

UNIVERSITÉ FRANÇOIS – RABELAIS DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE EMSTU

Laboratoire Physicochimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie
(PCM2E) – Université François-Rabelais de Tours

THÈSE présentée par :

Adrien MERY

soutenue le : 19 octobre 2016

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

Discipline/ Spécialité : Chimie / Chimie-physique et chimie des matériaux

**Oxydes de manganèse et ses composites à
base de nanotubes de carbone ou de
graphène pour la réalisation de
supercondensateurs**

THÈSE dirigée par :

Directeur : M. TRAN-VAN François Professeur des Universités, Université François Rabelais, Tours

Co-Directeur : M. GHAMOUSS Fouad Maître de Conférences, Université François Rabelais, Tours

RAPPORTEURS :

M. LEPRETRE Jean-Claude

Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes, Grenoble

M. SADKI Saïd

Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes, Grenoble

JURY :

Mme AUTRET Cécile

Maître de Conférences, Université François Rabelais, Tours

M. GHAMOUSS Fouad

Maître de Conférences, Université François Rabelais, Tours

M. LEPRETRE Jean-Claude

Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes, Grenoble

M. PAILLERET Alain

Maître de Conférences, Université Pierre et Marie Curie, Paris

Mme RAYMUNDO-PINERO Encarnacion Chargé de Recherche, Université d'Orléans

M. SADKI Saïd

Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes, Grenoble

M. TRAN-VAN François

Professeur des Universités, Université François Rabelais, Tours

Mme VAUTRIN-UL Christine

Professeur des Universités, Université d'Orléans

MEMBRE INVITE :

M. CAGNON Benoît

Maître de Conférences, Université d'Orléans

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire du PCM2E sous la direction du professeur François Tran-Van.

Je tiens donc en premier lieu à remercier François pour m'avoir permis de réaliser cette thèse ainsi que pour ses conseils, son suivi et sa sympathie durant toutes ces années.

Je tiens également à remercier particulièrement le docteur Fouad Ghamouss qui a co-dirigé et encadré cette thèse. Je le remercie pour son suivi régulier sur mes travaux, ses conseils et globalement pour ce qu'il m'a appris tout au long de ces années.

Je remercie également Cécile Autret pour les mesures de DRX, TEM, pour son aide dans l'interprétation de ces résultats et les échanges sympathiques que nous avons eu tout au long de cette thèse. J'aimerais aussi remercier Mustapha Zaghrioui pour les mesures Raman. Un grand merci également à Benoît Cagnon pour les analyses de surfaces spécifiques et de porosités qui ont apporté des discussions intéressantes et constructives ainsi que de réelles conclusions sur les propriétés des matériaux étudiés durant ces travaux de thèse.

Je voudrais également remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail ainsi que pour leurs remarques pertinentes lors de la soutenance. Je remercie les professeurs Jean-Claude Lepretre et Saïd Sadki d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit et les remercie également pour leurs remarques et conseils.

Je remercie l'ensemble des permanents du PCM2E et du département de chimie (beaucoup d'entre vous m'ont enseigné la chimie durant mes années licence/master) avec lesquels j'ai toujours entretenu de bons rapports et avec qui j'ai partagé des moments forts sympathiques lors de pots ou de repas comme les barbecues d'été....

Bien évidemment je tiens à principalement remercier ceux que j'ai le plus cotoyé durant ces années, à savoir l'ensemble des non permanents (les habitants du sous-sol du bâtiment de chimie, le peuple de l'ombre !!!). Je remercie donc les post-docs, doctorants et stagiaires que j'ai croisé ou avec qui j'ai directement travaillé durant ces années pour leur sympathie et la bonne ambiance générale qui régnait (et règnera toujours je l'espère) entre nous au sein du laboratoire.

Je termine bien sûr par le grattin du PCM2E (à ce qu'on dit on termine toujours par le meilleur !), à savoir les doctorants avec qui nos relations ont largement dépassées

le stade de simples collègues de travail (attention n'allez pas vous imaginez des choses bizarres !! je vous vois venir là...). Je parle de ceux avec qui j'ai passé un sacré nombre de soirées et de moments inoubliables, allant des simples parties de belote/dame de pique lors des pauses déjeuner aux soirées en appartements et aux nombreuses sorties en ville remplies d'anecdotes et de franches parties de rigolades. La liste est bien trop longue pour être énumérée ici et je pense que ce serait dicriminatoire de mettre en avant une anecdote plutôt qu'une autre !! En tout cas les personnes concernées par les quelques lignes ci-dessus se reconnaîtront sans problèmes ! Merci à vous pour ces années !

Je remercie aussi mes amis, hors labo, de Tours et d'ailleurs (éparpillés un peu partout aux quatre coins de l'hexagone) d'avoir été là (et d'être toujours présents !). Merci à cette belle ville de Tours également pour les lieux que j'ai découvert et cottoyés ainsi que les rencontres que j'y ai faites depuis toutes ces années.

Enfin, je tiens à remercier les membres de ma famille et tout particulièrement mes parents qui m'ont toujours soutenu dans ce choix de faire des études et d'aller jusqu'au bout en faisant un doctorat. Donc « merci à vous ».

Résumé

Les travaux réalisés dans cette thèse ont porté sur la synthèse d'oxydes de manganèse et leur association dans des composites avec des matériaux carbonés (Nanotubes de Carbone, NTC, Oxydes de Graphène réduits, rGO). Ces matériaux ont ensuite été étudiés comme matériaux d'électrodes de supercondensateurs fonctionnant en milieux aqueux. Les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques ont été menées afin d'évaluer leurs performances et d'élucider la relation entre leurs structures-propriétés et leurs performances électrochimiques. Nous avons montré une influence importante de la nature du solvant de synthèse sur la morphologie et les performances des oxydes de manganèse. De plus, il s'est avéré que la réalisation de composites MnO_2 -NTC ou MnO_2 -rGO conduit à une nette amélioration des performances électrochimiques. Plusieurs compositions de composites ont été étudiées afin de réaliser un matériau d'électrode de supercondensateur optimisé. Les matériaux ont été étudiés dans des supercondensateurs symétriques et asymétriques en milieux aqueux. Dans la configuration asymétrique le graphène a été utilisé comme électrode négative. Les résultats montrent que les supercondensateurs asymétriques optimisés peuvent fonctionner à une tension de 2V sans perte significative des performances (capacité, énergie) lors d'un cyclage galvanostatique sur plusieurs milliers de cycles.

Mots-clés : stockage d'énergie, oxydes de manganèse, supercondensateurs asymétriques en milieux aqueux, matériaux d'électrodes, composites, oxydes de graphène réduits, nanotubes de carbone

Abstract

This thesis was focused on the synthesis of manganese oxides (MnO_2) and their composites with carbon based materials (carbon nanotube CNT, reduced graphene oxide rGO). The prepared materials have been studied and used as electrodes in aqueous supercapacitors. Our results clearly showed that the properties (morphologies, specific surface, thermal and structural properties) and the electrochemical performances of the MnO_2 are strongly linked to both the synthesis way and the nature of the precursors used. Furthermore, using MnO_2 for the preparation of MnO_2 -CNT and MnO_2 -rGO composites has allowed us to drastically improve the electrochemical performances of the materials. Indeed, 2 V asymmetric aqueous supercapacitors using such composites as electrodes showed a drastic improvement of the storage performances of the devices (capacitance and energy).

Keywords : Energy storage, manganese oxides aqueous asymmetric supercapacitors, electrode materials, composites, reduced graphene oxide, carbon nanotubes

Sommaire

Introduction générale	5
Chapitre 1. Etude bibliographique.....	9
1.1. Le stockage de l'énergie	9
1.1.1. Principe	9
1.1.2. Les différentes formes de stockage d'énergie.....	9
1.2. Les supercondensateurs	11
1.2.1. Présentation et applications	11
1.2.2. Principe et fonctionnement.....	13
1.3. Les différents constituants d'un supercondensateur	16
1.3.1. Les électrodes	16
1.3.2. Le collecteur de courant.....	16
1.3.3. La matière active	17
1.3.4. Le séparateur	18
1.3.5. L'électrolyte.....	18
1.3.5.1. Electrolytes aqueux.....	19
1.3.5.2. Electrolytes organiques.....	20
1.3.5.3. Electrolytes à base de liquides ioniques	21
1.3.5.4. Electrolytes solides/polymères/gels	22
1.4. Les différents types de supercondensateurs	23
1.4.1. Les supercondensateurs capacitifs : dispositifs à base de matériaux carbonés	23
1.4.1.1. Carbones activés	25
1.4.1.2. Carbones dérivés de carbures	26
1.4.1.3. Aérogels.....	27
1.4.1.4. Nanotubes de carbone (NTC).....	27
1.4.1.5. Graphène.....	32
1.4.2. Les supercondensateurs pseudo-capacitifs :	37
1.4.2.1. Les polymères conducteurs (PCE)	38
1.4.2.2. Les oxydes métalliques.....	41

1.4.3. Les supercondensateurs hybrides :	42
1.4.4. Les supercondensateurs asymétriques :	43
1.5. Bibliographie.....	46
Chapitre 2. Synthèses et caractérisations d'oxydes de manganèse pour l'élaboration d'électrodes positives	57
2.1. Etat de l'art.....	57
2.2. Synthèse « classique » des oxydes de manganèse	66
2.2.1. Description de la synthèse à température ambiante	67
2.2.2. Effet du solvant de synthèse	68
2.2.2.1. Caractérisations physico-chimiques	69
2.2.2.2. Caractérisations électrochimiques	76
2.2.3. Effet du recuit sur les oxydes de manganèse synthétisés à température ambiante.....	82
2.2.3.1. Caractérisations physico-chimiques	83
2.2.3.2. Caractérisations électrochimiques	87
2.3. Synthèse assistée par Micro-ondes des oxydes de manganèse	88
2.3.1. Description de la synthèse assistée par micro-onde.....	88
2.3.2. Effet des micro-ondes par rapport à la synthèse « classique »	89
2.3.2.1. Caractérisations physico-chimiques	90
2.3.2.2. Caractérisations électrochimiques	93
2.3.3. Effet de la température de synthèse micro-ondes	94
2.3.3.1. Caractérisations physico-chimiques	95
2.3.3.2. Caractérisations électrochimiques	98
2.3.4. Effet du temps de synthèse micro-ondes.....	100
2.3.4.1. Caractérisations physico-chimiques	101
2.3.4.2. Caractérisations électrochimiques	104
2.4. Conclusion.....	106
2.5. Bibliographie :	108

Chapitre 3. Matériaux composites Mn-NTC et Mn-rGO pour l'élaboration d'électrodes positives pour supercondensateurs	113
3.1. Etat de l'art.....	113
3.2. Composites à base d'oxydes de manganèse et de nanotubes de carbone (Mn-NTC)	118
3.2.1. Description de la synthèse « classique »	119
3.2.2. Effet du solvant de synthèse	120
3.2.2.1. Caractérisations physico-chimiques	121
3.2.2.2. Caractérisations électrochimiques	125
3.2.3. Effet du pourcentage de NTC dans les composites	135
3.2.3.1. Caractérisations physico-chimiques	136
3.2.3.2. Caractérisations électrochimiques	137
3.2.4. Synthèse des composites via les méthodes « ultrasons » et « μondes »	146
3.2.4.1. Description des synthèses.....	147
3.2.4.2. Caractérisations électrochimiques	148
3.3. Composites à base d'oxydes de manganèse et d'oxydes de graphène réduits (Mn-rGO).....	149
3.3.1. Synthèses et caractérisations des oxydes de graphène réduits (rGO)	149
3.3.1.1. Description des synthèses.....	150
3.3.1.2. Caractérisations physico-chimiques	153
3.3.1.3. Caractérisations électrochimiques	157
3.3.2. Composites Mn-rGO	158
3.4. Conclusion.....	165
3.5. Bibliographie :.....	166
Chapitre 4. Réalisation de supercondensateurs asymétriques en milieux aqueux	171
4.1. Etat de l'art.....	171
4.2. Réalisation des dispositifs asymétriques en milieux aqueux.....	180
4.2.1. Préparation et optimisation des dispositifs.....	180
4.2.2. Étude électrochimique des dispositifs asymétriques	184

4.3. Conclusion.....	201
4.4. Bibliographie :.....	203
Chapitre 5. Méthodes expérimentales et annexes.....	207
5.1. Caractérisations physico-chimiques.....	207
5.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	207
5.1.2. Diffraction des Rayons X (DRX).....	209
5.1.3. Mesure de la surface spécifique.....	211
5.1.4. Spectroscopie Raman.....	213
5.1.5. Spectroscopie Infrarouge.....	214
5.1.6. Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	215
5.2. Caractérisation électrochimique.....	216
5.2.1. Dispositifs de tests électrochimiques.....	216
5.2.2. Voltammétrie cyclique.....	218
5.2.3. Cyclage galvanostatique.....	219
5.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	220
5.3. Annexes :.....	221
5.4. Bibliographie :.....	223
Conclusion générale.....	225

Introduction générale

De nos jours environ 80% de l'énergie consommée au niveau mondiale est d'origine non renouvelable (pétrole, gaz naturel, charbon). Ces ressources non renouvelables seront encore sollicitées dans les années à venir grâce à l'amélioration de la technologie qui permet d'accroître leur accessibilité. Malgré tout, les réserves des énergies fossiles se raréfient (environ 50 ans pour le pétrole) et selon l'AIE (Agence Internationale de l'Energie), la demande d'énergie au niveau mondial devrait être en 2030 de 40% supérieure à ce qu'elle était en 2007. Dans ce contexte, le développement des énergies « renouvelables » et « alternatives » pour la production d'électricité (qui reste l'énergie la plus aisément transportable et distribuable) apparaît essentiel pour l'avenir énergétique de la planète. En Europe, des pays comme l'Allemagne et la France affichent clairement leur volonté de réduire la consommation en énergie nucléaire et en charbon en misant d'avantage sur les énergies renouvelables telles les énergies solaire et éolienne. Les innovations technologiques permettent aujourd'hui de réduire les coûts de production de ces deux filières qui peuvent ainsi s'aligner sur les autres filières énergétiques (renouvelables ou non renouvelables) comme le nucléaire, l'hydraulique, la géothermie.....

Hormis la production, un autre aspect essentiel qui peut et doit être amélioré reste celui du stockage de cette énergie. Ainsi, le domaine de la recherche et du développement des dispositifs de stockage d'énergie est indéniablement un fait d'actualité. Le grand défi des futurs dispositifs de stockage sera de fournir à la fois de fortes densités d'énergie et de puissance. Parmi les systèmes permettant de stocker l'énergie électrique sous forme électrochimique nous pouvons citer les accumulateurs (batteries au plomb, Ni-MH, Li-ion, Na-ion....) qui possèdent de grandes densités d'énergie. Cependant leur durée de vie est limitée (environ un millier de cycles, soit à peu près trois ans pour une batterie de téléphone portable) et leur densité de puissance est relativement faible. La deuxième catégorie majeure de systèmes de stockage d'énergie est celle des supercondensateurs. Ils possèdent une plus grande durée de vie (plusieurs millions de cycles) et des densités de puissance élevées. Leur problème majeur réside dans la faible quantité d'énergie stockée. C'est sur l'amélioration de ce point que sont menées actuellement la majorité des études sur les supercondensateurs.

Les travaux menés durant cette thèse ont été axés autour des matériaux d'électrodes pour les supercondensateurs. Les matériaux d'électrodes qui ont été étudiés sont les oxydes de manganèse ainsi que leur association dans des composites avec des matériaux carbonés nanostructurés (nanotubes de carbone et oxydes de graphène réduits). Ces matériaux visent à remplacer le carbone activé majoritairement utilisé comme matériau d'électrode dans les supercondensateurs actuellement commercialisés. En outre, l'approche générale de ce sujet reste celle menée pour toute étude sur les dispositifs de stockage d'énergie, à savoir améliorer les performances de ces systèmes en augmentant les densités d'énergie et de puissance. Enfin, d'un point de vue académique, l'objectif de ce travail est d'apporter une contribution dans l'étude et la compréhension des relations structures-propriétés-performances des matériaux d'électrodes et en particulier l'effet de leur nanostructuration.

Le premier chapitre de ce manuscrit consiste en un état de l'art sur les supercondensateurs. Après quelques rappels sur le stockage de l'énergie, le principe de fonctionnement global d'un supercondensateur sera décrit, puis les constituants de ce système seront détaillés. Enfin, les différents types de supercondensateurs existant (classés en trois catégories majeures) seront abordés, en mettant particulièrement l'accent sur les différents matériaux d'électrodes utilisés ou en développement, ces derniers étant au cœur de ce sujet de thèse.

Les deux chapitres suivants sont consacrés à la synthèse d'oxydes de manganèse (chapitre 2) et de nanocomposites à base d'oxydes de manganèse et de nanotubes de carbone ou d'oxydes de graphène réduits (chapitre 3) ainsi qu'à leur utilisation comme matériaux d'électrodes positives pour supercondensateurs. Une partie du troisième chapitre traitera de la synthèse des oxydes de graphènes réduits (rGO) qui seront utilisés dans les composites à base d'oxydes de manganèse ou tout simplement comme matériaux d'électrodes négatives. Les travaux ont essentiellement porté sur la synthèse chimique de ces oxydes ou composites dans différents solvants de synthèse et à l'aide de plusieurs techniques de synthèses (notamment le traitement par les ultrasons ou les micro-ondes). Suite à des caractérisations physicochimiques, les matériaux ont été étudiés électrochimiquement en dispositif à trois électrodes puis dans des systèmes symétriques à deux électrodes. Le but étant d'évaluer leur potentielle application en tant

que matériaux d'électrodes pour supercondensateurs et donc d'obtenir de bonnes performances en termes d'énergies et de puissances.

Le quatrième chapitre est consacré à l'élaboration de supercondensateurs asymétriques à partir des électrodes synthétisées dans les chapitres précédents en milieux aqueux. L'intérêt de ces dispositifs est d'augmenter la tension de fonctionnement (jusqu'à deux volts) et ainsi améliorer les densités d'énergie tout en maintenant des densités de puissance élevées. Les systèmes asymétriques principalement étudiés seront ceux constitués d'électrodes réalisées à base des « meilleurs » matériaux que nous aurons validés dans les chapitres précédents. Le but de ce chapitre est de valoriser les systèmes asymétriques constitués d'électrodes nanocomposites, en termes d'énergies et de puissances.

Enfin, une conclusion générale exposera les résultats obtenus durant ces travaux de thèse ainsi que les perspectives envisagées.

Chapitre 1. Etude bibliographique

1.1. Le stockage de l'énergie

1.1.1. Principe

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

Il existe différents moyens de stockage. Les sources d'énergies fossiles comme le pétrole ou le charbon peuvent, une fois extraites, être facilement isolées, stockées et transportées. Cependant, cela s'avère plus difficile pour les énergies intermittentes (énergies renouvelables qui ne sont pas disponibles en permanence comme l'énergie solaire ou l'énergie éolienne) ce qui va nécessiter des systèmes de stockage d'énergie spécifiques (accumulateurs, supercondensateurs, piles à combustible...). Technologiquement, le développement des équipements portables et des véhicules hybrides (et « tout électrique ») nécessite également des dispositifs de stockage permettant l'obtention de fortes densités d'énergie dans un volume limité et pouvant la restituer rapidement.

1.1.2. Les différentes formes de stockage d'énergie

Il existe plusieurs formes de stockage énergétique. Nous parlerons dans cette partie des plus importantes et de celles en voie de développement.

- le stockage sous forme d'énergie chimique :

c'est le cas notamment des hydrocarbures (domaine du transport essentiellement). Les carburants proviennent des énergies fossiles et ont un rendement de 75% de la « source

à la pompe » [1]. Nous pouvons également citer la production et le stockage du dihydrogène, et notamment de son utilisation dans les piles à combustible.

- le stockage sous forme d'énergie mécanique :

cette catégorie regroupe les voies les plus connues de stockage à grande échelle comme le stockage hydraulique (stockage de grandes quantités d'énergie électrique via l'énergie potentielle de l'eau) ainsi que le stockage à air comprimé (depuis quelques années le stockage à air comprimé via les énergies solaire et éolienne fait l'objet d'installations pilotes en Allemagne et aux Etats-Unis) [2,3].

- le stockage sous forme d'énergie thermique :

il existe principalement deux types de stockage thermique, le stockage par chaleur sensible et le stockage par chaleur latente.

