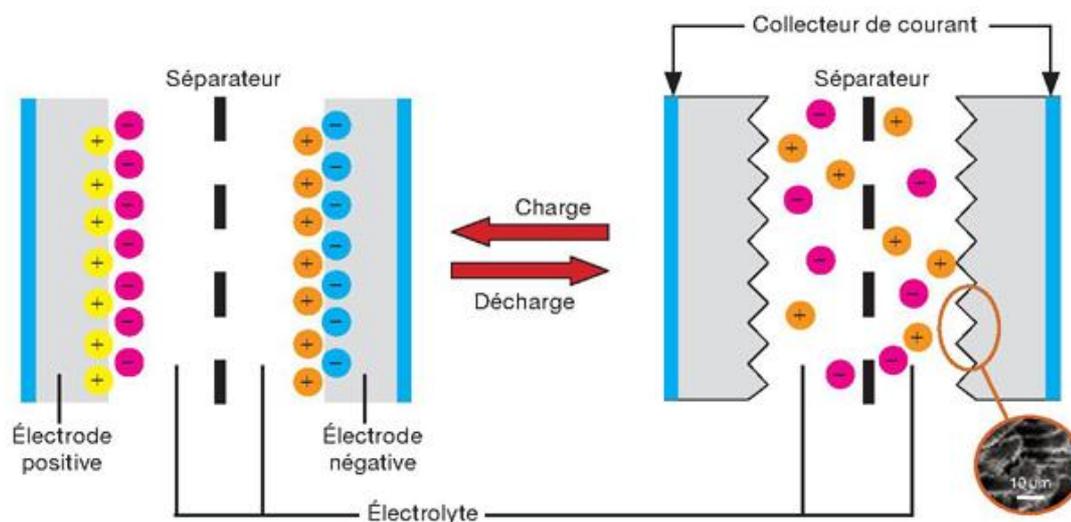


Figure I.3 : Supercondensateur électrochimique à l'état statique chargé et dynamique de décharge.

L'assemblage d'un supercondensateur est schématisé sur la figure I.4. Chaque électrode se compose d'un matériau conducteur électronique déposé sur une feuille métallique, généralement en aluminium, qui sert de collecteur de courant. Le matériau de l'électrode est de nature poreuse ce qui lui confère une surface spécifique importante très supérieure à celle des électrodes classiques. En ce qui concerne le séparateur, il est caractérisé par une haute conductivité ionique et une grande résistance électronique.

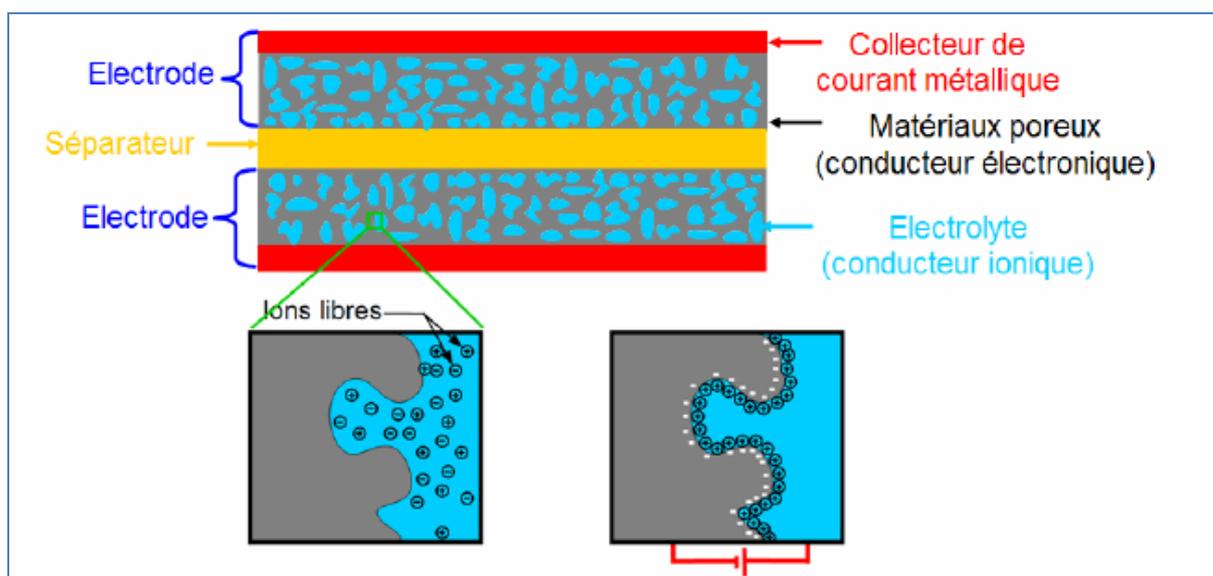


Figure I.4 : Schéma simplifié d'un supercondensateur et principe de stockage de charges (zoom sur l'interface électrode/électrolyte dans les deux états respectifs non chargé et chargé).

La distance qui sépare les électrons des ions est très faible et du même ordre de grandeur que la taille des ions. Associée à la grande surface des interfaces électrodes/électrolyte ($>1000\text{m}^2/\text{g}$), nous obtenons ainsi une capacité importante, jusqu'à 5000 F par cellule de 2.7 V. Cette grande capacité permet de stocker une énergie conséquente, 5Wh pour l'élément précédent. De plus, la haute conductivité des matériaux utilisés conduit à une très faible résistance série interne du supercondensateur qui est alors capable d'échanger des puissances instantanées importantes. L'autre avantage du supercondensateur est lié au fait qu'il peut fonctionner à très basse température (jusqu'à -40°C), contrairement aux batteries très peu performantes pour les températures négatives. Enfin, le supercondensateur peut subir un nombre important de cycles de charge/décharge, fonctionnement pour lequel il présente une durée de vie particulièrement intéressante. La présence de l'électrolyte limite la tenue en tension ($\approx 1\text{V}$ lorsqu'il s'agit d'un électrolyte aqueux et 2.3 à 2.8 V pour un électrolyte organique). En effet, une surtension maintenue provoque la décomposition de l'électrolyte ce qui nécessite des précautions d'utilisation particulières. De plus, ces niveaux de tension étant incompatibles avec les applications visées, on doit, comme pour les batteries, associer plusieurs éléments en série, avec les problèmes d'équilibrage que cela peut poser [6].

I.3. Structure de base d'un supercondensateur

I.3.1. Electrolyte

Comme évoqué précédemment, le choix de l'électrolyte détermine la tension de fonctionnement du dispositif de stockage. En effet, la tension de fonctionnement dépend majoritairement de la stabilité thermique et électrochimique de l'électrolyte. De plus, l'électrolyte est aussi un élément clé pour plusieurs autres propriétés comme la densité de puissance (qui dépend directement des affinités entre l'électrode et les ions de l'électrolyte ainsi que de sa conductivité), la stabilité thermique, la cyclabilité, l'auto-décharge ou encore la toxicité. On répertorie principalement trois types d'électrolytes liquides : les électrolytes aqueux, les électrolytes organiques et les électrolytes à base de liquides ioniques. Ces trois types d'électrolyte ont des propriétés très différentes. Trois propriétés sont particulièrement intéressantes : la fenêtre électrochimique, la conductivité et la température de fonctionnement. Le tableau I.2 résume ces différentes propriétés pour les trois types d'électrolytes.

Tableau I.2 : Valeurs typiques pour la fenêtre électrochimique, la conductivité et la stabilité thermique des électrolytes aqueux, organiques et des liquides ioniques.

	Fenêtre électrochimique (V)	Conductivité ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Stabilité thermique ($^{\circ}\text{C}$)
Electrolyte aqueux	1,0 - 1,3 [7]	> 100 [8]	5 - 80 [7]
Electrolyte organique	2,5 - 2,7 [7]	60 [7]	-40 - 70 [9]
Liquide ionique	3,5 - 4,0 [7]	< 15 [10]	-50 - 100 [9]

Si l'on s'intéresse à la fenêtre électrochimique (première colonne du tableau I.2), on voit que pour les électrolytes aqueux, la fenêtre est très limitée (1,0 - 1,3 V). Cela est dû à la dégradation du solvant, en raison des réactions d'évolution de l'oxygène (OER) et de l'hydrogène (HER). Pour les électrolytes organiques, la fenêtre est généralement plus large (2,5 - 2,7 V), mais reste moins importante que pour les électrolytes à base de liquides ioniques (3,5 - 4,0 V).

Dans la famille des électrolytes aqueux, on peut distinguer trois sous-familles : les électrolytes acides, alcalins et neutres. Ces trois sous-familles sont respectivement

Chapitre I : généralités sur les supercondensateurs.

représentées par les électrolytes H_2SO_4 , KOH et Na_2SO_4 qui sont les plus fréquemment utilisés. Parmi ces trois sous-familles, les électrolytes acides sont ceux qui ont suscité le plus d'intérêt ces dernières années [7]. Bien que leurs fenêtres électrochimiques soient limitées, ils ont l'avantage d'être souvent très peu coûteux et très peu toxiques. Ils possèdent aussi une conductivité généralement plus importante que les électrolytes organiques ou à base de liquides ioniques [8,10]. Par exemple, on peut atteindre une conductivité de $0,8 \text{ S.m}^{-1}$ pour un électrolyte $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ à 25°C .

Les électrolytes organiques sont les plus utilisés sur le marché des supercondensateurs. Ils possèdent une fenêtre électrochimique plus large que les électrolytes aqueux, ce qui améliore les densités d'énergie et de puissance des dispositifs. Les électrolytes organiques typiques sont composés d'un sel dissous dans l'acétonurie ou le propylène carbonate. Comparés aux électrolytes aqueux, ils ont un coût plus élevé et une conductivité plus faible. Par exemple, la conductivité ionique de l'électrolyte $1 \text{ M TEABF}_4/\text{ACN}$ est $0,06 \text{ S.m}^{-1}$ à 25°C [10]. Ils sont aussi plus toxiques, volatils et inflammables. Contrairement aux électrolytes aqueux, leur utilisation requiert une étape de purification très contrôlée pour éliminer les impuretés, comme l'eau par exemple, puisque cela peut causer des dégradations ainsi que l'autodécharge du dispositif du stockage [11].

Les liquides ioniques sont des sels ayant une température de fusion basse ($< 100^\circ\text{C}$). Ils sont donc liquides à température ambiante. Généralement ces liquides sont composés d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique. Les cations couramment utilisés sont les ammoniums, les pyridiniums, les imidazoliums, les pyrrolidiniums et les sulfoniums. Les anions eux sont généralement le tétrafluoroborate, l'hexafluorophosphate, le triflate et le bis (trifluoromethanesulfonylimide). Ce sont des électrolytes très versatiles puisque l'on peut faire une multitude de combinaisons cation/anion. Dépendamment de cette combinaison, les propriétés changent. On peut donc créer des électrolytes avec des propriétés variées et adapter l'électrolyte aux propriétés souhaitées. Ils ont l'avantage d'être aussi peu toxiques et stables sur une large gamme de température et de potentiel. Néanmoins, ils ont généralement une conductivité plus faible que les électrolytes aqueux et organiques.

I. 3.2. L'électrode

Le matériau d'électrode utilisé a un impact déterminant sur les mécanismes de stockage des charges. En effet, dépendamment de l'électrode utilisée on va avoir des processus purement capacitifs (supercondensateurs à double couche électrochimique), purement faradiques (batteries) ou mélangeant les deux (supercondensateurs pseudo-capacitifs et hybrides). Dans cette partie nous allons nous focaliser sur des électrodes utilisées dans les supercondensateurs à double couche électrochimique : les électrodes de graphite et les électrodes en carbone poreux.

Les électrodes de graphite sont des électrodes planes. Elles sont composées de plusieurs couches de graphène empilées, chaque couche étant espacée de 3,55 Å (voir la figure I.5). Ce type d'électrode n'est pas le plus utilisé dans les applications commercialisées. En effet, le graphite possède une surface spécifique bien plus faible qu'un carbone poreux, ce qui limite énormément la quantité de charges pouvant être stockée. Cela n'en fait donc pas une électrode de choix pour un supercondensateur [12-15].

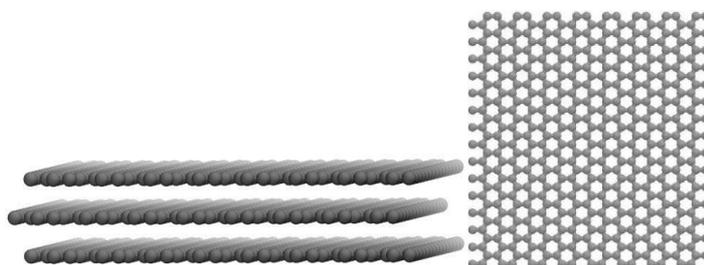


Figure I.5 : Représentation vue de côté (à gauche) et vue du dessus (à droite) de la structure du graphite.

I.3.3. Séparateur

Le séparateur est un composant critique dans l'électrolyte liquide et est placé entre l'électrode positive et négative pour empêcher le contact physique des électrodes sans nuire au transport ionique (Figure I.4). Ces séparateurs sont généralement des polymères macroporeux ou une natte non-tissé [16]. Leurs propriétés de stabilité, de tenue mécanique et de conductivité en présence d'électrolytes ont une incidence importante sur les performances du dispositif (énergie, densité d'énergie, puissance, durée de vie et sécurité).

Pour une haute densité d'énergie et de puissance, le séparateur doit être très mince et de haute porosité et présenter une tenue mécanique élevée. De plus, pour la sécurité

du dispositif, par exemple dans le cas de batteries, les pores de séparateur doivent se colmater quand une surchauffe a lieu (l'effet shut-down). La fonction shut-down peut être obtenue avec un polymère semi-cristallin ayant une température de fusion adaptée (110-150°C). Enfin en plus de ces différents critères, le coût de fabrication (mise en forme comprise) doit être faible.

Beaucoup de séparateurs commerciaux sont disponibles pour l'utilisation dans les batteries mais sont mal adaptés pour les SC (trop faible porosité). Concernant les SC, les types de séparateurs généralement utilisés dépendent du solvant (organique ou eau). Les séparateurs cellulosiques (en papier) ou en polypropylène sont utilisés si l'électrolyte est organique, et les séparateurs en fibre de verre ou céramique sont utilisés en milieu aqueux. Puisque le but de cette étude est de préparer de nouveaux séparateurs polymères pour EDLC [17].

