

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 $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ employés
comme matériaux d'électrode pour les supercondensateurs**

Présenté par : DJAFRI Zakaria

MENHHANE Moussaab

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

Année universitaire 2022/2023

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents ; Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense Amour

que je leurs porte, ni la profonde gratitude que je leurs témoignes pour tous les

sacrifices qu'ils n'ont jamais cessé de consentir pour mon instruction

et mon bien-être. J'espère avoir répondu aux espoirs qu'ils ont fondé en moi,

et que ce modeste travail soit l'exaucement de leurs vœux.

À mes chers frères et mes sœurs

À toute ma famille

À tous mes amis d'enfance, à tous mes amis de carrière d'études,

À tous mes amis proches un par un.

DJAFRI ZAKARIA

Dédicace

Avec une profonde gratitude et sincères mots

Je dédie ce modeste travail à ceux qui m'ont donnée la vie

À toi, ma tendre mère, pour ton soutien inconditionnel et l'amour qui m'a enveloppé de douceur. À toi, mon cher père, pour ton appui indéfectible, ta bienveillance généreuse et ton travail infatigable.

À mes deux petits frères, À mes chères sœurs, À tous nombre de ma famille

À tous mes amis et ceux que j'ai rencontrés lors de mon parcours scolaire, je vous remercie pour chaque impact positif que vous avez laissé en moi.

À chaque personne qui m'a soutenu avec un joli mot ou un encouragement,

Merci.

MENHANE MOUSSAAB

Remerciements

Avant tout, nous remercions ALLAH de nous avoir donné la volonté et la patience qui nous ont permis de continuer le parcours scolaire de master malgré toutes les difficultés.

Je tiens à remercier sincèrement la Dr. Lamia BOUCHAMA Pour son encadrement,

sa compréhension, ses conseils, ses observations et son aide précieuse durant la réalisation de ce mémoire.

Des remerciements aux membres du jury, pour l'intérêt et d'avoir accepté de juger ce travail.

Nos remerciements s'adressent également à tous les enseignants qui nous ont aidé depuis le début jusqu'à la fin de notre parcours.

ملخص

هذا العمل يندرج ضمن إطار تطوير تخزين الطاقة. الهدف يكمن في تحسين خصائص السعة الفائقة للأغشية الرقيقة المشكلة على أساس الأكاسيد الثنائية Mn و Co. ولهذا الغرض، تم إجراء دراسة على أكاسيد ثنائية Mn/Co مع مستويات مختلفة من نسب تنشيط بالكوبالت 15%، 25%، 50%، 75% (Co : 75%). تم تصنيع جميع الأكاسيد الثنائية باستخدام عملية الترسيب الكهربائي. تم إجراء التوصيفات البنوية والشكلية والكيميائية بهدف تحديد معالمها الفيزيائية والكيميائية من أجل التحكم في شروط تركيب الأكاسيد ولكن أيضاً لتكون قادرة على تقديم تفسيرات منطقية للسلوك السعوي. أظهرت دراسة الخصائص الكهروكيميائية أن هذه الأغشية الرقيقة تتمتع بأداء مستقر جداً يصل إلى 6000 دورة. وأخيراً، تم تسجيل أفضل استجابة سعوية لـ Mn/Co عند نسبة 15% بفضل الخصائص السعوية لـ MnO_2 .

الكلمات المفتاحية: كوبالت ، غشاء رقيق ، طبقة كهروكيميائية مزدوجة ، منغنيز ، مكثفات فائقة

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre du développement du stockage d'énergie. Le but étant d'améliorer les propriétés supercapacitives des couches minces à bases d'oxydes binaire Mn/Co. Dans cette optique, une étude a été menée sur les oxydes binaire Mn/Co avec différents taux de dopage de Co (15%, 25%, 50%, 75%), l'ensemble des oxydes binaires ont été synthétisé par le procédé électrodéposition. Les caractérisations structurales, morphologiques, chimiques, ont été réalisées en vue de définir leurs paramètres physico-chimiques pour maîtriser les conditions de synthèses des oxydes mais aussi pour pouvoir donner des interprétations logiques sur le comportement capacitif. L'étude des propriétés électrochimiques a montré que ces couches minces ont une performance très stable jusqu'à 6000 cycles. Finalement, la meilleure réponse pseudo-capacitive a été attribué au Mn/Co 15% grâce aux propriétés pseudo-capacitives du MnO_2 .

Mots-clés: Cobalt, Couche mince, Double couche électrochimique, Manganèse, Supercondensateurs

Abstract

This work is part of the development of energy storage. The aim is to improve the supercapacitive properties of thin layers with the binary oxides Mn and Co. To this end, a study was conducted on binary oxides Mn/Co with different rates of Co doping (15%, 25%, 50%, and 75%); all binary oxides were synthesized by the electroplating process. The structural, morphological, and chemical characterizations were carried out in order to define their physico-chemical parameters to control the conditions of synthesis of oxides but also to be able to give logical interpretations of capacitive behavior. The study of electrochemical properties showed that these thin layers have very stable performance up to 6000 cycles. Finally, the best pseudo-capacitive response was attributed to Mn/Co 15% thanks to the pseudo-capacitive properties of MnO_2 .

Keywords: Cobalt, Thin film, Electrochemical double layer, Manganese, Supercapacitors.

Abréviations

DRX	La diffraction des rayons X
ECS	l'électrode de référence au calomel saturée
ED	L'électrodéposition
EDLC	Condensateurs électrochimiques à double couche
EDX	La spectroscopie dispersive des rayons X
ESR	électron spin resonance
IRTF	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)
KBr	une pastille de KBr (étalon)
MEB	La microscopie électronique à balayage
pH	Potentiel Hydrogène
PTFE	Le polytétrafluoroéthylène
RC	Résistance-condensateur
SC	Supercondensateur
SIE	Spectroscopie d'impédances électrochimiques
VC	Voltamétrie cyclique

Symboles et Notations

$(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	L'acétate de manganèse
$(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$	L'oxyde de manganèse dopé par le cobalt
Co	Le cobalt
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Chlorure de cobalt hydraté
H_2O	L'eau
H_2SO_4	L'acide sulfurique
Mn	Le manganèse
Mn-O	L'oxyde de manganèse
MnO_2	Dioxyde de manganèse
Na_2SO_4	Sulfate de sodium
OH	hydroxide
Pt	Le platine
SiC	Le carbure de silicium

Acronymes (variables)

ΔU	La chute ohmique
A	La surface de l'électrode de travail (cm^2)
C	la capacité totale du supercondensateur (F)
C1, C2	les capacités de chaque électrode
d	La distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l)
E_m	la densité d'énergie massique (Wh.kg^{-1})
ESR	la résistance équivalente série (Ω)

F	la constante de Faraday (96485 C.mol ⁻¹)
hkl	plans réticulaires
I	Le courant
<i>I</i>	courant pour une vitesse de balayage.
i	L'intensité du courant
<i>m</i>	La masse de matière actif (en g).
m	la masse du supercondensateur, des électrodes ou de la matière active (kg)
n	Le nombre d'électrons transférés par molécule,
<i>n</i>	L'ordre de la diffraction
Pm	la densité puissance (W.kg ⁻¹)
Q	La charge
q	La densité de charge
U	la tension aux bornes du supercondensateur (V)
U _{max}	La tension maximale (V)
v	la vitesse de balayage (V.s ⁻¹).
Z	L'impédance complexe
Z'	La partie d'impédance
Z''	La partie imaginaire d'impédance
λ	La longueur d'onde du faisceau de rayons X
θ	L'angle d'incidence des rayons

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Diagramme de Ragone des principaux systèmes de stockage de l'énergie électrique	3
Figure I.2: Supercondensateur en coupe transversale.....	4
Figure I.3: Comportement du supercondensateur en charge et en décharge.	5
Figure I.4: Schéma représentatif d'un supercondensateur.....	5
Figure I.5: : Constitution du bobinot d'un supercondensateur	6
Figure I.6: Comparaison des capacités des principaux systèmes de supercondensateurs	15

Chapitre II

Figure II.1: Cellule électrochimique à trois électrodes.....	20
Figure II.2: Schéma de diffraction de Bragg.	21
Figure II.3: Double couche électrique et son circuit équivalent dans le système à trois électrodes.....	23
Figure II.4: Montage expérimental à trois électrodes pour les essais électrochimiques.	23
Figure II.5: (a) Voltampérogramme d'un supercondensateur idéal, (b) d'un condensateur et d'une résistance montés en série, (c) ou en parallèle et (d) d'un supercondensateur réel.....	25
Figure II.6. Diagramme de Nyquist schématisant un matériau capacitif (a) ou pseudocapacitif (b), avec différents circuits équivalents possible.....	27

Chapitre III

Figure III.1: Cellule électrochimique à trois électrodes.	30
Figure III.2: Electrodéposition de $(Mn + Co)O_x \cdot nH_2O$ sur le substrat de graphite par chronocoulométrie pour 15%, 25%, 50% et 75% de cobalt.....	31
Figure III.3: Spectres de DRX des couches minces de $(Mn + Co)O_x \cdot nH_2O$, (a) Co/Mn: 0,15, (b) Co/Mn: 0,25, (c) Co/Mn: 0,50 et (d) Co/Mn: 0,75 sur le substrat de graphite.	32
Figure III.4: Spectres IRTF des couches minces de $(Mn + Co)O_x \cdot nH_2O$, (a) Co/Mn: 0,15, (b) Co/Mn: 0,25, (c) Co/Mn: 0,50 et (d) Co/Mn: 0,75	33

Figure III.5: Images MEB des couches minces de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (a) Co/Mn: 0,15, (b) Co/Mn: 0,25, (c) Co/Mn: 0,50 et (d) Co/Mn: 0,75.....	34
Figure III.6: Microanalyses EDX des couches minces de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (a) Co/Mn: 0,15, (b) Co/Mn: 0,25, (c) Co/Mn: 0,50 et (d) Co/Mn: 0,75	35
Figure III.7: Voltamogramme cyclique des couches minces de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (a) Co/Mn: 0,15, (b) Co/Mn: 0,25, (c) Co/Mn: 0,50 et (d) Co/Mn: 0,75 avec différentes plages de potentiel à 10 m V.s^{-1}	37
Figure III.8: Evolution de la capacité en fonction de la tension de charge : (a) Co/Mn: 0,15, (b) Co/Mn: 0,25, (c) Co/Mn: 0,50 et (d) Co/Mn: 0,75.	38
Figure III.9: Diagrammes d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist avec leurs modèles de circuit équivalent des couches minces de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$	39
Figure III.10: Capacité surfacique en fonction de la fréquence pour les couches minces de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$	40
Figure III.11: Durée de vie du supercondensateur à base des couches minces de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) Co/Mn: 0,15 , (b) Co/Mn: 0,25, (c) Co/Mn: 0,50 et (d) Co/Mn: 0,75.	43

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Exemples de supercondensateurs commerciaux.	3
---	---

Chapitre III

Tableau III-1: Capacité spécifique pour différents potentiels.	38
Tableau III-2: Capacité spécifique pour différentes vitesses de balayage.....	41
Tableau III-3: Résultats obtenus par le modèle de circuit équivalent.....	42

Sommaire

Remerciement	I
Dédicaces	II
Liste des Abréviations et symboles	III
Liste des figures.....	V
Liste des tableaux	VI
Introduction générale	1
Chapitre I	2
I.1 Introduction	2
I.2 Généralités sur les supercondensateurs	2
I.3 Principe de fonctionnement.....	3
I.4 Double couche électrochimique	7
I.5 Constituants des supercondensateurs	8
I.5.1 Les matériaux d'électrode.....	8
I.5.1.1 Les matériaux d'électrodes carbonés.....	8
I.5.1.2 Les oxydes de métaux de transition	9
I.5.1.3 Les polymères conducteurs	10
I.5.2 L'électrolyte	10
I.5.3 Séparateur.....	10
I.5.4 Collecteur	11
I.6 Domaine d'applications.....	11
I.7 Paramètres du supercondensateur	12
I.7.1 La capacité (C)	12
I.7.2 La densité d'énergie (Em).....	12
I.7.3. La densité de puissance	13
I.7.4. Tension nominale	13

I.7.5. L'autodécharge.....	13
I.8 Les différents types de supercondensateurs	13
I.8.1 Supercondensateurs à double couche électrochimique	13
I.8.2 Supercondensateurs pseudo-capacitifs	14
I.8.3 Les supercondensateurs hybrides	14
I.9 Supercondensateurs à base d'oxydes métalliques (pseudocapacitif).....	14
I.10 Conclusion.....	16
Chapitre II.....	17
II.1 Introduction.....	17
II.1 Matériaux utilisés.....	17
II.2 Supercondensateurs à base d'oxyde de manganèse dopé par le cobalt.....	17
II.2.1 Oxyde binaire manganèse-cobalt (Mn + Co)O _x nH ₂ O	17
II.2.2 Polymères liants et électrolytes.....	18
II.2.2.1 Polytétrafluoroéthylène (PTFE).....	18
II.2.2.2 Electrolyte	18
II.2.3 Collecteur de courant	18
II.3 Techniques expérimentales	19
II.3.1 Techniques d'élaboration des matériaux	19
II.3.2 Synthèse des oxydes métalliques	19
Synthèse électrochimique (Chronocoulométrie)	19
II.4 Techniques de caractérisation	20
II.4.1 Caractérisations physicochimiques	20
II.4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	20
II.4.1.2 Spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (IRTF)	21
II.4.1.3 Microscope électronique à balayage (MEB).....	22
II.4.1.4 Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX).....	22
II.4.2 Caractérisations électrochimiques	22

II.4.2.1 Voltamétrie cyclique (VC).....	24
II.4.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	25
II.5 Conclusion	28
Chapitre III	30
III.1 Introduction	30
III.2 Conditions expérimentales	30
III.2.1 Synthèse des couches minces de $(\text{Mn}+\text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$	30
III.3 Résultats et Discussions.....	31
III.3.1 Caractérisations Physicochimiques	31
III.3.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	31
III.3.1.2 Caractérisation par la microanalyse EDX	35
III.3.2 Caractérisations électrochimiques	36
III.3.2.1 Caractérisation par la voltamétrie cyclique(VC).....	36
III.3.2.1.1. Effet de différentes fenêtres de potentiel de travail sur la capacité spécifique.....	36
III.3.2.1.2. Modélisation des capacités obtenues à partir des voltamogrammes cycliques	37
III.3.2.2 Caractérisation par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	39
➤ Modélisation des spectres d'impédance par le circuit équivalent des électrodes de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$	41
III.4 Conclusion.....	44
Conclusion générale.....	45
Références.....	47

Introduction générale

Introduction générale

Les réserves limitées en combustible fossile et la remise en question du nucléaire conduisent à se tourner vers de nouvelles sources d'énergie [1].

La transition vers les énergies renouvelables est devenue une nécessité impérieuse face aux défis environnementaux et énergétiques actuels. Les ressources limitées en combustibles fossiles, les préoccupations croissantes concernant les risques associés à l'énergie nucléaire, ainsi que les effets néfastes des émissions de gaz à effet de serre sur la pollution et le changement climatique, ont poussé à explorer de nouvelles sources d'énergie propre [2,].

Les énergies renouvelables telles que l'énergie solaire, éolienne, biomasse et géothermique offrent des solutions prometteuses pour répondre à ces enjeux. Cependant, elles présentent un défi majeur : leur caractère intermittent. Ces sources d'énergie dépendent de facteurs climatiques tels que le soleil, le vent ou la disponibilité de la biomasse, ce qui signifie qu'elles ne peuvent pas toujours être produites de manière constante [1,3].

Pour surmonter cette contrainte et maximiser l'utilisation des énergies renouvelables, le stockage de l'énergie joue un rôle essentiel. Les systèmes de stockage permettent de capturer l'énergie produite pendant les périodes d'abondance et de la libérer lorsque la demande est élevée ou lorsque les sources d'énergie renouvelable sont insuffisantes [3].

La recherche s'est donc tournée vers le développement de dispositifs de stockage de l'énergie adaptés aux spécificités des énergies renouvelables. Les méthodes traditionnelles de stockage d'énergie électrique, telles que les batteries ou les accumulateurs, offrent une autonomie relativement élevée mais une puissance spécifique modérée. En revanche, les condensateurs offrent une puissance spécifique élevée mais une autonomie de fonctionnement limitée, les rendant moins adaptés aux applications nécessitant une capacité de stockage d'énergie plus élevée. Cela a créé un vide dans les solutions de stockage d'énergie haute puissance, situé entre les batteries et les condensateurs. En réponse, les supercondensateurs ont été développés pour la première fois par des sociétés japonaises à la fin des années 70 pour des applications d'électronique de signal [4].

L'objectif de cette étude est une contribution à la recherche de supercondensateurs performants en termes de densité d'énergie et densité de puissance et qui trouve son originalité dans l'emploi de matériaux à base d'oxydes métalliques tels que de manganèse, qui 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..

Pour atteindre ces objectifs, un plan de travail a été suivi au cours de ce mémoire: pour l'amélioration de la solubilité (stabilité) des couches minces d'oxyde de manganèse par

Introduction générale

l'insertion de cobalt à différents pourcentages via la technique électrodéposition, qui sont étudiées dans le milieu d'électrolyte Na_2SO_4 .