Le premier provient du fait de l'élévation de la température d'un matériau (principe, entre autres, des chauffe-eau solaires). Le second est basé sur l'énergie mise en jeu lors du changement d'état d'un matériau (par exemple lors du passage de l'état solide à l'état liquide).

Bien que pour le moment le stockage thermique soit peu utilisé, son intérêt devrait croître avec le développement des fermes solaires thermodynamiques [4].

- le stockage sous forme d'énergie électrochimique :

dans cette catégorie nous pouvons citer principalement les accumulateurs électrochimiques (batteries au plomb, Ni-MH, Li-ion, Na-ion....) possédant de grandes densités d'énergie ainsi que les supercondensateurs qui eux possèdent de grandes densités de puissance [5]. Le stockage d'énergie se produit par l'intermédiaire de réactions électrochimiques ayant lieu aux bornes des électrodes du dispositif (cas des accumulateurs électrochimiques ou de certains types de supercondensateurs) ou simplement par un stockage électrostatique des charges à l'interface des électrodes (cas des supercondensateurs électrostatiques). Les supercondensateurs sont capables de se

charger et se décharger rapidement (de l'ordre de la seconde) et ce de façon répétable sur des centaines de milliers de cycles [6,7].

Ce sont notamment ces derniers qui ont fait l'objet de ces travaux de thèse (et plus précisément les matériaux d'électrodes pour supercondensateurs).

1.2. Les supercondensateurs

1.2.1. Présentation et applications

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage de l'énergie (sous forme d'électricité) composés de deux électrodes souvent identiques (cas de la plupart des supercondensateurs commercialisés), séparées par un électrolyte. Le principe fondamental de leur fonctionnement est basé sur la formation d'une double couche électrochimique à l'interface électrode/électrolyte [8] (nous reviendrons sur cette notion ultérieurement). A l'instar des accumulateurs, ce sont des systèmes rechargeables. Ils possèdent des densités d'énergie inférieures à celle des batteries mais du fait de leur capacité à se décharger rapidement peuvent atteindre des densités de puissance élevées. Ainsi, leurs performances se situent entre celles des accumulateurs (en termes d'énergie) et celles des condensateurs classiques (en termes de puissance).

Tableau 1.1 : comparaison entre les performances des différents dispositifs rechargeables [9-13]

	Condensateurs	Supercondensateurs (symétriques et asymétriques)	Accumulateurs
Energie spécifique (Wh.kg ⁻¹)	<0,1	1 - 30	20 - 180
Puissance spécifique (kW.Kg ⁻¹)	1 à 100	0,5 - 15	< 2
Durée de vie (cycles)	>10 ¹⁰	> 10 ⁵	500 - 10000
Durée de charge/décharge	10 ⁻⁹ - 10 ⁻³ s	1 à 30 s	0,3 à 3 h

Dès les années 1970 (et encore aujourd'hui) des supercondensateurs de petite taille ont été commercialisés notamment dans le domaine de la sauvegarde de mémoires (en cas de coupure de l'alimentation électrique générale) et sont largement utilisés dans les équipements électroniques portables et les dispositifs de secours. Aujourd'hui, les supercondensateurs (de plus grande taille) sont utilisés dans divers domaines. Nous en trouvons par exemple dans les portes de secours de l'Airbus A380, la Pelle hybride KOMATSU HB215 (la plus grosse pelle minière du monde équipée de supercondensateurs) et également dans le domaine des transports (bus, tramways, systèmes Stop and Start dans les véhicules hybrides...). Quelques exemples sont illustrés sur la figure ci-dessous.

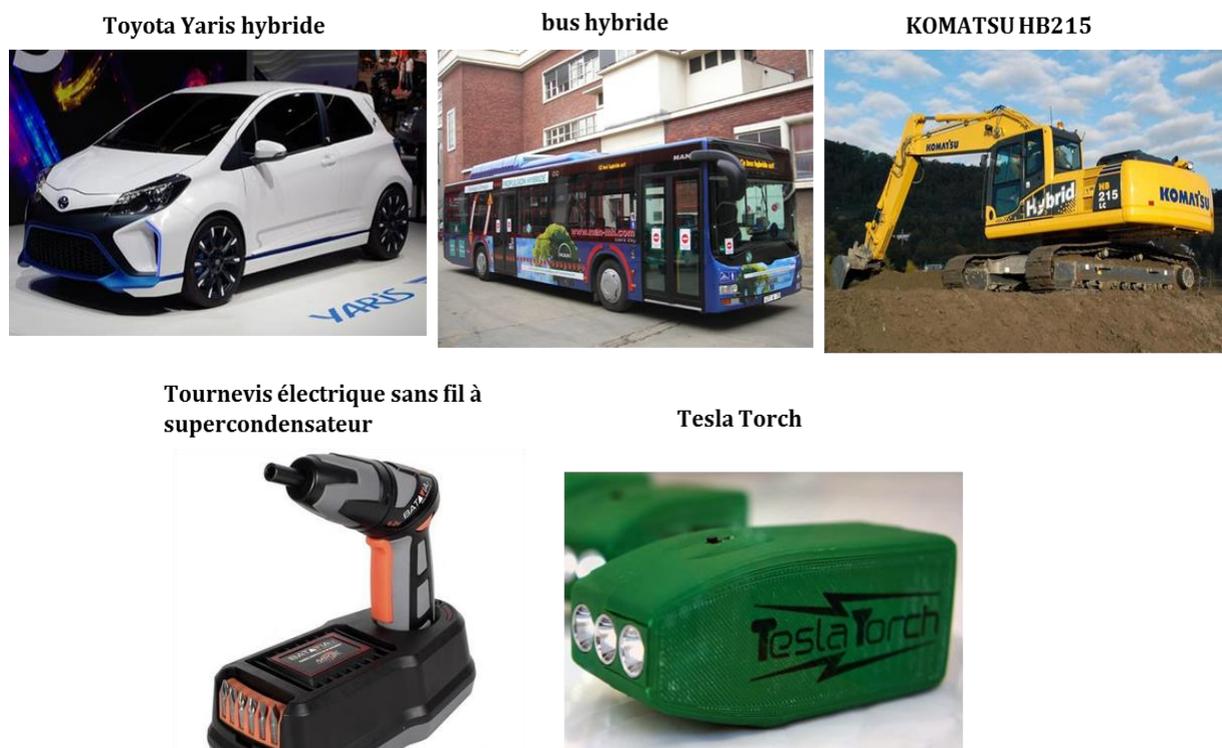


Figure 1.1 : Applications des supercondensateurs

Plus généralement, les supercondensateurs sont utilisés dans des montages hybrides en complément d'autres dispositifs de stockage de l'énergie. C'est le cas des véhicules électriques où les supercondensateurs sont utilisés pour le démarrage, l'accélération, la récupération d'énergie au freinage et de façon générale pour les opérations nécessitant un fort apport en puissance tandis que la traction du véhicule est assurée par des accumulateurs.

Leur utilisation peut également être envisagée dans des systèmes de stockage (et de délivrance) d'énergie électrique pour des installations indépendantes captant les énergies éoliennes ou solaires.

Les supercondensateurs sont donc des dispositifs avec encore un large avenir devant eux. Cependant l'axe principal à développer dans ces systèmes est l'augmentation de leur densité d'énergie. Plus précisément l'objectif est d'accroître le domaine en puissance et en énergie sur le diagramme de Ragone (ce dernier représente les densités d'énergie et de puissance massiques des différents systèmes de stockage d'énergie).

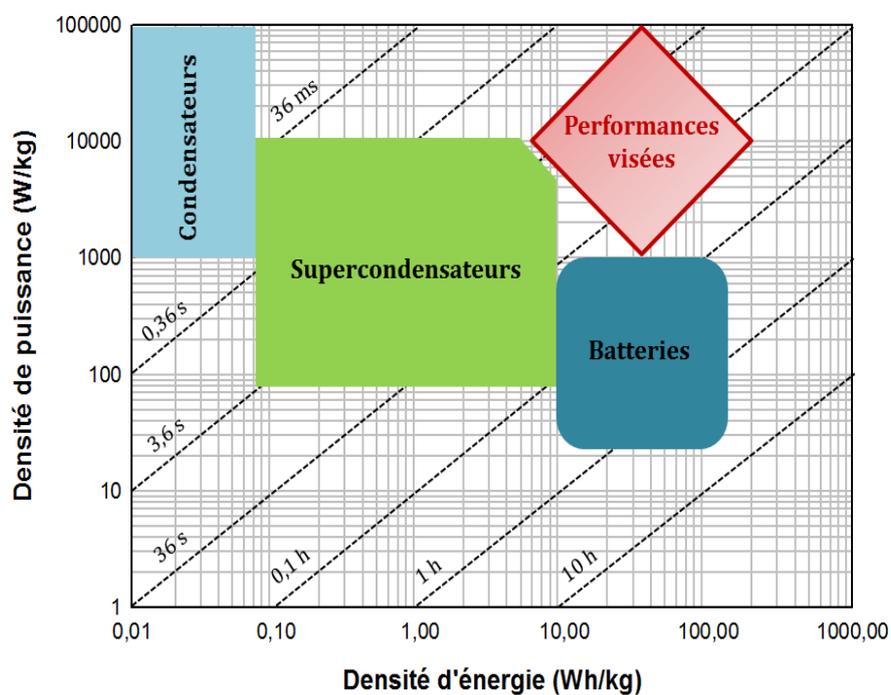


Figure 1.2 : Diagramme de Ragone des principaux dispositifs de stockage d'énergie et des objectifs visés (refait à partir de la référence [14])

1.2.2. Principe et fonctionnement

Les supercondensateurs sont classiquement composés de deux électrodes identiques à base de matériaux carbonés poreux (généralement le carbone activé) plongées dans un électrolyte (permettant la circulation des charges ioniques entre les électrodes) et séparées par un séparateur (isolant électrique mais perméable aux ions de l'électrolyte). Lorsque les électrodes sont polarisées, c'est-à-dire quand une différence de potentiel est

appliquée à leurs bornes, les ions de l'électrolyte vont migrer et s'accumuler sur la surface des électrodes polarisées. Les ions positifs vont s'accumuler sur l'électrode polarisée négativement et inversement pour les ions négatifs. Cette accumulation électrostatique des charges a été décrite selon différents modèles théoriques depuis sa découverte [15,16]. Le premier à proposer un modèle de la double couche électrochimique est Helmholtz en 1879. Il explique la formation de cette dernière par une simple adsorption des ions de l'électrolyte sur la surface de l'électrode à l'interface électrode/électrolyte. Plus tard (début du 20^{ème} siècle) le modèle de Gouy et Chapman [17,18] apporta des améliorations en considérant la formation d'une double couche diffuse, liée à l'agitation thermique. Dans cette théorie le potentiel décroît de façon exponentielle. Enfin, le modèle de Stern (1924) [19] réunit les deux modèles précédant en considérant la formation d'une couche compacte de Helmholtz au voisinage de l'électrode ainsi qu'une couche diffuse de Gouy-Chapman. C'est ce modèle qui est actuellement utilisé pour décrire le phénomène de la double couche électrochimique.

L'expression de la capacitance de la double couche diffère selon les modèles. Pour celui de Helmholtz la capacitance s'exprime de la façon suivante :

$$C_H = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} \quad \text{Eq. 1}$$

Où ϵ_0 correspond à la permittivité du vide, ϵ_r à la permittivité de l'électrolyte, S à la surface de l'interface électrode/électrolyte et d à la distance entre la surface chargée et la couche d'ions.

Selon le modèle de Gouy-Chapman, avec la considération de la couche diffuse, l'expression de la capacitance devient :

$$C_{G-c} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{e} \cosh \left(\frac{z F \Delta\psi}{2 R T} \right) \quad \text{avec } e = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r R T}{2 F^2 z^2 c} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 2}$$

Où e est l'épaisseur de la couche diffuse, z et c respectivement la charge ainsi que la concentration des ions en solution et F la charge d'une mole d'électrons.

Enfin, la capacitance selon le modèle de Stern est simplement la combinaison des capacitances des deux modèles précédents.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad \text{Eq. 3}$$

De manière générale les supercondensateurs sont caractérisés par différentes grandeurs qui sont répertoriées ci-dessous :

- la capacitance :

$$C (F) = \frac{Q}{V} \quad \text{Eq. 4}$$

Il est à noter que la capacitance totale d'un supercondensateur (qui peut être assimilée à deux condensateurs en série) est :

$$\frac{1}{C_{SC}} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-} \quad \text{Eq. 5}$$

- l'énergie :

$$E (J) = \frac{1}{2} C V^2 \quad \text{Eq. 6}$$

- la puissance :

$$P_{max} (W) = \frac{1}{4} \frac{V^2}{R_s} \quad \text{Eq. 7}$$

- le courant :

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-t}{R_s C}\right) \quad \text{Eq. 8}$$

V est la tension de charge, t est le temps, R_s est la résistance série équivalente et $R_s C$ correspond à la constante de temps du supercondensateur.

Comme nous l'avons vu précédemment, les paramètres cruciaux de ces dispositifs (et des dispositifs de stockage d'énergie en général) sont les densités d'énergie et de puissance.

Les supercondensateurs possédant de grandes densités de puissance, de nombreux travaux ont été et sont toujours réalisés sur l'amélioration des densités d'énergie. La formule de l'énergie donnée ci-dessus montre clairement l'importance des deux facteurs que sont la capacitance C et la tension V . C'est pour cela que de nombreuses études sont menées sur le matériau d'électrode (notamment pour l'amélioration de la capacitance) ainsi que sur l'électrolyte (pour l'augmentation de la tension de fonctionnement).

1.3. Les différents constituants d'un supercondensateur

1.3.1. Les électrodes

Les électrodes correspondent à l'ensemble de la matière active, du liant et du conducteur électronique qui vont être mélangés (sous forme d'une pâte ou d'une encre) et pressés ou déposés sur un collecteur de courant.

1.3.2. Le collecteur de courant

Les collecteurs de courant assurent la collecte des électrons. Ils sont le lien entre le matériau actif et le circuit électrique externe. Ils doivent collecter du mieux possible les charges stockées au niveau de la matière active. La résistance à l'interface matériau d'électrode/collecteur de courant est un paramètre important qui peut influencer de façon significative sur la résistance interne R_{ESR} [20]. Le matériau choisi doit donc être un bon conducteur électronique afin de minimiser la résistance interne du supercondensateur. Le collecteur de courant doit également être stable d'un point de vue chimique et électrochimique vis-à-vis de l'électrolyte utilisé lors du processus de charge/décharge et

si possible posséder une faible masse volumique afin de limiter son impact sur la masse totale du dispositif complet.

L'aluminium est un matériau couramment utilisé comme collecteur de courant [20,21]. Ce dernier est choisi pour sa conductivité électronique élevée (autour de $37,7 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$), sa stabilité de surface (protégée par une couche de passivation d'alumine) ainsi que sa faible masse volumique ($2,6989 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). L'utilisation de collecteurs de courant traités en surface peut également être une façon de diminuer la résistance $R_{cc/\text{électrode}}$. Par exemple, il a été montré que le dépôt d'un film mince de nanotubes de carbone permettait de diminuer la résistance série équivalente du supercondensateur [22]. Le nickel [23], l'acier inoxydable [24] ou le cuivre métallique [25] sont également utilisés comme collecteurs de courant lorsque l'aluminium devient incompatible avec le dispositif (matériau d'électrode, électrolyte, conditions de cyclage...) ou pour des supercondensateurs de type Li-ion.

1.3.3. La matière active

C'est le matériau poreux de l'électrode où les ions vont être adsorbés durant les cycles de charge/décharge. Plus ce dernier aura une surface spécifique élevée avec la présence de pores nanométriques plus le supercondensateur sera capable de stocker de l'énergie. Le carbone, sous différentes formes (carbones activés, nanotubes de carbone, nanofibres de carbone, graphène...) est la matière active principalement utilisée dans les supercondensateurs EDLC [15,26–30].

Les carbones activés sont les plus utilisés pour leurs performances et leur simplicité de mise en œuvre. Ils sont synthétisés à partir de précurseurs naturels ou synthétiques par activations physiques ou chimiques [31]. Ils ont de grandes surfaces spécifiques pouvant atteindre $3000 \text{ m}^2/\text{g}$, et une porosité contrôlée [32]. Dans certains cas, des fonctions de surfaces peuvent être « générées » pour assurer une pseudocapacitance supplémentaire. Certains matériaux actifs d'électrode sont à l'état pulvérulent et ont, dans certains cas, une conductivité électronique insuffisante. Pour pallier ce manque, quelques pourcents massiques d'un additif conducteur tel que le noir de carbone peuvent alors être ajoutés. Pour assurer la tenue mécanique de l'ensemble, la cohésion des particules entre elles et l'adhésion de l'électrode sur le collecteur, l'ajout d'un liant (polymère) [33,34] est nécessaire. D'autres matériaux actifs d'électrodes sont également utilisés. Les deux

autres catégories principalement utilisées en plus des matériaux carbonés sont les polymères conducteurs électroniques [35–38] et les oxydes métalliques [39–41]. Ces matériaux d'électrodes seront décrits de façon plus précise dans la suite de ce chapitre.

1.3.4. Le séparateur

Le séparateur (généralement une membrane microporeuse) doit être isolant d'un point de vue électronique afin d'éviter les courts-circuits mais conducteur d'un point de vue ionique (afin que les ions de l'électrolyte puissent circuler entre les deux électrodes). Cette membrane est caractérisée par sa porosité (taille et distribution de tailles des pores) sa tortuosité (chemin que doivent parcourir les ions à travers le séparateur) ainsi que par sa mouillabilité. Ce dernier paramètre joue un rôle crucial dans la limitation de la résistance à l'interface séparateur/électrolyte [42,43]. En effet, ce système « séparateur/électrolyte » peut contribuer à plus de 30 % de la résistance interne du supercondensateur [44,45]. Pour obtenir des conductivités élevées, la porosité du séparateur doit être élevée et sa tortuosité doit être minimisée, imposant ainsi une forte interconnexion des pores.

Ces propriétés doivent être obtenues tout en maintenant une bonne tenue mécanique du séparateur. Les membranes les plus utilisées sont des séparateurs Celgard [46,47] formés d'une monocouche de polyéthylène, de polypropylène ou encore de triples couches polypropylène/polyéthylène/polypropylène (épaisseur autour de 20 μm et taux de porosité entre 40 et 50%). D'autres polymères poreux fluorés sont également étudiés comme alternatives aux dérivés de polyéthylène, polypropylène [48].

1.3.5. L'électrolyte

Plusieurs critères sont déterminants pour le choix d'un électrolyte. Les deux principaux sont le domaine de stabilité électrochimique et la conductivité ionique. En effet, le potentiel d'utilisation d'un supercondensateur dépend essentiellement de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé. La conductivité de l'électrolyte influe sur la résistance du supercondensateur. La mobilité des ions dépend de leur taille ainsi que de la viscosité de l'électrolyte [49]. Le choix du sel d'électrolyte dépend également

de sa solubilité dans le solvant de l'électrolyte, l'objectif étant d'atteindre une solubilité et une conductivité importante. La plage de température d'utilisation de l'électrolyte est également un critère à prendre en compte, selon l'application du supercondensateur. Usuellement, la gamme de température requise pour un supercondensateur se situe entre - 40 et 70°C [50,51]. Il faudra donc s'assurer, d'une part que le sel soit soluble et, que l'électrolyte reste liquide (sans s'évaporer et/ou se solidifier) dans toute cette plage de température. Toutefois, à basse température la viscosité augmentant, les performances du supercondensateur seront diminuées.

De plus, comme pour les matériaux, le prix, l'impact sur l'environnement ainsi que les aspects sécuritaires doivent être pris en considération lors du choix de l'électrolyte.

Il existe quatre principales familles d'électrolytes utilisées dans les supercondensateurs : les électrolytes aqueux (sel dissous dans un solvant aqueux), les électrolytes organiques (sel dissous dans un solvant organique), les liquides ioniques (sel liquide à température ambiante) ainsi que les électrolytes polymères/solides (ou gels). Les principales caractéristiques de ces électrolytes sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1.2 : Principales caractéristiques des électrolytes utilisés dans les supercondensateurs [49,51-53]

Electrolyte	Fenêtre électrochimique (V)	Conductivité ionique à 25°C (mS/cm)	Viscosité (cP)	volatilité	Température d'utilisation (°C)
aqueux	0,5 - 2,2	400 - 800	faible	importante	0 < T < 75
organiques	1 - 4	3 - 50	variable	importante	-40 < T < 70
Liquides ioniques/ mélanges avec solvants	2 - 6	0,1 - 50	élevée	négligeable	-50 < T < 150
Solides/polymères	1,5 - 5	0,1 - 5	-	-	- 20 < T > 60

1.3.5.1. Electrolytes aqueux

Les électrolytes aqueux sont les premiers électrolytes à avoir été utilisés dès 1957.