I.4. Paramètres d'un supercondensateur

Les paramètres d'un supercondensateur comprennent la capacité, la tension nominale, les tensions de charge et de décharge, la densité d'énergie, la densité de puissance, la résistance interne et la durée de vie. La capacité est déterminée par la surface des électrodes, la distance entre les électrodes et la composition des matériaux. La tension nominale est la tension maximale à laquelle le supercondensateur peut fonctionner en toute sécurité. Les tensions de charge et de décharge déterminent la quantité d'énergie électrique stockée et fournie par le supercondensateur. La densité d'énergie et la densité de puissance représentent respectivement la quantité d'énergie électrique stockée et fournie par unité de volume ou de masse. La résistance interne est la résistance électrique du supercondensateur lorsqu'il est chargé ou déchargé, tandis que la durée de vie représente la durée pendant laquelle il peut conserver sa capacité et ses autres performances. Les différents paramètres des supercondensateurs seront détaillés.

I.4.1. Capacité

La capacité d'un supercondensateur est un paramètre crucial car elle représente la quantité d'énergie électrique que ce dernier peut stocker. Cette capacité dépend de plusieurs facteurs tels que la surface des électrodes, la distance entre les électrodes et la composition des matériaux. Pour augmenter la capacité d'un supercondensateur, on peut augmenter la

surface des électrodes ou utiliser des matériaux ayant une grande capacité de stockage d'énergie [18].

I.4.2. Tension nominale

La tension nominale est un autre paramètre important car elle représente la tension maximale à laquelle le supercondensateur peut fonctionner en toute sécurité. Si la tension dépasse la tension nominale, cela peut endommager le supercondensateur et réduire sa durée de vie. Pour choisir la tension nominale d'un supercondensateur, il faut prendre en compte les spécifications de l'application pour laquelle il sera utilisé.

I.4.3. Tension de charge et de décharge

Les tensions de charge et de décharge sont également des paramètres importants car elles déterminent la quantité d'énergie électrique stockée et fournie par le supercondensateur. La tension de charge est généralement légèrement supérieure à la tension nominale pour assurer une charge complète. La tension de décharge diminue au fur et à mesure que le supercondensateur se décharge. Il est important de surveiller ces tensions pour éviter que le supercondensateur ne se décharge complètement ou ne soit chargé au-delà de sa limite de tension [19].

I.4.4. Densité d'énergie

La densité d'énergie d'un supercondensateur représente la quantité d'énergie électrique stockée par unité de volume ou de masse. Pour augmenter la densité d'énergie d'un supercondensateur, on peut augmenter la capacité ou la tension nominale, ou utiliser des matériaux ayant une grande densité d'énergie. Cependant, une densité d'énergie élevée peut également entraîner une augmentation de la température du supercondensateur, ce qui peut réduire sa durée de vie [19].

I.4.5. Densité de puissance

La densité de puissance d'un supercondensateur représente la quantité de puissance électrique que le supercondensateur peut fournir par unité de volume ou de masse. Cette densité dépend de la résistance interne du supercondensateur. Pour augmenter la densité de puissance, on peut réduire la résistance interne du supercondensateur [19].

I.5.6. Résistance interne

La résistance interne d'un supercondensateur représente la résistance électrique du supercondensateur lorsqu'il est chargé ou déchargé. Cette résistance peut affecter la performance du supercondensateur, car elle peut entraîner des pertes de puissance ou une augmentation de la température. Pour réduire la résistance interne, on peut utiliser des électrodes plus conductrices ou des électrolytes plus conducteurs.

I.5.7. Durée de vie

La durée de vie d'un supercondensateur est un paramètre important car elle représente la durée pendant laquelle il peut conserver sa capacité et ses autres performances. Cette durée dépend de plusieurs facteurs tels que le nombre de cycles de charge et de décharge, la température, l'humidité et la qualité des matériaux utilisés. Pour augmenter la durée de vie d'un supercondensateur, on peut choisir des matériaux de haute qualité, surveiller la température et l'humidité environnantes et éviter des cycles de charge et de décharge extrêmes.

La compréhension des paramètres des supercondensateurs est importante pour concevoir et utiliser efficacement ces dispositifs. En choisissant les paramètres appropriés, on peut améliorer la capacité, la densité d'énergie, la densité de puissance, la durée de vie et la sécurité des supercondensateurs. Cependant, chaque paramètre a ses limites et des compromis doivent être faits en fonction des spécifications de l'application pour laquelle le supercondensateur sera utilisé.

I.8. Les différents types de supercondensateurs

I.8.1. Electrochemical Double Layer Capacitor (EDLC)

L'énergie est stockée dans la double couche. La charge conduit à une séparation des charges du sel de l'électrolyte et les ions sont accumulés dans les micropores de l'électrode.

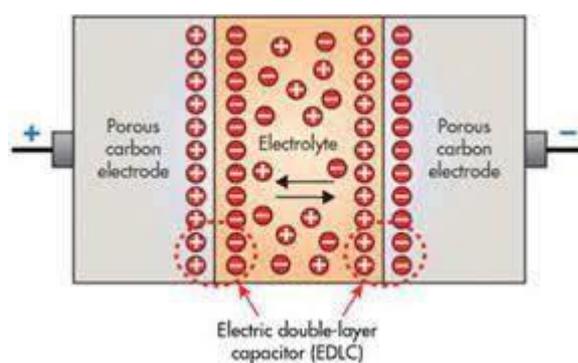


Figure I.6 : Electrochemical Double Layer Capacitor (EDLC) [17].

I.8.2. Pseudo (Redox) Condensateurs

Dans ce cas, l'interaction entre le matériau solide et l'électrolyte implique des réactions Faradiques même si pour un condensateur à double couche idéal il n'y a aucune réaction Faradique. Ils sont semblables à EDLC, mais les électrodes sont faites de polymères conducteurs ou d'oxydes métalliques. Selon Burke, trois types de procédés électrochimiques ont été utilisés dans le développement de supercondensateurs utilisant la pseudo-capacitance. Mettant en jeu

- des réactions redox impliquant des ions de l'électrolyte.
- l'adsorption d'ions de l'électrolyte sur la surface du matériau de l'électrode.
- dopage/ dédopage du polymère dans l'électrode.

Les deux premiers procédés sont des mécanismes principalement dépendants de la surface de l'électrode et le troisième est un procédé moins dépendant de sa surface [20].

I.8.3. Condensateurs hybrides

Comme son nom l'indique ce type de condensateur est un hybride de systèmes évoqués précédemment. Ils sont fabriqués avec une électrode fonctionnant selon le principe EDLC et l'autre électrode étant une pseudo-capacité.



Figure I.7 : un Condensateurs hybrides [21].

I.9. Les types de supercondensateurs à base d'oxydes métalliques

Les supercondensateurs à base d'oxydes métalliques sont parmi les plus couramment utilisés, en raison de leurs propriétés électrochimiques intéressantes et de leur faible coût de production. Ils peuvent être classés en plusieurs types, en fonction de leur structure et de leur composition.

I.9.1. Les supercondensateurs à électrode symétrique

Dans ces supercondensateurs, les deux électrodes sont constituées du même matériau d'oxyde métallique, tel que le dioxyde de manganèse (MnO_2), le dioxyde de nickel (NiO_2) ou le dioxyde de cobalt (CoO_2). Les supercondensateurs à électrode symétrique ont une densité d'énergie relativement faible, mais ils sont plus faciles à produire et moins coûteux.

I.9.2. Les supercondensateurs à électrode asymétrique

Dans ces supercondensateurs, des matériaux différents sont utilisés pour chaque électrode, tels que l'oxyde de nickel-hydroxyle (NiOOH) ou l'oxyde de ruthénium (RuO_2) pour l'électrode positive, et du carbone activé ou du graphite pour l'électrode négative. Les supercondensateurs à électrode asymétrique ont une densité d'énergie plus élevée que les supercondensateurs à électrode symétrique, mais ils sont plus difficiles à produire et plus coûteux.

I.9.3. Les supercondensateurs à électrolyte solide hybride

Ces supercondensateurs combinent un électrolyte solide et un électrolyte liquide pour améliorer les performances. Ils utilisent généralement un électrolyte solide à base d'oxyde de lithium, combiné avec un électrolyte liquide à base de sels de lithium.

I.9.4. Les supercondensateurs à électrolyte polymère

Ils utilisent un électrolyte polymère pour offrir une plus grande stabilité à haute température et une sécurité accrue. Ils sont également moins sensibles à la déshydratation que les supercondensateurs à électrolyte liquide.

I.10. Domaine d'application des supercondensateurs

Les premières commercialisations des supercondensateurs ont été développées à la fin des années 1970 pour la sauvegarde de mémoire informatique (en cas par exemple de changement de pile). Cette application, encore très courante, concerne des composants souvent dénommés « gold capacitor » qui possèdent des capacités de quelques dixièmes à quelques dizaines de farads.

Entre la fin des années 1990 et le début des années 2000, les premiers supercondensateurs de puissance avec des capacités de plusieurs centaines ou milliers de farads et des courants de charge/décharge supérieurs à 100 A ont été commercialisés. Les applications concernées sont, comme nous l'avons vu précédemment, celles nécessitant des temps de recharge rapide (de l'ordre de quelques dixièmes de seconde à quelques dizaines de secondes).

Dans le domaine du transport, la récupération de l'énergie de freinage de véhicules est donc une application typique de leur utilisation. Ils sont employés par exemple dans des bus hybrides ou des tramways, l'énergie de freinage récupérée étant réutilisée lors des phases d'accélération des véhicules [22].

Pour les tramways, les supercondensateurs peuvent être alors soit embarqués, soit stationnaires, la récupération d'énergie pouvant atteindre plusieurs centaines de MWh/an.

Concernant le domaine de l'automobile, les supercondensateurs du système i-ELOOP de Mazda se rechargeant lors des phases de décélération sont ensuite utilisés pour la fonction « Stop & Start » et momentanément pour alimenter les auxiliaires du véhicule.

Nous pouvons aussi trouver des supercondensateurs (2 de 1200 F en série) dans plus d'un million de véhicules de PSA possédant la fonction « Stop & Start » baptisée « e-HDi ». Un système assez similaire vient d'être commercialisé sur des voitures du groupe General Motors.

Chapitre I : généralités sur les supercondensateurs.

D'autres applications de récupération de l'énergie de freinage existent comme pour les grues portuaires à motorisation hybride où les supercondensateurs sont alimentés lors de la descente des charges et restituent leur énergie en phase de levage [22].

Une part importante du marché des supercondensateurs de puissance se rapporte aux éoliennes. Ils permettent d'orienter leurs pales en fonction de la vitesse du vent pour optimiser l'énergie récupérable par l'éolienne et la mettre en sécurité en cas de vent trop violent.

Il existe des applications spécifiques comme celle relative à l'alimentation permettant l'ouverture d'urgence des 16 portes de l'Airbus A380 grâce à 54 supercondensateurs par porte en configuration redondante.

Comment ne pas évoquer une des applications la plus remarquable puisqu'il s'agit de la plus grande pelle hydraulique au monde pour le secteur minier (la 6120B H FS Cat® de Caterpillar) avec un poids en charge de 1400 tonnes et intégrant 98 modules (association de plusieurs supercondensateurs en série) de 125volts chacun.

Ceux-ci stockent l'énergie lors de la décélération des balancements et lors des mouvements d'abaissement de la flèche et permettent d'alimenter le système électrohydraulique lorsque la machine nécessite un maximum de puissance, par exemple lors de la phase d'excavation ce qui permet de réduire la consommation de carburant de 25 % par tonne extraite.

Enfin, un fort marché potentiel concerne le stockage de l'énergie dans les réseaux d'énergie électrique. En effet, avec le développement des énergies renouvelables, la part de centrales électriques traditionnelles sera moindre et comme le stockage inertiel disponible dû aux alternateurs ne sera plus suffisant pour assurer la stabilité et la qualité du réseau (régulation de fréquence), le stockage par supercondensateurs sera le candidat idéal [22].

I.11. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des généralités sur les supercondensateurs, nous avons tout d'abord donné le principe de fonctionnement, ses constituants et leurs caractéristiques. Puis, nous avons rappelé une brève description sur ses différents types, enfin, nous avons présenté leurs domaines d'application.

CHAPITRE II : Matériels et méthodes

II.1. Introduction

Le dioxyde de manganèse (MnO_2) est un matériau intéressant en raison de ses propriétés chimiques et physiques particulières. Il présente une structure cristalline complexe et peut être obtenu sous différentes formes, telles que l' α - MnO_2 , le β - MnO_2 , le γ - MnO_2 , etc. Ces différentes formes cristallines confèrent au dioxyde de manganèse des propriétés variées, notamment en termes de conductivité électrique, de capacité de stockage d'énergie et de stabilité chimique.

Cette étude vise de comprendre comment élaborer efficacement des couches minces de dioxyde de manganèse et comment caractériser leurs propriétés pour une utilisation optimale dans diverses applications. Pour cela, nous examinerons en détail les différentes techniques d'élaboration des couches minces de MnO_2 , synthèse électrochimique (chronocoulométrie), synthèse physicochimique (spray pyrolyses). Chaque technique présente des avantages et des limitations spécifiques en termes de contrôle de la composition, de l'épaisseur et de la structure des couches minces obtenues.

Nous nous intéresserons également à la caractérisation des couches minces de MnO_2 , en utilisant une variété de techniques d'analyse avancées. Cela comprendra des techniques de caractérisation structurale, telles que la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage, pour déterminer la structure cristalline et la morphologie des couches minces. Des techniques de caractérisation électrochimique, telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique, seront utilisées pour évaluer les propriétés électrochimiques et la capacité de stockage d'énergie des couches minces de MnO_2 .