Ainsi, notre travail comporte trois chapitres:

- Le premier chapitre donne des généralités sur l'état actuel des connaissances sur les supercondensateurs. Ce chapitre décrit les différents types des supercondensateurs, ses constituants et caractéristiques, leur principe de fonctionnement, ainsi que leur domaine d'application.
- Le second chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique utilisés seront présentés. Nous y décrivons succinctement les techniques d'analyses physicochimiques et électrochimiques que nous avons utilisées pour caractériser nos matériaux.
- Le troisième chapitre présente les résultats et discussions relatifs aux nouveaux matériaux à base de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ pour application dans les supercondensateurs, où nous avons cherché à améliorer leur capacité spécifique, la puissance ainsi que leur densité d'énergie.
 - ☞ Une première partie décrit la réalisation de ces couches minces de manganèse avec différents taux de dopage par le cobalt via la technique «électrodéposition». Une étude comparative entre ces matériaux a été menée afin d'appréhender lequel type de couche est plus performant qui donne des bonnes propriétés pseudo-capacitives.
 - ☞ Ces couches minces ont fait l'objet d'une caractérisation poussée à la fois sur le plan chimique par des méthodes d'analyses de surface (EDX, FTIR) et sur le plan physique par des méthodes structurales (DRX), microstructurales (MEB) et électrochimiques par VC et EIS afin de vérifier la réversibilité, la stabilité et la durabilité de ces nouveaux matériaux.

Enfin, l'ensemble de ce travail se termine par une conclusion générale, qui rappelle les principaux résultats obtenus. Sachant que ce domaine de recherche concerne les énergies propres, renouvelables, durables et où la concurrence aujourd'hui parmi les pays développés n'est plus à démontrer.

Chapitre I

Généralités sur les supercondensateurs

I.1 Introduction

La rapide évolution des technologies au cours des dernières décennies a conduit à la nécessité de trouver de nouvelles solutions pour le stockage d'énergie. Les méthodes traditionnelles de stockage d'énergie électrique, telles que les batteries ou les accumulateurs, offrent une autonomie relativement élevée mais une puissance spécifique modérée. En revanche, les condensateurs offrent une puissance spécifique élevée mais une autonomie de fonctionnement limitée, les rendant moins adaptés aux applications nécessitant une capacité de stockage d'énergie plus élevée. Cela a créé un vide dans les solutions de stockage d'énergie haute puissance, situé entre les batteries et les condensateurs. En réponse, les supercondensateurs ont été développés pour la première fois par des sociétés japonaises à la fin des années 70 pour des applications d'électronique de signal. Dans ce qui suit nous allons présenter un état de l'art concernant les supercondensateurs.

I.2 Généralités sur 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 grande 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 celle d'un condensateur). L'énergie massique de ce type de système est donc largement supérieure à celle des condensateurs diélectriques, mais reste encore inférieure à celle des accumulateurs. D'autre part, les phénomènes de transport ioniques présentant des cinétiques moins rapides (de l'ordre de la seconde) que l'accumulation de charges électroniques à la surface d'un diélectrique, et les tensions de fonctionnement étant également plus faibles, ils proposent des puissances plus faibles que celles des condensateurs. Ainsi, les supercondensateurs présentent des densités de puissance et d'énergie intermédiaires entre les condensateurs diélectriques et les accumulateurs. L'intérêt des supercondensateurs réside dans leur capacité à fournir une puissance 10 à 100 fois supérieure à celle des accumulateurs, et une énergie 10 à 100 fois plus élevée que celle des condensateurs diélectriques [1].

Tableau I.1: Comparaison des principales caractéristiques des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie.

	Supercondensateurs	Accumulateurs
Stockage des charges	Capacitive (adsorption d'ions)	faradique
Energie (Wh/kg)	1-10	30-250
Puissance (W/kg)	1000 -20000	< 10000
Temps decharge/décharge	1-30s	0,2-10 h
Cyclabilité	10^5 - 10^6	300-10000

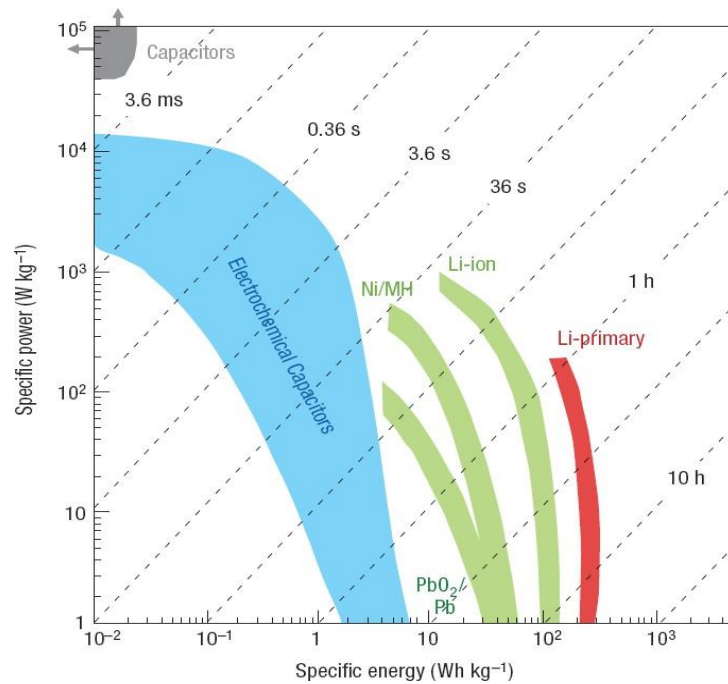


Figure I.1: Diagramme de Ragone des principaux systèmes de stockage de l'énergie électrique [2].

I.3 Principe de fonctionnement

Les supercondensateurs sont constitués de deux électrodes isolées électriquement par un séparateur poreux et de collecteurs de courant permettant d'acheminer le courant jusqu'aux bornes extérieures. Le tout est imprégné d'électrolyte permettant le transport des ions entre les deux électrodes comme le montre la figure 1.2 [3].

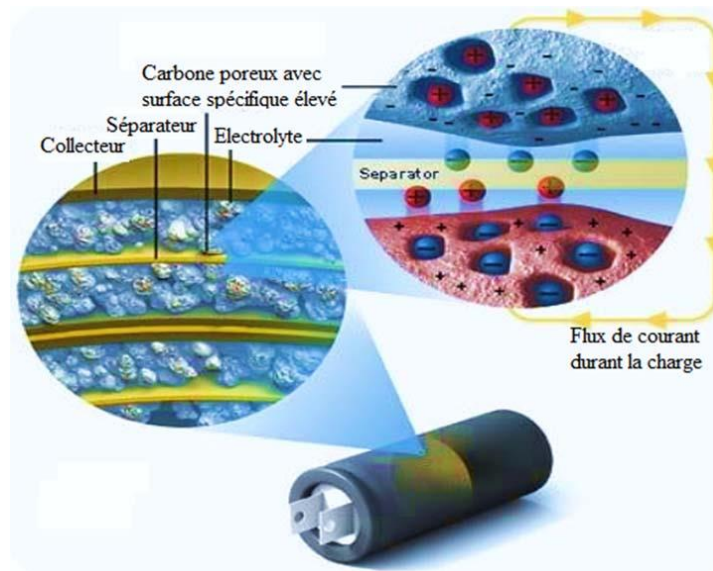


Figure 1.2: Supercondensateur en coupe transversale [4]

Le principe général de fonctionnement des supercondensateurs repose sur la formation d'une double couche électrochimique à l'interface d'un électrolyte et d'une électrode polarisable de grande surface spécifique. L'application d'une différence de potentiel aux bornes du dispositif complet entraîne le stockage électrostatique de charges aux deux interfaces électrode-électrolyte qui se comportent comme deux condensateurs en série. Le système restitue la charge accumulée avec une excellente efficacité et pendant un très grand nombre de cycles. La réponse électrique des supercondensateurs s'apparente à celle des condensateurs : ils sont capables de délivrer des densités de courant importantes pendant des temps assez courts (forte puissance) ; pour un volume équivalent, ils stockent de 20 à 50 fois moins d'énergie électrique que les accumulateurs, mais environ 100 fois plus que les condensateurs diélectriques usuels, d'où leur appellation de « supercondensateurs » et leur vocation de générateur secondaire [5]. La figure I.3 illustre ce processus électrochimique de base :

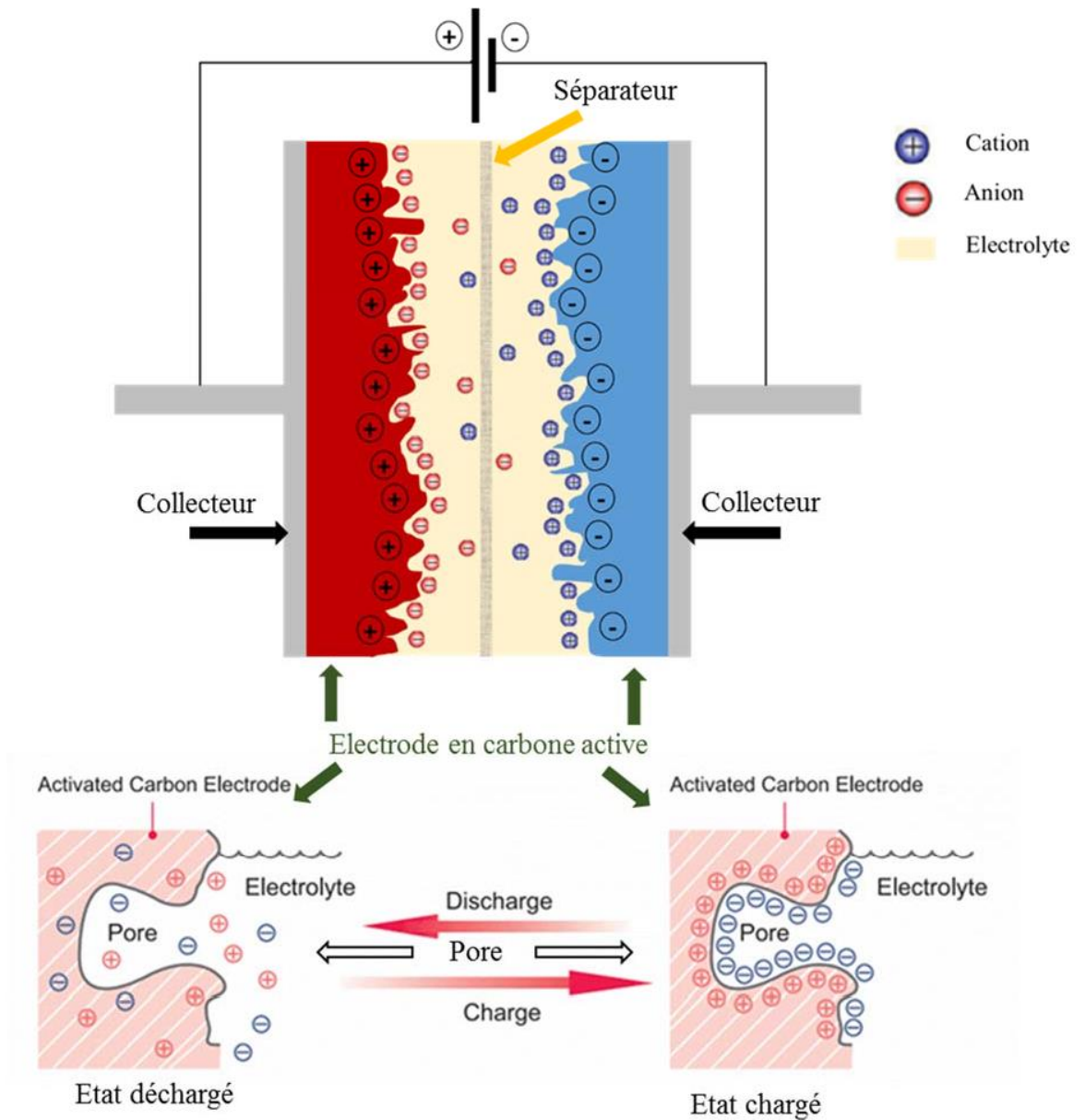


Figure 1.3 : Comportement du supercondensateur en charge et en décharge.[4]

Un supercondensateur peut être schématisé par deux capacités représentatives des charges stockées connectées par le biais d'une résistance associée à l'électrolyte (Figure I.4).

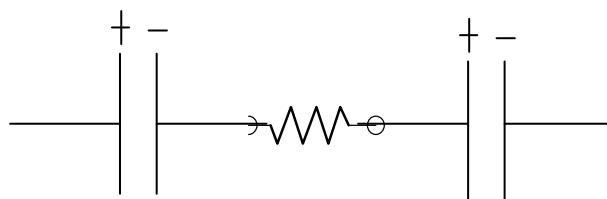


Figure I.4: Schéma représentatif d'un supercondensateur [6].

Lorsque les deux électrodes sont immergées dans l'électrolyte, une couche de charges opposées se forme à la surface de chaque électrode. Cette double couche électrique est due à l'adsorption des ions de l'électrolyte à la surface des électrodes. La charge accumulée dans chaque couche crée une différence de potentiel électrique entre les deux électrodes, qui peut être utilisée pour stocker de l'énergie électrique.

Lorsque le supercondensateur est chargé, les ions se déplacent de l'électrolyte vers les électrodes, augmentant ainsi la charge dans la double couche électrique. Lorsque le supercondensateur est déchargé, les ions se déplacent dans la direction opposée, réduisant ainsi la charge dans la double couche électrique.

Les supercondensateurs ont une capacité de stockage d'énergie plus élevée comme les condensateurs classiques et des densités de puissance plus élevées comme les batteries rechargeables. Les supercondensateurs peuvent stocker de l'énergie électrique à des densités de puissance très élevées en raison de la grande surface de contact entre les électrodes et l'électrolyte. Les électrodes sont souvent fabriquées à partir de matériaux poreux tels que le carbone activé, qui ont une surface spécifique élevée. Cela permet une grande quantité d'ions de se fixer à la surface de l'électrode, augmentant ainsi la capacité de stockage d'énergie [7].

L'assemblage d'un supercondensateur est schématisé sur la figure (I.5) 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 [8].

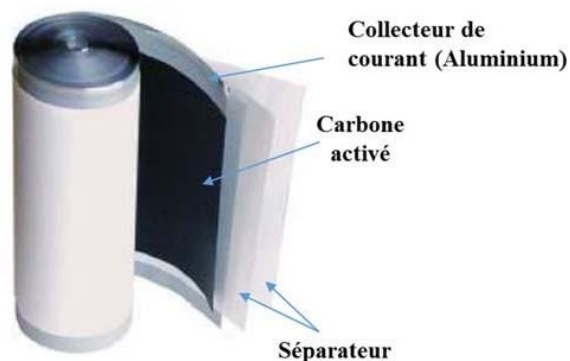


Figure I.5 : Constitution du bobinot d'un supercondensateur [4].

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 [9].

I.4 Double couche électrochimique

Avant de nous concentrer sur le cas des électrodes poreuses, qui est le plus pertinent pour les applications dans les supercondensateurs, il est important de discuter en premier lieu de la structure et des propriétés de la double couche électrochimique formée à la surface d'électrodes planes. Le terme "double couche" est issu des premières théories visant à décrire cette interface. La première couche, appelée couche de Helmholtz, contient des ions fortement adsorbés. La seconde couche est une couche diffuse dont la concentration diminue à mesure que l'on s'éloigne de la surface de l'électrode.

Les supercondensateurs qui également appelés condensateurs électrochimiques à double couche (EDLC) exploitent la capacité de la double couche électrochimique pour stocker et libérer rapidement de grandes quantités d'énergie. Lorsque la tension est appliquée à un supercondensateur, les ions de l'électrolyte sont adsorbés à la surface de l'électrode, formant la couche de Helmholtz. Cette adsorption crée une séparation de charge électrique qui donne lieu à une capacité électrique importante [10].

La couche de Helmholtz et la couche diffuse associée jouent un rôle clé dans la performance des supercondensateurs. La couche de Helmholtz permet une adsorption rapide et réversible des ions de l'électrolyte, facilitant ainsi le stockage et la libération rapides de charges électriques. La couche diffuse, quant à elle, fournit une interface conductrice entre l'électrolyte et l'électrode, permettant une réaction d'adsorption/désorption efficace des ions et une diffusion rapide des charges.

I.5 Constituants des supercondensateurs

Comme énoncé précédemment, un supercondensateur est constitué de deux collecteurs de courant, en contact avec deux électrodes séparées par l'électrolyte. Les recherches se concentrent fortement sur les matériaux d'électrodes, dont les propriétés changent avec leur nature, tout comme le mécanisme de stockage associé. Les électrolytes, dont la stabilité en potentiel peut limiter les performances effectives du supercondensateur sont aussi très étudiés [11].