L'avantage principal de ces électrolytes est leur conductivité élevée (Tableau 1.2). Ces conductivités élevées contribuent à la diminution des résistances internes ce qui entraîne une augmentation des puissances délivrées par les supercondensateurs. Les

critères principalement considérés pour le choix de l'électrolyte aqueux sont la taille des ions (« seuls » ou hydratés) ainsi que leur mobilité. Ces paramètres influent sur la conductivité ionique et également sur les capacitances spécifiques qui peuvent largement dépasser les 200 F/g (selon la concentration molaire de l'électrolyte et les matériaux d'électrodes utilisés) [49]. Les conductivités les plus grandes sont obtenues à partir des ions sulfate (SO_4^{2-}), nitrate (NO_3^-) ou hydroxyde (HO^-) pour les anions et des ions hydronium (H_3O^+), potassium (K^+), sodium (Na^+) ou lithium (Li^+) pour les cations. Les électrolytes comme K_2SO_4 [54], KOH [55] ou H_2SO_4 [56] sont donc largement employés dans les supercondensateurs. De plus, leur prix et leur impact environnemental restent faibles et, contrairement aux électrolytes organiques, il n'y a pas de risque d'inflammabilité en cas de surchauffe. Par contre, leur plage d'utilisation en température est limitée à basse température par la solidification de l'électrolyte. Un autre avantage de taille des systèmes en milieux aqueux est leur mise en œuvre peu onéreuse car elle ne nécessite pas d'environnement particulier contrairement aux solvants organiques. Le principal inconvénient des électrolytes aqueux est lié à la faible fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau. D'un point de vue thermodynamique, la décomposition de l'eau survient pour une tension de 1,23 V. Même si cette tension peut être dépassée selon les conditions [49], pour obtenir une stabilité des performances lors du cyclage, la tension des systèmes à base d'électrolytes aqueux est généralement fixée aux alentours de 1 V [57]. De plus des problèmes de corrosion au niveau des collecteurs de courants peuvent avoir lieu en milieu acide par exemple [58] ou peuvent être causés par dissolution du dioxygène dans les électrolytes neutres comme K_2SO_4 ou Na_2SO_4 [59].

1.3.5.2. Electrolytes organiques

Un électrolyte organique est composé d'un sel dissous dans un solvant organique. L'utilisation des électrolytes organiques, a permis d'augmenter considérablement la tension de fonctionnement des supercondensateurs par rapport aux supercondensateurs aqueux (Tableau 1.2) du fait de leur stabilité électrochimique élevée. Afin de minimiser la résistance interne des supercondensateurs, la conductivité doit être la plus grande possible. Cependant les conductivités de ces électrolytes sont plus faibles que celles des électrolytes aqueux. De plus, les rayons des ions solvatés dans un électrolyte organique sont plus importants que dans un électrolyte aqueux, ce qui

peut empêcher ou freiner leur pénétration dans les pores du matériau d'électrode [49]. Ces deux propriétés expliquent pourquoi les capacitances spécifiques obtenues dans les électrolytes organiques sont généralement plus faibles (environ 100 F/g) que celles obtenues dans les électrolytes aqueux [15,60,61]. Cependant selon les conditions (régimes de courants, concentration de l'électrolyte, solvant, matériaux d'électrodes....) ces valeurs peuvent être parfois dépassées [49]. La solubilité des sels dans les solvants organiques est relativement faible. Si le réservoir d'électrolyte est trop faible par rapport à la grande surface des électrodes, la performance du supercondensateur sera réduite [62]. Aussi, leur prix est élevé, et dans certains cas l'utilisation de solvant organique dont la tension de vapeur est élevée (l'acétonitrile par exemple), pose un problème environnemental (solvants organiques difficilement recyclables et évaporation lors de la fabrication) avec des possibilités malgré une large fenêtre de stabilité électrochimique, de dégradation lors de cyclages prolongés [63,64]. Des alternatives à l'acétonitrile sont également envisagées pour limiter ces problèmes sécuritaires [65,66]. Parmi ces alternatives l'utilisation de carbonate de propylène comme solvant d'électrolyte est de loin la plus explorée (associé généralement à des sels d'ammonium quaternaires comme NEt_4BF_4). Par ailleurs, pour contourner le problème de solubilité des sels et aussi améliorer la sécurité des supercondensateurs l'utilisation de mélanges de solvants peu volatiles (dinitriles, gamma butyrolactone...) avec les liquides ioniques est également décrite [67,68].

1.3.5.3. Electrolytes à base de liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels généralement liquides à température ambiante. Ils sont constitués d'ions volumineux et dissymétriques ce qui empêche la cristallisation. Leur température de fusion étant donc faible c'est pour cela qu'ils sont pour certains liquides à température ambiante. Il est donc possible de les utiliser sans solvant.

L'utilisation de liquides ioniques en tant qu'électrolyte dans les supercondensateurs est relativement récente [52,69–71]. Certains liquides ioniques possèdent une grande fenêtre de stabilité électrochimique. *Galinski et al.* [52] ont proposé des liquides ioniques stables sur un domaine de potentiel voisin de 6 V. Une tension d'utilisation des supercondensateurs de l'ordre de 3 V est généralement choisie.

Certains auteurs utilisent les liquides ioniques en tant que sels dans un solvant organique [72] afin de cumuler les propriétés des matériaux (stabilité électrochimique sur une large plage de potentiel, non volatilité du liquide ionique et faible viscosité du solvant). Cependant, le potentiel de cellule est limité par la stabilité du solvant. Lorsqu'ils sont utilisés seuls, le milieu possède une viscosité élevée et donc des conductivités ioniques relativement faibles, ce qui entraîne des résistances élevées à température ambiante. Toutefois, ces électrolytes sont généralement valorisés en mettant en avant leur tension de vapeur et une inflammabilité négligeable. Ce sont par conséquent des électrolytes prometteurs pour les applications à « haute » température dans le domaine des supercondensateurs.

1.3.5.4. Electrolytes solides/polymères/gels

Depuis les années 80 nous assistons à l'émergence d'électrolytes à l'état solide. En plus de leur rôle de conducteur ionique, ces électrolytes peuvent également servir de séparateur. L'utilisation des électrolytes solides par rapport aux électrolytes liquides permet également de simplifier les procédés de fabrication des supercondensateurs. Certains solides inorganiques présentant de fortes conductivités ioniques peuvent être utilisés en tant qu'électrolyte « tout solide ». C'est notamment le cas du composé $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ qui détient le record de conductivité ionique pour un solide. La conduction des ions Cu^+ au sein de ce matériau peut atteindre 0,34 S/cm à 25°C. Cependant, à ce jour, les travaux sur les supercondensateurs à base d'électrolytes solides inorganiques restent assez limités [73–75]. La majorité des électrolytes solides développés pour les supercondensateurs sont à base de polymères. Ces derniers peuvent être regroupés en deux catégories majeures : les électrolytes polymères solides (SPE) et les électrolytes polymères gels (GPE). Les SPE sont obtenus par dissociation d'un sel de métal alcalin (Li, Na....) dans un polymère de type POE (poly oxyde d'éthylène) [76–78], sans solvant. Dans ce cas, la conductivité ionique est générée par le transport des ions du sel à travers le polymère [79]. Les GPE sont quant à eux constitués d'un polymère (hôte) et d'un électrolyte aqueux, ou d'un solvant organique contenant un sel conducteur ou d'un liquide ionique. Le polymère sert de matrice et le transport des ions a lieu dans le solvant plutôt que dans le polymère. En générale, les GPE ont les conductivités ioniques

les plus élevées parmi ces trois catégories et sont les plus étudiés dans le domaine des électrolytes solides polymères [80–87].

1.4. Les différents types de supercondensateurs

Les supercondensateurs et leur principe de fonctionnement général ont été décrits précédemment. Cependant, il existe différentes technologies qui nous amènent à différencier et classer les supercondensateurs dans des catégories distinctes. Ces différences sont notamment basées sur la nature du matériau actif utilisé pour les électrodes et sur le mode de stockage de l'énergie au sein de ces matériaux.

Nous pouvons ainsi distinguer trois catégories majeures, à savoir les supercondensateurs capacitifs (EDLC), pseudo-capacitifs et asymétriques. Nous aborderons aussi la présence des systèmes hybrides (qui combinent une électrode de supercondensateur à une électrode de batterie).

1.4.1. Les supercondensateurs capacitifs : dispositifs à base de matériaux carbonés

Dans les supercondensateurs capacitifs, le stockage électrostatique des charges a lieu à la surface et dans la porosité du matériau d'électrode. Ce stockage est rapide, réversible et n'implique pas de transformations chimiques ou structurales du matériau. Ce sont donc des systèmes possédant une grande densité de puissance et ayant une durée de vie théoriquement illimitée. Les supercondensateurs capacitifs sont composés de matériaux d'électrodes possédant des surfaces spécifiques élevées et une bonne conductivité électronique. La matière active correspond à la surface poreuse de l'électrode sur laquelle les ions vont s'adsorber. Il est donc important d'optimiser cette surface accessible aux ions. Plus la matière active développera des surfaces contenant des pores de taille nanométrique, plus le supercondensateur sera capable de stocker une grande quantité d'énergie [88,89].

La porosité d'un matériau est classée selon trois domaines distincts :

- les **macropores** : supérieurs à 50 nm
- les **mésopores** : de 2 à 50 nm
- les **micropores** : inférieurs à 2 nm

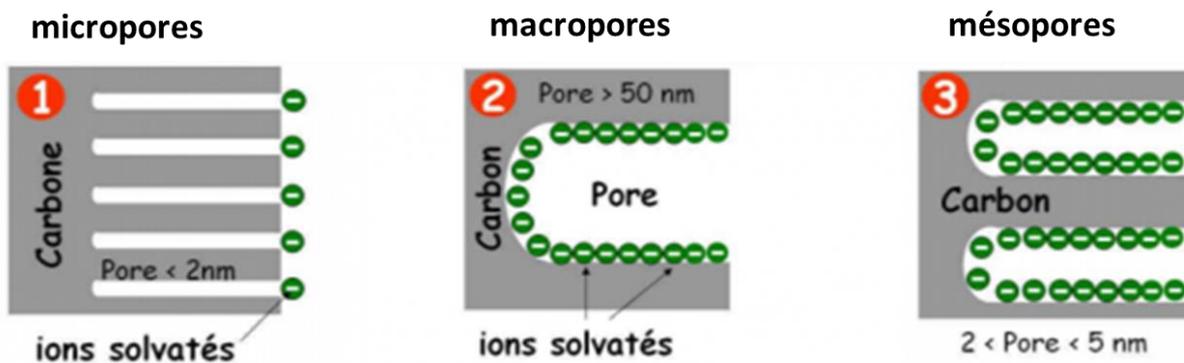
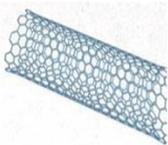
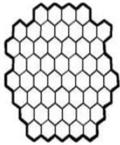
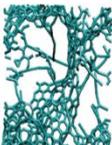
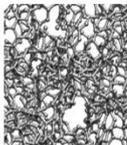


Figure 1.3 : Schématisation des différents domaines de porosité d'après la référence [90]

Il a longtemps été considéré que les micropores (inférieurs à 2 nm) étaient trop petits pour participer au stockage de l'électricité (ils étaient supposés inaccessibles aux ions solvatés de l'électrolyte). Les ions dans un électrolyte aqueux ou organique étant entourés de molécules de solvant (ions solvatés) dont ils se détachent difficilement, les chercheurs ont donc synthétisé des matériaux mésoporeux afin que ces ions solvatés puissent pénétrer dans les pores. Ce n'est qu'en 2006 qu'il a été montré que la microporosité dans les carbones poreux participait bien au stockage des charges [91] et que la capacité de stockage était maximale pour des pores de taille inférieure ou égale au nanomètre. Pour comprendre ces résultats, les chercheurs ont ensuite réalisé des études de simulation par dynamique moléculaire. Ils ont ainsi pu mettre en évidence les phénomènes de désolvation et resolvation des ions. En effet ces simulations ont permis de visualiser qu'en entrant dans les plus petits pores, les ions se séparent d'une partie des molécules de solvant qui les entourent (désolvation) et qu'en sortant des pores ils récupèrent des molécules de solvant (resolvation) [92]. De ces études il en ressort clairement que la porosité au sein du matériau d'électrode est un facteur déterminant dans l'amélioration des propriétés de stockage des charges. Ainsi, de nombreuses recherches furent et sont toujours réalisées sur l'utilisation de matériaux carbonés pour électrodes de supercondensateurs. En effet, le carbone est un composé de choix pour la

réalisation d'électrodes: il est électrochimiquement stable, bon conducteur électronique, peu cher, abondant et permet de développer de grandes surfaces spécifiques (> 500 m²/g). Ci-dessous, un tableau recense les principaux matériaux carbonés utilisés en tant que matériaux d'électrodes pour supercondensateurs.

Tableau 1.3 : les différentes structures du carbone utilisées dans les supercondensateurs d'après la référence [93]

Matériau	Oignons de carbone	Nanotubes de carbone	Graphène	Carbones activés	Carbones dérivés de carbures	Carbones modélisés
Conductivité	élevée	élevée	élevée	faible	modérée	faible
Coût	élevé	élevé	modéré	faible	modéré	élevé
Structure						

1.4.1.1. Carbones activés

Le carbone activé est le matériau majoritairement utilisé dans les supercondensateurs commerciaux. Dans la littérature, il existe de nombreuses publications sur son utilisation en tant que matériau d'électrodes [94–98]. Il est synthétisé à partir de matières organiques riches en carbone comme le bois, les coques de noix de coco ou de cacahuètes, la tourbe, les noyaux d'olives ou encore les résidus pétroliers. Sa fabrication se réalise en deux étapes. Dans un premier temps il est nécessaire d'effectuer une étape de calcination (ou carbonisation) à haute température des produits « sources » cités précédemment. Les éléments non carbonés se volatilisent créant ainsi une première porosité au sein du matériau. La seconde étape est l'activation du carbone (pour augmenter le pouvoir adsorbant). Cette activation peut-être chimique (entre 400 et 500°C et réalisée en milieu acide ou basique) ou physique (entre 900 et 1000°C sous l'action d'un gaz oxydant). [99] Les carbones activés ainsi obtenus possèdent des surfaces spécifiques élevées pouvant atteindre les 2500 m²/g voir près de 3000 m²/g pour les meilleurs [32,100]. Cependant, en augmentant la surface spécifique, la conductivité électronique a tendance à diminuer. Typiquement elle se situe entre 0,5 et 10 S/cm. Choisir un carbone activé en se basant seulement sur la surface spécifique n'est

donc pas forcément le choix le plus judicieux. C'est un compromis à trouver entre diverses propriétés qui n'évoluent pas toujours dans le même sens. On peut ainsi citer les travaux de *Barbieri et al.* [101] qui montrent que jusqu'à une surface BET d'environ 1200 m²/g la capacitance spécifique du carbone activé augmente de façon assez linéaire mais qu'au-delà ce résultat n'est plus vérifié.

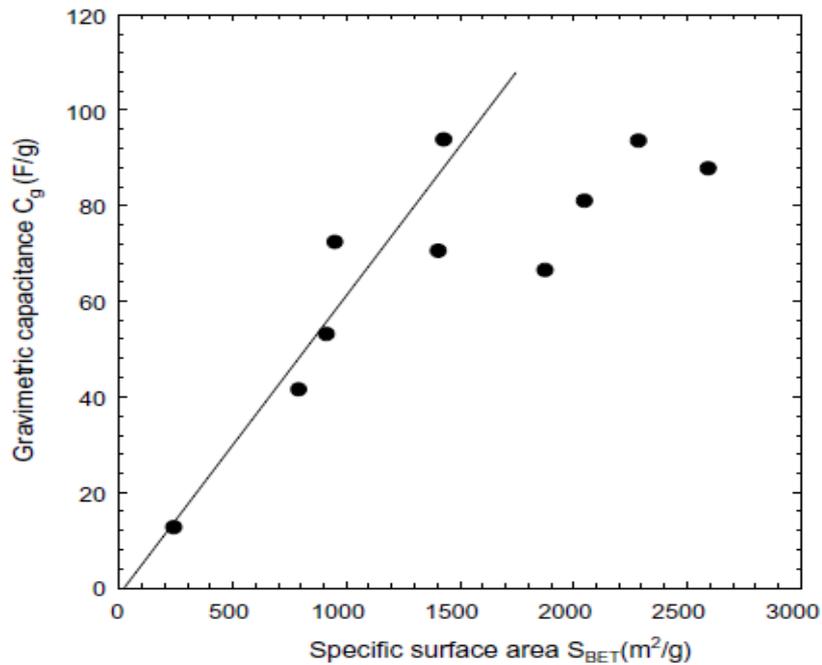


Figure 1.4 : évolution de la capacitance massique de différents carbones en fonction de leur surface spécifique d'après la référence [101]

D'autres travaux menés auparavant montraient déjà l'évolution non linéaire de la capacitance des carbones activés en fonction de la surface BET [94].

1.4.1.2. Carbones dérivés de carbures

Les carbones dérivés de carbures (CDC) sont obtenus par réaction entre un carbure métallique (TiC, SiC...) et un gaz halogène (classiquement le dichlore Cl₂) suivant la réaction suivante :



Les paramètres structuraux vont être modifiés selon la température de synthèse. En effet, l'augmentation de la température de chloration va entraîner une augmentation de la surface spécifique ainsi que de la taille moyenne des pores du matériau. Typiquement, on observe des tailles moyennes de pores pouvant aller de 0,6 nm à 1,1 nm et des surfaces spécifiques variant de 1000 m²/g à 3000 m²/g pour des températures de synthèses allant de 400°C à 1200°C. Cette méthode permet donc un très bon contrôle de la porosité du matériau. Des capacitances allant de 100 F/g à plus de 200 F/g peuvent être atteintes [102]. Au niveau industriel, Skeleton Technologies est une des seules entreprises à commercialiser des supercondensateurs à base de CDC. Ses supercondensateurs atteignent une densité d'énergie de 10,1 Wh/kg et peuvent atteindre des densités de puissance allant de 26 à 45 kW/kg, pour une tension de fonctionnement de 2,85 Volts. Ces valeurs sont au-delà de la plupart des dispositifs du marché qui se situent autour de 6 Wh/kg [103].

1.4.1.3. Aérogels

Les aérogels de carbone sont apparus au début des années 90 [104]. Ils sont obtenus en plusieurs étapes. Un système résorcinol-formaldéhyde (RF) est obtenu par procédé sol-gel. Suite à la polymérisation en présence d'un catalyseur et sous activation thermique, le gel RF est séché et carbonisé (pyrolyse autour de 1000°C sous gaz inerte N₂). Les propriétés de l'aérogel, comme sa porosité, peuvent être modulables selon la nature des précurseurs ainsi que la variation des conditions expérimentales du procédé sol-gel, de la pyrolyse et du traitement thermique [105]. Cependant, d'une façon générale, les aérogels de carbone développent des surfaces spécifiques élevées (supérieures à 1100 m²/g), possèdent un réseau tridimensionnel très poreux (avec des pores inférieures à 100 nm), présentent une bonne conductivité électronique (jusqu'à 100 S/cm) et une bonne stabilité chimique et électrochimique [106,107] pour des applications supercondensateurs [108].

1.4.1.4. Nanotubes de carbone (NTC)

La découverte des nanotubes de carbone est souvent attribuée à Sumio Iijima en 1991. Pourtant il semblerait que la première réelle observation (publiée) de nanotubes date de

1952. Radushkevich et Lukyanovich [109] publient en effet des images nettes de tubes de carbone d'une cinquantaine de nanomètres de diamètre dans le *Journal of Physical Chemistry* (soviétique). Pourtant cette découverte passe inaperçue, en pleine guerre froide, les scientifiques de l'Ouest ont en effet très peu accès aux publications soviétiques. Par la suite les nanotubes furent produits et observés sous différentes conditions, cependant ce sont bien les publications de Sumio Iijima (à partir de 1991) qui marquent réellement le début de l'intérêt du monde scientifique pour ces structures carbonées [110]. Il existe plusieurs procédés de synthèse de ces matériaux comme les méthodes à haute température (ablation par arc électrique, ablation par laser...), ou le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [111]. Les nanotubes de carbone existent sous deux formes distinctes : les nanotubes monofeuillet (enroulement d'un plan de graphène sur lui-même) et les nanotubes multifeuillets (plusieurs feuillets de graphène enroulés les uns autour des autres).