II.2. Matériaux utilisés

II.2.1. Supercondensateurs à base d'oxyde de manganèse

L'oxyde de manganèse existe dans une dizaine de structures aux propriétés physiques et électrochimiques différentes (Figure II.1) : cela ouvre la voie à des investigations multiformes [23]. Plusieurs études intéressantes ont mis en évidence les avantages et les inconvénients de ces structures pour leur application en tant que supercondensateurs électrochimiques [24]. Des études des capacités de différentes structures de MnO_2 ont montré que la morphologie dépend du mode de synthèse (précurseur, température de recuit)

et conduit à des variations importantes des valeurs de capacité spécifiques obtenues [25]. La même étude suggère que, contrairement à la structure du carbone, la surface spécifique de l'oxyde de manganèse a une influence limitée sur les performances électrochimiques du composé. Cependant, la capacité spécifique est liée à la conductivité ionique, qui est liée à la microstructure utilisée.1

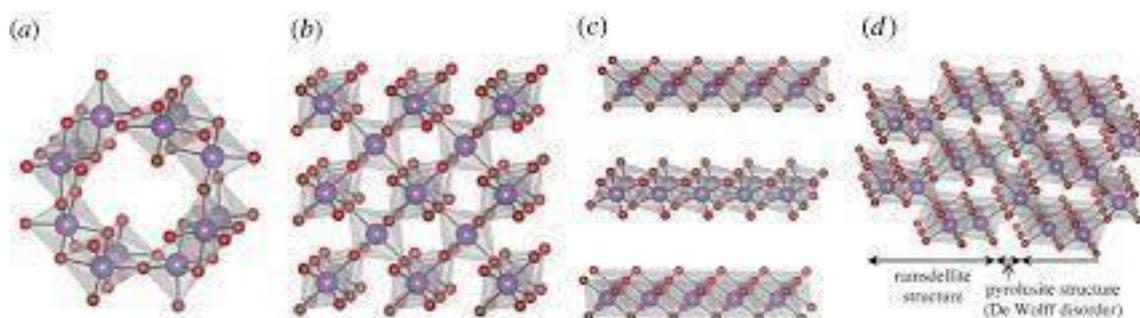


Figure II.1 : Structures cristallographiques de MnO₂ [26].

Les systèmes à base d'oxydes métalliques offrent de bonnes performances énergétiques.

Les matériaux d'électrode recherchés sont ceux qui concilient les propriétés suivantes :

- Une surface spécifique élevée ;
- Une bonne conductivité électronique ;
- La possibilité de réactions redox réversibles mettant en jeu, idéalement, un nombre maximal de degrés d'oxydation dans une plage de potentiel compatible avec la stabilité électrochimique de l'électrolyte ;
- Une solubilité négligeable dans l'électrolyte ;
- Une bonne conductivité ionique vis-à-vis des ions de l'électrolyte impliqués dans les réactions redox.

II.2.1.1. Oxyde de manganèse

Les supercondensateurs à base d'oxyde de manganèse (MnO₂) en tant que matériau d'électrode active attirent actuellement beaucoup d'attention en raison de leur coût relativement faible, de leur faible toxicité, de leurs excellentes performances électrochimiques et de leurs propriétés respectueuses de l'environnement par rapport à l'oxyde de ruthénium ou à d'autres oxydes de métaux de transition [27]. Jusqu'à présent, nombreux matériaux à base

de MnO₂ avec différentes structures et morphologies ont été préparées par des méthodes chimiques et électrochimiques, et leurs propriétés électrochimiques ont été étudiées [28]. Les couches minces d'oxyde de manganèse peuvent être réalisées par différentes techniques de dépôt : sol-gel, trempage, [29] dépôt électrochimique, dépôt électro phorétique, [30,31] déposition par pulvérisation électrostatique, [32] dépôt physique en phase vapeur suivi par l'oxydation électrochimique [33].

Les différentes méthodes de déposition affectent considérablement la morphologie, la structure cristalline de la surface et par conséquent les propriétés de la matière déposée du supercondensateur [34]. La différence de performance des supercondensateurs dépend fortement de la morphologie ainsi que des formes cristallographiques de MnO₂ déposé.

Deux mécanismes sont proposés dans le processus de stockage de charges dans les électrodes à base de MnO₂. Le premier est basé sur le concept d'intercalation de H⁺ ou cations des métaux alcalins tels que Na⁺ dans l'électrode pendant la réduction et dés intercalation lors de l'oxydation [27, 35-36].



Où



Le second mécanisme est basé sur l'adsorption/désorption en surface de MnO₂ de cations d'électrolyte (C⁺) (où C⁺ = Na⁺, K⁺, Li⁺) [37,38]. Ainsi, il a été démontré que la capacité est le résultat de la réaction redox de surface de MnO₂ [39].



Selon une étude récente, le processus d'insertion/extraction se produirait majoritairement avec les structures cristallines de MnO₂, alors que celui d'adsorption/désorption serait associé aux composés plutôt amorphes [40]. Il est donc possible que les deux mécanismes proposés se produisent simultanément [41]. Cette réaction est réversible ; elle permet ainsi la charge et la décharge de l'électrode au fil des cycles d'utilisation du système de stockage. Les limites de la fenêtre électrochimique du MnO₂ sont la réduction irréversible et la dissolution de l'oxyde de manganèse aux potentiels cathodiques, l'évolution de l'oxygène (corrosion du support) et la transformation irréversible du manganèse en MnO du produit à fortes surtensions anodiques. Ces limitations influencent sur la durée de vie du système de stockage d'énergie.

C'est la raison pour laquelle la fenêtre de potentiel du MnO_2 utilisée s'étend sur 0,9 V. Chaque système apparaît donc comme particulier et complexe qu'il faudrait ainsi étudié profondément.

II.2.1.2. Polymères liants et électrolytes

II.2.1.2.1. Poly-tétra-fluoro-éthylène (PTFE)

Le PTFE est composé d'atomes de carbone et de fluor, disposés de manière régulière dans une structure en chaîne linéaire. Sa formule chimique est $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$, où "n" représente le nombre de répétitions de la chaîne polymérique. Les liens carbone-fluor dans le PTFE sont extrêmement forts et résistants, ce qui confère au matériau une excellente stabilité chimique et thermique.

Dans les supercondensateurs à électrode de charbon actif, il est essentiel que le liant n'interagisse pas trop avec les grains de charbon actif, afin de ne pas diminuer la surface active. Un compromis est à trouver pour que le liant assure cependant la cohésion des grains de matière active et également permettre l'adhésion de la matière active sur le collecteur de courant. C'est pourquoi il est le principal liant utilisé dans ce type de technologie.

II.2.1.2.2. Electrolyte

Les propriétés à prendre en compte dans le choix d'un électrolyte sont relativement nombreuses, les principales étant la conductivité, la stabilité électrochimique et thermique et la nature des ions.

La puissance maximale que peut fournir une source d'énergie électrique dépend directement de sa résistance interne. Dans le cas des supercondensateurs, cette dernière est composée de deux termes, l'un associé à la conduction électronique et donc dépendant de la qualité électrique des électrodes, et l'autre associé à la conduction ionique. Ce second facteur, dans lequel intervient la conductivité de l'électrolyte ainsi que l'aptitude des ions à migrer plus ou moins aisément dans la porosité de l'électrode jusqu'à la couche double, est par conséquent essentiellement lié aux caractéristiques de l'électrolyte. Citons la concentration en porteurs de charges libres (fonction de la solubilité du sel dans le solvant, et du taux de dissociation du sel), la mobilité de ces porteurs (fonction de la viscosité du solvant et de la taille effective des ions en solution), leur solvation ainsi que leur valence [42]. La densité d'énergie des supercondensateurs électrochimiques dépend fortement de leur tenue en tension, paramètre

étroitement lié à la stabilité électrochimique du solvant électrolytique. C'est le second facteur qui guide le choix d'un électrolyte à utiliser dans la fabrication des systèmes électrochimiques.

II.2.1.2.3. Nature des ions

Le fonctionnement du supercondensateur reposant sur le stockage électrostatique de charges, la nature chimique des ions importe en principe moins que leur charge, à la différence des accumulateurs dans lesquels les processus redox aux électrodes imposent le transport par l'électrolyte d'un cation (ou anion) de nature bien précise. Ce constat général doit cependant être nuancé à plusieurs titres.

Tout d'abord, dans le domaine des supercondensateurs électrochimiques, concernant les oxydes métalliques, il est impératif que ceux-ci ne se dissolvent pas dans le milieu électrolytique, ce qui limite le nombre de candidats possibles. On utilise principalement l'oxyde de ruthénium ou l'oxyde d'iridium en milieu acide sulfurique. Pour les oxydes de manganèse on utilise généralement les électrolytes aqueux plus doux (neutres) qui contiennent le potassium (K^+) ou sodium (Na^+) pour les cations et les ions sulfate (SO_4^{2-}) ou hydroxyde (OH^-) pour les anions. Cependant, la tension de décomposition de ce type d'électrolyte est de l'ordre de 1,3 V à 1,4 V. Cette valeur correspond à la tension d'électrolyse de l'eau. Afin de prévenir l'augmentation de la résistance série, il est nécessaire d'utiliser des électrolytes à forte concentration.

D'autre part, même dans le cas des supercondensateurs électrostatiques où des électrodes carbonées ont pu être utilisées avec une très large gamme d'électrolytes, il n'est pas possible de définir une capacité unique pour un type donné de matériau d'électrode. On trouve deux types d'électrolyte pour supercondensateurs à base de carbone : les électrolytes aqueux, tels que l'acide sulfurique ou la potasse et les électrolytes organiques, tels que l'acétonurie ou le carbonate de propylène avec un sel en général fluoré (tétrafluoroborate de tétraéthylamonium (Et_4NBF_4), par exemple) ou le $LiClO_4$, pour augmenter la conductivité [43]. Plusieurs travaux, tels que ceux présentés par Harlem et al [44], sont actuellement menés pour améliorer la conductivité des électrolytes organiques. Le tableau II.1 présente la comparaison de différents matériaux d'électrodes pour les supercondensateurs à base de carbone et à base des oxydes métalliques.

Tableau II.1 : Comparaison de différents matériaux d'électrodes [45,46].

Electrode	Carbone		Matériaux métalliques
Electrolyte	Aqueux	Organique	Aqueux
Moyen de stockage	Energie stockée dans la double couche		Double couche + processus faradiques réversibles
Energie massique (Wh.Kg ⁻¹)	0,2 à 1,1	1 à 10	1 à 10
Puissance massique (W.Kg ⁻¹)	10 ³ à 10 ⁴	100 à 5.10 ³	10 ⁴ à 10 ⁵
Capacité massique (F.g ⁻¹)	120 à 180	60 à 100	700
Tension (V)	0,8 à 1,2	2 à 3	0,8 à 1,2
Cyclabilité	> 10 ⁵	> 10 ⁵	< 10 ⁵
Coût	Faible	Faible	Elevé

II.1.1.3. Collecteur de courant

Il est nécessaire de souligner que les collecteurs de courant jouent un rôle important pour le courant que pourra délivrer le composant, car la résistance de contact entre le collecteur et l'électrode peut être non négligeable. La qualité du contact électrode/collecteur est également fondamentale dans le vieillissement du composant. Les matériaux collecteurs de courant sont limités par les résistances multiples et la corrosion [44].

II.3. Techniques expérimentales

II.3.1. Techniques d'élaboration des matériaux

II.3.1.1. Synthèse électrochimique (Chrono-coulométrie)

Comme l'indique bien le nom de la technique, il s'agit de mesurer la charge qui traverse l'interface sur une période de temps donnée, généralement suite à une perturbation brutale du potentiel appliqué à l'électrode. Par définition, la chrono-coulométrie (CC) est la mesure de la charge (coulombs) en fonction du temps (chrono).

En réalité, la plupart des appareils mesurent directement le courant, qui est ensuite intégré par rapport au temps pour obtenir la charge. A l'interface électrode/solution, le courant est une mesure du flux d'électrons qui traversent l'interface. C'est un processus hétérogène. Pour corréler la valeur du courant avec d'autres grandeurs physico-chimiques rencontrées au cours du travail, il faut tenir compte de la taille des électrodes, et c'est pourquoi il est préférable de travailler avec la densité de courant : $i = I/A$

Où I est le courant et A est l'aire de l'électrode. Pour la même raison, à l'utilisation de la charge Q nous préférons celle de la densité de charge : $q = Q/A$

Pour calculer la quantité de masse déposée, on utilise la relation de Faraday :

$$m = \frac{M \times q \times A}{n \times F} \quad (\text{II.4})$$

Où, n est le nombre d'électrons transférés par molécule, F est la constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), A est la surface de l'électrode de travail (cm^2).

Appareillage

La synthèse des matériaux sont obtenues grâce à des montages à trois électrodes immergées dans la solution précurseur (figure II.2).

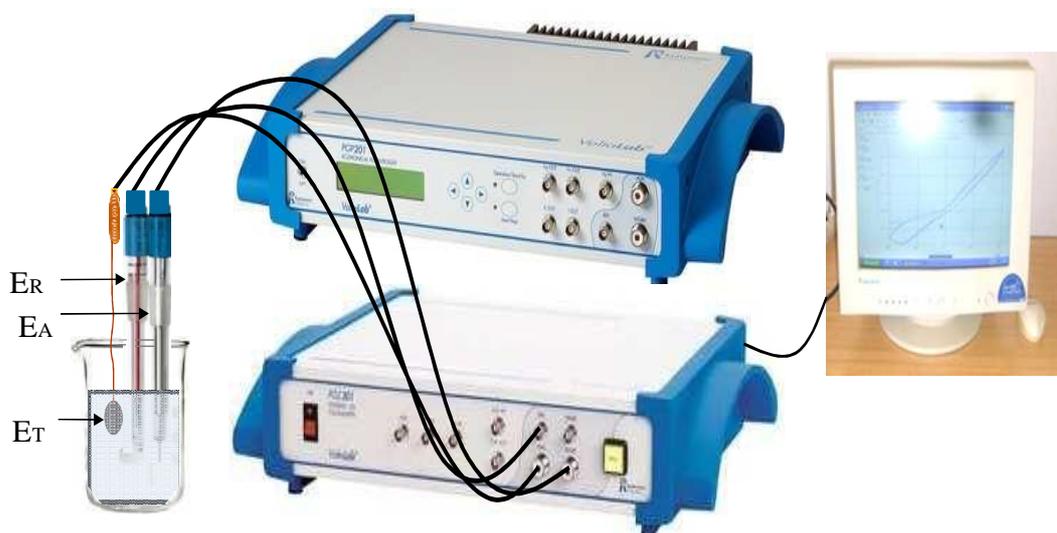


Figure II.2 : Montage à trois électrodes.

Les échantillons ont été élaborés en utilisant un potentiostat/galvanostat de Radiometer Analytical de type VoltLab 40 PGZ301 et VoltLab 21 PGP201 potentiostat / galvanostat. Le logiciel VoltMaster 4 a été utilisé pour l'acquisition des données.

II.3.1.2. Synthèse physicochimique (Spray pyrolyse)

Une solution de différents réactifs est projetée à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. La description de la formation des couches par la méthode Spray pneumatique peut être résumée comme suit :

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat par réaction de pyrolyse.

La figure (II.3) représente le montage utilisé pour la déposition des couches d'oxyde de manganèse. Une solution contenant les différents constituants du composé mobilisé à l'aide d'une seringue. L'atomisation est assurée par un gaz (N_2) contenu dans une bouteille, la transformation de la solution au niveau du nozzle en un jet de gouttelettes très fines sur des substrats qui sont disposés sur un porte substrat chauffé à une température comprise entre 350 et 400°C qui permet l'activation de la réaction chimique. A ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (oxyde de manganèse) qui se dépose sur le substrat.