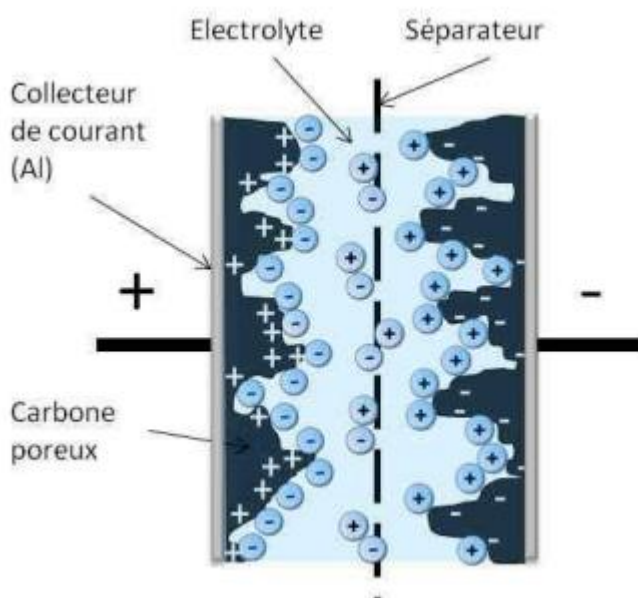


Figure I.6. Structure simplifiée d'un supercondensateur [].

Ramzi CHAARI, "Evaluation et modélisation du vieillissement des supercondensateurs pour des applications véhicules hybrides", L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I, le 11 Juillet 2013

I.5.1 Les matériaux d'électrode

Le nombre important de recherches effectuées sur les matériaux d'électrodes pour supercondensateurs le montre : le choix de la matière active joue un rôle prépondérant sur les performances du dispositif final [12]. Le choix de ce matériau induit le mécanisme de stockage

de l'énergie mis en jeu dans la cellule. Entre le stockage par double couche des supercondensateurs composés d'électrodes de carbone, et le stockage purement faradique des batteries, la recherche de nouveaux matériaux électrochimiquement actifs a induit l'émergence de nouveaux dispositifs pseudo-capacitifs, dispositifs utilisant des matériaux d'électrode impliquant des réactions rédox [13]. Ces matériaux pseudo-capacitifs se distinguent en effet du carbone par leur mécanisme de stockage mais admettent toutefois une signature électrochimique similaire, malgré les processus faradiques mis en jeu. Ces matériaux sont en général des oxydes de métaux de transition, ou des polymères conducteurs.

I.5.1.1 Les matériaux d'électrodes carbonés

Cette partie, comme les suivantes, ne correspond pas à une liste exhaustive des matériaux d'électrode carbonés qui sont très nombreux et peuvent se différencier par leur design très évolutif. Toutefois, les matériaux carbonés présentés ici incluent les carbones activés, les nanofibres de carbone et le graphène, correspondant à des matériaux à 1, 2 et 3 dimensions.

Le mécanisme de stockage par double couche électrochimique des supercondensateurs constitués d'électrodes de carbone, est très dépendant de la surface électrochimiquement accessible, et plus intrinsèquement à la surface spécifique développée par les matériaux. Il faut comprendre que la totalité de la surface spécifique ne va pas contribuer à la capacité spécifique développée par le matériau, ce qui explique que cette capacité ne varie pas linéairement avec la surface spécifique des matériaux [14]. La taille des pores est aussi un paramètre important sur la surface accessible aux ions de l'électrolyte. Des travaux antérieurs, ont étudié les relations qui pouvaient être établies entre la taille des pores et la capacité développée par le matériau actif. Ils ont montré que la capacité dépendait de la taille des pores mais aussi de la taille des ions solvatés ou désolvatés. Les phénomènes qui ont lieu au sein des pores peuvent aussi varier. En effet, lorsque le pore est très grand devant la taille de l'ion solvaté, la formation de la double couche électrochimique est possible. Lorsque la taille de pores diminue, il est plus difficile pour les ions d'accéder à la porosité et la capacité diminue. Par contre, lorsque la taille du pore devient très proche de celle de l'ion solvaté, la couche de solvation peut être déformée, diminuant la distance ion/surface, permettant d'augmenter drastiquement la capacité.

Du fait de leur prix assez bas, de leur grande surface spécifique, et de leur conductivité raisonnable, les carbones activés restent les matériaux d'électrode les plus largement utilisés pour les supercondensateurs, notamment dans les dispositifs commerciaux. Il existe de nombreuses voies de synthèse de carbones activés qui permettent de varier leurs propriétés. Ce

sont leur synthèse et leur activation qui permettent de contrôler leur taille de pores et leur chimie de surface.

I.5.1.2 Les oxydes de métaux de transition

Les oxydes de métaux de transition représentent la majeure partie des matériaux pseudo-capacitifs ; la contribution à la capacité spécifique qu'ils développent provient de réactions faradiques. Les recherches se sont focalisées sur le développement et l'emploi d'oxydes métalliques comme les oxydes de ruthénium [15], de vanadium [16], et plus particulièrement sur le dioxyde de manganèse [17]. L'utilisation de ces matériaux en tant que matériaux d'électrode pour supercondensateurs nécessite que le changement de leur état d'oxydation n'entraîne pas de changement de phase majeur, et que les réactions redox impliquées dans le stockage des charges soient réversibles et rapides. Leur conductivité électronique étant souvent limitée, ces oxydes sont généralement mis en œuvre dans des électrodes composites, associés à un matériau carboné pour augmenter la conductivité électronique de l'électrode.

Le dioxyde de manganèse a été étudié pour les applications en supercondensateur pour la première fois en 1999 [18]. Malgré sa conductivité électronique plutôt faible, comprise entre 10^{-7} et 10^{-3} S.cm⁻¹ en fonction de sa structure cristallographique, ce matériau d'électrode est particulièrement attractif du fait de son faible coût, de son abondance et de son faible impact environnemental [19]. Bien que la capacité théorique de MnO₂ soit de 1380 F.g⁻¹, celle-ci ne peut être atteinte que pour des films extrêmement fins à la surface des collecteurs de courant. En effet, les études basées sur l'utilisation de films d'électrodes d'épaisseurs plus conventionnelles, quelques dizaines à quelques centaines de microns, rapportent des valeurs de capacités spécifiques plus faibles ne représentant que 10 à 30 % de cette capacité théorique.

I.5.1.3 Les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs sont des polymères possédant alternativement des liaisons simples et multiples pouvant être dopés pour devenir électroniquement conducteurs [20]. Ces polymères sont rendus conducteurs par l'excès de charges qui peut être délocalisé sur toute la chaîne du polymère. Ce phénomène totalement réversible et leur faible coût les rendent intéressants pour les applications en supercondensateur. Leur conductivité électronique dépend de leur niveau de dopage et est souvent supérieure à celle des oxydes métalliques. Les polymères les plus étudiés pour ces applications sont le polypyrrole, la polyaniline et différents dérivés [21]. Les processus de charge/décharge au sein des polymères conducteurs correspondent aux processus de dopage/dédopage, essentiellement dûs à l'insertion et la désinsertion des contre ions dans la

chaîne polymère lorsque les électrodes sont polarisées. Le nombre limité de cycles charge/décharge qu'ils admettent limite malheureusement leur usage.

I.5.2 L'électrolyte

Le choix de l'électrolyte se base sur deux critères : la conductivité et le potentiel maximal supporté par l'électrolyte. Il existe deux types d'électrolyte : aqueux comme H_2SO_4 ou KOH qui possèdent un domaine de potentiel limité, mais une conductivité élevée. L'autre solution est l'utilisation d'un électrolyte organique (tel que le Carbonate de Propylène) avec un domaine de potentiel plus élevé mais une conductivité plus faible. L'électrolyte peut être liquide ou polymère (plastique ou gel). Afin d'obtenir des densités de puissances importantes, la technologie "film mince-électrolyte liquide" semble la mieux adaptée [22].

I.5.3 Séparateur

La construction des supercondensateurs fait également intervenir une membrane isolante poreuse, donc conductrice ionique, séparant les deux électrodes imprégnées d'électrolyte. Généralement, on utilise des séparateurs en plastique permettant d'obtenir des épaisseurs et des porosités variables. D'autres matériaux sont aussi employés, comme le polypropylène, le celgard ou le papier cellulosique avec fibres polymères de renfort. Élément indispensable pour le fonctionnement correct des supercondensateurs, le séparateur introduit un terme supplémentaire, dépendant de son taux de porosité, dans la résistance totale du composant [23].

I.5.4 Collecteur

Les collecteurs assurent la connexion des électrodes avec les bornes du supercondensateur. Ils doivent disposer d'une très bonne conductivité électrique pour réduire la résistance totale et pour améliorer la puissance spécifique délivrable. En plus, ils doivent être souple pour pouvoir les enrouler facilement et chimiquement neutre par rapport à l'électrolyte dans les conditions nominales de fonctionnement des composants. Pour les supercondensateurs à électrolyte organique par exemple, l'aluminium est souvent utilisé avec une couche de passivation qui le protège contre la corrosion sans causer une modification sur sa résistance [4].

I.6 Domaine d'applications

Les supercondensateurs sont utilisés dans une variété d'applications, notamment dans les systèmes de récupération d'énergie, les véhicules électriques, les équipements de télécom et les appareils électroniques portables. C'est particulièrement utile dans les applications

nécessitant des cycles de charge et décharge fréquents, car ils peuvent se recharger rapidement et ont une longue durée de vie.

Dans les applications qui se précisent actuellement, les supercondensateurs sont utilisés en remplacement et surtout en complément des piles et accumulateurs électrochimiques afin d'assurer la fonction puissance qui leur fait défaut. On trouvera ces composants dans les systèmes nécessitant une importante énergie délivrée en un temps bref. Les principaux secteurs concernés par les supercondensateurs sont :

- L'informatique et la télécommunication pour les petits composants à faible énergie spécifique.
- Les alimentations de secours et l'automobile concernant les composants à haute énergie et haute puissance spécifiques.

Bien d'autres applications sont envisageables, et ce dans de nombreux secteurs d'activités : médical (défibrillateur), industriel (robotique), militaire (canon électromagnétique) [24].

I.7 Paramètres du supercondensateur

La tension maximale (U_{\max}), la capacité (C), l'énergie (E_m) et la puissance (P_m) spécifique sont les caractéristiques principales d'un supercondensateur [25]. Ils sont aussi évalués par leur stabilité au cyclage et l'autodécharge.

I.7.1 La capacité (C)

C'est la mesure de la quantité d'énergie électrique qu'un supercondensateur peut stocker. Elle est généralement mesurée en Farads (F). Lorsqu'il est chargé, un supercondensateur est équivalent à deux électrodes en série avec des capacités C_1 et C_2 . Dans ce cas, la capacité totale (C) du système est déterminée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (\text{I.1})$$

Avec :

C : la capacité totale du système (F)

C_1 et C_2 : les capacités de chaque électrode

I.7.2 La densité d'énergie (E_m)

La densité d'énergie (E_m) d'un supercondensateur représente la quantité d'énergie électrique stockée par unité de volume ou de masse du dispositif. Cette grandeur est importante pour évaluer la performance d'un supercondensateur dans une application donnée, car elle mesure l'efficacité avec laquelle le dispositif stocke l'énergie.

Elle est calculée à partir de l'équation suivante :

$$E_m = \frac{C \times U^2}{2 \times m \times 3600} \quad (I.2)$$

Avec :

- E_m : la densité d'énergie massique ($Wh.kg^{-1}$)
- U : la tension aux bornes du supercondensateur (V)
- C : la capacité totale du supercondensateur (F)
- m : la masse du supercondensateur, des électrodes ou de la matière active (kg)

I.7.3. La densité de puissance

La densité de puissance d'un supercondensateur mesure la quantité d'énergie électrique qu'il peut fournir ou absorber par unité de masse à un moment donné. Elle est exprimée en watts par kilogramme ($W.kg^{-1}$). Elle est donnée par l'équation suivante :

$$Pm = \frac{U^2}{4 \times ESR \times m} \quad (I.3)$$

Avec :

- U : la tension aux bornes du supercondensateur (V)
- ESR : la résistance équivalente série (Ω)
- m : la masse du supercondensateur, des électrodes ou de la matière active vi (kg)

I.7.4. Tension nominale

La tension nominale d'un supercondensateur dépend de sa conception et de son application spécifique. Les tensions nominales courantes des supercondensateurs se situent généralement dans la plage de 2,5 à 3 volts.

I.7.5. L'autodécharge

L'autodécharge est la diminution du niveau de charge du supercondensateur au repos (sans sollicitation extérieure). Elle est due à la perte de charge à travers la double couche électrochimique et aux réactions rédox parasites se produisant entre l'électrode (matière active et collecteurs de courant) et l'électrolyte. Elle est déterminée en mesurant l'évolution du

potentiel en circuit ouvert suite à la polarisation du dispositif. Un dispositif ne doit pas perdre plus de 50% sa tension initiale en 15 jours au minimum (l'idéal étant 1 mois) [26].

La durée de vie

I.8 Les différents types de supercondensateurs

Il est possible de classer les supercondensateurs en fonction de la manière dont les charges sont stockées. Cela dépend notamment de l'électrolyte et des matériaux d'électrode. On peut donc regrouper les condensateurs électrochimiques en trois grandes familles: les supercondensateurs à double couche électrochimique, les supercondensateurs pseudo-capacitifs et les supercondensateurs hybrides [27].

I.8.1 Supercondensateurs à double couche électrochimique

Le fonctionnement d'un supercondensateur à double couche électrochimique est similaire à celui d'un condensateur simple, car les charges y sont également stockées de manière électrostatique. Le mécanisme de stockage de l'énergie repose donc sur des processus purement capacitifs. Lorsque les électrodes sont polarisées, les charges s'accumulent à leur surface. Les ions de l'électrolyte se déplacent vers l'électrode qui a une charge opposée à la leur, créant ainsi deux interfaces électrode/électrolyte avec deux doubles couches.

I.8.2 Supercondensateurs pseudo-capacitifs

Contrairement aux supercondensateurs à double couche électrochimique, les supercondensateurs pseudo-capacitifs stockent les charges grâce à des processus faradiques réversibles et rapides. Ces processus sont généralement de l'électrosorption ou des réactions redox de surface [27]. Les deux principaux matériaux d'électrodes utilisés pour ce type de supercondensateurs sont les polymères conducteurs et les oxydes de métaux, notamment RuO_2 et MnO_2 [28].

I.8.3 Les supercondensateurs hybrides

Les supercondensateurs hybrides sont un autre type de supercondensateurs qui utilisent une combinaison de processus capacitifs et faradiques afin de stocker les charges. L'objectif est donc d'allier les avantages des supercondensateurs à double couche électrochimique aux avantages des supercondensateurs pseudo-capacitifs [29].

I.9 Supercondensateurs à base d'oxydes métalliques (pseudocapacitif)

Les supercondensateurs à base d'oxydes métalliques présentent un comportement pseudocapacitif dû aux réactions faradiques qui se produisent à la surface et à l'intérieur du matériau. Les oxydes métalliques tels que l'oxyde de ruthénium (RuO_2), l'oxyde de nickel (NiO), l'oxyde de vanadium (V_2O_5), l'oxyde de fer (Fe_3O_4) et l'oxyde de manganèse (MnO_2) sont généralement étudiés dans ce contexte.

Les oxydes de métaux de transition présentent de nombreux états d'oxydation, et le mécanisme de stockage des charges peut varier en fonction de l'oxyde métallique utilisé. Il peut s'agir d'un transfert d'électrons réversible avec électro-adsorption de protons à la surface de l'oxyde métallique, comme c'est le cas pour l'oxyde de ruthénium RuO_2 . Il peut également s'agir d'une réaction avec les cations et les protons de l'électrolyte, comme dans le cas du MnO_2 [30].

Les oxydes métalliques sont étudiés depuis des décennies, et chaque type d'oxyde métallique présente ses propres avantages et inconvénients, tels que la conductivité, le coût, la toxicité, la facilité de mise en œuvre, la répartition des états d'oxydation en fonction de la tension, et la fenêtre de potentiel.

Les efforts académiques actuels se concentrent sur des oxydes de métaux moins coûteux pour être utilisés dans des supercondensateurs plus pratiques. Récemment, certains matériaux utilisés dans les batteries tels que les oxydes de manganèse et oxydes de vanadium ont attiré l'attention pour une application comme supercondensateurs en raison de leur moindre coût et en encourageant les capacités spécifiques. L'intérêt pour les oxydes de manganèse pour le stockage électrochimique de l'énergie a montré une croissance régulière. Les capacités spécifiques des oxydes de manganèse, poudres amorphes, ont été signalées comme ayant 200 F.g^{-1} dans une solution aqueuse d'électrolyte [23].