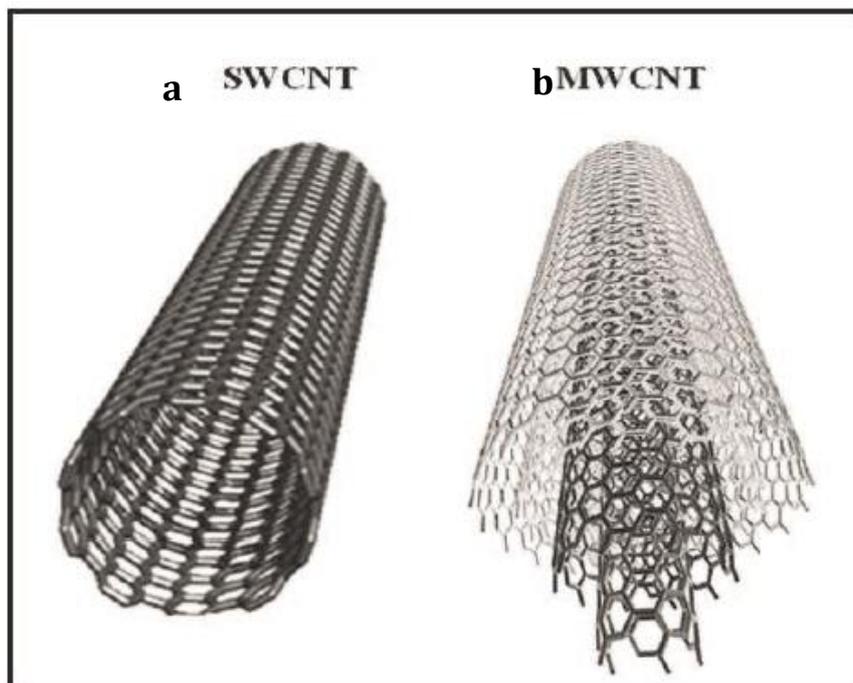


Figure 1.5 : représentation d'un nanotube monofeuillet (a) et multifeuillet (b) à partir de la référence [112]

Depuis leur découverte, les NTC sont largement étudiés pour diverses applications [113,114], notamment dans le domaine du stockage d'énergie et particulièrement comme matériaux d'électrodes pour supercondensateurs [115–119]. La figure 1.6 ci-dessous rend compte de l'évolution du nombre de publications sur l'utilisation des nanotubes de carbone dans le domaine des supercondensateurs depuis 2010.

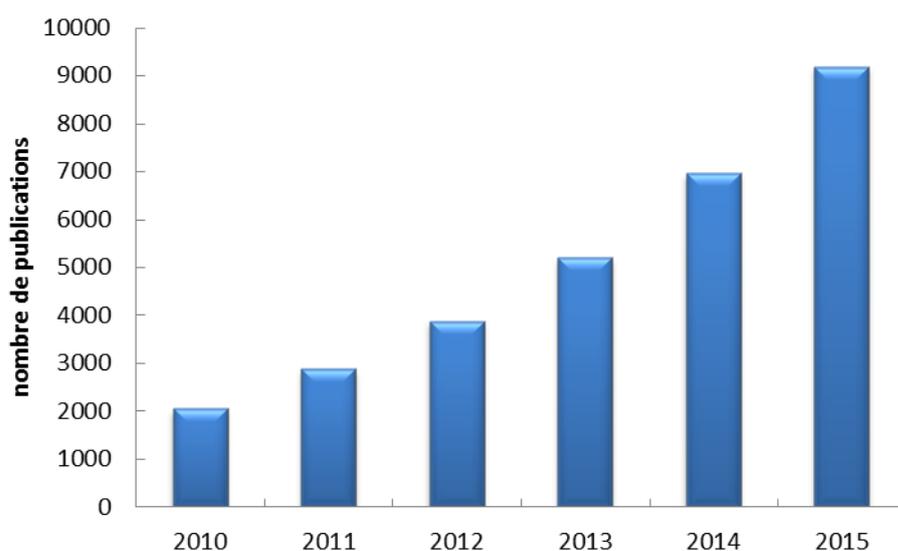


Figure 1.6 : Analyse bibliométrique réalisée sur google scholar avec les mots clés « nanotubes de carbone » et « supercondensateurs ».

En effet, ils possèdent des propriétés très intéressantes pour ce type d'applications, à savoir, une structure 3D unique, de bonnes stabilités thermiques et mécaniques ainsi que des conductivités électroniques élevées (10^3 à 10^4 S/cm) [120,121]. Les nanotubes de carbone sont donc choisis pour leur bonne conductivité électronique mais aussi pour un autre paramètre important pour un matériau d'électrode, la surface spécifique. Celle-ci peut avoisiner les $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les NTC multifeuillets et les $2700 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les NTC monofeuillets [121]. Cependant, les NTC utilisés en pratique ont des surfaces spécifiques ne dépassant rarement les $500 \text{ m}^2/\text{g}$ [15] ce qui est bien inférieur au carbone activé par exemple (celles-ci pouvant aller jusqu'à $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ voir $3000 \text{ m}^2/\text{g}$) mais la porosité au sein des nanotubes peut être plus accessible aux ions de l'électrolyte que dans le cas des carbones activés (qui en plus possèdent de moins bonnes conductivités électroniques) [122]. Différentes études sur l'utilisation des nanotubes de carbone en tant que matériaux d'électrodes pour supercondensateurs ont donc été menées. De façon générale, les valeurs de capacitances atteintes par les NTC sont plutôt faibles (20 à 80 F/g en milieux aqueux) [123–125] et inférieures à celles des carbones activés (pouvant dépasser 300 F/g en milieu aqueux) [26,125,126]. Ces performances sont principalement attribuées au faible volume microporeux développé par les nanotubes. L'activation des nanotubes de carbones peut permettre d'augmenter ce volume [127]. Des études sont également réalisées sur la fonctionnalisation des NTC. *Niu*

et al. ont réalisé un traitement des nanotubes à l'acide nitrique afin de les fonctionnaliser (fonctions -COOH, -OH et C=O en surface des parois des NTC). Les NTC obtenus ont développé une surface spécifique de 430 m²/g. Les auteurs ont ensuite assemblé un dispositif symétrique contenant deux électrodes de NTC imprégnées d'électrolyte H₂SO₄. Des capacités spécifiques de 102 et 49 F/g ont été atteintes à des fréquences de 1 et 100 Hz respectivement, ainsi qu'une densité de puissance de 8 kW/kg [116].

Les NTC peuvent être utilisés suivant deux configurations : alignés [128–130] sur un substrat conducteur (souvent en silicium dopé) ou bien sous une forme enchevêtrée [116,118]. Par ailleurs, il a été montré que des nanotubes enchevêtrés sont moins efficaces au niveau du transport ionique que des nanotubes alignés car ces derniers offrent une meilleure accessibilité de l'électrolyte au matériau actif. L'électrolyte accède plus facilement à l'ensemble du matériau de l'électrode via des canaux de diffusion bien définis et orientés [131]. Parmi les exemples tirés de la littérature scientifique sur l'utilisation des NTC alignés, nous pouvons citer par exemple le travail de *Futaba et al.* qui ont synthétisé des nanotubes monofeuillets alignés. Une capacité spécifique de 80 F/g en dispositif à trois électrodes a été obtenue pour l'électrode de NTC dans l'électrolyte Et₄NBF₄/PC. La densité d'énergie de l'électrode (calculée à partir de la valeur de la capacité en dispositif à trois électrodes) a été estimée à 69,4 Wh/kg [117]. *Kim et al.* ont synthétisé par CVD des NTC verticalement alignés sur un substrat en carbone. Ils ont ensuite assemblé un supercondensateur symétrique avec ces électrodes. Une capacité, densité d'énergie et de puissance maximale de 75 F/g, 27 Wh/kg et 987 kW/kg ont été atteintes respectivement dans l'électrolyte 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (liquide ionique) [132].

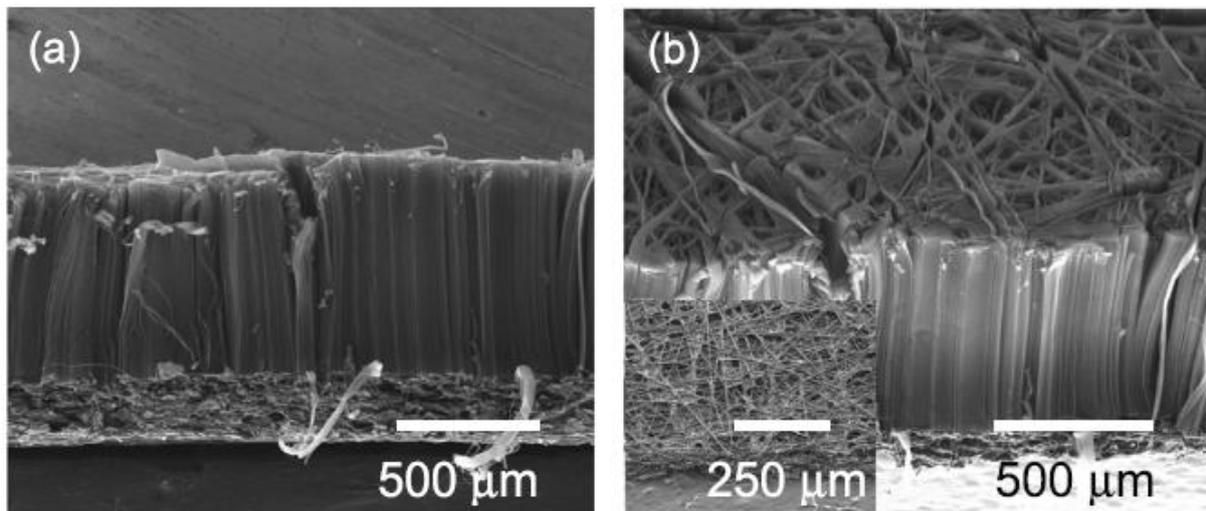


Figure 1.7 : clichés MEB des NTC alignés (a) vue de côté et (b) vue inclinée, d'après la référence [132]

Des composites NTC-aérogel de carbone ont été également synthétisés en dispersant les aérogels de carbone le long des nanotubes (non alignés). Les auteurs ont ainsi pu élaborer un composite développant une surface spécifique de $1059 \text{ m}^2/\text{g}$ et une capacité spécifique de 524 F/g dans un électrolyte aqueux de KOH 5M [133]. Les auteurs attribuent cette grande capacité à la surface spécifique élevée du composite, à sa texture poreuse particulière ainsi qu'au fait que l'électrode soit réalisée sans liant. *Qiu et al.* ont assemblé un supercondensateur symétrique composé d'électrodes de nanotubes de carbone alignés sur nanofibres de carbone. Une énergie spécifique de $98,8 \text{ Wh/kg}$ à une densité de courant de 1 A/g a été atteinte à 60°C en milieu liquide ionique (EMIMBF_4) sur une tension de fonctionnement de 4 V . Les auteurs de ce travail annoncent également une bonne stabilité en cyclage après 20000 cycles de charge/décharge à 30°C et à un régime de courant de 1 A/g . 97% de la capacité initiale a en effet été maintenue [134]. Aujourd'hui les études sur les nanotubes de carbone continuent et on les retrouve de plus en plus associés à des matériaux pseudocapacitifs comme les polymères conducteurs électroniques et les oxydes métalliques afin d'améliorer les capacités spécifiques ainsi que les densités d'énergie des supercondensateurs. Ces composites seront décrits plus en détail dans le troisième chapitre de ce manuscrit.

Tableau 1.4 : surfaces spécifiques et propriétés électrochimiques des nanotubes de carbones

Matériaux	électrolyte	Surface BET (m ² /g)	Capacitance (F/g)	Densité d'énergie (Wh/kg)	Densité de puissance ou Pmax (W/kg)	dispositif
NTC activés [116]	H ₂ SO ₄ (38%)	430	102	-	8000	Deux électrodes symétrique
NTC alignés [117]	Et ₄ NBF ₄ /PC	1000	80	69,4	24000-43300	Trois électrodes
NTC alignés [132]	EMIM, NTF ₂	562	75	27	987000 (Pmax)	Deux électrodes symétrique
NTC-aérogel [133]	KOH 5M	1059	524	-	-	Trois électrodes
NTC alignés sur nanofibres de carbone [134]	EMIMBF ₄	950	37	98,8	614-8795	Deux électrodes symétrique
Papier recouvert de NTC [135]	Electrolyte gel à base de EMIM, NTF ₂ + nanopoudres de silice	455,7	134,6 (pour une électrode)	41	164000 (Pmax)	Deux électrodes symétrique
CNT auto-supportés par CVD [136]	EC/DEC/DMC + LiClO ₄ 1M	-	35	43,7	197300 (Pmax)	Deux électrodes symétrique

1.4.1.5. Graphène

Le graphène fut découvert en 2004 par Andre Geim (du département de physique de l'université de Manchester et prix Nobel de physique en 2010 suite à cette découverte) [137]. C'est un solide bidimensionnel correspondant à un plan d'atomes de carbones sp². Il présente de très bonnes propriétés thermiques (conductivité thermique de 5300

W/mK, supérieure à celle du diamant), mécaniques (1 TPa) [138] (force de rupture 200 fois supérieure à celle de l'acier) et électroniques (les électrons se déplacent sur le plan de graphène à 1000 km/s, soit environ 150 fois plus que dans le silicium). De plus il développe une très grande surface spécifique (en théorie 2675 m²/g) ce qui en fait un candidat prometteur pour les applications en tant que matériau d'électrode dans les dispositifs de stockage d'énergie [139–141]. Les travaux et publications à son sujet se multiplient donc depuis sa découverte en 2004 [137]. Il existe de nombreuses méthodes permettant de synthétiser le graphène [142]. La méthode employée dépendra de l'application finale visée. Il peut être synthétisé mécaniquement par exfoliation du graphite à l'aide d'un simple ruban adhésif (le graphène obtenu est de très bonne qualité mais cette méthode ne permet pas de récupérer de grandes quantités de matériau) [143]. Il peut également être obtenu par exfoliation du graphite dans l'eau ou dans un solvant organique (NMP par exemple) en utilisant des surfactants. Ces méthodes sont généralement assistées par l'action des ultrasons [144,145]. La CVD (dépôt chimique en phase vapeur) est également utilisée dans l'obtention de graphène. Cette technique permet de faire croître sur un substrat du graphène ayant une grande pureté et de bonnes performances. Les sources carbonées permettant l'obtention du graphène peuvent varier (éthylène, éthanol...). En variant les conditions de dépôt, le graphène peut croître sur différents substrats métalliques et alliages (Ru, Ni, Co, Pt, Cu, Au, acier...) [146–148]. D'autres méthodes de synthèse existent comme la réduction thermique (à partir du graphène oxydé par exemple), la décomposition thermique de carbures de silicium (SiC), la synthèse à partir de nanotubes de carbone [149] ou encore la synthèse par voie électrochimique à partir de graphène oxydé (obtention d'oxydes de graphène réduits plutôt que de graphènes « purs ») [150]. Enfin, une des méthodes largement utilisée dans le domaine du stockage d'énergie est la synthèse par voie chimique à partir du graphite (oxydation puis réduction chimique). La première étape consiste à oxyder le graphite et l'exfolier en feuillets d'oxydes de graphènes (GO) [151]. Cette étape est connue sous le nom de méthode de Hummers. Ensuite intervient l'étape de réduction afin de réduire les groupements oxygénés de l'oxyde de graphène pour obtenir des oxydes de graphène réduits (rGO). L'agent réducteur principalement utilisé pour son efficacité est l'hydrazine [152–155]. Cependant ce dernier est toxique. Des études sont donc menées afin de le remplacer par d'autres agents plus « verts » comme l'acide ascorbique ou le glucose [156,157].

Un autre problème lié à la réduction par l'hydrazine est que les feuillets de graphène séparés ont tendance à se ré-agglomérer entre eux. De plus, le graphène obtenu via la réduction par voie chimique contient toujours des défauts liés à la présence de groupements oxygénés (qui ne sont pas entièrement réduits) et à des défauts intrinsèques. Malgré tout, ce type de synthèse permet d'obtenir de grandes quantités de produit et reste assez simple à réaliser avec un coût modéré.

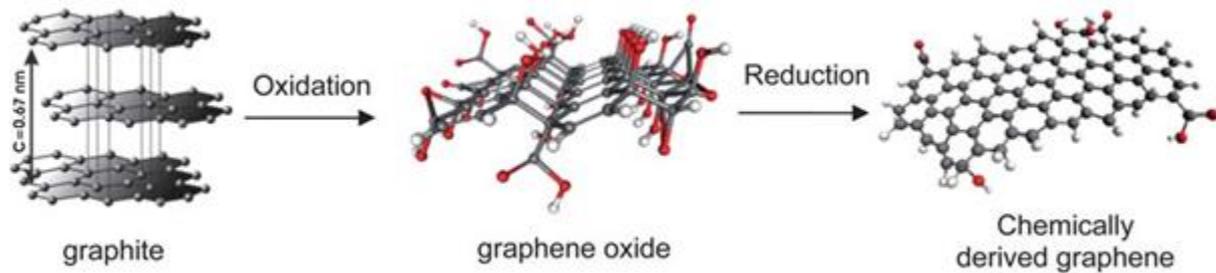


Figure 1.8 : schéma de la synthèse de graphène par voie chimique (réduction par l'hydrazine) d'après la référence [153].

Le graphène est donc depuis plusieurs années largement étudié dans le domaine du stockage d'énergie et des supercondensateurs [158–161]. La figure 1.9 ci-dessous rend compte de l'évolution du nombre de publications sur l'utilisation du graphène dans le domaine des supercondensateurs depuis 2010.

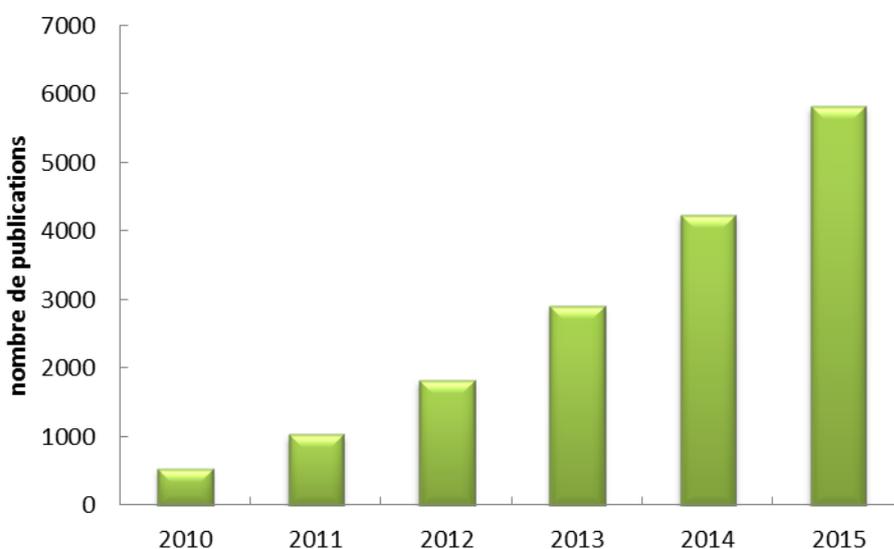


Figure 1.9: Analyse bibliométrique réalisée sur google scholar avec les mots clés « graphène » et « supercondensateurs ».

En dépit de sa grande surface spécifique théorique ($2675 \text{ m}^2/\text{g}$) [162] et de sa capacitance théorique élevée (550 F/g) [163], ces valeurs sont difficiles à approcher dans la pratique. Les feuillets de graphène ont tendance à se ré-agglomérer spontanément entre eux ce qui réduit la surface disponible au stockage des charges. Ainsi, les valeurs de surfaces spécifiques moyennes obtenues pour les rGO se situent entre 300 et $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ [141] et les capacitances entre 100 et 270 F/g en milieu aqueux et entre 70 et 120 F/g en milieu organique [141,163].