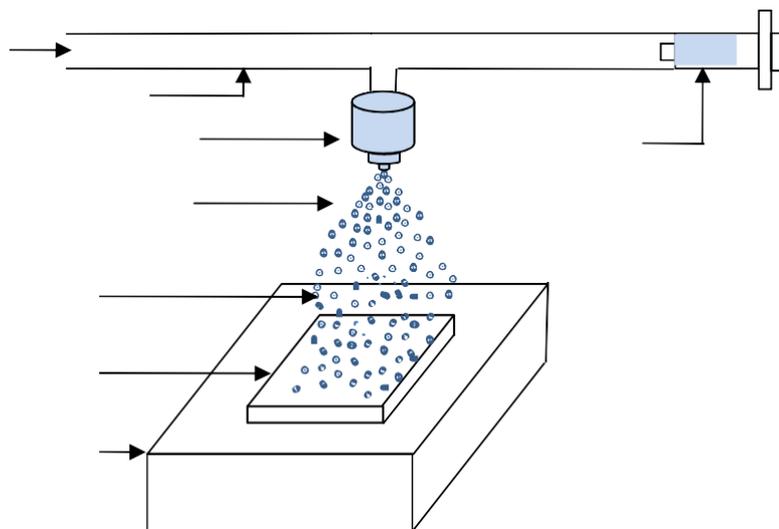


Figure II.3 : Représentation schématique d'un appareil de Spray pyrolyse [48].

Dans notre travail nous avons réalisé la synthèse du dioxyde de manganèse par voie électrochimique (électrodéposition) et par voie chimique (Spray pneumatique).

II.3.2. Techniques de caractérisation

II.3.2.1 Caractérisations physicochimiques

II.3.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation de la structure, la phase cristalline des matériaux, de la taille et de l'orientation de leurs grains. Son principe de base repose sur la diffusion élastique du rayonnement X par un matériau cristallin. Dans la technique θ - 2θ , un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ arrive sur l'échantillon en faisant un angle θ avec une famille de plans réticulaires d'indices hkl. La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg ci-dessous est vérifiée.

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \quad (\text{II.5})$$

Avec :

d_{hkl} : distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)), θ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié,

n : ordre de la diffraction,

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Un détecteur de rayons X dont l'axe fait un angle 2θ avec le faisceau incident, reçoit le faisceau diffracté et permet de mesurer son intensité (figure II.4). On obtient des diffractogrammes qui représentent l'intensité de photons diffractés en fonction de 2θ .

Le traitement des spectres de diffraction s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données de fiches ASTM faisant correspondre les distances interréticulaires aux angles 2θ enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines ainsi présentes dans le matériau et les paramètres de mailles correspondant à ces diffractogrammes.

Dans le présent travail, les mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre des rayons X « X'PertPro » de la marque PANalytical. Les différentes analyses structurales ont été mesurées avec une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est de $1,54056 \text{ \AA}$.

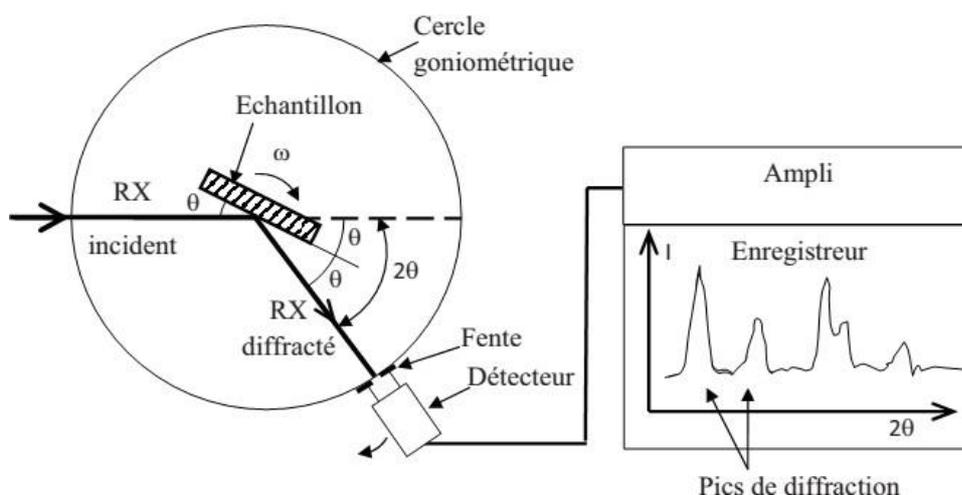


Figure II.4 : Schéma montrant le fonctionnement d'un diffractomètre [49].

II.3.2.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet de détecter des vibrations caractéristiques des liaisons et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Par conséquent à un matériau de composition chimique étudiée structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [50].

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et on mesure les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe ainsi que les intensités de l'absorption.

Les mesures FTIR ont été enregistrées par spectromètre IR de type FTIR-8400S SHIMADZU. Les spectres ont été enregistrés en mode transmittance. Les échantillons du précurseur ont été inclus dans des pastilles de KBr. Pour les couches minces nous avons utilisé des dépôts récupérés par grattage inclus dans des pastilles de KBr (Le dépôt gratté est ensuite soigneusement broyé en présence de bromure de potassium. Ce dernier est indispensable pour obtenir des spectres dans l'infrarouge lointain (jusqu'à 400 cm^{-1}). Le solide est enfin comprimé sous forme des micro-pastilles)

II.3.2.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode de caractérisation morphologique couramment utilisée pour l'étude de tout type de matériaux. Elle permet également d'effectuer une analyse chimique qualitative et quantitative par la technique de microanalyse X (EDS).

- la morphologie, par imagerie en électrons secondaires (SE) qui sont à l'origine du contraste de topographie ;
- la composition, d'une part par imagerie en électrons rétrodiffusés (BSE) qui donnent un contraste de composition chimique, d'autre part par spectroscopie de photons X dispersive en énergie (EDS) qui donne une analyse semi-quantitative de la composition chimique de l'échantillon.

Principe

Le principe d'un microscope électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives avec un faisceau d'électrons incidents. Les électrons réémis sont captés par un détecteur qui les transmet à un écran cathodique.

Celui-ci est soumis à un balayage qui est synchronisé avec celui du faisceau électronique incident. L'interaction du faisceau incident avec la matière provoque par interaction élastique et inélastique, diverses émissions : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X, luminescence (figure II.5).

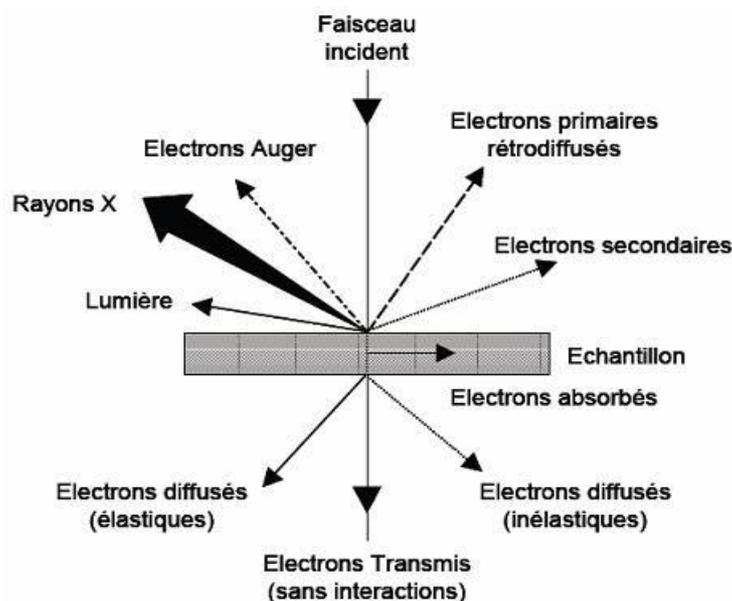


Figure II.5 : Particules émises lors de l'interaction électron-matière.

Les électrons secondaires sont créés par l'éjection d'un électron faiblement lié d'un atome de l'échantillon par un électron incident qui lui a cédé une partie de son énergie. Ces électrons ont une faible énergie cinétique et seuls ceux générés à la surface de l'échantillon peuvent être observés. Ces électrons permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui sont rentrés en collision avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Ils repartent avec une énergie proche d' E_0 . Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir une image par contraste de numéro atomique.

Les rayons X sont créés par désexcitation d'un atome de l'échantillon suite à sa ionisation. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément et du niveau électronique dont ils sont issus. Leur détection permet donc d'obtenir des renseignements sur la nature chimique des éléments constituant l'échantillon. La technique relative à la détection des rayons X est appelée spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS en anglais). Cette méthode permet d'obtenir une analyse élémentaire semi-quantitative de l'échantillon étudié.

Dans le cadre de notre étude, le MEB a principalement été utilisé afin d'obtenir deux types d'information : la taille et la morphologie des particules synthétisées (via le signal des électrons secondaires) d'une part ainsi que les éléments (nature et concentration relative) présents au sein de l'échantillon (via le signal des rayons X) d'autre part [51].

II.3.2.1.4. Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie X à dispersion d'énergie utilise les rayons X caractéristiques générés, dans un échantillon irradié, par un faisceau d'électrons pour l'identification des éléments chimiques. Castaing [52] utilisait alors un système dispersif (cristal) pour identifier les photons X caractéristiques. Si l'on concentre une sonde fine d'électrons en un point d'un échantillon et que l'on analyse l'émission X, on peut avoir une information sur la composition chimique du point considéré.

On peut distinguer trois modes principaux d'utilisation de la microanalyse : L'analyse qualitative, pour la détermination des éléments présents dans la cible. L'analyse quantitative, pour connaître localement la composition pondérale de la cible, La cartographie X (ou image

X), pour visualiser la répartition des éléments en surface de la cible, de manière qualitative ou quantitative [53].

II.3.2.2. Caractérisations électrochimiques (Tests pseudocapacitifs)

Cette partie sera dédiée à la présentation d'une manière brève des techniques mises en œuvre pour la caractérisation des électrodes et les tests de supercondensateurs.

Les tests sont obtenus grâce à des montages à trois électrodes immergées dans l'électrolyte 1M Na₂SO₄. Ces trois électrodes sont :

- **L'électrode de travail** : elle est l'électrode analysée et est le siège des réactions étudiées. C'est son potentiel qui va être enregistré par rapport à l'électrode de référence.

- **L'électrode de référence** : elle possède un potentiel connu et constant et permet de suivre le potentiel imposé à l'électrode de travail grâce à un potentiostat permettant de lire la différence de potentiel entre l'électrode de travail et une électrode de référence. La connaissance de la nature de l'électrode de référence est nécessaire (son potentiel est donné par rapport à l'électrode Standard à Hydrogène (ESH), référence absolue de potentiel choisi égal à 0V par convention internationale). Dans notre travail, l'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée Hg/Hg₂Cl₂/KCl dont le potentiel par rapport à l'ESH est de +0.234V à T=25°C.

- **La contre électrode** : elle permet d'assurer le passage du courant dans le système à trois électrodes. Elle est formée d'un matériau inerte chimiquement (platine ou carbone vitreux) et est dotée d'une surface suffisante pour ne pas limiter le passage du courant.

- **Appareillage**

Les tests électrochimiques sur nos électrodes élaborés ont été réalisés en utilisant un potentiostat/galvanostat de Radiometer Analytical de type Voltalab 40PGZ301 et un autre de type Voltalab 21PGZ201. Le logiciel Voltmaster 4 a été utilisé pour l'acquisition des données.

II.3.2.2.1. Voltamétrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique (ou voltammétrie cyclique) est une technique de mesure électrochimique potentiodynamique. Un balayage en potentiel à vitesse constante est imposé à la cellule. Le potentiel varie linéairement avec le temps et s'exprime selon l'équation (II.6), et on mesure le courant pour chaque valeur de potentiel appliqué. En faisant varier le potentiel des électrodes étudiées, un courant est produit suite aux réactions électrochimiques se déroulant à ces dernières, nous parlons alors d'un courant faradique. En l'absence d'un courant faradique seule l'accumulation des ions chargés sur la surface des électrodes polarisées produit un courant que l'on nomme capacitif. Le voltamogramme d'un supercondensateur idéal est rectangulaire : il n'y a pas de réaction faradique et les phénomènes sont réversibles. Les écarts observés à cette forme rectangulaire sont expliqués par l'existence de résistances en série ou en parallèle (résistances de contact dans l'électrode et résistance de l'électrolyte dans les pores). La voltammétrie cyclique nous permet en particulier de savoir où se situent les potentiels d'oxydation et de réduction des espèces présentes dans les électrolytes étudiés, de définir les limites électrochimiques des électrolytes et électrodes utilisés (fenêtre électrochimique) ainsi que de déterminer la capacitance spécifique (massique ou surfacique) des matériaux [54]. Les résultats sont représentés sous forme d'un voltamogramme cyclique (Figure II.6).

$$E = E_0 + v t \quad (\text{II.6})$$

Il est possible de mesurer la capacité d'un condensateur à double couche électrochimique (ECDL), en effectuant des charges et décharges sur une certaine fenêtre de potentiel. La décomposition de l'électrolyte définit la largeur de la fenêtre de potentiel.

L'intensité du courant I est liée à la capacité C et à la vitesse de balayage v par la relation : $I = C.v$

La capacité massique de la cellule en fonction du potentiel est donnée par la relation suivante [55] :

Pour un montage à trois électrodes :

$$C = \frac{I \cdot dt}{m \cdot dv} \quad (\text{II.7})$$

I : courant pour une vitesse de balayage.

V : la vitesse de balayage ($V \cdot s^{-1}$).

m : la masse de matière active (en g).

Le comportement idéal d'un condensateur électrochimique (ECDL) est représenté dans le cas de la voltamétrie cyclique par une forme rectangulaire (figure II.6). Pour ce type de stockage d'énergie, le phénomène est purement électrostatique et ainsi le courant ne dépend pas du potentiel. D'autre part, si l'ECDL possède les propriétés d'une pseudocapacité [56], une déviation de la forme rectangulaire et des pics de la réaction redox apparaissent aux extrémités de la fenêtre de potentiel, phénomènes caractéristiques d'une réaction pseudofaradique. Dans ce cas, les charges stockées à l'interface dans les supercondensateurs à double couche électrochimique sont fortement dépendantes du potentiel de l'électrode.