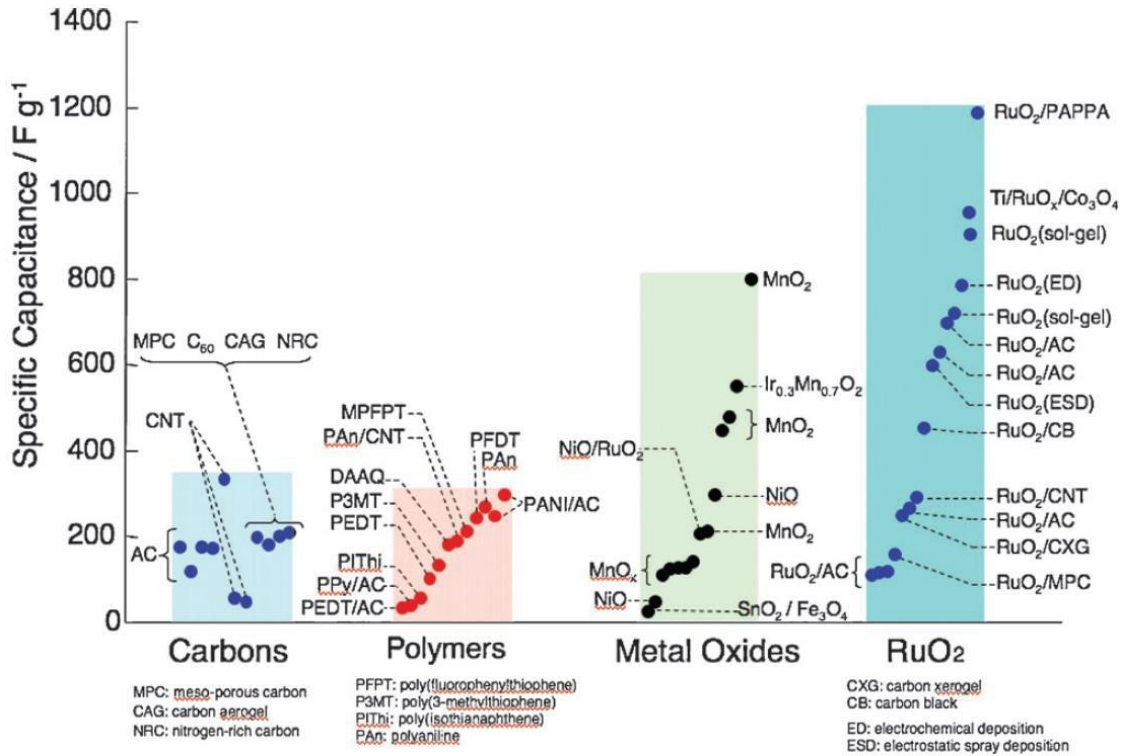


Figure I.6 : Comparaison des capacités des principaux systèmes de supercondensateurs [31].

I.10 Conclusion

Le développement de sources d'énergie haute performance telles que les supercondensateurs est devenu une nécessité au cours des dernières années. Les supercondensateurs offrent des avantages uniques, tels qu'une puissance supérieure et une longue durée de vie cyclique, par rapport aux batteries traditionnelles. Ils trouvent ainsi de nombreuses applications, notamment dans la prochaine génération de véhicules électriques et les appareils électroniques mobiles.

Chapitre II
Etat de l'art des matériaux et des
techniques expérimentales

II.1 Introduction

Le travail bibliographique effectué au chapitre 1 a permis d'identifier et de sélectionner d'une part les matériaux potentiels destinés à des applications capacitives et d'autre part, les procédés associés à leur élaboration. Parmi les oxydes répertoriés, nous avons sélectionné l'oxyde binaire Mn-Co qui fera l'objet d'une étude intéressante pour l'application dans le domaine des supercondensateurs. Donc, la première partie de ce chapitre met en œuvre le procédé de synthèse utilisé pour élaborer l'oxyde binaire Mn-Co «électrodéposition». La seconde partie présente les principes de fonctionnement des différentes techniques d'analyse physicochimiques et électrochimiques.

II.1 Matériaux utilisés

II.2 Supercondensateurs à base d'oxyde de manganèse dopé par le cobalt

Les supercondensateurs étudiés dans cette recherche sont basés sur l'oxyde de manganèse dopé par le cobalt. L'oxyde binaire $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est utilisé comme matériau actif dans les électrodes, tandis que les polymères liants et les électrolytes sont employés pour faciliter la conduction ionique.

II.2.1 Oxyde binaire manganèse-cobalt $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Le dopage élémentaire d'oxydes métalliques pseudo-capacitifs en vue de former des oxydes métalliques mixtes s'est révélé être une approche efficace pour accroître leur conductivité électronique, leur capacité spécifique et leur durabilité cyclique. Ces oxydes mixtes présentent des propriétés améliorées en tant que matériaux électroactifs pour les " pseudo-capacitifs " et ont ouvert de nouvelles perspectives dans ce domaine de recherche [32].

L'objectif de ce travail est de développer le dopage de l'oxyde de manganèse afin d'évaluer l'impact sur la durabilité cyclique, la conductivité électronique et la capacité spécifique. Cette étude vise à déterminer si le dopage de l'oxyde de manganèse peut améliorer ces caractéristiques ou non. Des investigations approfondies sont menées pour comprendre les effets du dopage et pour identifier les combinaisons optimales d'éléments dopants.

Des études antérieures ont déjà démontré que le dopage d'oxydes métalliques pseudo-capacitifs peut conduire à des améliorations significatives des performances électrochimiques [33]. Par conséquent, cette recherche vise à élargir notre compréhension du dopage des oxydes de manganèse et à explorer son potentiel pour l'amélioration des supercondensateurs.

II.2.2 Polymères liants et électrolytes

II.2.2.1 Polytétrafluoroéthylène (PTFE)

Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) est un polymère liant isolant largement utilisé pour la facilité de préparation des pâtes composites (homogénéité obtenue rapidement) dans les supercondensateurs électrochimiques [34], ainsi que les propriétés mécaniques, sa résistance thermique et sa stabilité chimique en font un choix optimal pour maintenir les films d'électrode sans isoler excessivement les particules actives. Le PTFE assure la cohésion des grains de matière active tout en favorisant leur adhésion sur le collecteur de courant. Cela permet d'optimiser les performances et la durabilité des supercondensateurs [35].

II.2.2.2 Electrolyte

La puissance maximale délivrée par une source d'énergie électrique est directement dépendante de sa résistance interne. Dans le cas des supercondensateurs, cette résistance est constituée de deux composantes : la conduction électronique, qui dépend de la qualité électrique des électrodes, et la conduction ionique. Le deuxième facteur, qui implique la conductivité de l'électrolyte ainsi que la capacité des ions à se déplacer dans la porosité de l'électrode jusqu'à la couche double, est par conséquent essentiellement lié aux caractéristiques de l'électrolyte[34].

Plusieurs caractéristiques de l'électrolyte jouent un rôle dans la conduction ionique. La concentration de porteurs de charge libres dépend de la solubilité du sel dans le solvant et du taux de dissociation du sel. La mobilité de ces porteurs est influencée par la viscosité du solvant et la taille effective des ions en solution. La solvataion des ions et leur valence sont également des facteurs importants [36]. La densité d'énergie des supercondensateurs électrochimiques est fortement influencée par leur tenue en tension, qui est étroitement liée à la stabilité électrochimique du solvant électrolytique. C'est donc ce deuxième facteur qui guide le choix de l'électrolyte utilisé dans la fabrication des systèmes électrochimiques.

II.2.3 Collecteur de courant

Le collecteur de courant est utilisé pour acheminer le courant électrique depuis les bornes vers la matière active, et inversement. A cet égard, il doit disposer d'une bonne conductivité électrique pour augmenter la puissance spécifique et minimiser la résistance totale du supercondensateur ; être stable d'un point de vue chimique et électrochimique vis-à-vis de l'électrolyte utilisé lors du processus de charge. Le contact entre l'électrode et le collecteur de courant doit être le plus intime possible car la résistance de contact entre eux contribue de

manière significative à la résistance totale du supercondensateur. Les électrolytes aqueux nécessitent des aciers spéciaux, alors que les électrolytes organiques peuvent mettre en jeu des métaux plus légers tels que les alliages d'aluminium [37].

II.3 Techniques expérimentales

II.3.1 Techniques d'élaboration des matériaux

II.3.2 Synthèse des oxydes métalliques

Synthèse électrochimique (Chronocoulométrie)

La chronocoulométrie est une technique électrochimique utilisée dans la synthèse des oxydes métalliques. Elle consiste à mesurer la charge qui traverse l'interface électrode-électrolyte sur une période de temps donnée, généralement suite à une perturbation brutale du potentiel appliqué à l'électrode. La chronocoulométrie se concentre spécifiquement sur la mesure de la charge (en coulombs) en fonction du temps (chrono).

En pratique, la plupart des instruments mesurent directement le courant, qui est ensuite intégré sur la durée pour obtenir la charge totale. Le courant à l'interface électrode/solution représente le flux d'électrons à travers l'interface et est considéré comme un processus hétérogène. Pour corrélérer la valeur du courant avec d'autres paramètres physico-chimiques rencontrés lors de l'expérience, il est important de prendre en compte la taille de l'électrode. C'est pourquoi il est préférable de travailler avec la densité de courant ($i = I/A$, où I est le courant et A est la surface de l'électrode). De même, lors de l'utilisation de la charge (Q), il est préférable de travailler avec la densité de charge ($q = Q/A$).

La chronocoulométrie peut également être utilisée pour déterminer la quantité de masse déposée lors du processus électrochimique.

On utilise la relation de Faraday :

$$m = \frac{M \times q \times A}{n \times F} \quad (\text{II. 1})$$

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).

La synthèse des matériaux sont obtenues grâce à des montages à trois électrodes immergées dans la solution précurseur (figure II.1).

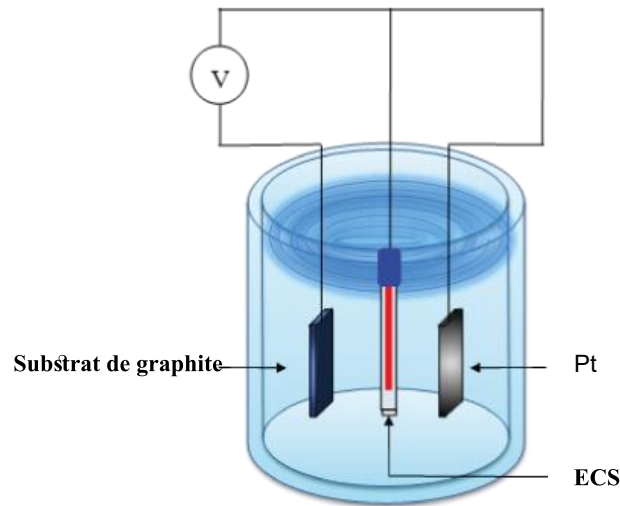


Figure II.1: Cellule électrochimique à trois électrodes.

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

II.4 Techniques de caractérisation

II.4.1 Caractérisations physicochimiques

II.4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique essentielle pour l'étude des matériaux cristallisés. Son application la plus importante en diffractométrie X est sans aucun doute l'identification des phases présentes dans un échantillon ainsi que leur structure. La diffraction des rayons X nous permet d'étudier des matériaux composés de nombreux cristaux ayant des orientations variées. Ces cristaux sont organisés de manière ordonnée en familles de plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires (hkl). Lorsque le faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles irradie l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée (Figure II.2) [38] :

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\text{II. 2})$$

Où

d : est la distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l) ;

n : l'ordre de la diffraction ;

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X ;

θ : l'angle d'incidence des rayons X ;

Les directions des faisceaux diffractés dépendent des dimensions du réseau cristallin.

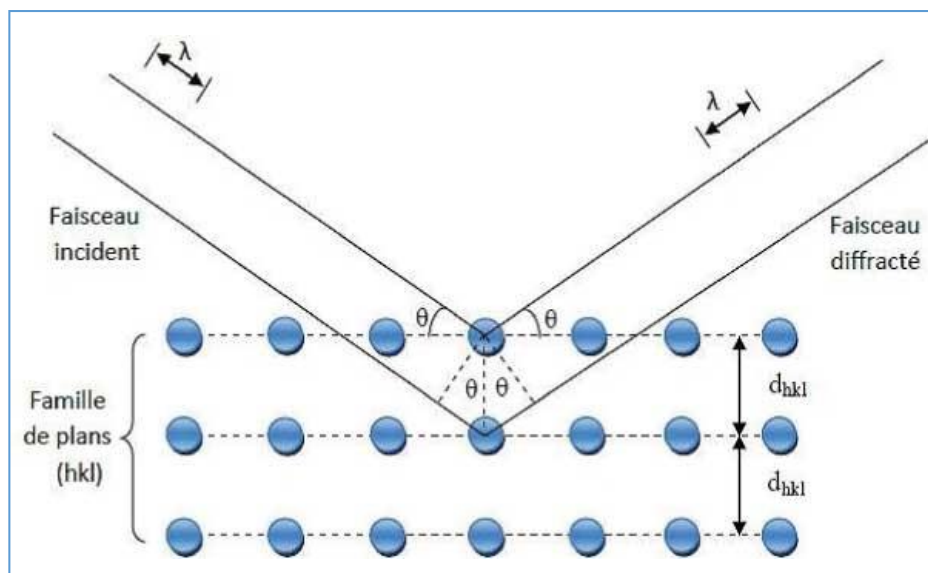


Figure II.2: Schéma de diffraction de Bragg. [38]

II.4.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation conformationnelle et structurale des matériaux analysés. Sous l'effet des rayonnements IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire. Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructive, qualitative et peut être quantitative. Les spectromètres mesurent les nombres d'ondes (en cm^{-1}) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant ainsi une identification des groupements chimiques [38].

Pour l'analyse des échantillons, il est nécessaire de préparer une pastille de KBr (étalon) qui permettra de faire le « zéro », puis une pastille composée de l'étalon et du produit à analyser. Grâce aux données de la littérature, il nous a été possible d'identifier nos composés à partir des spectres obtenus en utilisant un appareil de type Spectromètre IRTF8400 SHIMADZU.

II.4.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) constitue une étape essentielle pour la caractérisation d'un échantillon. Cette technique permet l'observation de la morphologie de surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'un microscope optique[39].

Le microscope à balayage utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons transmis, ainsi que l'émission de rayons X, qui est captée de manière synchronisée avec le balayage du faisceau sur l'échantillon. L'intensité de chacun de ces signaux influe sur la luminosité de l'écran de télévision donnant des images noir et blanc que l'on peut mixer entre elles [40].

II.4.1.4 Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie est une technique de microanalyse qui utilise les rayons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons et permet de déterminer la composition élémentaire du volume irradié [41].

On 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.

II.4.2 Caractérisations électrochimiques

Cette partie a pour but de présenter brièvement les techniques mises en œuvre pour synthétiser et caractériser les électrodes et les supercondensateurs étudiés.

Les caractérisations sont obtenues grâce à des montages à trois électrodes immergées dans l'électrolyte étudié (figure II.3 et II.4). 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 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, carbone vitreux) et est dotée d'une surface suffisante pour ne pas limiter le passage du courant.

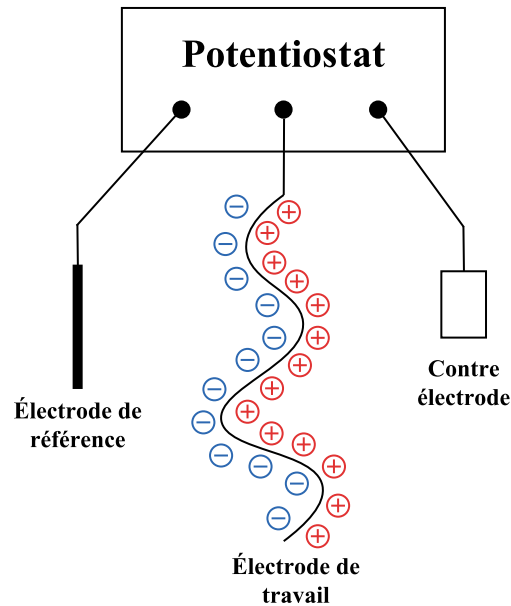


Figure II.3: Double couche électrique et son circuit équivalent dans le système à trois électrodes.

Les tests électrochimiques sur nos échantillons élaborés ont été réalisés en utilisant un potentiostat/galvanostat de Radiometer Analytical de type VoltaLab 40 PGZ301 et un autre de type Voltalab 21 PGP201. Le logiciel VoltaMaster 4 a été utilisé pour l'acquisition des données (figure).

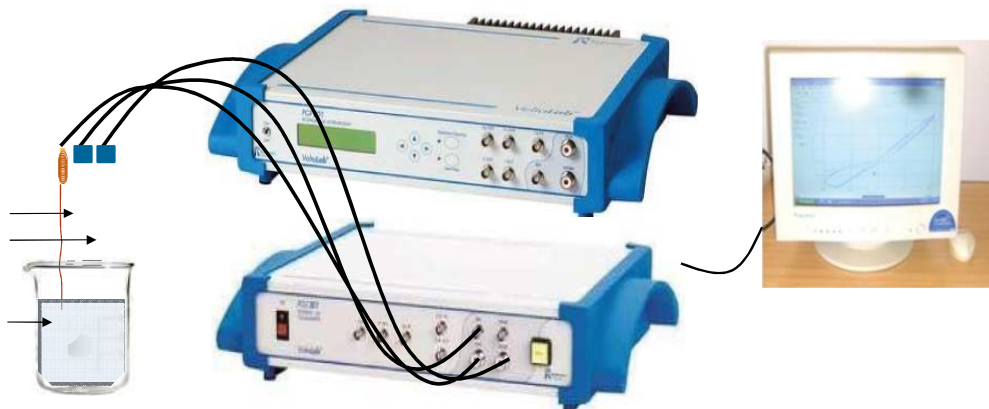


Figure II.4: Montage expérimental à trois électrodes pour les essais électrochimiques.