Les premières études révélant l'utilisation de graphène dans les supercondensateurs datent de 2008 [28,164]. *Stoller et al.* ont synthétisé du graphène modifié chimiquement dont les feuillets se regroupent sous forme d'agglomérats mesurant une vingtaine de micromètres. Ces derniers ont développé une surface spécifique de $705 \text{ m}^2/\text{g}$ et ont atteint des capacitances spécifiques massiques de 135 F/g et 99 F/g en milieux aqueux (KOH 5,5M) et organiques (TEABF₄ dans l'acétonitrile) respectivement [28].

La figure 1.10 montre une image MEB de feuillets de graphène d'après une étude réalisée par *Liu et al.* [165].

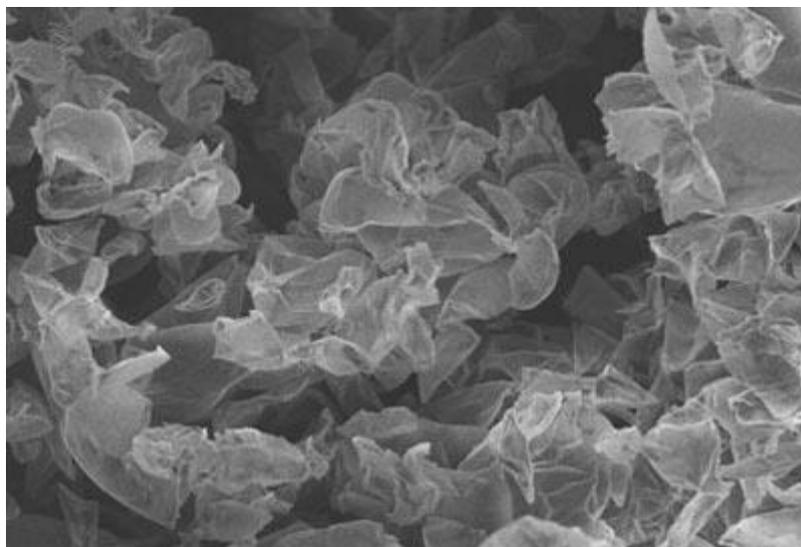


Figure 1.10: image MEB de feuillets de graphène d'après la référence [165]

Des travaux ont également été menés afin de tenter de résoudre les problèmes de ré-agglomération des feuillets de graphène mentionnés précédemment. En activant chimiquement des rGO avec KOH un réseau 3D micro et mésoporeux de plans de graphène fortement incurvé (empêchant ainsi le repliement des feuillets) peut être

obtenu. Des capacitances de 166 F/g (milieu organique) et 200 F/g (milieu liquide ionique) ont été mesurées pour ce réseau 3D développant une surface spécifique de 3100 m²/g [27]. Ce ré-empilement de feuillets peut également être minimisé en optimisant le procédé de fabrication de l'électrode. Des graphènes verticalement alignés sur un collecteur de courant (nickel) peuvent par exemple être synthétisés par CVD renforcée par radio fréquence plasma, permettant une meilleure accessibilité des ions de l'électrolyte [166]. Des carbones nanoporeux (dérivés de carbures) sont également combinés avec du graphène afin d'étudier les effets de la porosité sur les performances des supercondensateurs. *Seredych et al.* ont préparé des carbones nanoporeux comprenant 5% et 20% de graphène [167]. Les auteurs ont réalisé les tests électrochimiques dans les électrolytes H₂SO₄ 1M et Na₂SO₄ 0,5M. L'étude a montré l'importance du volume des pores (un volume de pores similaire à la taille des ions solvatés joue un rôle bénéfique sur la capacitance de double couche) et de l'incorporation de graphène afin d'améliorer la conductivité et atteindre de meilleures performances électrochimiques. Le volume des pores semble tout de même être le paramètre influençant le plus les capacitances. Des études sur des composites rGO/NTC ont également été menées. *Cui et al.* ont préparé un composite rGO/NTC qui a été testé dans un électrolyte aqueux de Na₂SO₄ 1M. A une vitesse de balayage de 5 mV/s, une capacitance spécifique de 272 F/g a été atteinte sur la fenêtre de potentiel négative -0,8 V à 0 V tandis qu'une capacitance de 132 F/g a été mesurée sur la fenêtre de potentiel positive 0 V à 0,8 V par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl, faisant de ce composite un matériau intéressant pour électrode négative de supercondensateur. Les auteurs de ce travail expliquent cette meilleure capacitance en potentiel négatif par une forte adsorption des cations de l'électrolyte sur la surface oxydée des rGO. L'incorporation des NTC quant à elle permet d'augmenter la stabilité lors du cyclage par rapport à l'électrode de rGO pure [168]. En résumé, le graphène et surtout le rGO (le plus largement utilisé) présentent des performances intéressantes, mais ne rivalisent pas encore avec le carbone activé pour l'instant (qui reste le matériau carboné le plus largement utilisé dans le domaine des supercondensateurs). Afin de mieux exploiter le potentiel du graphène et de ses dérivés, son association dans des composites (notamment avec des oxydes métalliques) semble être une solution prometteuse.

Tableau 1.5 : surfaces spécifiques et propriétés électrochimiques des graphènes et des rGO.

Matériaux/ type de synthèse	Surface BET (m ² /g)	électrolyte	Capacitance (F/g)	Densité d'énergie (Wh/kg)	Densité de puissance ou Pmax (W/kg)	dispositif
graphène/ exfoliation [164]	925	H ₂ SO ₄ PYR 14 TFSI	117 75	31,9	- -	deux électrodes symétrique
graphène [28]	705	KOH 5,5M TEABF ₄ /ACN	135 99			Trois électrodes
rGO activés par KOH [27]	3100	BMIM BF ₄ /AN EMIM TFSI	166 200	70		Deux électrodes symétrique
Composite rGO/NTC [168]		Na ₂ SO ₄	272 (sur -0,8V - 0V) 132 (sur 0V - 0,8V)			Trois électrodes
Composite rGO/NTC (réduction électrochimique dans NaCl 0,5M) [169]	113,5	HCl	165 (après 4000 cycles de charge/décharge à 1 A/g)			Trois électrodes

1.4.2. Les supercondensateurs pseudo-capacitifs :

Dans les supercondensateurs pseudo-capacitifs, au niveau de la surface des électrodes, des réactions d'oxydo-réduction viennent s'ajouter au phénomène de stockage en double couche produisant un changement d'état d'oxydation du matériau électroactif. Ces réactions redox rapides et réversibles additionnées au stockage de double couche permettent d'augmenter la capacité du matériau d'électrode [170]. Les matériaux d'électrodes souhaités doivent tenir compte de différents critères tels qu'une bonne conductivité électronique et ionique, une surface spécifique élevée, une solubilité inexistante ou négligeable dans l'électrolyte et la possibilité de réaliser des réactions redox réversibles à de nombreux degrés d'oxydation. Electrochimiquement, ces matériaux pseudo-capacitifs présentent souvent des voltamogrammes de type capacitif.

C'est Conway [171,172] qui a caractérisé ce comportement en introduisant le terme de « pseudocapacitance ». Ceci s'explique par le fait que les charges transférées, d'origine faradique, lors du processus d'oxydo-réduction évoluent de manière constante en fonction du potentiel.

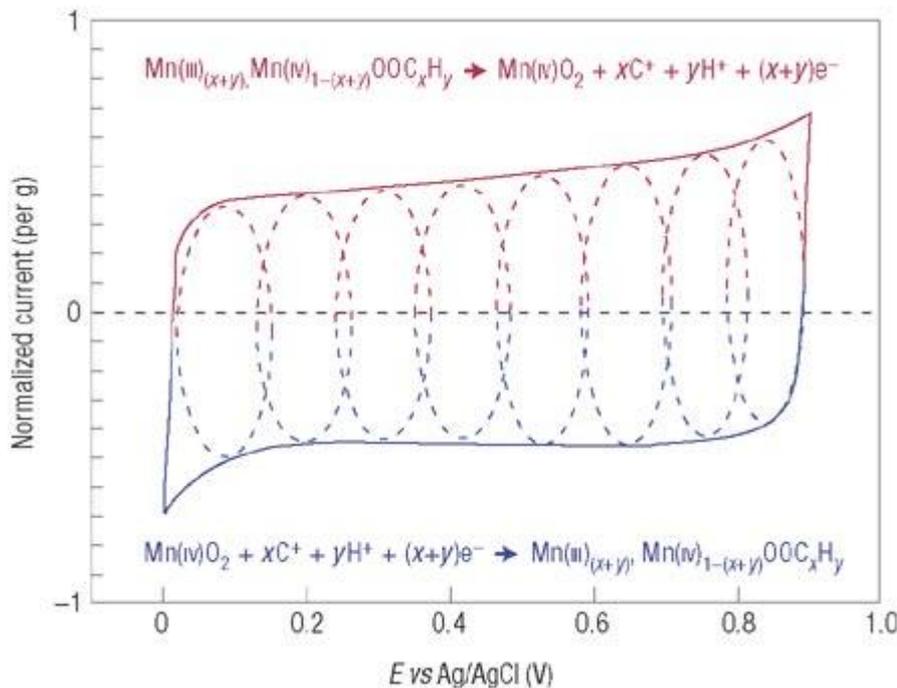


Figure 1.11 : voltamogramme cyclique d'un matériau pseudo-capacitif (ici, MnO_2) montrant de façon schématique le principe de la pseudocapacitance d'après la référence [173]

Il existe deux principaux types de supercondensateurs pseudo-capacitifs:

- Les supercondensateurs à base de polymères conducteurs électroniques (PCE). Le stockage des charges est réalisé par des cycles de dopage/dédopage au sein du polymère.
- Les supercondensateurs à base d'oxydes métalliques (manganèse, nickel, ruthénium...). Le stockage des charges est principalement obtenu par adsorption des charges de l'électrolyte à la surface de l'électrode.

1.4.2.1. Les polymères conducteurs (PCE)

Depuis la mise en évidence de la conductivité électronique du polyacétylène par dopage en 1977, de nombreux travaux ont été menés sur la synthèse, la caractérisation et

l'utilisation dans les supercondensateurs, d'autres polymères conducteurs [29,33,37,174–178]. Le dopage correspond au transfert d'électrons entre les unités des chaînes polymères et un donneur (cation, on parle de dopage -n [179]) ou un accepteur (anion, on parle de dopage -p). Il existe trois principaux types de supercondensateurs basés sur l'utilisation de polymères conducteurs en tant que matériaux d'électrodes. Les supercondensateurs de type I utilisent des polymères identiques pour les deux électrodes, tandis que les types II utilisent des polymères différents. Cependant, dans les deux cas les polymères seront chargés positivement (dopage -p). On aura donc à l'état chargé, une électrode positive dopée -p et une négative à l'état neutre. Dans ce type de supercondensateurs la plage effective de potentiel reste assez limitée (jusqu'à 1,5V à l'état chargé pour un type II).

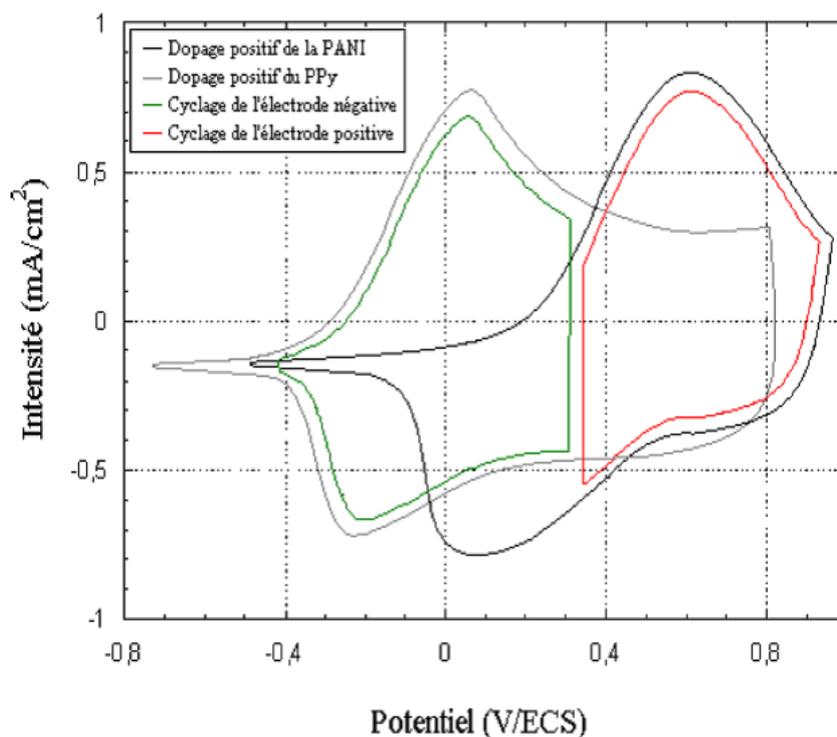


Figure 1.12 : voltammogrammes du dopage positif de la PANI et du PPy et domaine de cyclage de chaque électrode dans un montage de supercondensateur PANI/PPy de type II d'après la référence [180]

Les supercondensateurs de type III utilisent des polymères identiques aux deux électrodes qui peuvent aussi bien être dopés -p et -n. Les électrodes positive et négative seront complètement dopées (respectivement -p et -n) à l'état chargé. Ce type de supercondensateurs permet d'élargir sensiblement la gamme de potentiel (de l'ordre de

3 V en électrolyte organique) et donc d'augmenter les densités d'énergie par rapport aux types I et II.

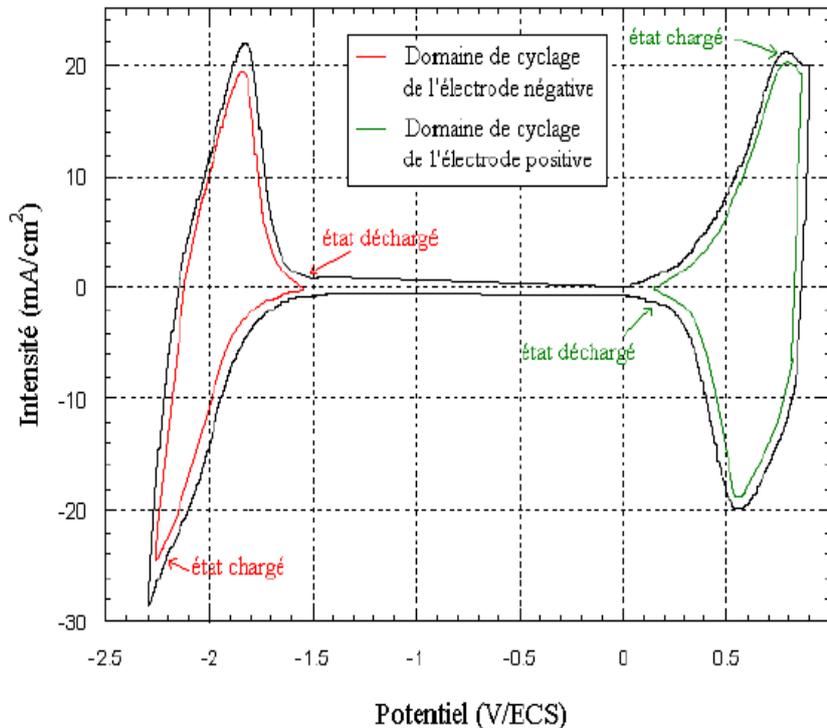


Figure 1.13: voltammétrie cyclique des dopages positif et négatif d'une électrode de P-4-FPT et domaine de cyclage de chaque électrode dans un montage de supercondensateur P-4-FPT/P-4-FPT de type III d'après la référence [180]

Cependant, un des problèmes lié à l'utilisation des polymères conducteurs est sa cyclabilité qui reste limitée. Les phénomènes d'intercalation/dé-intercalation des ions lors du dopage/dé-dopage dégradent généralement le matériau au bout de quelques milliers de cycles bien que certains auteurs décrivent des cyclabilités largement améliorées dans des milieux liquides ioniques [181–183].

Les polymères conducteurs tels que le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PAni) ou le polythiophène (PTh) sont particulièrement adaptés pour un usage en tant que matériau d'électrode pour supercondensateur. L'intérêt principal de ces polymères dans le domaine du stockage énergétique réside en leur capacitance spécifique théorique relativement élevée (de 100 F/g à 1000 F/g, selon la nature du polymère, de son épaisseur, de sa morphologie, du sel d'électrolyte et du solvant). *Li-Zhen Fan* et *Joachim Maier* ont préparé du polypyrrole par électrodépôt (le polypyrrole étant généralement dense, cette technique permet de réaliser des électrodes de faibles épaisseurs contrôlées) possédant une capacitance spécifique massique de 480 F/g à 10 mV/s. De

plus ils ont montré sa stabilité sur 1000 cycles (seulement 9% de chute de capacitance après 1000 cycles) avec une capacitance supérieure à 450 F/g [174]. Un dispositif symétrique constitué d'électrodes en polyaniline (dopée avec LiPF₆) a développé une capacitance spécifique massique de 107 F/g initialement et 84 F/g après 9000 cycles [184]. Les polymères conducteurs sont également employés dans des composites avec des matériaux carbonés [185–188] ou des oxydes métalliques [189,190].

1.4.2.2. Les oxydes métalliques

Les supercondensateurs à base d'oxydes métalliques ont un comportement pseudocapacitif dû aux réactions faradiques présentes à la surface et à l'intérieur du matériau. Les oxydes métalliques tels que l'oxyde de ruthénium (RuO₂), l'oxyde de nickel (NiO), l'oxyde de vanadium (V₂O₅) ou l'oxyde de fer (Fe₃O₄) et l'oxyde de manganèse (MnO₂) sont généralement étudiés [29]. Les oxydes de métaux de transition présentent un grand nombre d'états d'oxydation. Selon l'oxyde métallique utilisé, le mécanisme de stockage des charges peut différer. Il peut consister en un transfert d'électrons réversible avec électro-adsorption de protons à la surface de l'oxyde métallique, c'est le cas pour l'oxyde de ruthénium RuO₂. Il peut aussi s'agir d'une réaction avec les cations et protons de l'électrolyte comme dans le cas du MnO₂ (que nous détaillerons plus en détail ultérieurement).

Les oxydes métalliques sont étudiés depuis des décennies et chaque type d'oxyde métallique possède ses points forts et ses points faibles : niveau de conductivité, coût, toxicité, facilité de mise en œuvre, répartition des stades d'oxydation selon la tension, fenêtre de potentiel...

Un des oxydes qui a été le plus étudié est l'oxyde de ruthénium (RuO₂). Ce dernier présente effectivement de nombreux points forts qui ont poussé les chercheurs à s'y intéresser. Il est stable thermiquement, bon conducteur électronique ($3 \cdot 10^2$ S/cm), possède trois degrés d'oxydation étendus sur une fenêtre électrochimique relativement large (1,2 V) et a une capacitance spécifique théorique élevée (1358 F/g). Tous ces critères en font un matériau de choix quant à son utilisation en tant que matériau d'électrode pour supercondensateur. Pour des raisons mécaniques, durant les processus de diffusions des protons, ce dernier semble atteindre ses performances optimales lorsqu'il est de nature plutôt amorphe et hydraté [191,192]. Ainsi, une capacitance de

720 F/g est obtenue pour du RuO₂ amorphe dans l'électrolyte H₂SO₄ [39]. La pseudocapacitance de l'oxyde de ruthénium et ses performances électrochimiques en général dépendent principalement de la surface spécifique qu'il développe. Plusieurs voies de synthèses ont été explorées afin de maximiser et d'optimiser cette surface spécifique et des capacitances allant jusqu'à 1300 F/g ont été obtenues [29]. Il est également utilisé pour des applications « micro-supercondensateurs » [193,194]

Malgré ses caractéristiques intéressantes, l'oxyde de ruthénium possède des inconvénients indéniables. Il est cher et toxique, ce qui limite son utilisation à grande échelle. Pour faire face à ce problème d'autres oxydes de métaux ont été étudiés (seuls ou dans des composites avec des matériaux carbonés). Nous pouvons notamment citer l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de nickel (NiO) ou encore l'oxyde de manganèse (MnO₂) [195–197]. C'est depuis quelques années ce dernier qui semble l'un des plus prometteurs et qui fait l'objet de nombreuses études. Son coût est relativement faible, il est peu néfaste pour l'environnement et possède de bonnes propriétés électrochimiques (sa capacité théorique est de 1370 F/g) [198,199]. Cependant, les performances électrochimiques du MnO₂ sont grandement dépendantes de sa structure cristallographique [200]. Du fait de sa faible conductivité électronique (10⁻⁵ à 10⁻⁶ S/cm) il est de plus en plus utilisé en tant que composite avec des matériaux carbonés [201].