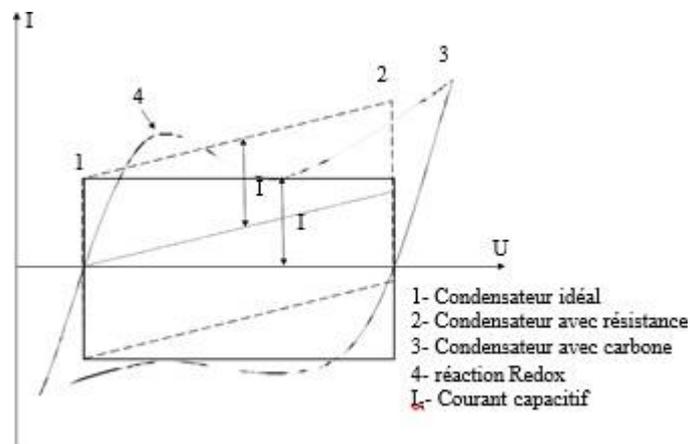


Figure II.6 : Caractéristiques typiques de la voltamétrie cyclique pour des charges/décharges d'un condensateur électrochimique [57].

II.3.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique, aussi nommée impédance complexe, consiste en la mesure de l'impédance d'un système électrochimique polarisé en fonction de la fréquence du signal appliqué. Si les autres méthodes électrochimiques permettent de déterminer la plupart des paramètres électrochimiques d'une cellule, la spectroscopie d'impédance reste une technique de choix pour approfondir la connaissance du système et, en Particulier [58], pour construire un modèle de circuit électrique équivalent. Dans une expérience de spectroscopie d'impédance usuelle, une tension électrique alternative :

$$U(t) = U_0 \sin \omega t \quad (\text{II.8})$$

Est appliquée aux électrodes avec une faible amplitude (typiquement 5 ou 10 mV) et en variant la fréquence du signal (généralement de 1 MHz à 1 mHz). Pour chaque fréquence

nous enregistrons l'impédance Z (qui est donc la mesure de l'opposition/résistance d'un circuit électrique au passage d'un courant sinusoïdal). Le résultat obtenu est un spectre d'impédance qui nous permet de déterminer en particulier la résistance série de la cellule (résistance de l'électrolyte principalement) R_s et celle de transfert de charge R_{tc} entre électrolyte et électrode. Il met également en évidence la droite de Warburg (droite autour de 45°), qui nous permet d'évaluer la plus ou moins bonne diffusion des ions de l'électrolyte dans la porosité du matériau d'électrode (selon l'inclinaison de cette droite).

Ce spectre d'impédance est un diagramme de Nyquist représentant l'évolution de la partie imaginaire de l'impédance Z_i en fonction de sa partie réelle Z_r sachant que ($Z = Z_r + j Z_i$) et que ($Z = 1/R$).

L'impédance complexe s'écrit alors $Z = Z_r + jZ_i$. Le modèle d'un supercondensateur, est constitué d'une résistance et d'un condensateur montés en série. Or l'impédance d'une résistance est un réel R et l'impédance d'un condensateur est un imaginaire. L'impédance complexe d'un circuit RC est donc de la forme :

$$Z = R + \frac{1}{jC\omega} \quad (\text{II.9})$$

Calcul de l'ESR

La partie à hautes fréquences, qui correspond au comportement résistif du supercondensateur, prend en compte la cinétique de conduction ionique, la résistance de l'électrolyte, les résistances de contact et résistances électroniques des matériaux d'électrodes. L'ESR peut être calculée selon

$$ESR = Z'(\omega) \cdot s \quad (\text{II.10})$$

Avec Z' la partie réelle de l'impédance complexe (Ω) et S l'aire de surface de l'électrode (cm^2)

Calcul de la capacité

La partie à basses fréquences correspond au comportement capacitif du supercondensateur et est caractérisée par une droite quasiment verticale. Elle peut être calculée telle que :

$$C(\omega) = \frac{2}{\omega \cdot Z''(\omega) \cdot s} \quad (\text{II.11})$$

Avec $C(\omega)$, la capacité surfacique (F/cm^2), ω la pulsation (rad/s), $Z''(\omega)$ la partie imaginaire de l'impédance complexe (Ω) et S la surface des électrodes (cm^2).

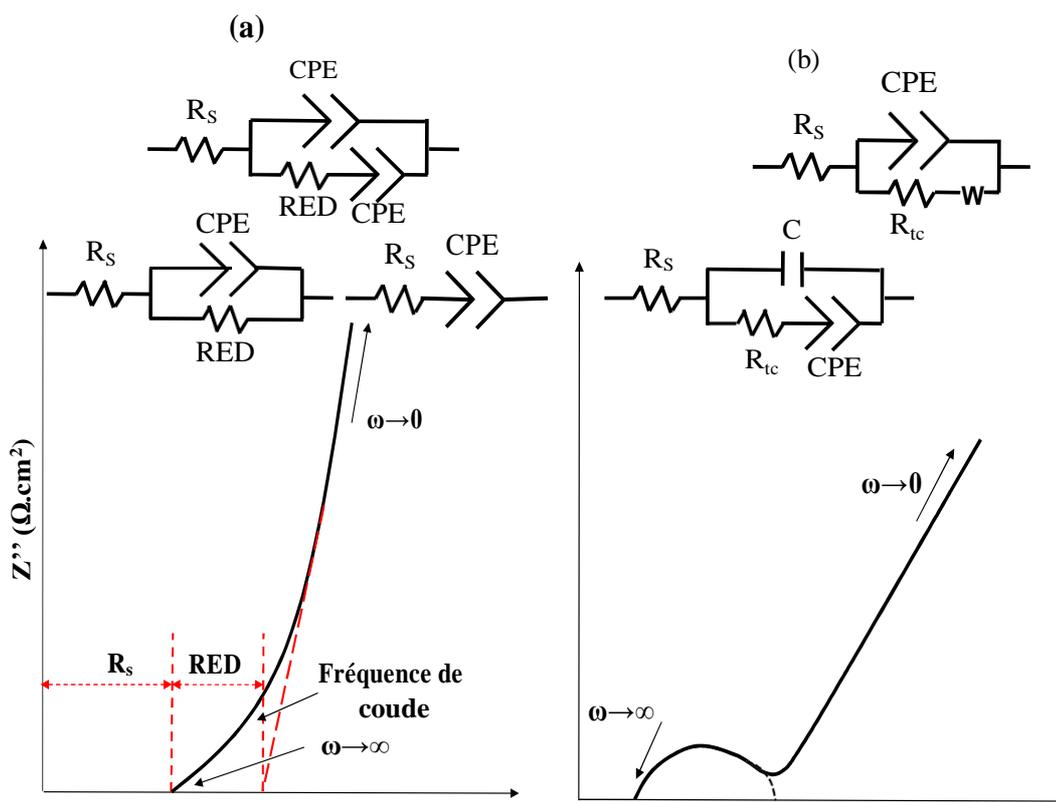


Figure II.7 :Diagramme de Nyquist schématisant un matériau capacitif (a) ou pseudocapacitif (b), avec différents circuits équivalents possible.

II.4. Conclusion

Le présent chapitre est divisé en trois parties :

- Dans la première partie, nous avons présenté un état de l'art sur l'oxyde de manganèse suivi par une description des deux méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces de MnO_2 à savoir : la déposition électrochimique par la « chrono-coulométrie » et la méthode physique « spray pyrolyse » avec illustration des dispositifs expérimentaux utilisés pour chaque méthode.
- Dans la deuxième partie, nous avons exposé les techniques complémentaires de caractérisation physicochimiques à savoir la DRX, MEB, EDX, et FTIR, dont laquelle nous avons brièvement présenté les principes théoriques ainsi que les dispositifs expérimentaux.
- Dans la troisième partie, nous avons décrit les méthodes de caractérisation électrochimiques (VC, CPG et SIE) utilisées pour l'évaluation des propriétés pseudo-capacitives des couches minces de MnO_2 .

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1. Conditions expérimentales

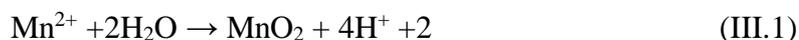
III.1.1. Synthèse des couches minces du MnO₂

III.1.1.1. Par la méthode d'électrodéposition (ED)

Il y a beaucoup de rapports sur les couches minces d'oxyde de manganèse préparés par la technique électrochimique, mais dans notre travail nous avons changé quelques paramètres comme la température et le pH.

Les films d'oxyde de manganèse (MnO₂) ont été électro déposés par la méthode chronocoulométrie à la température 25 °C à partir d'une solution précurseur de l'acétate de manganèse [(CH₃COO)₂ 4H₂O] 0,2 M à pH = 5,5 sur le substrat de graphite, en utilisant une cellule à trois électrodes, l'électrode de travail (substrat de graphite), la contre-électrode est en platine et l'électrode de référence est une électrode de référence au calomel saturée (ECS). Avant la déposition, les substrats de graphite (10 mm x 10 mm x 1 mm) ont été polis par le papier abrasif SiC (grade : 2400), dégraissées à fond avec de l'acide sulfurique (H₂SO₄) à une concentration de 1 mole.L⁻¹, de l'acétone et de l'eau déminéralisée. Pour un bon maintien des films obtenu de MnO₂, nous avons utilisé le PTFE comme liant d'électrode. Le dépôt a été effectué à 0,5 V/ECS pour une quantité de charge Q égale à 2 C.cm⁻². Après le dépôt les électrodes ont été lavées avec de l'eau déminéralisée.

L'oxydation du Mn²⁺ formant le dépôt de MnO₂ sur le substrat de graphite, peut être écrite comme suit :



La figure III.1 représente la quantité de MnO₂ déposée sur le substrat de graphite en fonction du temps par chrono-coulométrie.

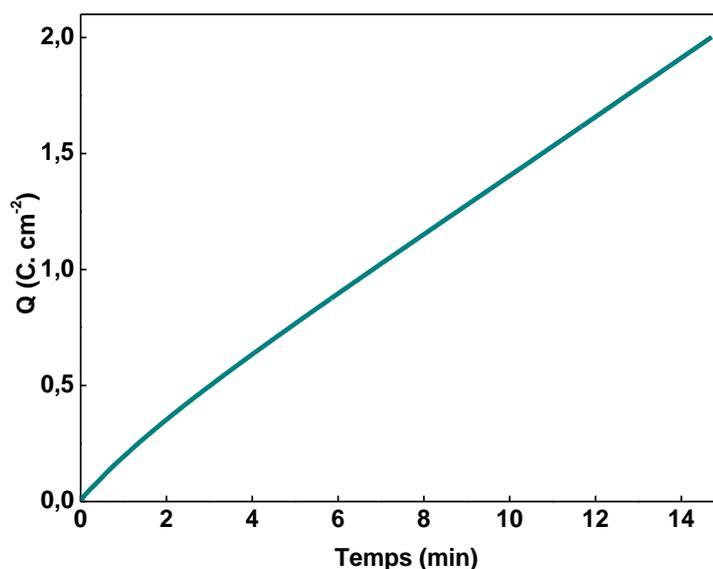


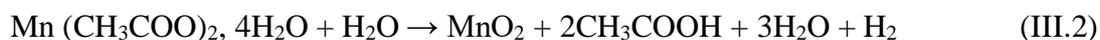
Figure III.1 : Electrodeposition de MnO₂ sur le substrat de graphite par chronocoulométrie.

III.1.1.2. Par la méthode de spray pneumatique (SP)

Spray pneumatique n'a jusqu'à présent, jamais été employée comme technique de dépôt de couches minces de MnO₂ à finalité comme électrode "supercondensateur". En effet, nous n'avons pas trouvé de rapport bibliographique relatant la caractérisation, par une quelque méthode du dépôt de MnO₂ comme matériau supercapacitif réalisé par le biais de technique. Nous avons ainsi jugé utile d'utiliser ce procédé de pyrolyse par spray pneumatique pour la synthèse des films d'oxyde de manganèse afin d'appréhender ses caractéristiques électrochimiques et d'en apporter une comparaison avec ceux obtenus avec d'autres techniques.

Pour ce faire, nous avons utilisé une solution de précurseur préparée à partir d'acétate de manganèse [Mn (CH₃COO)₂ 4H₂O] 0,2 M que nous avons dissous dans l'eau déionisée avec un volume total de la solution de 8 ml. Le débit de pulvérisation de cette solution est de 1,75 mL.min⁻¹. Les substrats (10 mm × 10 mm × 1 mm) ont été polis par le papier abrasif SiC (grade : 2400), dégraissée avec de l'acide sulfurique (H₂SO₄), puis rincée à l'acétone et de l'eau déminéralisée. Pour un bon maintien des films obtenu de MnO₂, nous avons utilisé le PTFE comme liant d'électrode. La température du substrat est maintenue à 400 °C pendant le dépôt et est contrôlée à ± 5 °C à l'aide d'un thermocouple en contact avec la surface de la plaque chauffante.

La réaction de base impliquée dans le processus est la suivante [59] :



III.2. Résultats et discussions

III.2.1. Caractérisations physicochimiques

III.2.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été appliquée dans l'intervalle d'angle entre $2\theta = 20$ à 80° par pas de $0,02^\circ$. La figure III.2 montre les spectres de DRX des couches minces de MnO_2 sur le substrat de graphite. La figure III.2 (ED) montre le diagramme de DRX des films d'oxyde de manganèse. La présence des pics larges indiquent que le matériau est partiellement amorphe, ce qui implique une pénétration facile des ions à travers la masse du matériau favorisant des applications comme supercondensateur [60]. La partie cristalline peut être indexée dans la phase tétragonale $\alpha\text{-MnO}_2$ [groupe d'espace : $I4/m (87)$] avec $a = 9,785 \text{ \AA}$ et $c = 2,863 \text{ \AA}$ (JCPDS Card no. 44-0141).

La figure III.2 (SP) montre le diagramme de DRX des films d'oxyde de manganèse, où nous avons une structure cristalline. Tous les pics de diffraction peuvent facilement être indexés à une phase tétragonale pure de $\alpha\text{-MnO}_2$ [groupe d'espace : $I4/m (87)$] avec $a = 9,785 \text{ \AA}$ et $c = 2,863 \text{ \AA}$ (JCPDS Card no. 44-0141).

Le spectre de DRX (figure III.2) du substrat non revêtu (carbone) est également représenté pour comparaison. Etant donné que les pics de diffraction de MnO_2 chevauchent avec ceux obtenus sur le substrat en graphite, il est difficile de distinguer la phase de MnO_2 à partir des diagrammes de DRX. Les couches minces de MnO_2 ont été confirmées par IRTF, MEB et EDX.