Pour tester et mesurer particulièrement la supercapacité des électrodes, nous avons utilisé les trois méthodes de caractérisation électrochimique suivantes :

- Voltamétrie cyclique (VC)

- Spectroscopie d'impédances électrochimiques (SIE)

II.4.2.1 Voltamétrie cyclique (VC)

La voltammétrie cyclique (ou voltampérométrie cyclique) est une mesure électrochimique potentiodynamique où l'étude de composés (électrodes) est réalisée en faisant varier cycliquement le potentiel. Le potentiel appliqué au système varie linéairement entre des bornes prédéfinies et la réponse faradique est alors mesurée avec un potentiostat. Dès qu'une des bornes est atteinte, le sens de balayage de potentiel est inversé et la même fenêtre de potentiel est balayée dans l'autre sens, etc... [42]

Cette technique permet principalement de vérifier qu'une matière active a bien un comportement capacitif, c'est-à-dire qu'aucune réaction faradique n'a lieu dans la fenêtre de potentiels choisie et de contrôler la fenêtre de stabilité en potentiel d'un supercondensateur lorsque l'on modifie les matériaux qui le compose (électrolyte, matière active...). Elle permet également de mesurer la capacité de la matière active d'un condensateur à double couche électrochimique [38].

La Figure II.5 présente différentes formes de voltampérogrammes observées pour les supercondensateurs. Dans l'idéal, le voltampérogramme d'un supercondensateur est rectangulaire, ce qui indique l'absence de réactions faradiques et la réversibilité des phénomènes de charge et de décharge (Figure II.5 (a)). Cependant, des variations par rapport à cette forme rectangulaire idéale peuvent être observées (Figure II.5 (b) et II.5 (c)), et elles peuvent être expliquées par la présence de résistances en série ou en parallèle, telles que les résistances de contact et la résistance de l'électrolyte dans les pores. Des réactions faradiques indésirables peuvent également être mises en évidence par la présence de pics d'oxydation ou de réduction. La Figure II.5 (d) montre la forme typique du voltampérogramme d'un supercondensateur réel[43].

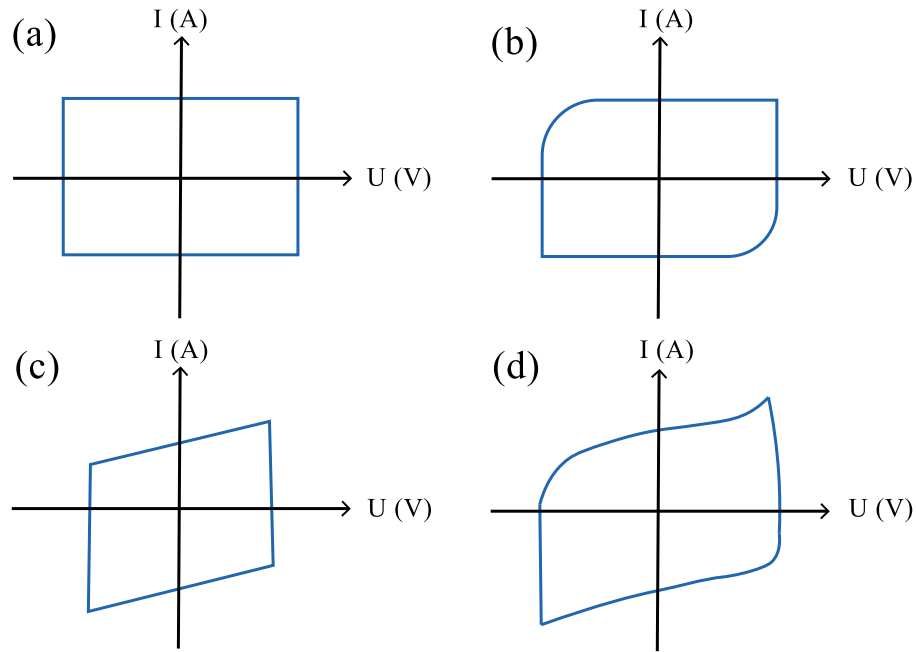


Figure II.5: (a) Voltampérogramme d'un supercondensateur idéal, (b) d'un condensateur et d'une résistance montés en série, (c) ou en parallèle et (d) d'un supercondensateur réel [43].

L'intensité du courant i est liée à la capacité C et à la vitesse de balayage v par la relation $I = C \cdot v$. La capacité spécifique est donnée par la relation suivante [35] :

$$C = \int \frac{I \cdot dt}{m \cdot dv} \quad (\text{II. 3})$$

I : courant pour une vitesse de balayage.

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

m : la masse de matière actif (en g).

II.4.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance (ou impédancemétrie) est la mesure de la résistance et de l'impédance grâce à la loi d'Ohm, par l'envoi d'un signal sinusoïdal de faible intensité à travers des électrodes et pour un point de fonctionnement choisi. Appliquée à l'étude des systèmes de stockage de l'énergie électrique, l'impédancemétrie va mesurer le décalage entre le signal d'entrée et le signal de sortie en fonction de la fréquence du signal de tension appliqué (grâce à un galvanostat/potentiostat). L'amplitude du signal sinusoïdal est suffisamment faible pour que les équations courant-tension soient linéarisables. Les résultats obtenus permettent de dresser une cartographie du comportement électrique d'une cellule en fonction de la large gamme de

fréquence balayée. On peut ainsi discerner les différents processus qui ont lieu en fonction de leur constante de temps : aux basses fréquences la réponse prend en compte les paramètres cinétiques, aux hautes fréquences la réponse correspond à la résistance de l'électrolyte et des différentes résistances des matériaux (ESR). Grâce à cette méthode il est aussi possible de déterminer la capacité. Expérimentalement on pourra avoir recours pour ces déterminations à un diagramme de Nyquist [44].

La spectroscopie d'impédance permettra de mettre en lumière le comportement des divers matériaux étudiés selon la masse active et leur composition.

L'impédance complexe s'écrit :

$$Z = Z' + jZ'' \quad (\text{II. 4})$$

Avec Z' la partie réelle et Z'' la partie imaginaire. La variation d'impédance électrochimique est représentée par le diagramme de Nyquist : l'opposée de la partie imaginaire de l'impédance ($-Z''$) est tracée en fonction de sa partie réelle (Z') pour différentes fréquences.

Un supercondensateur qui peut être modélisé par un circuit électrique équivalent RC, est caractérisé par l'impédance d'une résistance, qui est un réel R et l'impédance d'une capacité, qui est un imaginaire $1/jC\omega$, représenté en figure II.7 L'impédance complexe est donc exprimée selon :

$$Z = R + \frac{1}{jC\omega} \quad (\text{II. 5})$$

- 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

$$ESR = Z'(\omega) \cdot s \quad (\text{II. 6})$$

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 :

$$C(\omega) = \frac{2}{\omega \cdot Z''(\omega) \cdot S} \quad (\text{II. 7})$$

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).

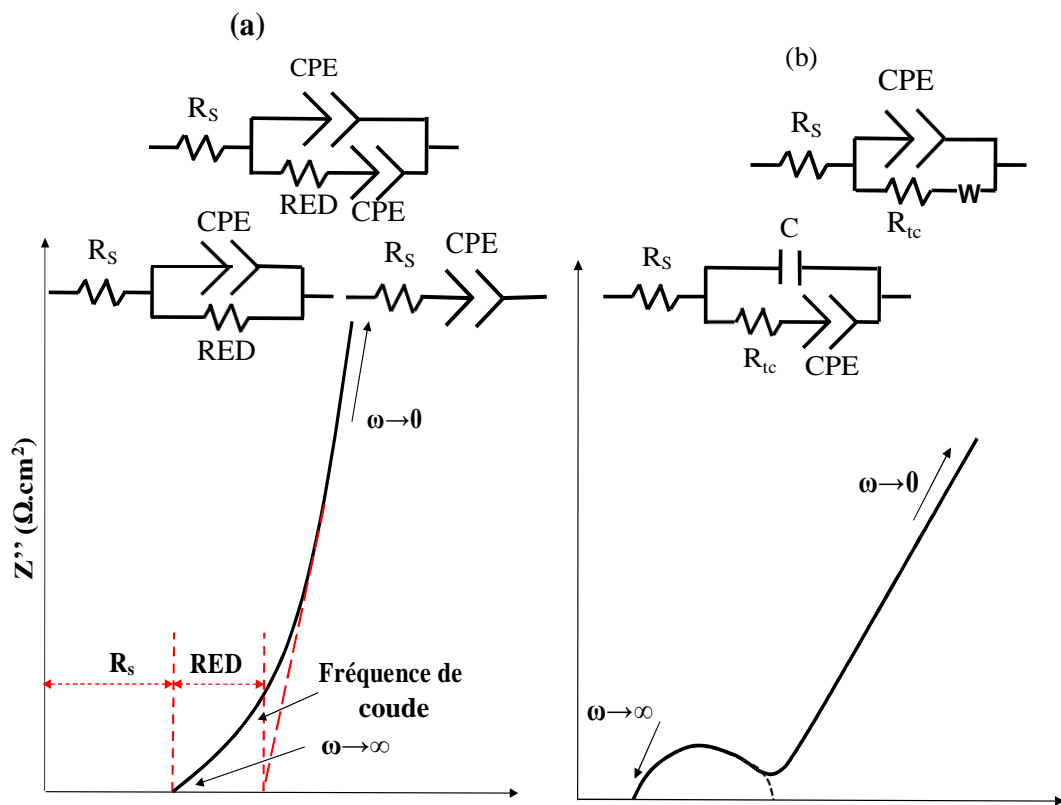


Figure II.6: Diagramme de Nyquist schématisant un matériau capacitif (a) ou pseudocapacitif (b), avec différents circuits équivalents possible.

Dans le diagramme de Nyquist d'un supercondensateur (figure II.7), on peut aussi définir :

- R_{tc} est la résistance de transfert de charge faradique due aux contacts intergranulaires.
- CPE est un paramètre dépend de la fréquence. La valeur de la capacité est souvent représentée par un élément à phase constante (Constant Phase Élément CPE) et caractérisé par un déphasage α compris entre 0 et 1. L'origine de cette déviation est essentiellement attribuée à des

inhomogénéités de surface (rugosité, présence d'impuretés, variation d'épaisseur, une distribution de courant non-uniforme dans la porosité du matériau) [45], ce qui peut causer une dispersion de la capacité. L'élément à phase constante est utilisé pour tenir compte du comportement non-idéal de la double couche.

- W est l'impédance de Warburg associées à une combinaison des effets de diffusion des ions dans l'interface entre les particules du matériau actif et l'électrolyte, qui est généralement indiqué par une ligne droite inclinée à l'extrémité inférieure de fréquence. La combinaison de R_{ct} et W est appelée impédance faradique, qui traduit la cinétique des réactions électrochimiques [46].

II.5 Conclusion

Nous avons présenté le dispositif expérimental ainsi que la méthode électrochimique utilisée pour le dépôt des couches minces d'oxyde binaire Mn-Co de bonne performance.

Les techniques complémentaires dont nous avons brièvement exposé les principes théoriques, puis détaillé les dispositifs expérimentaux, nous permettrons de déterminer les propriétés structurales, morphologiques et l'analyse élémentaire de nos couches. La diffraction de rayons x tout d'abord permet d'identifier la structure cristalline ainsi que la taille des grains. La microscopie électronique à balayage devrait nous permettre de caractériser convenablement la morphologie de nos couches minces. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier devrait nous permettre d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau et de mettre en évidence la présence de contraintes au sein du réseau cristallin. A la fin de ce chapitre, nous avons présenté les techniques de caractérisation électrochimiques à savoir : la voltamétrie cyclique et la spectroscopie d'impédances électrochimique. Ces derniers permettent de mettre en évidence les principales réactions chimiques qui se déroulent à l'interface électrode-électrolyte, la réversibilité et la durabilité ainsi que le comportement capacitif de nos couches minces.

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons l'étape nécessaire pour l'élaboration (la méthode d'électrodéposition). Ainsi que les résultats des caractérisations physicochimiques et électrochimiques de nos couches minces d'oxyde binaire manganèse-cobalt de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

III.2 Conditions expérimentales

III.2.1 Synthèse des couches minces de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Les couches minces d'oxyde binaire manganèse-cobalt de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ont été électrodéposés par la méthode de chrono-coulométrie à la température $20\text{ }^\circ\text{C}$ à partir d'une solution précurseur de l'acétate de manganèse $[(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ et du chlorure de cobalt hydraté $[\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ avec Co/Mn : 0,15, 0,25, 0,50 et 0,75 à $\text{pH} = 6,5$ sur le substrat de graphite, en utilisant une cellule à trois électrode, l'électrode de travail (10 mm x 10 mm x 1 mm), la contre-électrode est en platine et l'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), dégraissés avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4) à une concentration de $1\text{ mole}\cdot\text{L}^{-1}$, suivi d'un rinçage à l'acétone et enfin avec de l'eau déminéralisée.

Pour un bon maintien des films obtenu de MnO_2 , nous avons utilisé le PTFE comme liant d'électrode. Le dépôt a été effectué à $0,9\text{ V}/\text{ECS}$ pour une quantité de charge Q égale à $2\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (figure III.1). Après le dépôt les électrodes ont été lavées avec de l'eau déminéralisée.

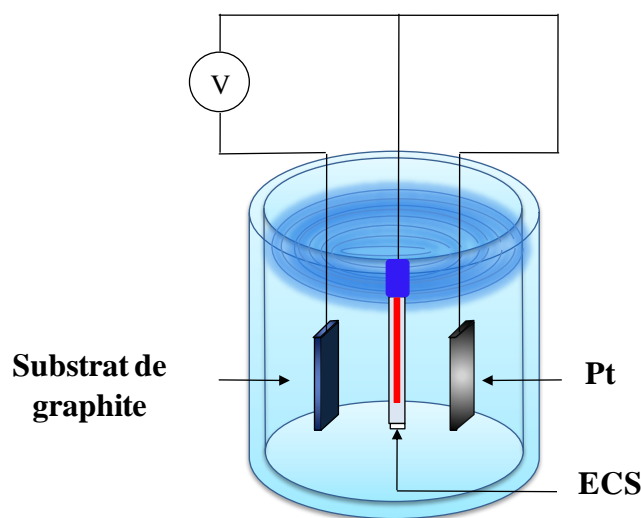


Figure III.2: Cellule électrochimique à trois électrodes.

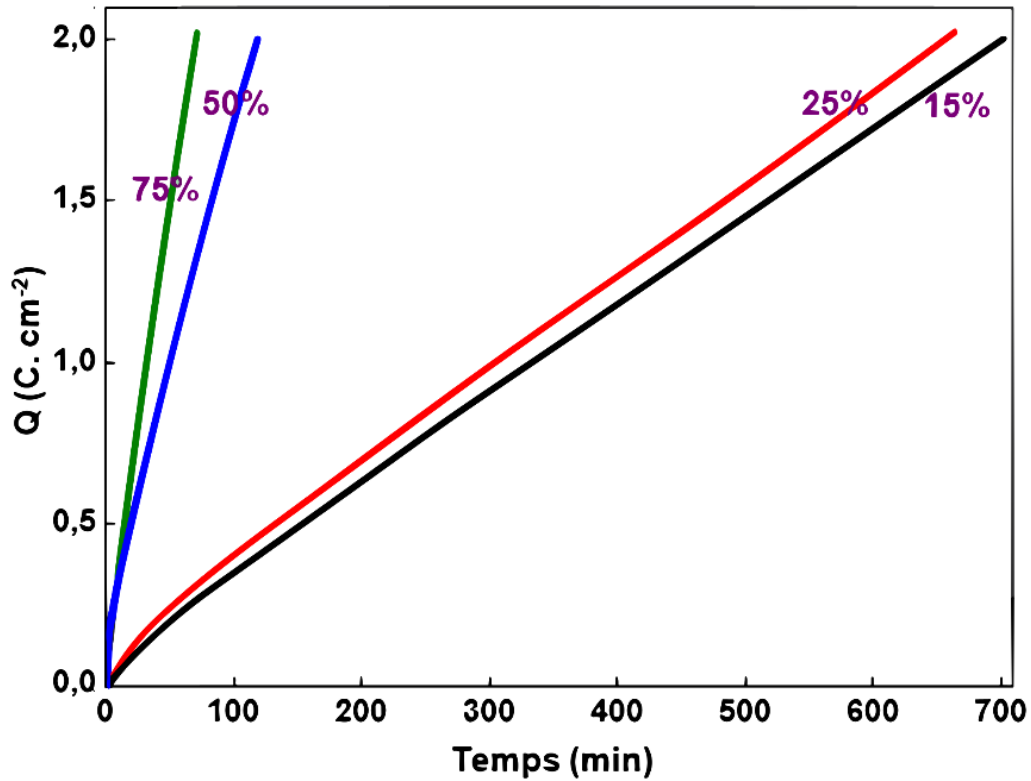
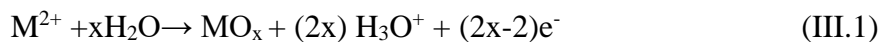


Figure III.3: Electrodeposition de $(Mn + Co)O_x.nH_2O$ sur le substrat de graphite par chrono-coulométrie pour 15%, 25%, 50% et 75% de cobalt.

L'oxyde binaire de $(Mn+Co)O_x.nH_2O$ a été électrodéposé sur un substrat en graphite, principalement sur la base de la réaction anodique suivante [47]:



III.3 Résultats et Discussions

III.3.1 Caractérisations Physicochimiques

III.3.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation par diffraction des rayons X a été réalisée dans l'intervalle d'angle entre $2\theta = 08$ à 50° par pas de $0,02^\circ$.

Les structures de phase, des échantillons préparés avec différents rapports molaires de Co/Mn, ont été étudiées.