L'utilisation des oxydes métalliques et plus particulièrement des oxydes de manganèse dans les supercondensateurs sera vue plus en détail dans le chapitre 2.

1.4.3. Les supercondensateurs hybrides :

Les dispositifs hybrides se situent à la croisée des supercondensateurs et des batteries Li-ion. Ce sont en effet des systèmes dissymétriques qui combinent une électrode de supercondensateur (généralement à base de carbone activé) avec une électrode de batterie (composé d'un matériau d'insertion des ions lithium). Ces dispositifs sont généralement nommés « Li-ion capacitor » [202,203]. Cette combinaison des deux technologies permet d'associer les propriétés propres aux batteries ainsi que les propriétés capacitives des supercondensateurs. On peut ainsi espérer augmenter les densités d'énergie et de puissance des dispositifs. L'électrode de batterie (qui donne lieu aux réactions faradiques) permet d'augmenter la densité d'énergie, cependant elle contribue à une diminution de la cyclabilité du système. Par ailleurs l'utilisation d'une

électrode de batterie contribue à l'augmentation de la résistance interne du système à cause de la résistance de transfert de charge de cette électrode. Ceci conduit à une baisse de la puissance maximale. Enfin, l'utilisation d'une électrode de batterie impose l'utilisation d'électrolytes particuliers compatibles avec cette électrode (formation de SEI dans le cas du L-ion par exemple). Tous ces points rendent ces systèmes relativement complexes et freinent leur développement à plus grande échelle.

D'une manière générale, le choix du matériau d'électrode doit prendre en considération les deux critères que sont la fenêtre électrochimique du système hybride ainsi que la valeur de potentiel du plateau d'insertion des ions lithium. Les matériaux insérant les ions Li^+ entre -2,5 et -1,3 V_{ESH} (ou 0,5 et 1,7 $\text{V}_{\text{Li/Li}^+}$) semblent être les plus adaptés. C'est par exemple le cas de $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [204].

En outre, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est l'oxyde lithié le plus cité pour son utilisation dans des dispositifs hybrides. Il présente en effet un plateau d'insertion des ions lithium autour de 1,55 $\text{V}_{\text{Li/Li}^+}$, une bonne capacité (environ 160 mAh/g) ainsi qu'une expansion volumique négligeable lors de l'insertion des ions et un bon comportement en puissance [205].

1.4.4. Les supercondensateurs asymétriques :

Ces supercondensateurs, sont constitués de deux électrodes de nature différente. Une des électrodes est de type capacitif (typiquement le carbone activé) tandis que l'autre est de type pseudocapacitif (PCE, oxyde métallique ou plus récemment composites) [206–209].

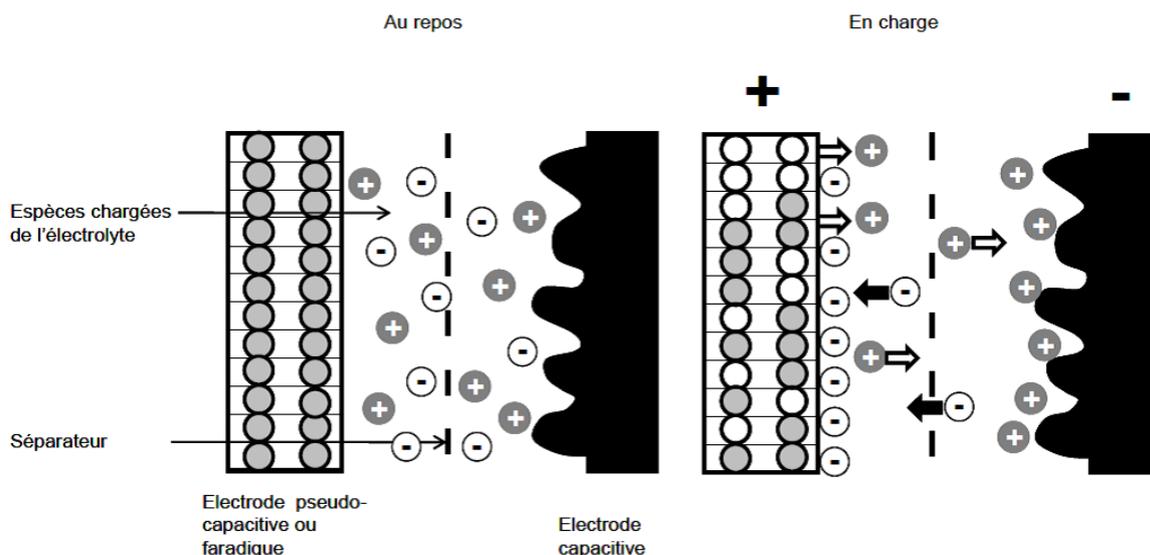


Figure 1.14 : schéma d'un supercondensateur asymétrique en fonctionnement d'après la référence [44]

Le principal objectif de ces configurations est d'augmenter la tension de fonctionnement des systèmes fonctionnant avec une électrode pseudocapacitive. Ces dispositifs tentent en effet d'associer les avantages de chaque type de fonctionnement : l'électrode capacitive pour sa densité de puissance spécifique élevée et l'électrode pseudocapacitive pour sa densité d'énergie spécifique élevée, bien que ce compromis soit difficile à atteindre. La fenêtre électrochimique des systèmes asymétriques est augmentée du fait des différentes surtensions ayant lieu sur les deux électrodes. L'énergie est alors augmentée. Dans le cas d'un supercondensateur électrochimique, l'énergie emmagasinée est donnée par la formule suivante :

$$E = \frac{1}{2} C V^2 \tag{Eq. 10}$$

où C est la valeur de la capacitance spécifique du dispositif, et V , la fenêtre de potentiel électrochimique.

Cette équation met clairement en évidence l'importante contribution du deuxième paramètre, la tension V , dans l'obtention d'une densité d'énergie élevée.

L'exemple de la figure 1.15 ci-dessous montre ainsi que dans un dispositif asymétrique carbone activé/ MnO_2 par exemple, la tension de fonctionnement peut dépasser

aisément 1 V et atteindre même 2 V (et ce en milieux aqueux). En effet, chaque électrode va opérer sur la totalité de sa fenêtre électrochimique lors du cyclage (1,1 V et 0,9 V pour le carbone activé et le MnO_2 respectivement). L'énergie d'un tel système est donc supérieure à celle d'un système symétrique carbone/carbone ou $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$ (où l'électrode n'opère que sur la moitié de sa fenêtre électrochimique) [210].

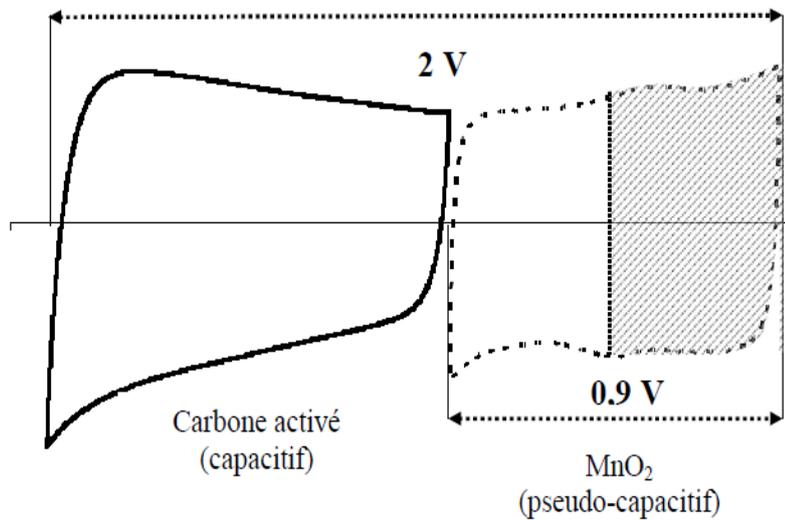


Figure 1.15 : fenêtre électrochimique d'un dispositif asymétrique (carbone activé/ MnO_2)

Un état de l'art plus approfondi sera présenté dans le chapitre 4 consacré aux dispositifs asymétriques.

1.5. Bibliographie

- [1] www.connaissancedesenergies.org.
- [2] “PG&E teste le stockage de l'énergie par air comprimé”, *Energine*, 28 août 2009.
- [3] “Energie renouvelable : bientôt le stockage par air comprimé ?”, *L'expansion.com*, 15 janvier 2010.
- [4] Solaire thermodynamique (à concentration), www.connaissancedesenergies.org, le 05 Février 2016.
- [5] M. Winter, R.J. Brodd, What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245–4270.
- [6] M. Vangari, T. Pryor, L. Jiang, Supercapacitors: review of materials and fabrication methods, *J. Energy Eng.* 139 (2012) 72–79.
- [7] B.E. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [8] R.A. Rightmire, Electrical energy storage apparatus, (1966). <http://www.google.com/patents/US3288641>.
- [9] P. Simon, P.-L. Taberna, C. Portet, Les supercondensateurs, *La revue 3E. I*, N 49, juin 2007, pp. 8-14., (2007).
- [10] A. Burke, R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors, *Innov. Electrochem. ENTERPRISING Sci. Sel. Pap. 57th Annu. Meet. Int. Soc. Electrochem.* 27 August-1 Sept. 2006 Edinb. UK. 53 (2007) 1083–1091.
- [11] D.P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz, P. Gomez-Romero, Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1777–1790.
- [12] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R.P. Zaccaria, C. Capiglia, Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources.* 257 (2014) 421–443.
- [13] J. Jaguemont, L. Boulon, Y. Dubé, A comprehensive review of lithium-ion batteries used in hybrid and electric vehicles at cold temperatures, *Appl. Energy.* 164 (2016) 99–114.
- [14] M. Sevilla, R. Mokaya, Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1250–1280.
- [15] L.L. Zhang, X.S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2520–2531.
- [16] D. Qu, Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors, *J. Power Sources.* 109 (2002) 403–411.
- [17] M. Gouy, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *J Phys Theor Appl.* 9 (1910) 457–468.
- [18] D.L. Chapman, LI. A contribution to the theory of electrocapillarity, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 25 (1913) 475–481.
- [19] O. Stern, The theory of the electrolytic double-layer, *Z Elektrochem.* 30 (1924) 1014–1020.
- [20] C. Portet, P.. Taberna, P. Simon, C. Laberty-Robert, Modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications, *Electrochimica Acta.* 49 (2004) 905–912.
- [21] R.-S. Kühnel, A. Balducci, Comparison of the anodic behavior of aluminum current collectors in imide-based ionic liquids and consequences on the stability of high voltage supercapacitors, *J. Power Sources.* 249 (2014) 163–171.

- [22] C. Portet, P.L. Taberna, P. Simon, E. Flahaut, C. Laberty-Robert, High power density electrodes for carbon supercapacitor applications, *Electrochimica Acta*. 50 (2005) 4174–4181.
- [23] W. Xing, S. Qiao, X. Wu, X. Gao, J. Zhou, S. Zhuo, S.B. Hartono, D. Hulicova-Jurcakova, Exaggerated capacitance using electrochemically active nickel foam as current collector in electrochemical measurement, *J. Power Sources*. 196 (2011) 4123–4127.
- [24] E. Taer, M. Deraman, I.A. Talib, S. Hashmi, A. Umar, Growth of platinum nanoparticles on stainless steel 316L current collectors to improve carbon-based supercapacitor performance, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 10217–10222.
- [25] G.G. Amatucci, A. DuPasquier, J.-M. Tarascon, Supercapacitor structure, (2001).
- [26] E. Frackowiak, Carbon materials for supercapacitor application, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1774–1785.
- [27] Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K. Ganesh, W. Cai, P.J. Ferreira, A. Pirkle, R.M. Wallace, K.A. Cychoz, M. Thommes, Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene, *Science*. 332 (2011) 1537–1541.
- [28] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, Graphene-based ultracapacitors, *Nano Lett.* 8 (2008) 3498–3502.
- [29] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 797–828.
- [30] Z. Yu, L. Tetard, L. Zhai, J. Thomas, Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 702–730.
- [31] P. Hadi, M. Xu, C. Ning, C.S.K. Lin, G. McKay, A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 260 (2015) 895–906.
- [32] Gregory P Meisner and Qingyuan Hu, High surface area microporous carbon materials for cryogenic hydrogen storage synthesized using new template-based and activation-based approaches, *Nanotechnology*. 20 (2009) 204023.
- [33] A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin, J.-F. Fauvarque, Polythiophene-based supercapacitors, *J. Power Sources*. 80 (1999) 142–148.
- [34] T. Ishikawa, S. Kuroki, M. Suhara, S. Kanetoku, Electrode for an electric double layer capacitor and process for producing it, (2001).
- [35] G.A. Snook, P. Kao, A.S. Best, Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *J. Power Sources*. 196 (2011) 1–12.
- [36] K. Wang, H. Wu, Y. Meng, Z. Wei, Conducting polymer nanowire arrays for high performance supercapacitors, *Small*. 10 (2014) 14–31.
- [37] M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors, *Solid State Ion.* 148 (2002) 493–498.
- [38] T.A. Skotheim, J. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, 2 Volume Set, CRC press, 2007.
- [39] C. Lokhande, D. Dubal, O.-S. Joo, Metal oxide thin film based supercapacitors, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 255–270.
- [40] W. Wei, X. Cui, W. Chen, D.G. Ivey, Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 1697–1721.
- [41] M. Zhi, C. Xiang, J. Li, M. Li, N. Wu, Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review, *Nanoscale*. 5 (2013) 72–88.
- [42] V. Daux, *Elaboration et modification de séparateurs macroporeux innovants pour générateurs électrochimiques*, Thèse. (2011).

- [43] A. Janes, T. Thomborg, K. Tonurist, H. Kurig, A. Laheaar, E. Lust, Micro-and Mesoporous Carbide-Derived Carbon Materials and Polymer Membranes for Supercapacitors, *ECS Trans.* 16 (2008) 57–67.
- [44] E. Perricone, Mise au point d'électrolytes innovants et performants pour supercondensateurs, Thèse. (2011).
- [45] T.L. Wade, High power carbon-based supercapacitors, Thèse. (2006).
- [46] H.M. Fisher, C.G. Wensley, Polypropylene microporous membrane for battery separator, (2002).
- [47] www.celgard.com.
- [48] D. Karabelli, J.-C. Lepretre, F. Alloin, J.-Y. Sanchez, Poly (vinylidene fluoride)-based macroporous separators for supercapacitors, *Electrochimica Acta.* 57 (2011) 98–103.
- [49] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7484–7539.
- [50] P. Liu, M. Verbrugge, S. Soukiazian, Influence of temperature and electrolyte on the performance of activated-carbon supercapacitors, *J. Power Sources.* 156 (2006) 712–718.
- [51] R. Kötz, M. Hahn, R. Gallay, Temperature behavior and impedance fundamentals of supercapacitors, *Sel. Pap. Ninth Ulm Electrochem. Days.* 154 (2006) 550–555.
- [52] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stepniak, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochimica Acta.* 51 (2006) 5567–5580.
- [53] A. Brandt, S. Pohlmann, A. Varzi, A. Balducci, S. Passerini, Ionic liquids in supercapacitors, *MRS Bull.* 38 (2013) 554–559.
- [54] I. Misnon, B. Vidyadharan, R. Aziz, R. Jose, High Performance Flower Shape Manganese Oxide for Asymmetric Supercapacitor Device, *J. Eng. Technol. JET.* 6 (2015) 100–110.
- [55] X. Du, C. Wang, M. Chen, Y. Jiao, J. Wang, Electrochemical performances of nanoparticle Fe₃O₄/activated carbon supercapacitor using KOH electrolyte solution, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 2643–2646.
- [56] K. Zhang, L.L. Zhang, X. Zhao, J. Wu, Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1392–1401.
- [57] X. Zhang, X. Wang, L. Jiang, H. Wu, C. Wu, J. Su, Effect of aqueous electrolytes on the electrochemical behaviors of supercapacitors based on hierarchically porous carbons, *J. Power Sources.* 216 (2012) 290–296.
- [58] L. Demarconnay, E. Raymundo-Pinero, F. Béguin, A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6 V by using a neutral aqueous solution, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1275–1278.
- [59] T. Brousse, P.-L. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger, P. Simon, Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO₂ aqueous electrochemical supercapacitor, *J. Power Sources.* 173 (2007) 633–641.
- [60] A. Burke, Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, *J. Power Sources.* 91 (2000) 37–50.
- [61] A. Lewandowski, A. Olejniczak, M. Galinski, I. Stepniak, Performance of carbon-carbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes, *J. Power Sources.* 195 (2010) 5814–5819.
- [62] M. Anouti, D. Lemordant, G. Lota, C. Moueza-Decaux, E. Raymundo-Pinero, F. Béguin, P. Azais, Method for assembling a hybrid lithium supercapacitor, (2015).

- [63] P. Azaïs, L. Duclaux, P. Florian, D. Massiot, M.-A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, J.-P. Peres, C. Jehoulet, F. Béguin, Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte, *J. Power Sources*. 171 (2007) 1046–1053.
- [64] P. Kurzweil, M. Chwistek, Electrochemical stability of organic electrolytes in supercapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products, *J. Power Sources*. 176 (2008) 555–567.
- [65] E. Perricone, M. Chamas, L. Cointeaux, J.-C. Leprêtre, P. Judeinstein, P. Azais, F. Béguin, F. Alloin, Investigation of methoxypropionitrile as co-solvent for ethylene carbonate based electrolyte in supercapacitors. A safe and wide temperature range electrolyte, *Electrochimica Acta*. 93 (2013) 1–7.
- [66] E. Perricone, M. Chamas, J.-C. Leprêtre, P. Judeinstein, P. Azais, E. Raymundo-Pinero, F. Béguin, F. Alloin, Safe and performant electrolytes for supercapacitor. Investigation of esters/carbonate mixtures, *J. Power Sources*. 239 (2013) 217–224.
- [67] F. Ghamouss, A. Brugère, J. Jacquemin, Physicochemical investigation of adiponitrile-based electrolytes for electrical double layer capacitor, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 14107–14123.
- [68] L. Dagousset, G.T. Nguyen, F. Vidal, C. Galindo, P.-H. Aubert, Ionic liquids and γ -butyrolactone mixtures as electrolytes for supercapacitors operating over extended temperature ranges, *RSC Adv*. 5 (2015) 13095–13101.
- [69] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future, *Nat. Mater*. 8 (2009) 621–629.
- [70] M.J. Earle, K.R. Seddon, Ionic liquids. Green solvents for the future, *Pure Appl. Chem*. 72 (2000) 1391–1398.
- [71] A. Balducci, R. Dugas, P.-L. Taberna, P. Simon, D. Plee, M. Mastragostino, S. Passerini, High temperature carbon–carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte, *J. Power Sources*. 165 (2007) 922–927.
- [72] V. Ruiz, T. Huynh, S.R. Sivakkumar, A.G. Pandolfo, Ionic liquid-solvent mixtures as supercapacitor electrolytes for extreme temperature operation, *RSC Adv*. 2 (2012) 5591–5598.
- [73] A. Ulihin, Y.G. Mateyshina, N. Uvarov, All-solid-state asymmetric supercapacitors with solid composite electrolytes, *Solid State Ion*. 251 (2013) 62–65.
- [74] B.E. Francisco, C.M. Jones, S.-H. Lee, C.R. Stoldt, Nanostructured all-solid-state supercapacitor based on Li₂S-P₂S₅ glass-ceramic electrolyte, *Appl. Phys. Lett*. 100 (2012) 103902.
- [75] Q. Zhang, K. Scraftford, M. Li, Z. Cao, Z. Xia, P.M. Ajayan, B. Wei, Anomalous capacitive behaviors of graphene oxide based solid-state supercapacitors, *Nano Lett*. 14 (2014) 1938–1943.
- [76] S. Sylla, J.-Y. Sanchez, M. Armand, Electrochemical study of linear and crosslinked POE-based polymer electrolytes, *Electrochimica Acta*. 37 (1992) 1699–1701.
- [77] D. Fenton, J. Parker, P. Wright, Complexes of alkali metal ions with poly (ethylene oxide), *Polymer*. 14 (1973) 589.
- [78] P.V. Wright, Electrical conductivity in ionic complexes of poly (ethylene oxide), *Br. Polym. J*. 7 (1975) 319–327.
- [79] M. Armand, J. Chabagno, M. Duclot, Second International Meeting on Solid Electrolytes, St. Andrews, Scotland, September 20–22, in: 1978.
- [80] Y. Sudhakar, M. Selvakumar, D.K. Bhat, LiClO₄-doped plasticized chitosan and poly (ethylene glycol) blend as biodegradable polymer electrolyte for supercapacitors, *Ionics*. 19 (2013) 277–285.