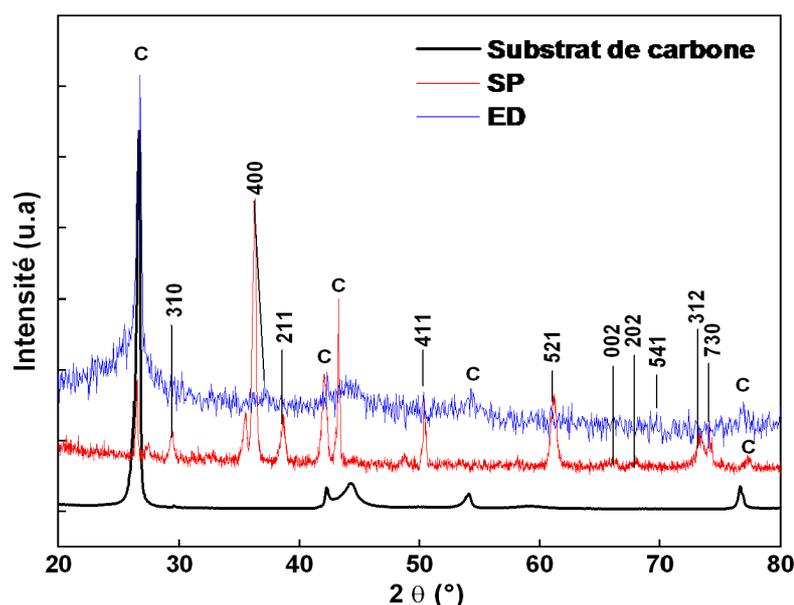


Figure III.2 : Spectres de DRX du substrat de graphite, couche mince de MnO₂ (SP) et couche mince de MnO₂ (ED).

III.2.1.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (IRTF)

L'analyse par spectroscopie IRTF a été utilisée pour caractériser les échantillons obtenus, avec comme objectif d'obtenir l'identification structurale et des informations sur le MnO₂ déposé par les deux méthodes. Les pics d'absorptions situées à 623 et 515 cm⁻¹, comme indiqué dans la figure III.3, sont attribués aux vibrations des liaisons Mn-O. Ainsi, Farid UI Islam et al. [61] ont suggéré que le principal type de cristal obtenu est celui de MnO₂ plutôt que d'autres types. Cependant, les pics IRTF dans la gamme de 400-1000 cm⁻¹ pourraient révéler l'existence d'octaèdre MnO₆ [62].

Les pics d'absorption vers 1636 cm⁻¹ et 1107 cm⁻¹ sont attribuables aux vibrations de flexion OH combinées avec des atomes de Mn [63]. Autrement dit le pic correspondent à une vibration d'élongation et d'étirement -OH de la molécule d'eau adsorbée. Plusieurs petits pics d'absorption à environ (1000-1500 cm⁻¹) sont également relatifs aux vibrations de flexion de liaisons OH liés à des atomes Mn. Concernant les pics à 2918 et 2848 cm⁻¹ caractéristiques de la structure de l'oxyde, ils appartiennent aux vibrations d'élongation Mn-O. Pour les deux spectres, il existe un pic intense à 3433 cm⁻¹ lié aux vibrations de valence OH [64] et H₂O

Chapitre III : Résultats et Discussions.

sous forme d'eau liée dans la structure minérale. Ainsi, la présence de liaison Mn-O et des groupes hydroxyle a été confirmée dans le spectre IRTF de l'échantillon MnO₂ obtenu tant par ED que par SP.

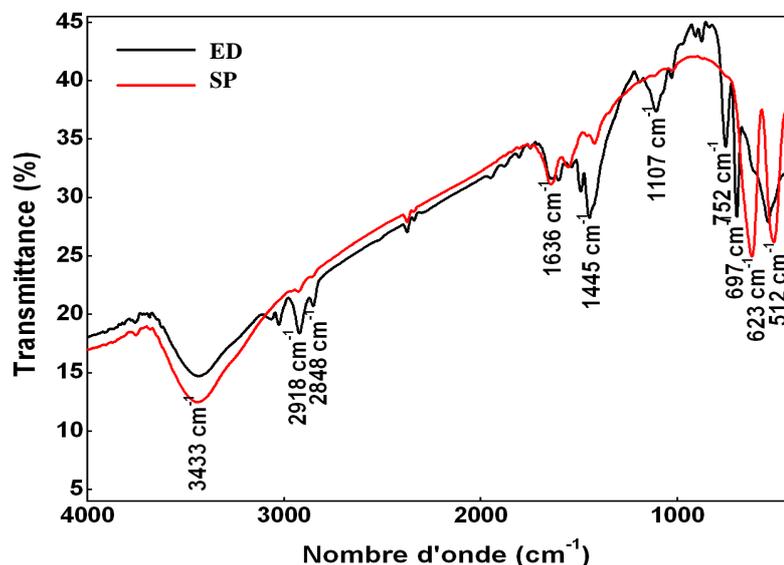


Figure III.3 : Spectres IRTF des couches minces de MnO₂ sur le substrat de graphite.

III.2.1.3. Caractérisation par le microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie surfacique des couches minces de MnO₂ (ED) et MnO₂ (SP) est montrée sur la figure III.4. On voit clairement que les revêtements sont déposés uniformément sur la surface de l'électrode en graphite pour des films minces obtenus par les deux méthodes (ED et SP). Les dépôts montrent une nature rugueuse et sont nanostructurés et poreux. La méthode ED illustre clairement que la structure de surface de MnO₂ est composée de particules en forme sphérique tandis-que pour la méthode SP la surface du film est semblable à une structure éponge. Le caractère hydrophile est attribué à la nature amorphe des films minces de MnO₂. Le matériau amorphe est l'une des conditions principales de matériau d'électrode de supercondensateur [60].

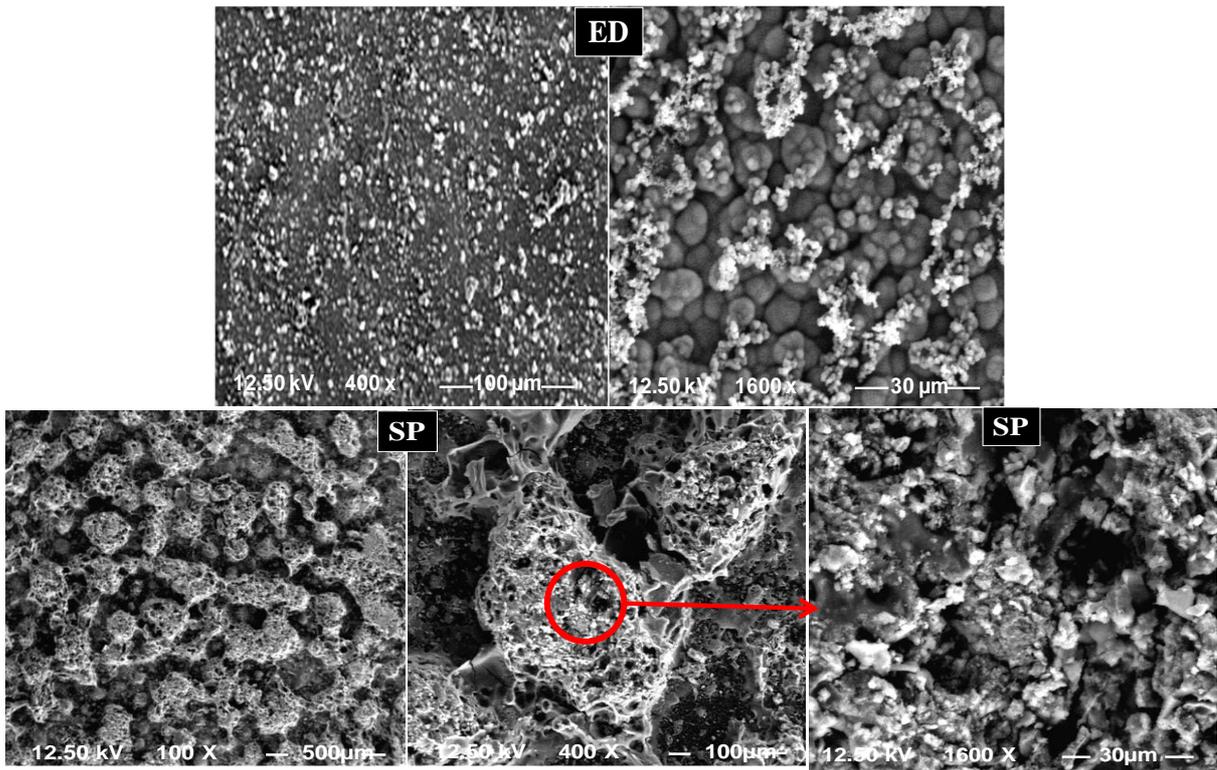


Figure III.4. Images MEB des couches minces de MnO_2 .

III.2.1.4. Caractérisation par la microanalyse EDX

Afin d'étudier la composition élémentaire des couches minces de MnO_2 , des analyses par EDX ont été réalisées et les spectres obtenus sont présentés dans la figure III.5. Les principaux éléments constituant les films sont : le manganèse, l'oxygène et le carbone. La présence de C provient du substrat de carbone. La composition chimique élémentaire (% atomique) issue de la méthode ED est C: 16,36; O: 53,58; Mn: 30,06; alors-que pour le cas de la méthode SP nous avons C: 24,87; O: 50,83; Mn: 24,29.

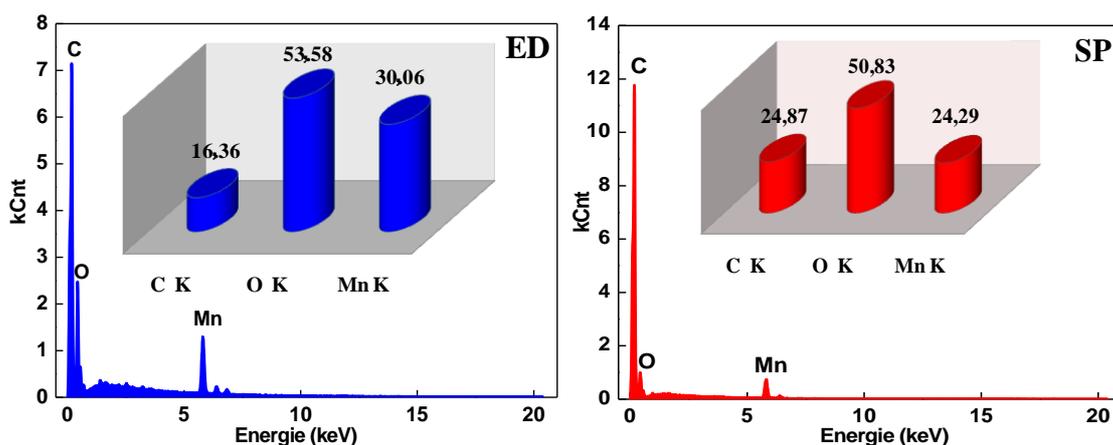


Figure III.5. Microanalyse EDX des couches minces de MnO₂.

III.2.2. Caractérisations électrochimiques

Les électrodes en couche mince de MnO₂ ont été testées électrochimiquement dans une cellule à trois électrodes :

- **L'électrode de travail** est la couche mince de MnO₂ (ED) de surface 1 cm² avec une masse égale 0,45 mg, ensuite celle de MnO₂ (SP) de surface 1 cm² avec une masse égale 0,25 mg.
- **L'électrode de référence** est une électrode au calomel saturée (ECS).
- **Le milieu électrolytique** utilisé est la solution de Na₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ que nous changeons à chaque expérience.
- **La contre électrode** est une électrode de platine de surface 0,33 cm².

III.2.2.1. Caractérisation par la voltamétrie cyclique (VC)

III.2.2.1.1. Effet de différentes fenêtres de potentiel de travail sur la capacité spécifique

La courbe VC fournit la mesure de la réponse de charge d'un supercondensateur avec une tension de charge et peut donc être utilisée pour évaluer la capacité. Le voltamogramme cyclique d'un supercondensateur est juste une hystérésis électrochimique révélant le stockage de l'énergie dans les processus d'oxydo-réduction (charge et décharge). Grâce à un processus électrochimique réversible complet, un condensateur idéal a une forme rectangulaire classiquement connue [65].

Chapitre III : Résultats et Discussions.

La réversibilité électrochimique (figure III.6) des électrodes (couches minces de MnO_2) obtenues par les méthodes ED et SP a été étudiée systématiquement dans différentes fenêtres de potentiel de travail à une vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} dans l'électrolyte $0,5 \text{ M}$ de Na_2SO_4 . Les charges stockées à l'interface dans l'EDLC dépendent fortement du potentiel d'électrode qui se charge et se décharge lors du balayage en potentiel à la vitesse constante sur l'ensemble des fenêtres de potentiels : 0 à $0,2 \text{ V/ECS}$, 0 à $0,8 \text{ V/ECS}$, de 0 à $1,0 \text{ V/ECS}$, et de 0 à $1,2 \text{ V/ECS}$.

Toutes les courbes ont une bonne réversibilité électrochimique des films minces MnO_2 (ED et SP) à $0,5 \text{ M}$ Na_2SO_4 . Il a été constaté que la densité de courant augmente avec la fenêtre de potentiel, cela montre des pics caractéristiques à la fenêtre de potentiel, qui sont dues aux contributions pseudocapacitive faradiques réversibles.

Pour les deux méthodes (ED et SP), les capacités spécifiques obtenues dans la fenêtre de potentiel de travail de 0 à $1,2 \text{ V/ECS}$ sont supérieures à celles obtenues dans la fenêtre de potentiel de 0 à $0,2 \text{ V/ECS}$, mais les voltamogrammes sont des images miroirs les uns des autres dans des fenêtres de potentiels inférieurs. Ainsi, les propriétés supercapacitives ont été testées dans cette fenêtre de potentiel de 0 à $1,2 \text{ V/ECS}$.

Les valeurs de la capacité spécifique pour la méthode ED sont supérieures que celles de la méthode SP. Il en est de même pour la densité de courant, peut-être à cause du contact entre le film mince de MnO_2 et le graphite qui est meilleur pour la méthode ED que pour celle de SP. Les capacités spécifiques ont été calculées en utilisant la relation (II.11).