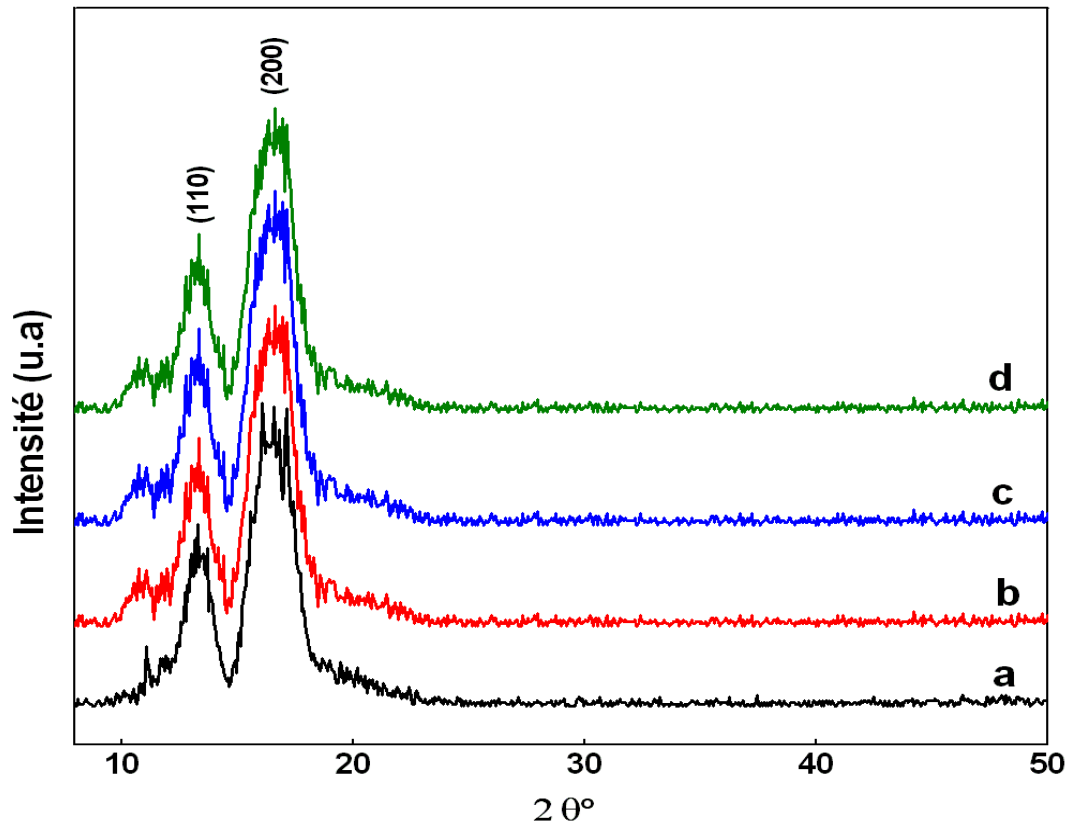


Figure III.4: Spectres de DRX des couches minces de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (a) Co/Mn: 0,15, (b) Co/Mn: 0,25, (c) Co/Mn: 0,50 et (d) Co/Mn: 0,75 sur le substrat de graphite.

La figure III.5 montre les spectres de DRX des couches minces d'oxyde binaire Mn + Co avec différents rapports molaires de Co/Mn 0,15 à 0,75. Les pics larges montrent que le matériau contient des parties amorphes, ce qui rend difficile de distinguer la phase de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Alors, d'après les travaux déjà réalisés, les intensités des pics de diffraction DRX peut être indexées dans la phase hexagonale et/ou dans la phase tétragonale.

III.3.1.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

Les analyses par IRTF peuvent être une alternative ou complémentaires à la diffraction des rayons X. La figure III.6 montre les spectres d'absorption IRTF des échantillons, avec l'intention d'obtenir l'identification structurale et informations sur les films minces de $(\text{Mn} + \text{Co}) \text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Les spectres IRTF révélant des pics d'absorption à 625 et 530 cm^{-1} sont attribués aux vibrations des liaisons Mn-O de l'octaèdre MnO_6 [48]. Des pics intenses d'absorption à environ 1120 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de flexion de liaisons OH liés à des atomes Mn+Co. Il existe des pics intenses à 3422 et 1635 cm^{-1} liés aux vibrations de valence OH [49] et H_2O sous

forme d'eau liée dans la structure minérale. Cependant, le pic apparaissant à 750 et 650 cm^{-1} peut être attribué au dopant de cobalt dans la structure du MnO_2 .

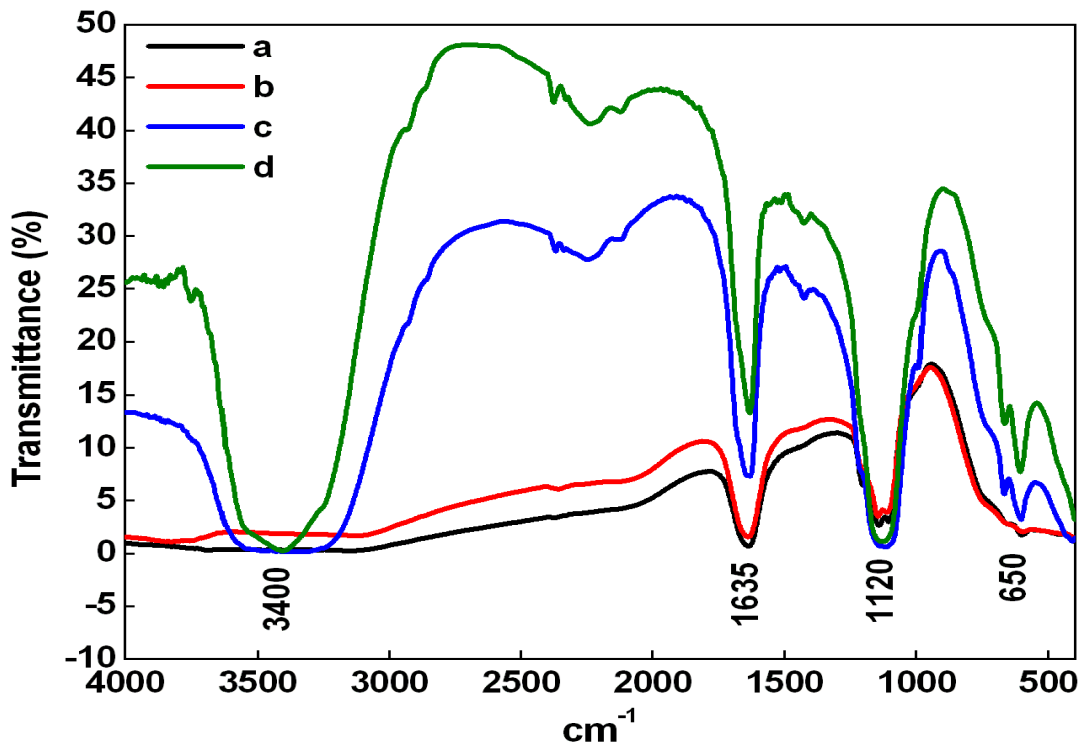


Figure III.7: Spectres IRTF des couches minces de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (a) Co/Mn: 0,15, (b) Co/Mn: 0,25, (c) Co/Mn: 0,50 et (d) Co/Mn: 0,7

III.3.1.3. Caractérisation par le microscope électronique à balayage(MEB)

La figure III.8 montre la morphologie surfacique de la phase $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec différents pourcentages de Co, nous observons des surfaces homogènes avec la formation de cavités (comme une structure nanofeuillet) ainsi que la formation des microsphères dépendant du rapport Co/Mn. Pour les rapports de Co/Mn = 0,15, 0,25 et 0,50 nous remarquons la présence de petites microsphères.

Pour le rapport Co/Mn = 0,75, nous observons un grand nombre de microsphères uniformes avec des tailles plus grandes et la formation d'une structure nanofeuillet avec des cavités.

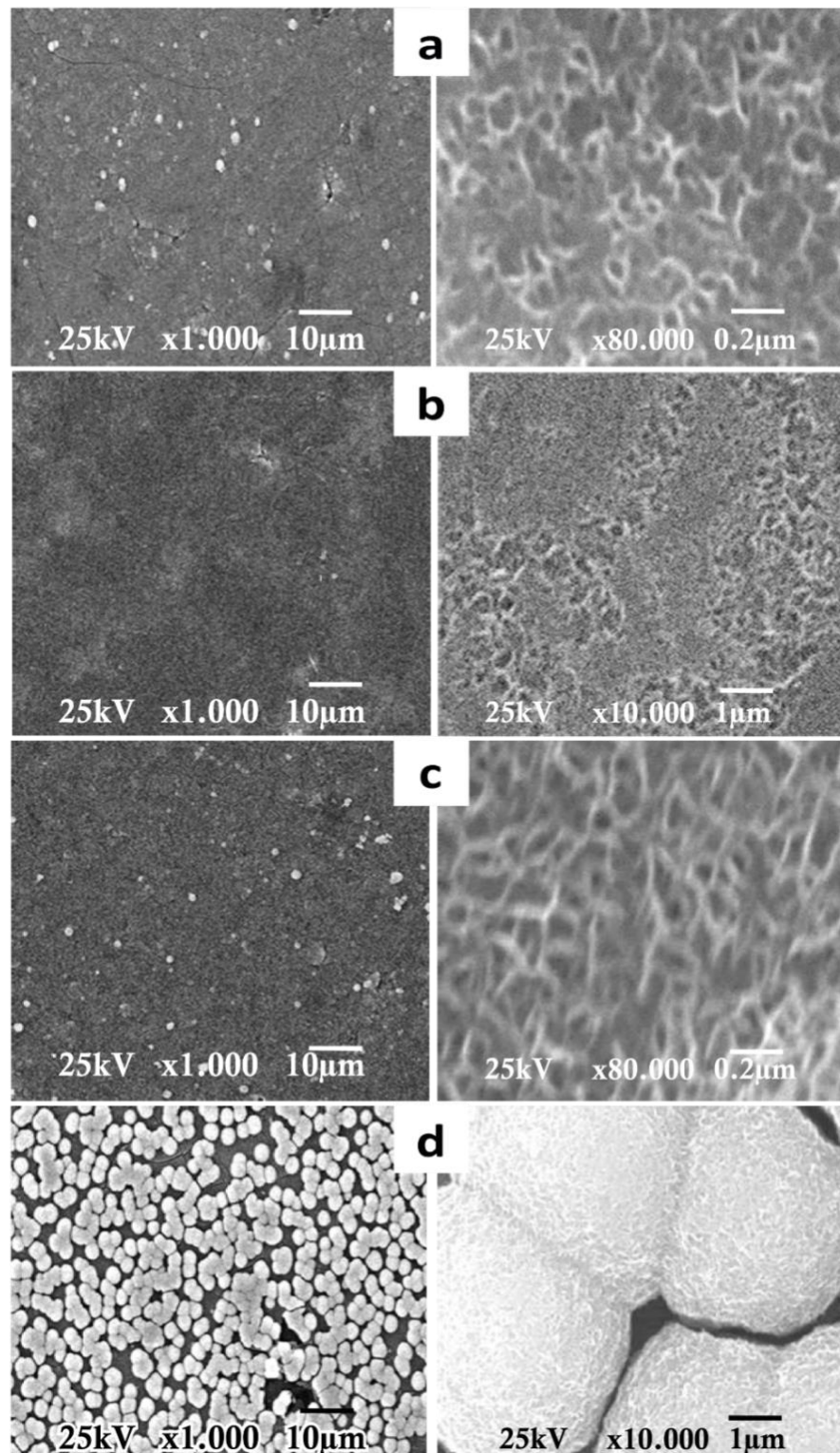


Figure III.9: Images MEB des couches minces de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (a) Co/Mn: 0,15, (b) Co/Mn: 0,25, (c) Co/Mn: 0,50 et (d) Co/Mn: 0,75.

III.3.1.2 Caractérisation par la microanalyse EDX

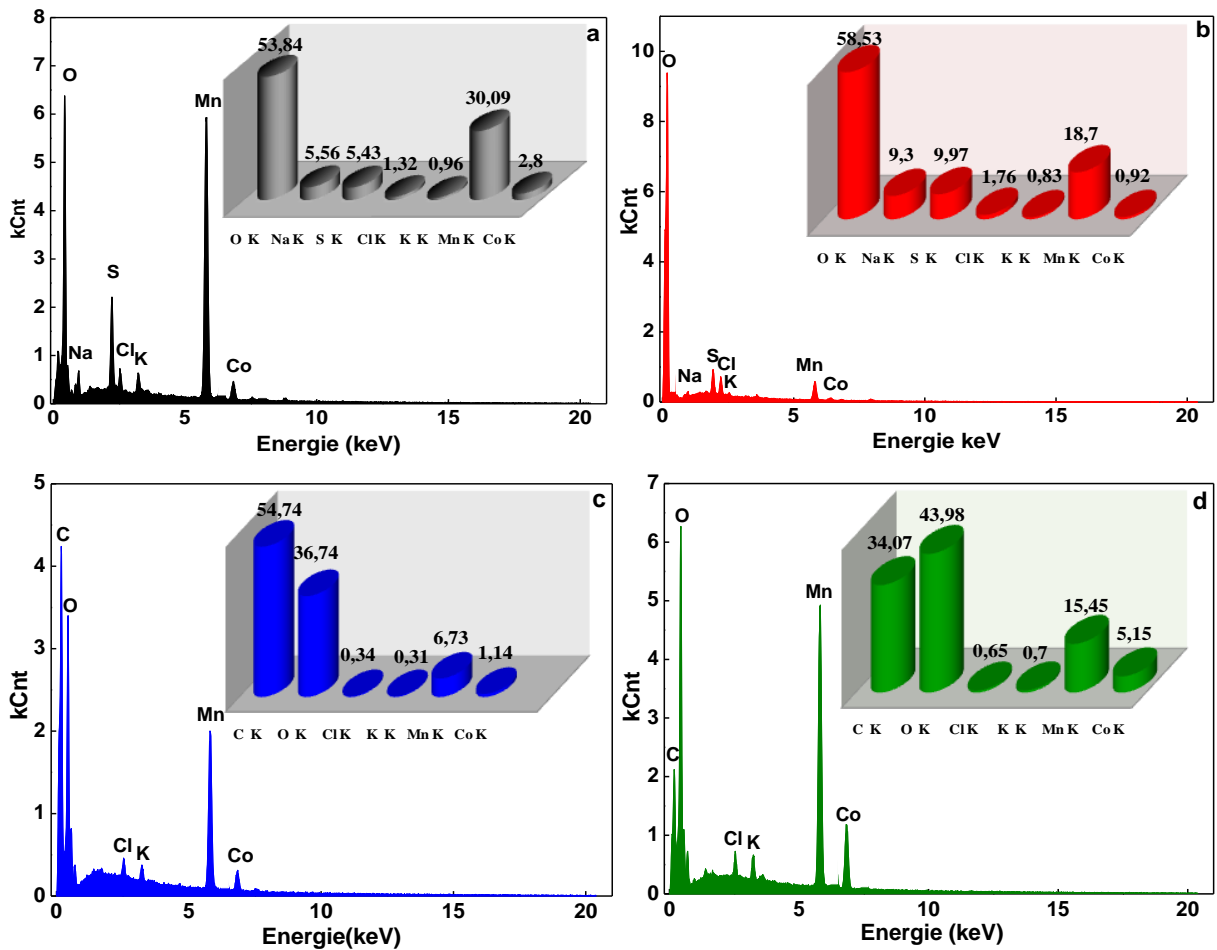


Figure III.6: Microanalyses EDX des couches minces de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (a) Co/Mn: 0,15, (b) Co/Mn: 0,25, (c) Co/Mn: 0,50 et (d) Co/Mn: 0,75

Afin de connaître la composition chimique des couches minces $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, les spectres EDX sont présentés dans la figure III.10, les principaux éléments constituant les films sont: le manganèse, l'oxygène et le cobalt. Les compositions élémentaires (en % atomique) du rapport :

Co/Mn: 0,15 (figure a) est Mn = 30,09; O = 53,84 et Co = 2,80;

Co/Mn: 0,25 (figure b) est Mn = 18,70; O = 58,53 et Co = 0,92;

Co/Mn: 0,50 (figure c) est Mn = 6,73; O = 36,74 et Co = 1,14;

Co/Mn: 0,75 (figure d) est Mn = 15,45; O = 43,98 et Co = 5,15.

III.3.2 Caractérisations électrochimiques

Les électrodes en couche mince de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ont été testées électrochimiquement dans une cellule à trois électrodes:

-L'électrode de travail : la couche mince de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de surface 1 cm^2 et une masse égale à 0,45 mg (10 mm x 10 mm x 1 mm),

-L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS),

-La contre électrode est une électrode de platine de surface $0,33 \text{ cm}^2$.

-Le milieu d'électrolyte utilisé est la solution de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ renouvelables pour chaque essai.

III.3.2.1 Caractérisation par la voltamétrie cyclique(VC)

III.3.2.1.1. Effet de différentes fenêtres de potentiel de travail sur la capacité spécifique

La réversibilité électrochimique des couches minces d'oxyde binaire Mn + Co avec les rapports de Co/Mn: 0,15, Co/Mn: 0,25, Co/Mn: 0,50 et Co/Mn: 0,75 sont représenté sur la (figure III.11), où nous avons étudié l'application de différents potentiels de 0,2 à 1,3 V/ECS à une vitesse de balayage constante de 10 mV/s dans le milieu d'électrolyte Na_2SO_4 0,5 M. Toutes les courbes (figure III.12 (a, b, c, d)) ont une bonne réversibilité électrochimique des films minces $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La densité de courant augmente avec la fenêtre de potentiel.