- [81] C. Ramasamy, M. Anderson, An activated carbon supercapacitor analysis by using a gel electrolyte of sodium salt-polyethylene oxide in an organic mixture solvent, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 2217–2223.
- [82] G.A. Tiruye, D. Muñoz-Torrero, J. Palma, M. Anderson, R. Marcilla, All-solid state supercapacitors operating at 3.5 V by using ionic liquid based polymer electrolytes, *J. Power Sources.* 279 (2015) 472–480.
- [83] Y. Gao, Y. Shen Zhou, M. Qian, H. Ming Li, J. Redepenning, L. Sha Fan, X. Nan He, W. Xiong, M. Majhour-Samani, L. Jiang, High-performance flexible solid-state supercapacitors based on MnO₂-decorated nanocarbon electrodes, (2013).
- [84] C.-W. Liew, S. Ramesh, A. Arof, Good prospect of ionic liquid based-poly (vinyl alcohol) polymer electrolytes for supercapacitors with excellent electrical, electrochemical and thermal properties, *Int. J. Hydrog. Energy.* 39 (2014) 2953–2963.
- [85] C. Yang, M. Sun, X. Wang, G. Wang, A novel flexible supercapacitor based on cross-linked PVDF-HFP porous organogel electrolyte and carbon nanotube paper@ π -conjugated polymer film electrodes, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015) 2067–2076.
- [86] D. Karabelli, J.-C. Leprêtre, L. Cointeaux, J.-Y. Sanchez, Preparation and characterization of poly (vinylidene fluoride) based composite electrolytes for electrochemical devices, *Electrochimica Acta.* 109 (2013) 741–749.
- [87] T.Y. Kim, H.W. Lee, M. Stoller, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, K.S. Suh, High-performance supercapacitors based on poly (ionic liquid)-modified graphene electrodes, *ACS Nano.* 5 (2010) 436–442.
- [88] E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon.* 39 (2001) 937–950.
- [89] P. Sharma, T. Bhatti, A review on electrochemical double-layer capacitors, *Energy Convers. Manag.* 51 (2010) 2901–2912.
- [90] Patrice Simon, Chaire Développement durable Environnement, Énergie et Société college-de-france.fr, Février 2011.
- [91] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna, Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer, *Science.* 313 (2006) 1760–1763.
- [92] C. Merlet, B. Rotenberg, P.A. Madden, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, M. Salanne, On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes, *Nat Mater.* 11 (2012) 306–310.
- [93] P. Simon, Y. Gogotsi, Capacitive energy storage in nanostructured carbon-electrolyte systems, *Acc. Chem. Res.* 46 (2012) 1094–1103.
- [94] J. Gamby, P. Taberna, P. Simon, J. Fauvarque, M. Chesneau, Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors, *J. Power Sources.* 101 (2001) 109–116.
- [95] D. Qu, H. Shi, Studies of activated carbons used in double-layer capacitors, *J. Power Sources.* 74 (1998) 99–107.
- [96] S. Hu, S. Zhang, N. Pan, Y.-L. Hsieh, High energy density supercapacitors from lignin derived submicron activated carbon fibers in aqueous electrolytes, *J. Power Sources.* 270 (2014) 106–112.
- [97] S. Faraji, F.N. Ani, The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating—A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42 (2015) 823–834.
- [98] A.M. Abioye, F.N. Ani, Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 52 (2015) 1282–1293.

- [99] J.M. Juárez-Galán, A. Silvestre-Albero, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, Synthesis of activated carbon with highly developed “mesoporosity,” *Microporous Mesoporous Mater.* 117 (2009) 519–521.
- [100] P. Simon, A. Burke, Nanostructured carbons: double-layer capacitance and more, *Electrochem. Soc. Interface.* 17 (2008) 38.
- [101] O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, R. Kötz, Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors, *Carbon.* 43 (2005) 1303–1310.
- [102] W. Zhou, X. Liu, K. Zhou, J. Jia, *Carbon Materials for Supercapacitors*, in: *Nanomater. Adv. Batter. Supercapacitors*, Springer, 2016: pp. 271–315.
- [103] V. Obreja, On the performance of commercial supercapacitors as storage devices for renewable electrical energy sources, *Surge.* 5 (2007) 5.
- [104] R.W. Pekala, C.T. Alviso, *Carbon aerogels and xerogels*, in: Cambridge Univ Press, 1992: p. 3.
- [105] T. Horikawa, J. 'ichi Hayashi, K. Muroyama, Controllability of pore characteristics of resorcinol-formaldehyde carbon aerogel, *Carbon.* 42 (2004) 1625–1633.
- [106] R.W. Pekala, J.C. Farmer, C.T. Alviso, T.D. Tran, S.T. Mayer, J.M. Miller, B. Dunn, Carbon aerogels for electrochemical applications, *J. Non-Cryst. Solids.* 225 (1998) 74–80.
- [107] J. Li, X. Wang, Q. Huang, S. Gamboa, P. Sebastian, Studies on preparation and performances of carbon aerogel electrodes for the application of supercapacitor, *J. Power Sources.* 158 (2006) 784–788.
- [108] P. Gouerec, H. Talbi, D. Miousse, F. Tran-Van, L.H. Dao, K. Lee, Preparation and modification of polyacrylonitrile microcellular foam films for use as electrodes in supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A94–A101.
- [109] L. Radushkevich, V. Lukyanovich, About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate, *J Phys Chem Moscow.* 26 (1952) 88–95.
- [110] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature.* 354 (1991) 56–58.
- [111] M. Terrones, Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications, *Int. Mater. Rev.* (2013).
- [112] V. Choudhary, A. Gupta, Polymer/carbon nanotube nanocomposites, *Carbon Nanotub.-Polym. Nanocomposites.* (2011) 65–90.
- [113] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, Carbon nanotubes--the route toward applications, *Science.* 297 (2002) 787–792.
- [114] M.F. De Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, A.J. Hart, Carbon nanotubes: present and future commercial applications, *Science.* 339 (2013) 535–539.
- [115] K.H. An, W.S. Kim, Y.S. Park, J.-M. Moon, D.J. Bae, S.C. Lim, Y.S. Lee, Y.H. Lee, Electrochemical properties of high-power supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes, *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001) 387–392.
- [116] C. Niu, E.K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1480–1482.
- [117] D.N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura, S. Iijima, Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes, *Nat. Mater.* 5 (2006) 987–994.
- [118] M. Kaempgen, C.K. Chan, J. Ma, Y. Cui, G. Gruner, Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes, *Nano Lett.* 9 (2009) 1872–1876.

- [119] H. Pan, J. Li, Y.P. Feng, Carbon nanotubes for supercapacitor, *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 654–668.
- [120] M.-Y. Tsai, C.-Y. Yu, C.-H. Yang, N.-H. Tai, T.-P. Perng, C.-M. Tu, Z.H. Khan, Y.-C. Liao, C.C. Chi, Electrical transport properties of individual disordered multiwalled carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 2115.
- [121] Q. PRÉVENTION, LES NANOTUBES DE CARBONE: QUELS RISQUES
- [122] C. Portet, P.L. Taberna, P. Simon, E. Flahaut, Influence of carbon nanotubes addition on carbon–carbon supercapacitor performances in organic electrolyte, *J. Power Sources.* 139 (2005) 371–378.
- [123] E. Frackowiak, F. Beguin, Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons, *Carbon.* 40 (2002) 1775–1787.
- [124] S. Talapatra, S. Kar, S. Pal, R. Vajtai, L. Ci, P. Victor, M. Shaijumon, S. Kaur, O. Nalamasu, P. Ajayan, Direct growth of aligned carbon nanotubes on bulk metals, *Nat. Nanotechnol.* 1 (2006) 112–116.
- [125] A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk, Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 1189–1206.
- [126] A. Thambidurai, J.K. Lourdasamy, J.V. John, S. Ganesan, Preparation and electrochemical behaviour of biomass based porous carbons as electrodes for supercapacitors—a comparative investigation, *Korean J. Chem. Eng.* 31 (2014) 268–275.
- [127] E. Frackowiak, S. Delpeux, K. Jurewicz, K. Szostak, D. Cazorla-Amoros, F. Beguin, Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation, *Chem. Phys. Lett.* 361 (2002) 35–41.
- [128] Z. Ren, Z. Huang, J. Xu, J. Wang, P. Bush, M. Siegal, P. Provencio, Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass, *Science.* 282 (1998) 1105–1107.
- [129] Y.C. Choi, Y.M. Shin, Y.H. Lee, B.S. Lee, G.-S. Park, W.B. Choi, N.S. Lee, J.M. Kim, Controlling the diameter, growth rate, and density of vertically aligned carbon nanotubes synthesized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2367–2369.
- [130] M. Pinault, V. Pichot, H. Khodja, P. Launois, C. Reynaud, M. Mayne-L’Hermite, Evidence of sequential lift in growth of aligned multiwalled carbon nanotube multilayers, *Nano Lett.* 5 (2005) 2394–2398.
- [131] H. Zhang, G. Cao, Y. Yang, Z. Gu, Comparison between electrochemical properties of aligned carbon nanotube array and entangled carbon nanotube electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) K19–K22.
- [132] B. Kim, H. Chung, W. Kim, High-performance supercapacitors based on vertically aligned carbon nanotubes and nonaqueous electrolytes, *Nanotechnology.* 23 (2012) 155401.
- [133] T. Bordjiba, M. Mohamedi, L.H. Dao, New Class of Carbon-Nanotube Aerogel Electrodes for Electrochemical Power Sources, *Adv. Mater.* 20 (2008) 815–819.
- [134] Y. Qiu, G. Li, Y. Hou, Z. Pan, H. Li, W. Li, M. Liu, F. Ye, X. Yang, Y. Zhang, Vertically aligned carbon nanotubes on carbon nanofibers: A hierarchical three-dimensional carbon nanostructure for high-energy flexible supercapacitors, *Chem. Mater.* 27 (2015) 1194–1200.
- [135] Y.J. Kang, H. Chung, C.-H. Han, W. Kim, All-solid-state flexible supercapacitors based on papers coated with carbon nanotubes and ionic-liquid-based gel electrolytes, *Nanotechnology.* 23 (2012) 65401.

- [136] Z. Niu, W. Zhou, J. Chen, G. Feng, H. Li, W. Ma, J. Li, H. Dong, Y. Ren, D. Zhao, Compact-designed supercapacitors using free-standing single-walled carbon nanotube films, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1440–1446.
- [137] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*. 306 (2004) 666–669.
- [138] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*. 321 (2008) 385–388.
- [139] D.A. Brownson, D.K. Kampouris, C.E. Banks, An overview of graphene in energy production and storage applications, *J. Power Sources*. 196 (2011) 4873–4885.
- [140] M. Pumera, Graphene-based nanomaterials for energy storage, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 668–674.
- [141] Y. Sun, Q. Wu, G. Shi, Graphene based new energy materials, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1113–1132.
- [142] Y.B. Tan, J.-M. Lee, Graphene for supercapacitor applications, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 14814–14843.
- [143] A. Geim, Graphene prehistory, *Phys. Scr.* 2012 (2012) 14003.
- [144] M. Lotya, Y. Hernandez, P.J. King, R.J. Smith, V. Nicolosi, L.S. Karlsson, F.M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. McGovern, Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3611–3620.
- [145] J.N. Coleman, Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 3680–3695.
- [146] P.W. Sutter, J.-I. Flege, E.A. Sutter, Epitaxial graphene on ruthenium, *Nat. Mater.* 7 (2008) 406–411.
- [147] M. Losurdo, M.M. Giangregorio, P. Capezzuto, G. Bruno, Graphene CVD growth on copper and nickel: role of hydrogen in kinetics and structure, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 20836–20843.
- [148] A. Cabrero-Vilatela, R.S. Weatherup, P. Braeuninger-Weimer, S. Caneva, S. Hofmann, Towards a general growth model for graphene CVD on transition metal catalysts, *Nanoscale*. 8 (2016) 2149–2158.
- [149] A.G. Cano-Márquez, F.J. Rodríguez-Macías, J. Campos-Delgado, C.G. Espinosa-González, F. Tristán-López, D. Ramírez-González, D.A. Cullen, D.J. Smith, M. Terrones, Y.I. Vega-Cantú, Ex-MWNTs: graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes, *Nano Lett.* 9 (2009) 1527–1533.
- [150] S.Y. Toh, K.S. Loh, S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: synthesis and characterisation, *Chem. Eng. J.* 251 (2014) 422–434.
- [151] W.S. Hummers Jr, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339–1339.
- [152] S. Park, J. An, J.R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, R.S. Ruoff, Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide, *Carbon*. 49 (2011) 3019–3023.
- [153] V.C. Tung, M.J. Allen, Y. Yang, R.B. Kaner, High-throughput solution processing of large-scale graphene, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 25–29.
- [154] S. Pei, H.-M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon*. 50 (2012) 3210–3228.
- [155] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 228–240.
- [156] J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, S. Guo, Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid, *Chem. Commun.* 46 (2010) 1112–1114.

- [157] C. Zhu, S. Guo, Y. Fang, S. Dong, Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets, *ACS Nano*. 4 (2010) 2429–2437.
- [158] L.L. Zhang, R. Zhou, X. Zhao, Graphene-based materials as supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5983–5992.
- [159] Y. Huang, J. Liang, Y. Chen, An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors, *Small*. 8 (2012) 1805–1834.
- [160] Y. Chen, X. Zhang, D. Zhang, P. Yu, Y. Ma, High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes, *Carbon*. 49 (2011) 573–580.
- [161] V. Chabot, D. Higgins, A. Yu, X. Xiao, Z. Chen, J. Zhang, A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1564–1596.
- [162] A.L. Ivanovskii, Graphene-based and graphene-like materials, *Russ. Chem. Rev.* 81 (2012) 571.
- [163] J. Chen, C. Li, G. Shi, Graphene materials for electrochemical capacitors, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 1244–1253.
- [164] S. Vivekchand, C.S. Rout, K. Subrahmanyam, A. Govindaraj, C. Rao, Graphene-based electrochemical supercapacitors, *J. Chem. Sci.* 120 (2008) 9–13.
- [165] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, B.Z. Jang, Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density, *Nano Lett.* 10 (2010) 4863–4868.
- [166] J.R. Miller, R. Outlaw, B. Holloway, Graphene double-layer capacitor with ac line-filtering performance, *Science*. 329 (2010) 1637–1639.
- [167] M. Seredych, M. Koscinski, M. Sliwinska-Bartkowiak, T.J. Bandoz, Active pore space utilization in nanoporous carbon-based supercapacitors: effects of conductivity and pore accessibility, *J. Power Sources*. 220 (2012) 243–252.
- [168] X. Cui, R. Lv, R.U.R. Sagar, C. Liu, Z. Zhang, Reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid film as high performance negative electrode for supercapacitor, *Electrochimica Acta*. 169 (2015) 342–350.
- [169] Q. Yang, S.-K. Pang, K.-C. Yung, Electrochemically reduced graphene oxide/carbon nanotubes composites as binder-free supercapacitor electrodes, *J. Power Sources*. 311 (2016) 144–152.
- [170] T. Brousse, D. Bélanger, J.W. Long, To be or not to be pseudocapacitive?, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A5185–A5189.
- [171] B. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz, The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors, *J. Power Sources*. 66 (1997) 1–14.
- [172] B.E. Conway, Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1539–1548.
- [173] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.* 7 (2008) 845–854.
- [174] L.-Z. Fan, J. Maier, High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 937–940.
- [175] K. Wang, J. Huang, Z. Wei, Conducting polyaniline nanowire arrays for high performance supercapacitors, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 8062–8067.
- [176] I. Shown, A. Ganguly, L. Chen, K. Chen, Conducting polymer-based flexible supercapacitor, *Energy Sci. Eng.* 3 (2015) 2–26.
- [177] A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld, J.P. Ferraris, Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors, *J. Power Sources*. 47 (1994) 89–107.

- [178] R. Ramya, R. Sivasubramanian, M. Sangaranarayanan, Conducting polymers-based electrochemical supercapacitors—progress and prospects, *Electrochimica Acta*. 101 (2013) 109–129.
- [179] M. Mastragostino, L. Soddu, Electrochemical characterization of “n” doped polyheterocyclic conducting polymers—I. Polybithiophene, *Electrochimica Acta*. 35 (1990) 463–466.
- [180] Laforgue Alexis, Synthèse et caractérisation de polymères conducteurs: application au stockage de l'énergie, Thèse, CNAM, Paris, 2001.
- [181] W. Lu, A.G. Fadeev, B. Qi, E. Smela, B.R. Mattes, J. Ding, G.M. Spinks, J. Mazurkiewicz, D. Zhou, G.G. Wallace, Use of ionic liquids for π -conjugated polymer electrochemical devices, *Science*. 297 (2002) 983–987.
- [182] J. Mazurkiewicz, P. Innis, G. Wallace, D. MacFarlane, M. Forsyth, Conducting polymer electrochemistry in ionic liquids, *Synth. Met.* 135 (2003) 31–32.
- [183] S. Lagoutte, P.-H. Aubert, F. Tran-Van, X. Sallenave, C. Laffaiteur, C. Sarrazin, C. Chevrot, Electrochemical and optical properties of poly (3, 4-dimethylthiophene) and its copolymers with 3-methylthiophene in ionic liquids media, *Electrochimica Acta*. 106 (2013) 13–22.
- [184] K.S. Ryu, K.M. Kim, N.-G. Park, Y.J. Park, S.H. Chang, Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes, *J. Power Sources*. 103 (2002) 305–309.
- [185] S. Lagoutte, P.-H. Aubert, M. Pinault, F. Tran-Van, M. Mayne-L'Hermite, C. Chevrot, Poly(3-methylthiophene)/Vertically Aligned Multi-walled Carbon Nanotubes: Electrochemical Synthesis, Characterizations and Electrochemical Storage Properties in Ionic Liquids, *Electrochimica Acta*. 130 (2014) 754–765.
- [186] C. Fu, H. Zhou, R. Liu, Z. Huang, J. Chen, Y. Kuang, Supercapacitor based on electropolymerized polythiophene and multi-walled carbon nanotubes composites, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 596–600.
- [187] E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz, K. Lota, F. Béguin, Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites, *Sel. Pap. Present. 2004 Meet. Int. Battery Assoc. Int. Meet. Int. Battery Assoc.* 153 (2006) 413–418.
- [188] S. Sadki, Association polymères conducteurs-carbones, applications aux accumulateurs et aux supercondensateurs, Thèse. (1992).
- [189] M. Mallouki, F. Tran-Van, C. Sarrazin, C. Chevrot, J. Fauvarque, Electrochemical storage of polypyrrole- Fe_2O_3 nanocomposites in ionic liquids, *Electrochimica Acta*. 54 (2009) 2992–2997.
- [190] M. Mallouki, F. Tran-Van, C. Sarrazin, P. Simon, B. Daffos, A. De, C. Chevrot, J.-F. Fauvarque, Polypyrrole- Fe_2O_3 nanohybrid materials for electrochemical storage, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 398–406.
- [191] J. Zheng, Y. Xin, Characterization of $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ with various water contents, *J. Power Sources*. 110 (2002) 86–90.
- [192] Y. Liu, W. Zhao, X. Zhang, Soft template synthesis of mesoporous $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ composites for electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 3296–3304.
- [193] X. Wang, Y. Yin, X. Li, Z. You, Fabrication of a symmetric micro supercapacitor based on tubular ruthenium oxide on silicon 3D microstructures, *J. Power Sources*. 252 (2014) 64–72.
- [194] A. Ferris, S. Garbarino, D. Guay, D. Pech, 3D RuO_2 Microsupercapacitors with Remarkable Areal Energy, *Adv. Mater.* 27 (2015) 6625–6629.