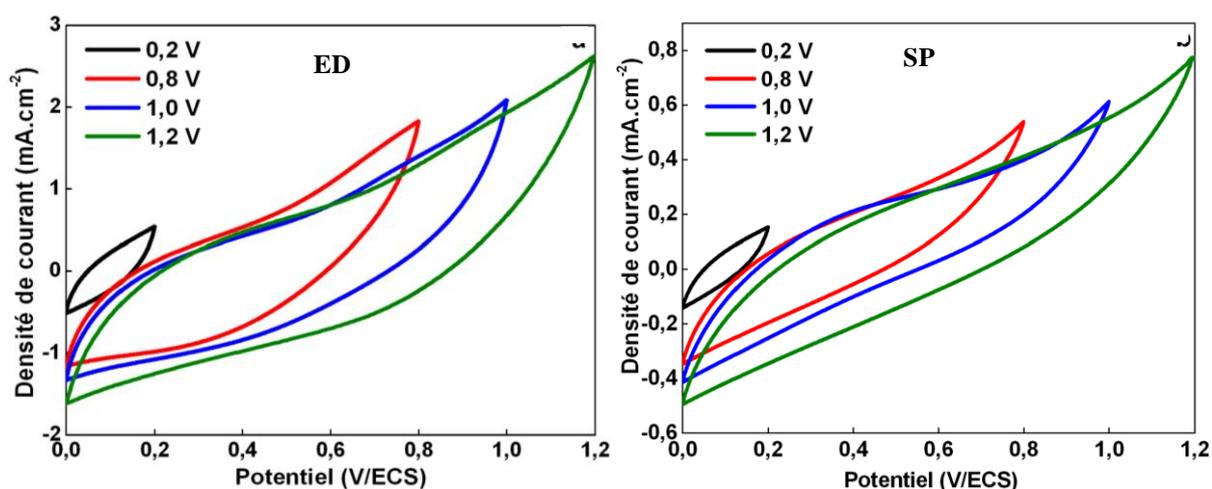


Figure III.6 : Voltammogrammes cycliques des couches minces de MnO_2 pour différents potentiels à une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans Na_2SO_4 $0,5 \text{ M}$.

En effet, aucun pic d'oxydation ou de réduction n'est observé, ce qui indique que l'électrode se charge et se décharge à un rythme constant sur toute la fenêtre de potentiels. De ce fait, la constante de temps de diffusion des ions de l'électrolyte permettant la chimisorption/désorption dans les pores est donc majoritairement uniforme. Toutefois, une distorsion fait en sorte que le VC n'est pas parfaitement rectangulaire. Bien que le caractère capacitif soit confirmé, deux facteurs peuvent faire dévier la réponse électrochimique de l'électrode du comportement idéal. D'abord, il est possible que la résistance soit d'ordre électrique : elle serait causée par une résistance au niveau du collecteur de courant ou entre celui-ci et du film composite (graphite/ MnO_2). L'augmentation de la masse active augmente également l'épaisseur des films. Lors du dépôt des films, les couches ne sont pas d'épaisseurs uniformes sur le substrat de graphite. Il est alors possible que le contact entre la couche et le substrat ne soit pas optimal.

Le tableau III.1 montre les capacités spécifiques pour différents potentiels, où la capacité spécifique est proportionnelle aux potentiels appliqués pour les deux méthodes ED et SP.

Chapitre III : Résultats et Discussions.

Tableau III.1 : Capacité spécifique pour différents potentiels obtenue par les deux méthodes ED et SP.

Potentials (V/ ECS)	0,2	0,8	1,0	1,2
Capacité spécifique (F.g ⁻¹) MnO ₂ (ED)	234	663	756	933
Capacité spécifique (F.g ⁻¹) MnO ₂ (SP)	125	367	425	530

III.2.2.1.1. Modélisation des capacités obtenues à partir des voltamogrammes cycliques

La capacité spécifique augmentant avec le potentiel appliqué (tension de charge) peut être interprétée comme étant due à l'augmentation de la constante diélectrique de l'électrolyte, ou encore, à la diminution de distance séparant les charges.

La figure III.7 représente l'évolution de la capacité spécifique en fonction de la tension de charge de la cellule de supercondensateur pour une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹. Cette variation est quasi linéaire, ce qui permet d'écrire la capacité sous la forme suivante :

$$C = C_0 + K.U \quad (\text{III. 3})$$

Avec

C : la capacité spécifique qui dépend de la tension de charge (F.g⁻¹).

C₀ : la capacité lorsque la tension appliquée aux bornes de la cellule est nulle (F.g⁻¹).

K : facteur constant (F.g⁻¹.V⁻¹).

U : la tension appliquée (V).

Nous avons remarqué que la capacité spécifique augmente très rapidement avec la tension de charge pour la méthode ED par rapport à la méthode SP, à cause de la morphologie surfacique et à la contribution du contact (interface) entre le film mince de MnO₂ et le graphite. Nous avons obtenu des capacités spécifiques supérieures pour la méthode ED atteignant la valeur de 933 F.g⁻¹ et pour la méthode SP jusqu'à 530 F.g⁻¹

Chapitre III : Résultats et Discussions.

Nous avons déjà indiqué que les couches minces de MnO_2 obtenues par les deux méthodes ont un comportement hydrophile, mais les couches minces obtenues par la méthode ED sont plus hydrophiles que celle obtenues par la méthode SP.

Ainsi, le comportement capacitif indique un excellent comportement hydrophile des couches minces de MnO_2 qui doit assurer un contact intime avec l'électrolyte, qui est attribuée à l'interaction des groupements hydroxyles d'atomes de Mn avec l'eau constitutionnelle dans la structure des films, tel qu'il est rapporté par Hu et al. [66] et qui ont été prouvées par nos analyses IRTF. Les propriétés hydrophiles facilitent la pénétration des cations (tels que H^+ et Na^+) dans le film et le transport de charges au cours du cyclage de charge /décharge.

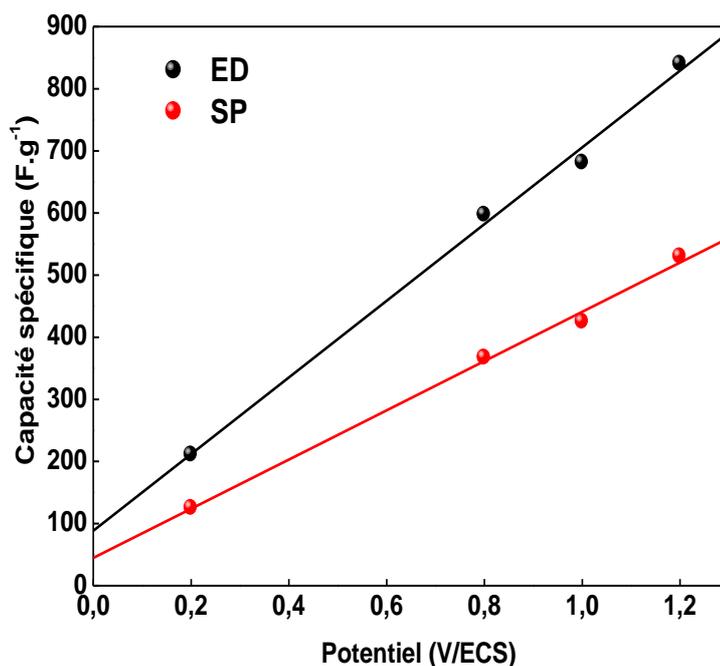


Figure III.7 : Evolution de la capacité en fonction de la tension de charge.

III.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

III.2.2.2.1. Modélisation des spectres d'impédance par le circuit équivalent des électrodes de MnO₂(ED) et MnO₂ (SP)

Les données d'impédance expérimentales ont été ajustées en utilisant le logiciel ZSimpWin 3.50 avec le circuit équivalent représenté sur la figure III.10. Les valeurs des capacités sont représentées par un élément à phase constante CPE et caractérisé par un déphasage α compris entre 0 et 1, attribuable à des inhomogénéités de surface (rugosité, présence d'impuretés, variation d'épaisseur).

Nous avons obtenu CPE₁ et CPE₂, car la capacité obtenue dans la profondeur des pores à des fréquences élevées est différente de celle qui y est obtenue à des fréquences basses.

Le modèle de circuit équivalent des électrodes de MnO₂ (ED) et MnO₂ (SP) est :

$R_s (Q_1(\text{RED}.Q_2))$, où $Q : (CPE, \alpha)$.

Aux fréquences élevées, RED et CPE₁ représentent la résistance distribuée et la capacité de la double couche distribuée dans l'électrode poreuse, où seule une partie de la couche poreuse active est accessible à des fréquences élevées.

A très basses fréquences, CPE₂ représente la pénétration de l'électrolyte dans la profondeur des pores de l'électrode de MnO₂.

Mais nous pouvons dire que les valeurs obtenus de (CPE₁, α) et (CPE₂, α) sont proches, alors CPE₁ obtenu dans la profondeur des pores à des fréquences élevées est comparable au CPE₂ obtenu dans la profondeur des pores à des fréquences basses.

Alors, le modèle de circuit équivalent des électrodes en couches minces de MnO₂ peut être écrit : $R_s(Q.\text{RED})$.

La résistance série R_s MnO₂ (ED) est un peu inférieure au R_s de MnO₂ (SP). La résistance équivalente distribuée RED est déterminée graphiquement. Les résultats obtenus par le modèle de circuit équivalent sont apportés dans le tableau III.2.

Chapitre III : Résultats et Discussions.

Tableau III.2 : Résultats obtenus par le modèle de circuit équivalent.

	R_s (Ohm.cm^2)	$CPE_1,$ Y_0 ($S. s^{\alpha}$)	$0 < \alpha < 1$	RED (Ohm.cm^2)	$CPE_2,$ Y_0 ($S. s^{\alpha}$)	$0 < \alpha < 1$
MnO₂(ED)	7,15	0,021	0,40	18,30	0,046	0,45
MnO₂ (SP)	7,57	0,094	0,48	9,50	0,057	0,57

Le tableau III.3 représente les capacités surfaciques obtenues par les deux méthodes ED et SP. Nous avons obtenu des valeurs considérables de la capacité et la puissance spécifique de MnO₂ (ED) par rapport à celle de MnO₂ (SP), parce-que la méthode ED confère au dépôt une croissance plus homogène et par suite un bon contrôle de l'épaisseur et de la taille des grains. Nous avons aussi obtenu une valeur considérable de l'énergie spécifique pour MnO₂ (SP), que nous corrélons avec la structure poreuse ainsi obtenue. Il en est de même pour la capacité surfacique.

Tableau III.3 : Les capacités surfaciques obtenues par les deux méthodes ED et SP.

	Capacité surfactive ($F.cm^{-2}$)	Capacité spécifique ($F.g^{-1}$)	Energie spécifique ($Wh.Kg^{-1}$)	Puissance spécifique ($kW.Kg^{-1}$)
MnO₂ (ED)	1,37	954	7,40	2,66
MnO₂ (SP)	2,57	550	10.33	2,35

III.2.2.3. Etude de la durée de vie des couches minces de MnO₂ dans le milieu Na₂SO₄

Divers critères sont pris en considération pour que le matériau réponde aux caractéristiques d'un supercondensateur à savoir la capacité spécifique, une résistance faible, et le coût bas de synthèse. Ces paramètres ont été largement utilisé pour nous guider à trouver de nouveaux systèmes de supercondensateurs et de nombreux efforts ont été déployés pour arriver à ce but. La stabilité cyclique à long terme est un autre paramètre critique dans les supercondensateurs, et doit être pris très sérieusement.

La figure III.8 montre la durée vie de supercondensateur à base des couches minces de MnO_2 dans le milieu Na_2SO_4 pour les deux méthodes ED et SP. La diminution de la capacitance pourrait s'expliquer par la dégradation de l'électrolyte.

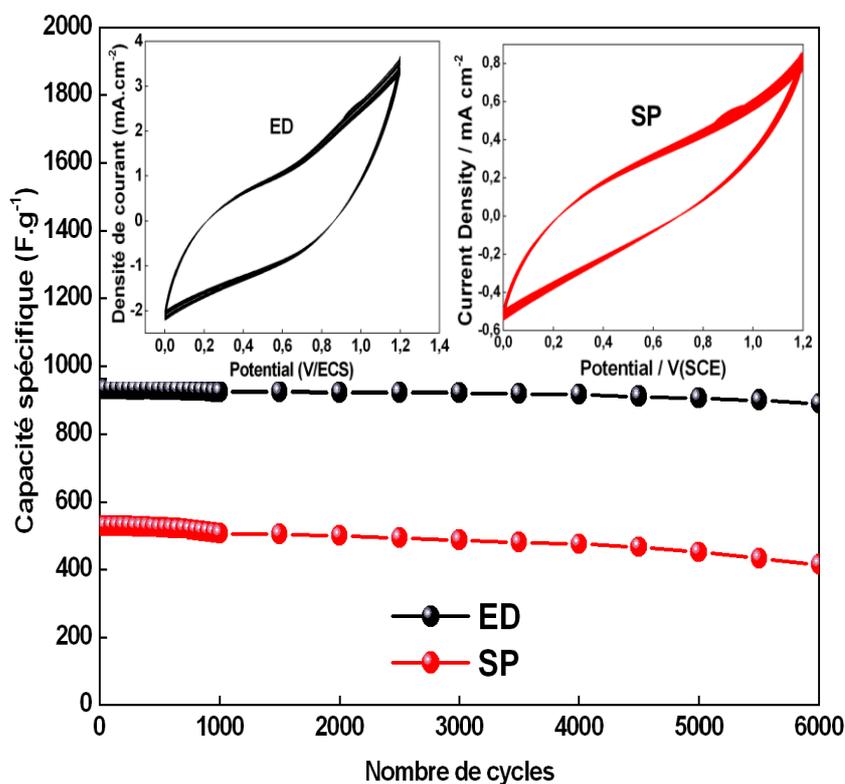


Figure III.8 : Durée de vie de supercondensateur à base des couches minces de MnO_2 .

Les couches minces de MnO_2 ont une performance très stable jusqu'à 6000 cycles. Cette bonne stabilité électrochimique révèle que les réactions d'oxydo-réductions hautement réversibles ont eu lieu entre l'électrolyte et l'électrode de MnO_2 . Ce nombre de cycles est généralement admis pour dire que le système possède une durée de vie très satisfaisante.

III.3. Conclusion

Les travaux exposés dans ce chapitre ont porté sur l'application d'oxyde MnO_2 synthétisé par les voies électrochimiques et spray pneumatique dans le domaine des supercondensateurs. Le but était d'avoir un maximum de capacité et une durée de vie assez importante.