Les capacités spécifiques obtenues dans la fenêtre de potentiel de travail de -1,2 à 0,1 V/ECS sont supérieures à celles obtenues dans la fenêtre de potentiel de -0.1 à 0.1 V/ECS, Donc, les propriétés supercapacitives ont été testées dans cette fenêtre de potentiel de -1.2 à 0.1 V/ECS.

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 chimi-sorption/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/MnO₂). 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.

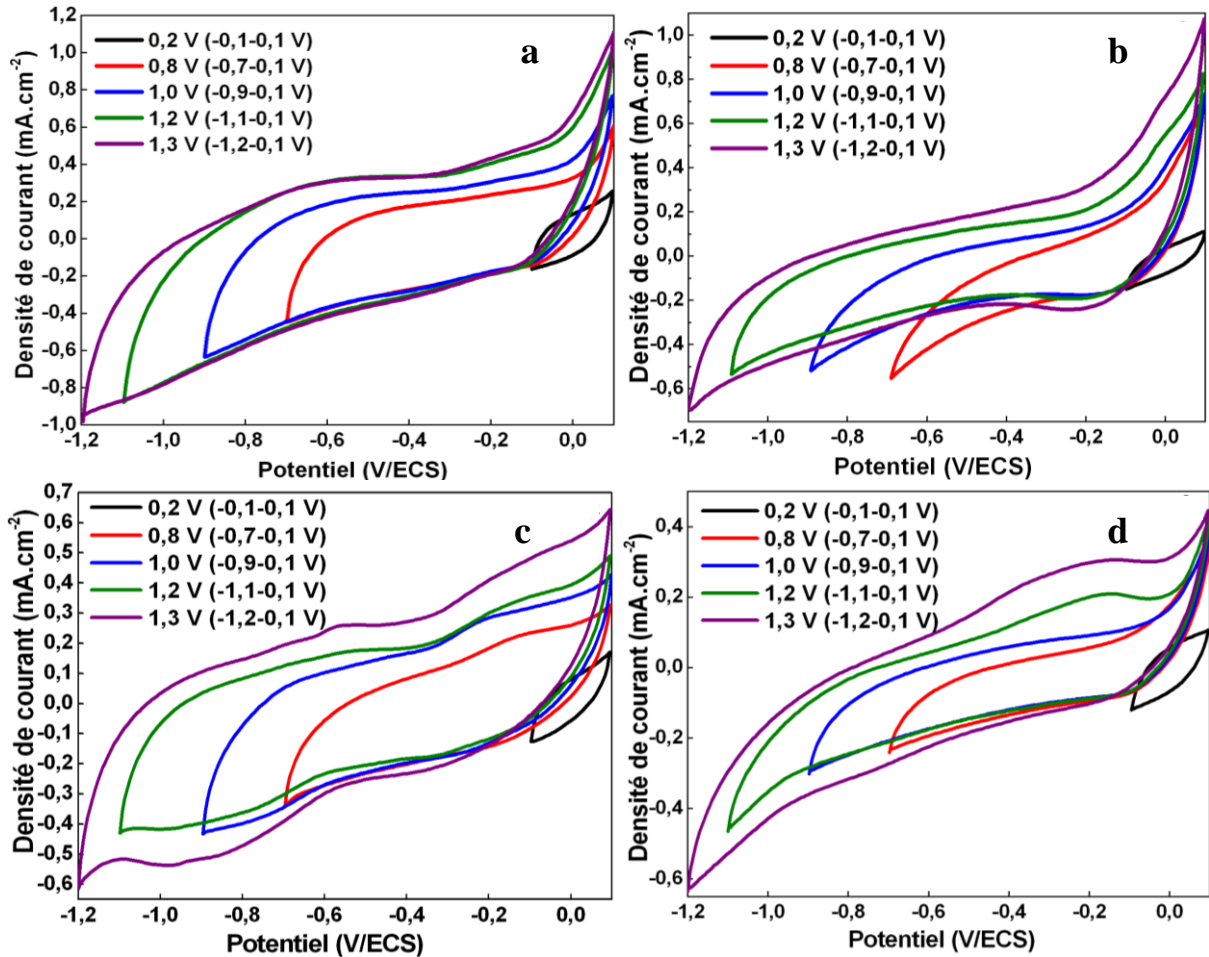


Figure III.13: Voltammogramme cyclique des couches minces de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (a) Co/Mn: 0,15, (b) Co/Mn: 0,25, (c) Co/Mn: 0,50 et (d) Co/Mn: 0,75 avec différentes plages de potentiel à 10 m V.s^{-1} .

III.3.2.1.2. Modélisation des capacités obtenues à partir des voltammogrammes cycliques

La figure III.8 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} . La capacité spécifique augmente avec le potentiel appliqué (tension de charge).

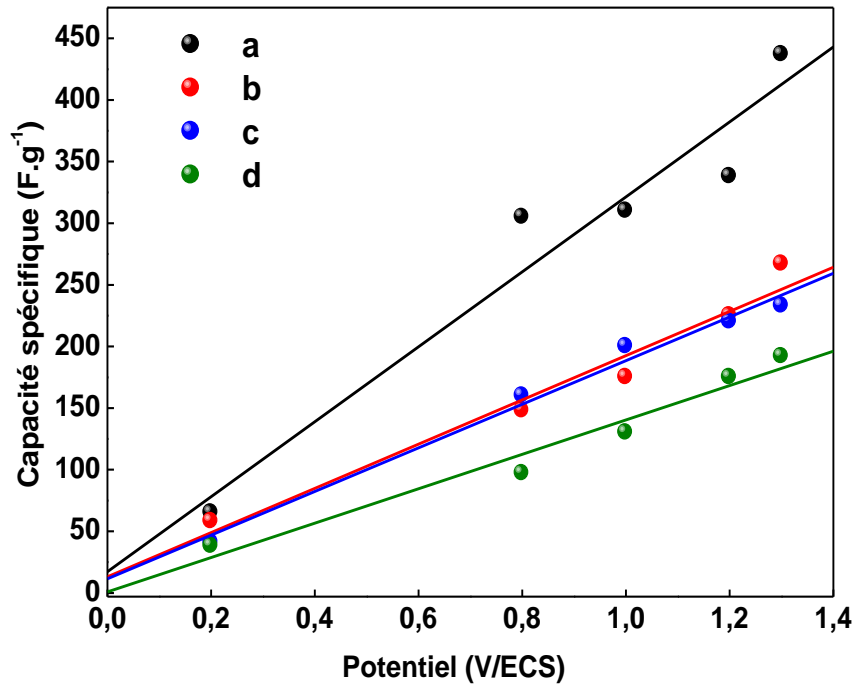


Figure III.14: Evolution de la capacité en fonction de la tension de charge : (a) Co/Mn: 0,15, (b) Co/Mn: 0,25, (c) Co/Mn: 0,50 et (d) Co/Mn: 0,75.

Nous avons remarqué que la capacité spécifique augmente très rapidement avec la tension de charge pour Co/Mn: 0,15 par rapport aux autres pourcentages (taux) de dopage de Co, ainsi la capacité spécifique diminue avec l'augmentation du taux de Co.

Tableau III.1: Capacité spécifique pour différents potentiels.

10 mV.s ⁻¹					
Potentials (V/ECV)	0,2	0,8	1,0	1,2	1,3
Capacités pécifique (F.g ⁻¹) (15%)	65	305	310	338	437
Capacités pécifique (F.g ⁻¹) (25%)	58	148	175	225	267
Capacités pécifique (F.g ⁻¹) (50%)	41	160	200	220	233
Capacités pécifique (F.g ⁻¹) (75%)	38	97	130	175	192

Le tableau III.2 représente la capacité spécifique pour différentes fenêtres de potentiels, où nous remarquons que la capacité spécifique est proportionnelle aux potentiels appliqués.

D'après les résultats obtenus la capacité spécifique diminue avec l'augmentation du pourcentage de cobalt, parce que le cobalt réduit la conductivité du matériau, mais les valeurs obtenues de la capacité spécifique restent considérables.

III.3.2.2 Caractérisation par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

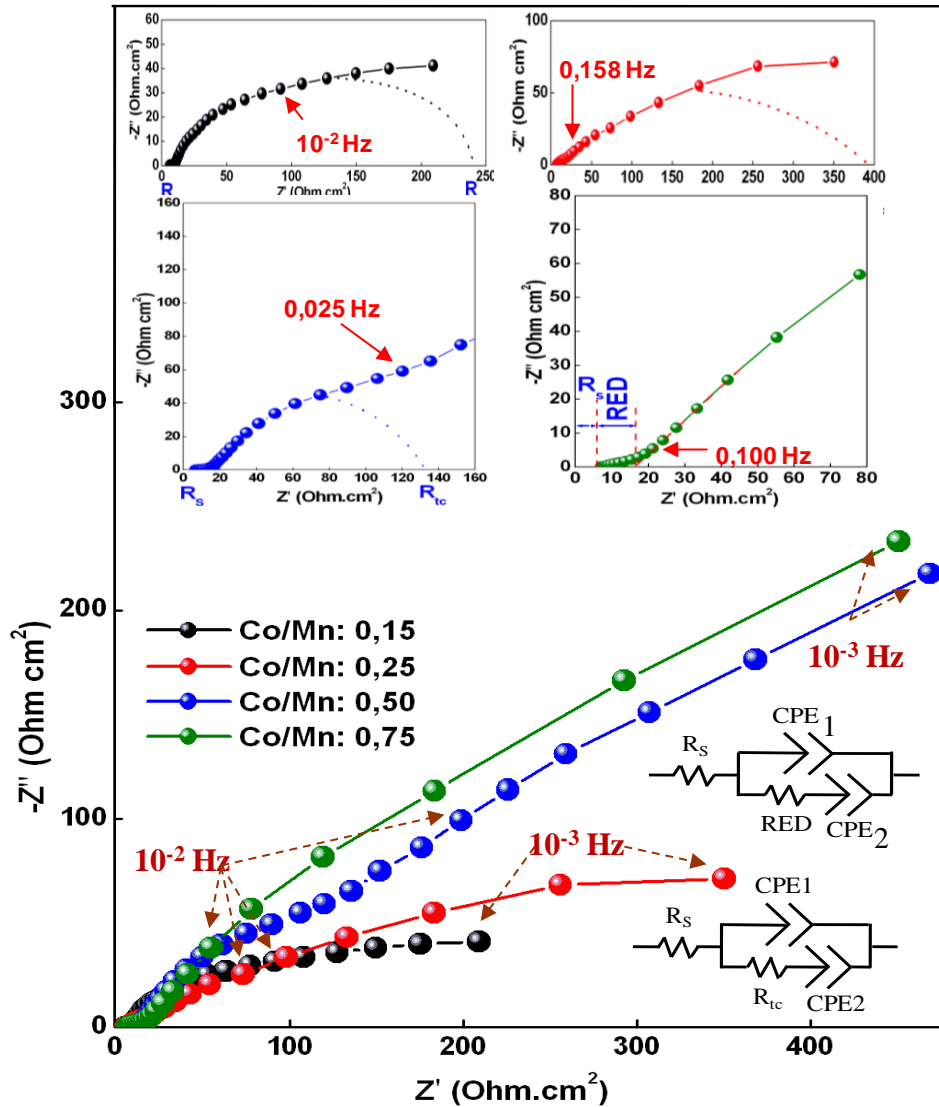


Figure III.15: Diagrammes d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist avec leurs modèles de circuit équivalent des couches minces de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

La figure III.9 montre les spectres d'impédance des couches minces d'oxyde binaire manganèse-cobalt avec les rapports Co/Mn: 0,15 Co/Mn: 0,25, Co/Mn: 0,50 et Co/Mn: 0,75, avec leurs modèles de circuit électrique équivalent utilisés pour ajuster les données d'impédance (Les données d'impédance expérimentales ont été ajustées en utilisant le logiciel ZSimpWin 3.50).

A 15% et 25 % du taux de cobalt, nous avons obtenu des demi-cercles plus au moins aplatie, cela est dû aux phénomènes faradiques qui s'ajoutent aux phénomènes capacitifs, qui font augmenter la capacité spécifique du supercondensateur. A 50% et 75 %, les demi-cercles augmentent presque une droite inclinée, cela est dû aux phénomènes faradiques qui se réduits avec l'augmentation du taux de Co, alors le phénomène capacitif augmente. Ainsi, cette variation est due à la variation de la microstructure des couches minces.

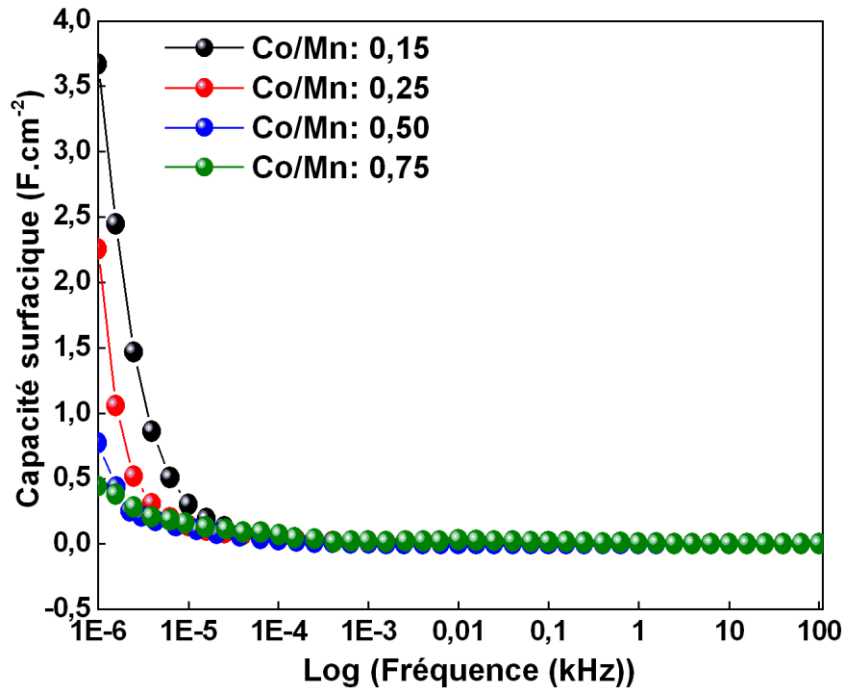


Figure III.16: Capacité surfacique en fonction de la fréquence pour les couches minces de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

La figure III.17 représente la capacité surfacique en fonction de la fréquence pour différents rapports molaires de Co/Mn. Nous avons obtenu une grande valeur de la capacité surfacique pour le rapport molaire Co/Mn: 0,15, cela revient à la morphologie surfacique et/ou la surface de contact qui est très grande par rapport aux autres pourcentages.

Le tableau III.2 montre les capacités surfaciques, capacités spécifiques, énergies et puissances spécifiques pour différents taux de Co, où la capacité surfacique est inversement proportionnelle aux taux de Co.

Avec le dopage de l'oxyde de manganèse par le cobalt, nous avons amélioré l'énergie et la puissance spécifique par l'augmentation de l'intervalle de potentiel (1,3 V/ECS). Ainsi, nous avons amélioré la stabilité du matériau avec l'augmentation du taux de Co.

Tableau III. 2 Capacité spécifique pour différents taux de dopage.

	Capacité Surfacique (F.cm⁻²)	Capacité Spécifique (F.g⁻¹)	Energie Spécifique (Wh.Kg⁻¹)	Puissance Spécifique (kW.Kg⁻¹)
Co/Mn: 0,15	3,67	835	16,80	30,24
Co/Mn: 0,25	2,25	300	14,24	25,63
Co/Mn: 0,50	0,77	250	11,04	19,90
Co/Mn: 0,75	0,44	215	6,52	11,73

➤ **Modélisation des spectres d'impédance par le circuit équivalent des électrodes de (Mn + Co)O_x nH₂O**

Les données d'impédance expérimentales ont été ajustées en utilisant le logiciel ZSimpWin 3.50 avec les circuits équivalents représentés sur la figure III.9.

La capacité obtenue dans la profondeur des pores à des fréquences élevées (CPE₁) est différente à la capacité obtenue dans la profondeur des pores à des fréquences basses (CPE₂). Les modèles obtenus de chaque électrode de (Mn + Co)O_x nH₂O sont écrit:

Co/Mn: 0,15: $R_s(Q_1(\text{RED}Q_2))$, où Q: (CPE, α).

Co/Mn: 0,25: $R_s(Q_1(\text{RED}Q_2))$

Co/Mn: 0,50: $R_s(Q_1(R_{tc}Q_2))$

Co/Mn: 0,75: $R_s(Q_1(R_{tc}Q_2))$

Avec l'augmentation du taux de cobalt, nous avons remarqué que CPE₂ se rapproche à une capacité (C) avec $\alpha = 0,31, 0,80, 0,97, 1$, pour les rapports Co/Mn: 0,15 Co/Mn: 0,25, Co/Mn: 0,50 et Co/Mn: 0,75, respectivement, attribuable à l'homogénéité de surface.

La résistance équivalente distribuée RED est déterminée graphiquement. La résistance série R_s augmente avec l'augmentation du taux de Co.