L'effet de la méthode de synthèse spray pneumatique sur les propriétés électrochimiques a été étudié. Puisque rarement les matériaux synthétisés par cette dernière ont été appliqués aux supercondensateurs.

Chapitre III : Résultats et Discussions.

La meilleure valeur de la capacité spécifique dans le milieu électrolytique 0,5 M Na₂SO₄ a été obtenue pour la couche MnO₂ (ED) grâce à ces propriétés physicochimiques intéressantes avec une capacité spécifique allant jusqu'à 933 F.g⁻¹ contre 530 F.g⁻¹ pour MnO₂ (SP).

Conclusion générale

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le développement d'alimentations électriques performantes telles que les supercondensateurs est devenu une nécessité urgente ces dernières années en raison de la croissance sans précédent de la technologie mobile. Dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie par les supercondensateurs, le principal défi est d'augmenter la densité d'énergie sans compromettre la puissance de ces dispositifs. Pour ce faire, on peut envisager plusieurs solutions, en jouant notamment sur l'électrolyte et les matériaux d'électrodes.

Dans ce travail, nous avons réalisé un type de supercondensateur à base d'oxyde métallique de MnO_2 . L'oxyde de manganèse est un candidat de choix comme composant de base des supercondensateurs électrochimiques en raison de son faible coût, sa non-toxicité et son caractère non polluant.

Les couches minces de MnO_2 ont été préparées par deux méthodes : la méthode d'électrodéposition (ED) et la méthode de spray pneumatique (SP) à partir d'une solution précurseur d'acétate de manganèse. Nous avons étudié les variations des propriétés structurales, morphologiques et super-capacitives des couches minces de MnO_2 . Les morphologies surfaciques sont de petites particules sphériques nanostructures avec de nombreux petits nanofils de MnO_2 . Les performances électrochimiques de ces couches ont été étudiées par VC et SIE dans la solution électrolytique de Na_2SO_4 . Les films ont montré un excellent comportement pseudo-capacitif, les capacités spécifiques obtenues sont 954 et 550 F.g^{-1} , respectivement. Ces techniques sont idéales pour la production de matériaux, de nanostructures et d'interfaces.

En conclusion, nous avons pu obtenir des résultats très performants pour les supercondensateurs à base d'oxyde de MnO_2 . Ceci ouvre la voie à un domaine d'application très important qui est celui du stockage de l'énergie électrique (énergie propre ; énergie renouvelable ; développement durable).

Références

- [1] Camara, Mohamed Ansoumane. Modélisation du stockage de l'énergie photovoltaïque par supercondensateurs. Diss. Paris Est, 2011.
- [2] Gérôme Godillot. Electrodes pour supercondensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs. Autre. Université Sciences ET Technologies - Bordeaux I, 2012.
- [3] P. Simon and Y. Gogotsi, *Nat. Mater.*, 7, 845–854 (2008).
- [4] Nabti, Zineb. Synthèse et Caractérisation des Nanocomposites à Base de Graphène et Oxyde de Manganèse pour Application en Supercondensateur. Diss. 2020.
- [5] Saisset, Rémi. Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques. Formalisme Bond Graph appliqué aux piles à combustible, accumulateurs Lithium-Ion, Véhicule Solaire. Diss. 2004.
- [6] Lajnef, Walid. Modélisation des supercondensateurs et évaluation de leur vieillissement en cyclage actif à forts niveaux de courant pour des applications véhicules électriques et hybrides. Diss. Université Sciences ET Technologies-Bordeaux I, 2006.
- [7] Dave, K. L. Gering, J. M. Mitchell, J. Whitacre, and V. Viswanathan. Benchmarking conductivity predictions of the advanced electrolyte model (aem) for aqueous systems. *J. Electrochem. Soc.*, 167:013514, 2019.
- [8] R. Lin, P-L Taberna, S. Fantini, V. Presser, C. R. Pérez, F. Malbosc, N. L. Rupe-singhe, K. B. K. Teo, Y. Gogotsi, and P. Simon. Capacitive energy storage from 50 to 100 °c using an ionic liquid electrolyte. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2:2396–2401, 2011.
- [9] M. Galiński, A. Lewandowski, and I Stepniak. Ionic liquid as electrolyte. *Electro-chem. Acta*, 51 :5567–5580, 2006
- [10] B.W.Ricketts and C. Ton-That. Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes. *J. Power Sources*, 89 :64–69, 2000.
- [11] J. I. Siepmann and M. Sprik. Influence of surface topology and electrostatic potential on water/electrode systems. *J. Chem. Phys.*, 102:511, 1995.
- [12] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science*, 313 :1760–1763, 2006.
- [13] P. Chingombe, B. Saha, and R. J. Wakeman. Surface modification and characteri-sation of a coal-based activated carbon. *Carbon*, 43:3132–3143, 2005.

Références

- [14] Y. Gogotsi, A. Nikitin, H. Ye, W. Zhou, W. J. E. Fischer, B. Yi, H. C. Foley, and M. W. Barsoum. Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size. *Nat. Mater.*, 2:591–594, 2003.
- [15] S. S. Zhang, *J. Power Sources*, **164**, 351, 2007.
- [16] Duygu Karabelli. Séparateurs macroporeux innovants à base de poly (fluorure de vinylidène) pour supercondensateurs. Autre. Université de Grenoble, 2011.
- [17] Emmanuel Hoang, Gilles Feld, Bertrand Revol, Denis Pénard Ecole Normale Supérieure de Cachan, ELEMENTS D'ETUDE D'UN SYSTEME DE STOCKAGE DE L'ENERGIE ELECTRIQUE : LE SUPERCONDENSATEUR, département E.E.A. Institut Universitaire de Technologie de Cachan, 2000.
- [18] Guven ALCICEK Contribution à l'étude du vieillissement et à l'intégration des supercondensateurs dans une chaîne de propulsion électrique (CPE) haute tension pour des applications véhicule électrique, UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE BELFORT MONTBELIARD, Belfort 2014
- [19] www.mouser.fr/new/panasonic/panasonic-zsu-a-hybrid-capacitor
- [20] Bélanger D., Brousse T, Long J.W., “Manganese Oxides: Battery Materials Make the Leap to Electrochemical Capacitors”, *Electrochem. Soc. Interface*, 2008.
- [21] Athouël L., Moser F., Dugas R., Crosnier O., Bélanger D., Brousse 1., “Variation of the MnO₂ birnessite structure upon charge/discharge in an electrochemical supercapacitor electrode in aqueous Na₂SO₄ electrolyte”, *J. Phys. Chem C*, 2008.
- [22] Ghobdane O, Pascal J.L, Favier F, “Microstructural Effects on Charge-Storage Properties in MnO₂-Based Electrochemical Supercapacitors”, *Appl. Mater. Interfaces ACS*, 2009.
- [23] Winter M., Brodd R.,” What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? ”, *J. Chem. Rev.*, 2004.
- [24] Pang M.A. Anderson T.W. Chapman, “Novel Electrode Materials for Thin- Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel-Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide”, *J. Electrochem. Soc.* 2000.
- [25] Dubala D.P., Dhawale D.S., Gujar T.P., Lokhande C.D., “Effect of different modes of electrodeposition on supercapacitive properties of MnO₂ thin films ”, *Appl. Surf. Sci.* 2011.
- [26] Pang S.C., Anderson M.A., “Novel electrode materials for electrochemical capacitors: Part II. Material characterization of sol-gel-derived and electrodeposited manganese dioxide thin films”, *J. Mater. Res.* 2000.

Références

- [27] Nakayama M., Kanaya T., Inoue R., “Anodic Deposition of Layered Manganese Oxide into a Colloidal Crystal Template for Electrochemical Supercapacitor”, *Electrochem. Commu.* 2007.
- [28] Cheong M., Zhitomirsky I., “Electrophoretic deposition of manganese oxide films”, *Surf. Eng.* 2009.
- [29] Dai Y., Wang K., Zhao J., Xie J., “Manganese oxide film electrodes prepared by electrostatic spray deposition for electrochemical capacitors from the KMnO₄ solution”, *J. Power Sources*, 2006.
- [30] Djurfors B., Broughton J.N., Brett M.J., Ivey D.G., “Production of capacitive films from Mn thin films: Effects of current density and film thickness”, *J. Power Sources*, 2006.
- [31] Jana S, Basu S, Pande S, Ghosh S.K, Pal T, “Shape-Selective Synthesis, Magnetic Properties, and Catalytic Activity of Single Crystalline α -MnO₂ Nanoparticles”, *J. Phys. Chem.* 2007.
- [32] Lin Y, Skaff H., Emrick T., Dinsmore A.D., Russell T.P., “Nanoparticle assembly and transport at liquid-liquid interface”, *Nature*, 2003.
- [33] Bao S.J., He B.L., Liang Y.Y., Zhou W.J., Li H.L., “Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO₂ for electrochemical capacitor”, *Mat. Sci. Eng.*, 2005.
- [34] Xu M.W., W. Jia, Bao S.J., Su Z., Dong B., “Novel mesoporous MnO₂ for high-rate electrochemical capacitive energy storage”, *Electrochimica. Acta*, 2010.
- [35] Lee H.Y., Goodenough J.B., “Supercapacitor Behavior with KCl electrolyte”, *J. Solid State Chemistry*, 1999.
- [36] Toupin M., Brousse T., Bélanger D., “Charge storage mechanism of MnO₂ electrode used in aqueous electrochemical capacitor”, *Chem. Mat.*, 2004.
- [37] Rapupathy P., Vasani H.N., Munichandraiah N., “Synthesis and characterization of nano MnO₂ for electrochemical supercapacitor studies”, *J. Electrochem. Soc.*, 2008.
- [38] Hu C.C., Tsou T.W., “Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition”, *Electrochem. Comm.*, 2002.
- [39] Liu X., Pickup P.G., “Ru oxide supercapacitors with high loadings and high power and energy densities”, *J. Power Sources*, 2008.
- [40] Kotz R., ET Carlen M., “Principles and applications of electrochemical capacitors”, *Electrochim. Acta*, 2000.
- [41] Bendale P., Malay M.R., Dispennette J., Nanjundiah C., Chaney E., “Electrochemical double layer capacitor having carbon powder electrodes”, US Patent 6955694 (B2), Maxwell Technologies Inc., San Diego, CA, 2005.

Références

- [42] Herlem G., Fahys B., Herlem M., “ Nouveaux électrolytes non aqueux liquide pour supercapacités”, Journées d’Etudes sur les Supercondensateurs, Paris, Février, 1998.
- [43] Balducci A., et al., “High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte”, J. Power Sources, 2007.
- [44] Bard A.J., Faulkner L.R., “Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications”, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 2001.
- [45] Broughton J.N., Brett M.J., “Investigation of thin sputtered Mn films for electrochemical capacitors”, Electrochim. Acta, 2004.
- [46] T. Brouri, “Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO”, Thèse de Doctorat de l’Université Paris-Est, Mai 2011.
- [47] L. Truffault, “ Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d’oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires”, Thèse de doctorat d’université d’Orléans, 2010.
- [48] Kh. Bouzid, “ Elaboration et Caractérisations Des Couches Minces ZnO Par Pyrolyse-Pulvérisation Par Ultrasons Et Applications”, Thèse de doctorat d’université Kasdi Merbah – Ouargla, 2012.
- [49] Lajnef W., “Modélisation des supercondensateurs et évaluation de leur vieillissement en cyclage actif à forts niveaux de courant pour des applications véhicules électriques et hybrides ”, L’université Bordeaux 1, 2006
- [50] C.Gabrielli, M.Keddam, “ Progrès récents dans la mesure des impédances électrochimiques en régime sinusoïdal”, Electrochim. Acta, 1974.
- [51] Rivoal J.C., Frétygny C., “Microscopie à force atomique (AFM)”, Techniques de l’Ingénieur, R1 394, 2005.
- [52] Yuan C.Z., GAO B., Zhang X.G., “Electrochemical capacitance of NiO/Ru0.35V0.65O2 asymmetric electrochemical capacitor”, J. Power Sources, 2007.
- [53] Rudge A., Davey J., Raistrick I., Gottesfeld S., Ferrais J.P., “Conducting Polymers as Active Materials in Electrochemical Capacitors”, J. Power Source, 1994.
- [54] Rudge A., Raistrick I., Gottesfeld S., Ferraris J.P., “A study of the electrochemical properties of conducting polymers for application in electrochemical capacitors”, Electrochimica. Acta, 1994.
- [55] Frackowiak E., Beguin F. “Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors”, University of Technology, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznan, Poland, 2001.

Références

- [56] F.J. Martin, G.T.Cheek, O. Grady and P.M. Natishan, "Impedance studies of the passive film on aluminium", *Corr.Sci.* 2005.
- [57] M.M.Şovar, " Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus", Thèse de doctorat, Institut polytechnique de Toulouse et. Université poly technique de Bucarest, Décembre 2006.
- [58] Cheong M., Zhitomirsky I., "Electrophoretic deposition of manganese oxide films", *Surf. Eng.* 2009.
- [59] Julien C.M., Massot M., Poinsignon C., "Lattice vibrations of manganese oxides - Part I. Periodic structures", *Spectrochim. Acta*, 2004.
- [60] Ananth M.V., Pethkar S., Dakshinamurthi K., "Distortion of MnO_6 octahedra and electrochemical activity of Nstutite-based MnO_2 polymorphs for alkaline electrolytes-an FTIR study", *J. Power Sources*, 1998.
- [61] Ocana M. "Uniform particles of manganese compounds obtained by forced hydro- lysis of manganese (II) acetate", *Colloid. Polym. Sci.*, 2000.
- [62] Karuppuchamy S, Jeong J.M. "Synthesis of nanoparticles of TiO_2 by simple aqueous route", *J. Oleo. Sci.*, 2006.
- [63] Naegele D., "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, 1989.
- [64] Hu Y., Wang J., Jiang X., Zheng Y., Chen Z., "Facile chemical synthesis ofnanoporous layered δ - MnO_2 thin film for high-performance flexible electrochemical capacitors", *Appl. Surf. Sci.*, 2013.
- [65] Israel V., "Supercapacitors. Is This the Future of the Battery? Passive Component Industry", 1999.
- [66] Shinde V.R., Mahadik S.B., Gujar T.P., Lokhande C.D., "Supercapacitive cobalt oxide (Co_3O_4) thin films by spray pyrolysis", *Appl. Surf. Sci.* 2006.
- [67] Chen C. Y., Lyu Y. R., Su C. Y., Lin H. M., Lin C. K., "Characterization of spray pyrolyzed manganese oxide powders deposited by electrophoretic deposition technique", *Surf. Coat. Tech.* 2007.