Les résultats obtenus par ces modèles de circuit équivalent sont apportés dans le tableau III.3:

	R_s (Ohm.cm ²)	CPE_1, Y_0 (S. s ^{α})	$0 < \alpha < 1$	RED	R_{tc} (Ohm.cm ²)	CPE_2, Y_0 (S. s ^{α})	$0 < \alpha < 1$
Co/Mn: 0,15	6,10	0,025	0,46	/	241,60	3,18 10 ⁴	0,31
Co/Mn: 0,25	6,68	0,055	0,48	/	398,90	6,32 10 ⁴	0,80
Co/Mn: 0,50	7,25	0,012	0,31	/	132,50	0,0011	0,97
Co/Mn: 0,75	7,57	0,062	0,50	16,47	/	0,082	1

Tableau III.3. Résultats obtenus par le modèle de circuit équivalent.

III.3.3. Etude de la durée de vie des couches minces binaires Mn/Co 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.11 montre la durée vie de supercondensateur à base des couches minces d'oxydes binaire à différents pourcentages dans le milieu Na₂SO₄. La diminution de la capacitance pourrait s'expliquer par la dissolution de MnO₂ dans l'électrolyte et la dégradation de l'électrolyte.

Les couches minces ont une performance très stable jusqu'à 6000 cycles. Le matériau est plus stable avec l'augmentation du taux de Co, parce que la solubilité des couches minces de (Mn + Co)Ox nH₂O dans l'électrolyte diminue avec l'augmentation du taux de Co.

Alors, ce nombre de cycles est généralement admis pour dire que le système possède une durée de vie très importante.

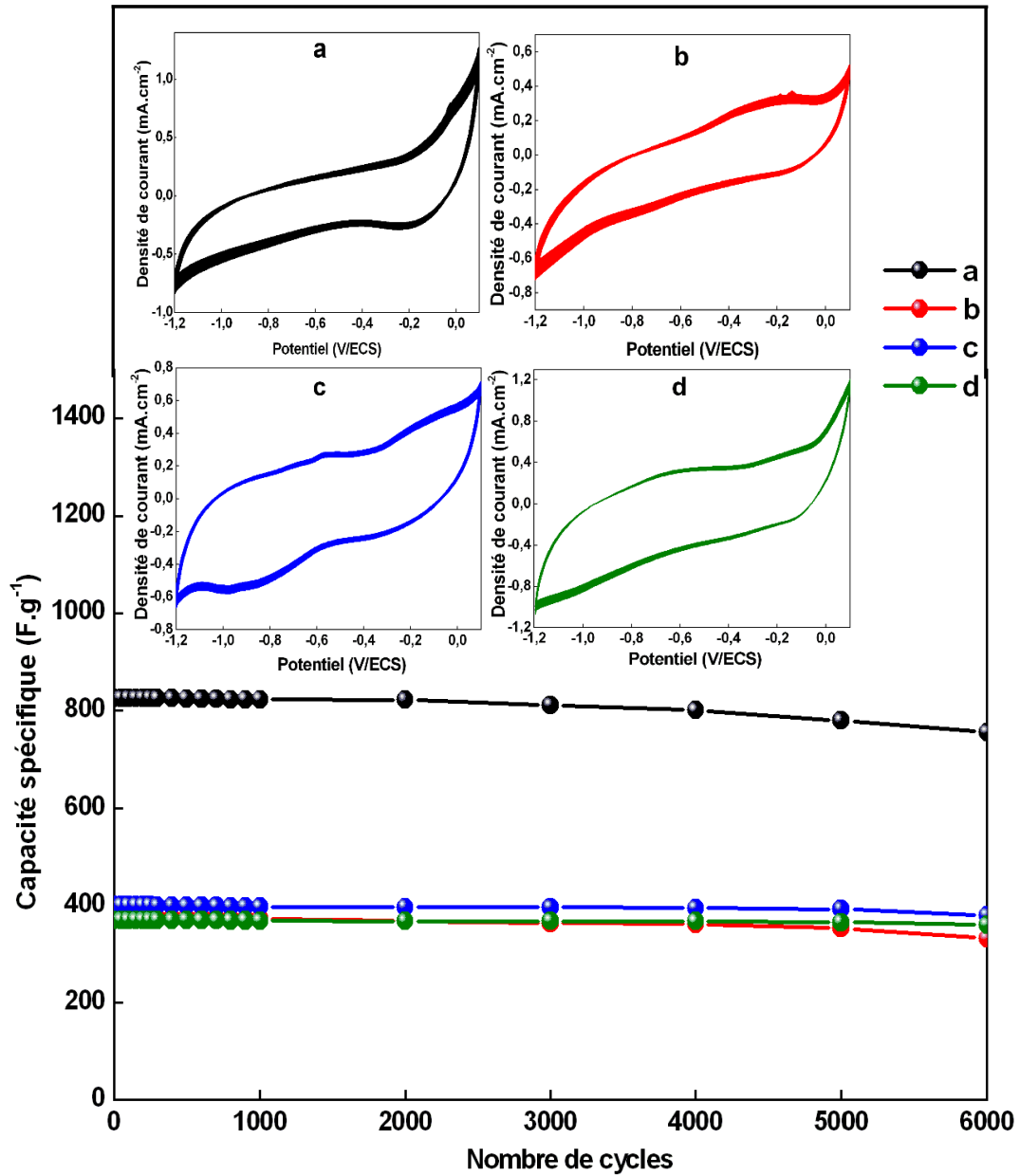


Figure III.18: Durée de vie du supercondensateur à base des couches minces de (Mn + Co)Ox nH₂O (a) Co/Mn: 0,15 , (b) Co/Mn: 0,25, (c) Co/Mn: 0,50 et (d) Co/Mn: 0,75.

III.4 Conclusion

Nous avons conclu que la stabilité du matériau augmente avec l'augmentation du taux de Co et le taux de Co à 15% nous a donné des résultats considérables de la capacité par rapport aux autres pourcentages. Alors nous avons conclu que le cobalt améliore la solubilité des couches minces dans l'électrolyte. Ainsi, nous pouvons dire que les couches minces de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, réalisées par synthèse électrochimique, peuvent être utilisées comme des électrodes de stockage de l'énergie électrique pour supercondensateurs.

Conclusion générale

Le travail réalisé au cours de ce mémoire, s'inscrit dans le cadre de développement du stockage d'énergie. L'objectif principal consiste à élaborer des couches mince à base d'oxyde binaire Mn/Co qui peuvent être appliquées comme matériaux d'électrodes de supercondensateurs.

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons réalisé ces couches minces à base d'oxyde binaire manganèse-cobalt $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ par la technique électrodéposition sur des substrats en graphite et avec différents taux de dopage de cobalt à savoir 15%, 25%, 50% et 75%.

Au cours de cette partie, nous avons également effectué une étude comparative des propriétés physicochimiques des couches obtenues. L'étude par diffractométrie de rayons X (DRX) a révélé un caractère amorphe des couches minces. L'analyse par IRTF a confirmé la formation des films d'oxyde de Mn dopés par le cobalt par la détection des pics autour de 750 cm^{-1} qui sont attribués au dopant de cobalt dans la structure du MnO_2 .

Par microscopie électronique à balayage, nous avons pu observer un état de surface uniforme des couches de Mn/Co ainsi obtenues. Le graphite est recouverte de façon homogène de microsphères d'oxyde binaire Mn/Co (sous forme nano-feuillets lors d'un grossissement). Le système d'analyse EDX, couplé au MEB, a mis en évidence la présence, dans les films, les éléments Mn, Co, O avec des valeurs prédominantes.

Compte tenu des applications visées les couches ont été analysées par la voltamétrie cyclique (VC) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour évaluer les performances électrochimiques des supercondensateurs. Ces techniques nous ont permis d'obtenir des informations sur les propriétés de charge et de décharge, la stabilité électrochimique, la réversibilité des réactions et la résistance interne des dispositifs. Les résultats obtenu montre que la meilleure réponse était pour les couches Mn/Co 0,15% avec une capacité spécifique 437 F.g^{-1} en raison des propriétés pseudo-capacitifs de MnO_2 . Ainsi l'analyse par ces techniques électrochimiques révèle que ces couches minces ont une performance très stable jusqu'à 6000 cycles.

Conclusion générale

À partir des résultats obtenus, nous pouvons conclure que les couches minces d'oxyde binaire manganèse-cobalt de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ présentent des caractéristiques prometteuses pour une utilisation dans les supercondensateurs. Les analyses physicochimiques ont confirmé la structure cristalline de l'oxyde, sa composition chimique et sa morphologie. Les caractérisations électrochimiques ont révélé des performances encourageantes, avec une bonne réversibilité des réactions, une faible résistance interne et une stabilité électrochimique adéquate.

Ces résultats indiquent que les supercondensateurs à base de couches minces d'oxyde binaire manganèse-cobalt de $(\text{Mn} + \text{Co})\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ont le potentiel d'être utilisés comme des dispositifs de stockage d'énergie efficaces et durables.

Références

- [1] F. BELHACHEMI, "MODELISATION ET CARACTERISATION DES SUPERCONDENSATEURS A COUCHE DOUBLE ELECTRIQUE" <https://theses.hal.science/tel-00095893v1/document>, décembre 19, 2001.
- [2] P.Simonand, Y.Gogotsi, " Materials for electrochemical capacitors", *Nat Mater*, 7,845–854, 2008.
- [3] Moez HADJ KACEM, "Souhir TOUNSI, Rfik NEJI, Utilisation des supercondensateurs et des batteries pour le stockage de l'énergie embarquée pour véhicule électrique", (International Conference on Green Energy and Environmental Engineering (GEEE-2014) ISSN: 2356-5608 Sousse, Tunisia – 2014.
- [4] Mohamed AYADI «étude et modélisation du vieillissement des supercondensateurs en mode combiné cyclage/calendaire pour applications transport» L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX, 2015.
- [5] Jean-Claude LASSÈGUES, "Supercondensateurs, techniques de l'ingénieur", https://doi-org.snd11.arn.dz/10.51257/a-v1-d3334_10 mai 2001.
- [6] D.Vandenberge, "*Lessupercapacités*", <http://perso.club-internet.fr/phlegoff/supcap>, (1999).
- [7] N.RIZOUG , "Modélisation électrique et énergétique des supercondensateurs et méthodes de caractérisation : Application au cyclage d'un module de supercondensateurs basse tension en grande puissance", <https://theses.hal.science/tel>, (2006, Février 28).
- [8] Walid Lajnef, "Modélisation des supercondensateurs et évaluation de leur vieillissement en cyclage actif à forts niveaux de courant pour des applications véhicules électriques et hybrides",
- [9] I. BISPO-FONSECA, & J.F. FAUVARQUE, "Analyse des composantes de la résistance série d'un supercondensateur à électrolyte organique". *Journées d'Etudes sur les Supercondensateurs*, (1998).
- [10] Laura Coustan, "Matériaux pseudo-capacitifs pour supercondensateursflexibles. UniversitéMontpellier, Français. NNT : 2015MONTTS169, 2015.

- [11] Y. Gogotsi, D. Guldi, R. McCreery, C.-C. Hu, C. Merlet, F. Beguin, "Carbon electrodes for energy storage: general discussion", *Faraday Discuss.* 172 239–260, (2014).
- [12] V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage", *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1597.
- [13] H. Shi, "Activated carbons and double layer capacitance", *Electrochim. Acta.* 41 (1996) 1633–1639.
- [14] J.P. Zheng, P.J. Cygan, T.R. Jow, "Hydrous ruthenium oxide as an electrode material forelectrochemical capacitors", *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2699–2703.
- [15] R.N. Reddy, R.G. Reddy, , *J. Power Sources.* 156 (2006) 700–704.
- [16] Q. Li, K.X. Li, J.Y. Gu, H. Fan, , *J. Phys. Chem. Solids.* 69 (2008) 1733–1739
- [17] H.Y. Lee, J.B. Goodenough, Supercapacitor behavior with KCl electrolyte, *J. Solid StateChem.* 144 (1999) 220–223.
- [18] O. Ghodbane, F. Ataherian, N.-L. Wu, F. Favier, In situ crystallographic investigations of charge storage mechanisms in MnO₂-based electrochemical capacitors, *J. Power Sources.* 206 (2012) 454–462.
- [19] A.J. Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques*, Tech.L'ingénieur. (2002).
- [20] S.R. Sivakkumar, R. Saraswathi, Performance evaluation of poly(N-methylaniline) andpolyisothianaphthene in charge-storage devices, *J. Power Sources.* 137 (2004) 322–328.
- [21] D.Vandenberghe. (1999). *Les supercapacités*. Récupéré sur <http://perso.club-internet.fr/phlegoff/supcap>.
- [22] GODILLOT, G. (2012, octobre 16). *HAL*. Récupéré sur [theses.hal.science: https://theses.hal.science/tel-00986640v1/document](https://theses.hal.science/tel-00986640v1/document)
- [23] I. BISPO-FONSECA, & J.F. FAUVARQUE. (1998). "Analyse des composantes de la résistance série d'un supercondensateur à électrolyte organique". *Journées d'Etudes sur les Supercondensateurs*.
- [24] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, *Journal of Power Sources*, 157 (2006) 11.
- [25] Fleur Thissandier. "Elaboration de micro-supercondensateurs à base d'électrodesensiliciumnanostruc- turé : des nanomatériaux aux dispositifs", *Sciences agricoles. Université de Grenoble*, 2013, 343.

- [26] B. E. Conway, V. Birss, and J. Wojtowicz, "The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors", *J. Power Sources*, 66 :1–14, 1997.
- [27] W. Deng, X. Ji, Q. Chen, and C. E. Banks, "Electrochemical capacitors utilising transition metal oxides: an update of recent developments", *RSC Adv.*, 1 :1171–1178, 2011.
- [28] S. I. Zaharaddeen, C. Subramani, and S. S. Dash. A brief review on electrode materials for supercapacitor. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 :10628–10643, 2016.
- [29] Adrien MERY, "Oxydes de manganèse et ses composites à base de nanotubes de carbone ou de graphène pour la réalisation de supercondensateurs", UNIVERSITÉ FRANÇOIS – RABELAIS DE TOURS 2016, 242.
- [30] K. Naoi and P. Simon, *Interface*, 17, 34–37 (2008).
- [31] P. Menini, "Comparaison des principales caractéristiques des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie", Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2011.
- [32] S. ABDERAZZEK et K. ZITOUNI, "L'influence de dopage sur les propriétés des oxydes transparents", UNIVERSITÉ MOHAMED BOUDIAF - M'SILA, 2022.
- [33] M. Echasseur, "Développement d'électrodes à base d'oxyde de manganèse (MnO₂) pour application dans une supercapacité électrochimique", UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL, 2010.
- [34] Yann DANDEVILLE, "Analyse thermique et électrochimique de supercondensateurs carbone-MnO₂ en milieu aqueux", UNIVERSITÉ DE NANTES, Le 25 mai 2012.
- [35] Lassègues J.-c., *Techniques de l'ingénieur*, D3 334, 1-25
- [36] X. F. Yang, G. C. Wang, R. Y. Wang, X. W. Li; *Electrochim. Acta* 55 (2010) 5414.
- [37] M. MAKHLOUFI, "L'élaboration et la caractérisation de matériaux nanostructurés, à savoir le MnO₂ et le composite PPy/TiO₂ en vue d'application aux générateurs électrochimiques et à la dépollution", Université A.MIRA-BEJAIA Le 05 mai 2016.
- [38] H. Paqueton, J. Ruste; *Microscopie Electronique à Balayage : Principe et équipement; Techniques de l'ingénieur*, Référence P865. 10 mars (2006)

- [39] Y. Benkhetta, « L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique », Mémoire de Master Université Med Khider Biskra, (2012).
- [40] D. E. GUITOUM, Elaboration et étude des couches minces photocatalytiques à base de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Mémoire de Magister, Constantine Université, (2008) p.11.65.66.
- [41] C. Largeot, "Développement de supercondensateurs carbone/carbone : relation entre la taille des ions de l'électrolyte et la taille des pores de la matière active", Université Toulouse III - Paul Sabatier, France (2009).
- [42] Yann Dandeville, "Analyse thermique et électrochimique de supercondensateurs carbone-MnO₂ en milieu aqueux. Génie des procédés", Université de Nantes, Français. ffNNT : ff. fftel-00765136f, 2012.
- [43] E. Frackowiak, F. Béguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors", Carbon, 2001, 39, p. 937.
- [44] Xu M.W., Zhao D.D., Bao S.J., Li H.L., "Mesoporous amorphous MnO₂ as electrode material for supercapacitor", J. Solid State Electrochem., 2007, 11, p. 1101.
- [45] Chang J.K., Lee M.T., Huang C.H., Tsai W.T., "Physicochemical properties and electrochemical behavior of binary manganese-cobalt oxide electrodes for supercapacitor applications", Mat. Chem. Phys. 2008, 108, p. 124.
- [46] Karuppuchamy S, Jeong J.M. "Synthesis of nanoparticles of TiO₂ by simple aqueous route", J. Oleo. Sci., 2006, 55, p. 263.
- [47] Ananth M.V., Pethkar S., Dakshinamurthi K., "Distortion of MnO₆ octahedra and electrochemical activity of Nstutite-based MnO₂ polymorphs for alkaline electrolytes-an FTIR study", J. Power Sources, 1998, 75, p. 278.