- [195] Y. Zhang, H. Li, L. Pan, T. Lu, Z. Sun, Capacitive behavior of graphene–ZnO composite film for supercapacitors, *J. Electroanal. Chem.* 634 (2009) 68–71.
- [196] C. Yuan, X. Zhang, L. Su, B. Gao, L. Shen, Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 5772–5777.
- [197] Q. Qu, P. Zhang, B. Wang, Y. Chen, S. Tian, Y. Wu, R. Holze, Electrochemical performance of MnO₂ nanorods in neutral aqueous electrolytes as a cathode for asymmetric supercapacitors, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14020–14027.
- [198] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Charge storage mechanism of MnO₂ electrode used in aqueous electrochemical capacitor, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3184–3190.
- [199] J. Kang, A. Hirata, L. Kang, X. Zhang, Y. Hou, L. Chen, C. Li, T. Fujita, K. Akagi, M. Chen, Enhanced supercapacitor performance of MnO₂ by atomic doping, *Angew. Chem.* 125 (2013) 1708–1711.
- [200] O. Ghodbane, J.-L. Pascal, F. Favier, Microstructural effects on charge-storage properties in MnO₂-based electrochemical supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 (2009) 1130–1139.
- [201] E. Raymundo-Pinero, V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Béguin, Performance of manganese oxide/CNTs composites as electrode materials for electrochemical capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A229–A235.
- [202] C. Decaux, G. Lota, E. Raymundo-Pinero, E. Frackowiak, F. Béguin, Electrochemical performance of a hybrid lithium-ion capacitor with a graphite anode preloaded from lithium bis (trifluoromethane) sulfonimide-based electrolyte, *Electrochimica Acta* 86 (2012) 282–286.
- [203] C.M. Ghimbeu, C. Decaux, P. Brender, M. Dahbi, D. Lemordant, E. Raymundo-Piñero, M. Anouti, F. Béguin, C. Vix-Guterl, Influence of graphite characteristics on the electrochemical performance in alkylcarbonate LiTFSI electrolyte for Li-ion capacitors and Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A1907–A1915.
- [204] F. Chen, R. Li, M. Hou, L. Liu, R. Wang, Z. Deng, Preparation and characterization of ramsdellite Li₂Ti₃O₇ as an anode material for asymmetric supercapacitors, *Electrochimica Acta* 51 (2005) 61–65.
- [205] L. Cheng, H.-J. Liu, J.-J. Zhang, H.-M. Xiong, Y.-Y. Xia, Nanosized Li₄Ti₅O₁₂ prepared by molten salt method as an electrode material for hybrid electrochemical supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1472–A1477.
- [206] C. Zhou, Y. Zhang, Y. Li, J. Liu, Construction of high-capacitance 3D CoO@ polypyrrole nanowire array electrode for aqueous asymmetric supercapacitor, *Nano Lett.* 13 (2013) 2078–2085.
- [207] Y. Zhou, H. Xu, N. Lachman, M. Ghaffari, S. Wu, Y. Liu, A. Ugur, K.K. Gleason, B.L. Wardle, Q. Zhang, Advanced asymmetric supercapacitor based on conducting polymer and aligned carbon nanotubes with controlled nanomorphology, *Nano Energy* 9 (2014) 176–185.
- [208] L.-Q. Fan, G.-J. Liu, J.-H. Wu, L. Liu, J.-M. Lin, Y.-L. Wei, Asymmetric supercapacitor based on graphene oxide/polypyrrole composite and activated carbon electrodes, *Electrochimica Acta* 137 (2014) 26–33.
- [209] A. Sumboja, C.Y. Foo, X. Wang, P.S. Lee, Large Areal Mass, Flexible and Free-Standing Reduced Graphene Oxide/Manganese Dioxide Paper for Asymmetric Supercapacitor Device, *Adv. Mater.* 25 (2013) 2809–2815.
- [210] Q. Qu, Y. Shi, S. Tian, Y. Chen, Y. Wu, R. Holze, A new cheap asymmetric aqueous supercapacitor: Activated carbon//NaMnO₂, *J. Power Sources* 194 (2009) 1222–1225.

Chapitre 2. Synthèses et caractérisations d'oxydes de manganèse pour l'élaboration d'électrodes positives

2.1. Etat de l'art

Comme nous venons de le voir dans le premier chapitre, les principaux matériaux d'électrodes utilisés dans les supercondensateurs sont les matériaux carbonés, les polymères conducteurs ainsi que les oxydes de métaux [1–5]. Parmi les derniers cités, l'oxyde de ruthénium qui semblait très prometteur fut largement étudié [6] mais son coût élevé ainsi que sa toxicité ont poussé les chercheurs à l'abandonner peu à peu au profit d'oxydes de métaux moins néfastes pour l'environnement. Depuis plusieurs années, les oxydes de manganèse font partie des meilleurs candidats et sont jusqu'à aujourd'hui ceux qui ont été les plus étudiés. En effet, leur capacitance spécifique élevée, leur faible coût et leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement en font l'un des oxydes métalliques les plus prometteurs pour son utilisation en tant que matériau d'électrode pour supercondensateurs. Les performances électrochimiques des oxydes de manganèse dépendent de diverses propriétés telles que leur surface spécifique (et leur porosité) électrochimiquement active, leur morphologie, leur cristallinité, leur conductivité..... Toutes ces propriétés peuvent en effet varier selon les conditions de synthèses (précurseurs utilisés, durée de la synthèse, température de la synthèse, type de synthèse...).

Le manganèse étant un métal de transition, il possède plusieurs degrés d'oxydation et existe sous diverses formes d'oxydes stables (MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4) possédant différentes structures cristallographiques.

Ces dernières sont répertoriées dans le tableau suivant :

Tableau 2.1 : structures cristallines des oxydes de manganèse (d'après la référence [7])

Type	Structure cristalline, description
MnO	Sel de roche, cubique face centrée
Mn ₂ O ₃ (bixbyite)	Cubique centré
Mn ₃ O ₄ (hausmannite)	Spinelle, tétragonale
α – MnO ₂ (psilomelane)	monoclinique
β – MnO ₂ (pyrolusite)	Structure rutile
β – MnO ₂ (ramsdellite)	Proche de structure rutile
γ – MnO ₂ (nsutite)	Enchevêtrement irrégulier de couches de pyrolusite et ramsdelite
η – MnO ₂	Variante de γ – MnO ₂
δ – MnO ₂ (phyllomanganate)	birnessite
ε – MnO ₂	Regroupement hexagonal d'anions avec Mn ⁴⁺ statistiquement répartis sur la moitié des interstices octaédriques disponibles

Quelques-unes de ces différentes structures sont représentées sur la figure ci-dessous.

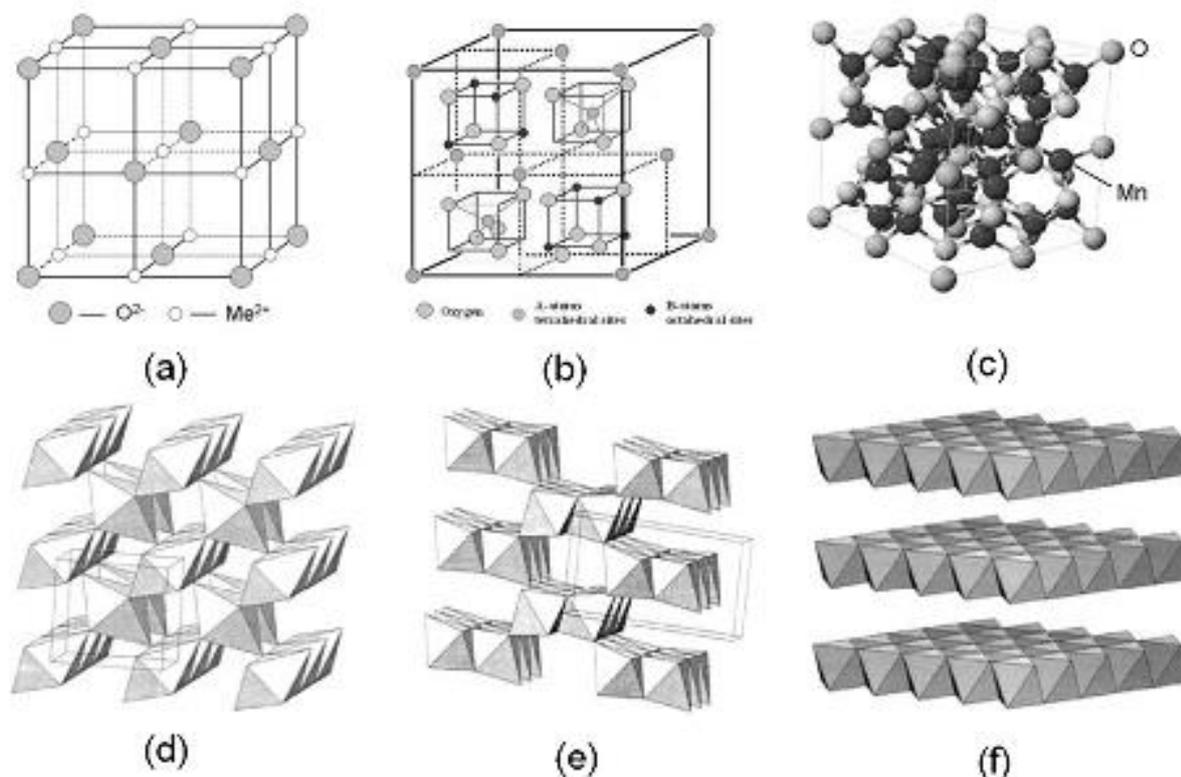


Figure 2.1 : Représentation schématique des structures cristallines des oxydes de manganèse. (a) sel de roche, (b) spinelle (Mn_3O_4), (c) bixbyite (Mn_2O_3), (d) pyrolusite β - MnO_2 (type rutile), (e) ramsdellite, (f) phyllomanganate (type birnessite) (d'après la référence [7])

De nombreuses études sont réalisées sur l'optimisation des conditions de synthèse des oxydes afin de contrôler les états d'oxydation, la distribution des cations au sein du matériau et d'obtenir des morphologies et des structures cristallines bien définies, le but étant d'augmenter les propriétés de stockage électrochimique de ces derniers.

Deux mécanismes sont proposés pour expliquer le stockage des charges au sein du MnO_2 .

L'un de ces mécanismes implique l'adsorption/désorption des protons H^+ ou des cations M^+ qui proviennent de l'électrolyte :



Il s'agit essentiellement d'un processus de surface qui est susceptible d'être prédominant dans les MnO₂ amorphes [8].

L'autre mécanisme est basé sur l'intercalation/dé-intercalation de H⁺ ou de M⁺ :



Ce mécanisme devrait être prédominant dans les MnO₂ dont la structure est bien cristallisée [7,9].

De manière générale, la capacitance du MnO₂ et ses propriétés de stockage sont limitées par sa faible conductivité électronique (10⁻⁵ à 10⁻⁶ S/cm) [10]. Pour combler ce manque de conductivité et améliorer les propriétés de stockage, de nombreuses études ont été réalisées sur l'incorporation d'éléments métalliques au sein du MnO₂. Ces modifications chimiques peuvent être globalement séparées en différentes catégories. La première consiste à mélanger l'oxyde avec d'autres métaux de transition comme le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le cobalt (Co) ou encore le ruthénium (Ru) [11–13]. La seconde consiste à doper le MnO₂ avec de petites quantités d'éléments métalliques comme l'aluminium (Al), l'étain (Sn) ou encore le plomb (Pb) [14,15].

Une autre façon de procéder est de déposer ou électro-déposer une fine couche de MnO₂ sur la surface d'un substrat poreux et conducteur comme des carbones mésoporeux ou des nanotubes de carbone [16].

En plus des problèmes de conductivité, il peut aussi exister des problèmes de stabilité mécanique des oxydes de manganèse sur le long terme ainsi que des problèmes de dissolution au sein de l'électrolyte qui vont limiter sa cyclabilité. [17]

Dans la suite de cette partie, nous dresserons un état de l'art sur les synthèses et les caractérisations électrochimiques des MnO₂ (amorphes et cristallins) en tant que matériaux d'électrodes pour supercondensateurs.

Synthèses et caractérisations de MnO₂ amorphes :

Les premiers travaux effectués sur le comportement pseudo-capacitif des oxydes de manganèse en milieu aqueux datent de 1999. *Lee and Goodenough* [18] ont synthétisé des MnO₂ amorphes en faisant réagir du permanganate de potassium (KMnO₄) avec de l'acétate de manganèse (II) (Mn(CH₃COO)₂) dans l'eau suivant la réaction :



Ils ont montré un bon comportement capacitif du MnO_2 dans les électrolytes aqueux LiCl , KCl et NaCl . Une capacitance spécifique massique de 200 F/g a été atteinte dans l'électrolyte KCl 2M à un régime de 2 mA/cm².

De nombreuses études furent ensuite réalisées sur l'utilisation du KMnO_4 avec différents agents réducteurs pour synthétiser le MnO_2 et étudier son comportement en tant que matériau d'électrode. Parmi les réducteurs fréquemment utilisés on peut noter le sulfate de manganèse MnSO_4 [5,19]. *M. Toupin et al.* ont étudié les mécanismes de stockage des charges au sein du MnO_2 . La synthèse du MnO_2 fut réalisée en utilisant KMnO_4 et MnSO_4 , H_2O . Par diffraction des rayons X, ils ont pu déterminer la nature amorphe de ce MnO_2 formé. Afin de mieux comprendre les mécanismes de stockage des charges, ils ont testé des électrodes épaisses (environ 100 μm) et fines (environ 5 μm). Les travaux ont montré qu'il n'y avait aucun changement d'état d'oxydation du manganèse au sein du film épais contrairement aux films minces. Ils en ont conclu que seule une couche très mince du MnO_2 participait au stockage des charges [5].

Nous pouvons également relever l'utilisation d'autres agents réducteurs comme l'acide hydrochlorique [20], le borohydrure de potassium [20], l'aniline [21], l'éthylène-glycol [22] ou encore le N,N-diméthylformamide [23]. *J. Cao et al.* ont réalisé un supercondensateur asymétrique à base de MnO_2 amorphe en tant qu'électrode positive et de graphène en tant que négative. Cet oxyde a été synthétisé par réduction du KMnO_4 dans le N,N-diméthyleformamide. Le dispositif asymétrique a atteint une densité d'énergie de 25,2 Wh/kg à une densité de puissance de 100 W/kg dans l'électrolyte Na_2SO_4 1 M. [23].

En 2008, *V. Subramanian et al.* ont synthétisé plusieurs oxydes de manganèse en utilisant du KMnO_4 et différents alcools puis étudié leurs propriétés électrochimiques. Selon les alcools utilisés, ils ont obtenu des morphologies différentes et des oxydes plus ou moins amorphes (par exemple, le MnO_2 synthétisé à partir de méthanol présente une nature plus amorphe que celui préparé à partir d'éthanol). Au niveau des performances électrochimiques, selon les solvants de synthèse utilisés, les auteurs ont obtenu des capacitances allant de 113 F/g (synthèse dans l'éthylène-glycol) à 200 F/g (synthèse dans l'éthanol) à une vitesse de balayage de 2 mV/s dans l'électrolyte Na_2SO_4 1M [24].

Des études sur la réduction du KMnO_4 en milieux organiques pour l'obtention d'oxydes de manganèse sont également réalisées. Par exemple, le KMnO_4 peut être réduit en

MnO₂ par le docusate de sodium (C₂₀H₃₇NaO₇S), qui joue le rôle à la fois d'agent dispersant et de réducteur, au sein d'une solution d'isooctane [25].

Les MnO₂ préparés par les méthodes décrites précédemment sont pour la plupart de nature amorphe ou alors très peu cristallisés et maintiennent ces caractéristiques généralement jusqu'à 300°C. Au-delà, des évolutions structurales sont observées pour les échantillons ayant subi des recuits. Par exemple *P. Ragupathy et al.* ont déterminé qu'après un traitement thermique à 400°C, le MnO₂ amorphe évoluait en α-MnO₂ avec une structure tunnel [21]. De manière générale, les MnO₂ ayant subi des recuits à haute température (et donc évoluant d'une structure amorphe à cristalline) présentent une diminution de la surface spécifique et une chute des performances électrochimiques [26].

Aujourd'hui, la synthèse de MnO₂ amorphes suscite toujours un grand intérêt quant à son utilisation dans les supercondensateurs [27–30]. *Yang P et al.* ont préparé du MnO₂ amorphe par électrodépôt à partir d'un électrolyte composé d'acétate de manganèse et de nanoparticules de WO₃ (pour la nanostructuration) sur du tissu de carbone conducteur (flexible et léger) qui a atteint une capacitance spécifique deux à trois fois supérieure à celle obtenue pour du MnO₂ cristallin (sur le même substrat). Ils ont réalisé un supercondensateur symétrique et flexible à partir de ces électrodes de MnO₂ amorphe en utilisant un électrolyte gel. Des valeurs de densités d'énergie et de puissance de 6,3 Wh/kg et 20,4 kW/kg respectivement ont été atteintes [27]. *A. Sarkar et al.* ont déposé des films d'oxydes de manganèse sur une feuille d'acier inox en la plongeant dans un mélange KMnO₄ et MnSO₄ (en milieu acide). Ils ont ensuite effectué un recuit de ces dépôts à différentes températures (373 K, 723 K et 873 K durant 4h). A 373 K, les auteurs ont obtenu du MnO₂ amorphe (pour les recuits aux températures 723 K et 873 K ils ont obtenu des composés cristallins correspondant aux phases Mn₂O₃ et Mn₃O₄ respectivement). Les tests électrochimiques ont été réalisés en dispositif à trois électrodes dans l'électrolyte Na₂SO₄ 0,5M. Les meilleures performances électrochimiques ont été atteintes par le MnO₂ amorphe avec une capacitance maximale de 360 F/g à un courant de 0,82 A/g ainsi qu'une densité d'énergie atteignant 48,4 Wh/kg pour une densité de puissance de 1,16 kW/kg [30].

Synthèses et caractérisations de MnO₂ cristallins :

Les premières études montrant l'influence de la structure cristalline du MnO₂ sur ses propriétés capacitatives furent publiées par *Brousse et al.* en 2006 [31,32]. Comme nous l'avons vu précédemment, il existe de nombreuses formes d'oxydes de manganèse. Ces dernières possèdent, pour la majorité, des structures formées par des octaèdres de groupements MnO₆. Des structures en 1D, 2D ou 3D sous forme de tunnels pouvant être remplies d'eau ou de cations (Na⁺, K⁺, Li⁺, Mg²⁺...) sont alors observées selon l'arrangement de ces groupements MnO₆. Dans leurs travaux, *Brousse et al.* ont donc synthétisé des MnO₂ par différentes techniques de co-précipitation et sol-gel en faisant varier les conditions de synthèse. Il apparaît clairement que la capacitance des matériaux synthétisés dépend de la structure cristalline, plus précisément de la taille des tunnels qui limitent plus ou moins l'intercalation des cations de l'électrolyte. Les MnO₂ avec des structures en 1D (β -MnO₂ ou γ -MnO₂) possèdent des pseudo-capacitances faibles, uniquement liées au stockage à la surface du matériau (et donc lié à la plus ou moins grande surface BET). Les MnO₂ de type birnessite (δ -MnO₂) possèdent des structures en 2D et les capacitances les plus élevées (malgré une surface BET relativement faible). Les MnO₂ possédant une structure en 3 D (λ -MnO₂) possèdent des capacitances et des propriétés électrochimiques intermédiaires. Nous voyons donc clairement avec cette étude que les propriétés électrochimiques des MnO₂ sont fortement dépendantes des conditions de synthèses et des structures cristallines obtenues.

Depuis ces premiers travaux, d'autres études ont été réalisées sur l'influence des structures cristallines des MnO₂ sur les performances électrochimiques [4,33]. *Ghodbane et al.* [4] ont synthétisé également différents MnO₂ possédant des structures en 1D (pyrolusite, ramsdélite, cryptomélane...), en 2D (birnessite) et en 3D (spinelles). La capacitance la plus élevée fut obtenue pour le MnO₂ de type spinelle (3D) suivi par la birnessite. Ils ont également montré que la surface spécifique avait un impact limité sur les performances électrochimiques (le matériau possédant la surface BET la plus élevée n'est pas toujours celui ayant la meilleure capacitance).

Afin d'obtenir ces MnO₂ cristallins, différentes techniques de synthèses peuvent-être utilisées, en faisant varier des paramètres comme la température, le temps ou le type de solvant. *Xu et al.* [34] ont proposé une méthode de synthèse hydrothermale simple de α -MnO₂ à base de KMnO₄, d'acide sulfurique et de lambeaux de cuivre. Des synthèses

utilisant de l'acide nitrique comme solvant ont également été réalisées [35]. Des nano-octaèdres de Mn_3O_4 ont été synthétisés en utilisant le sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA-2Na) [36]. Des birnessites (δ - MnO_2) possédant différents espaces « inter-couches » ont été synthétisées. En jouant sur le pH lors de la réaction, la microstructure a pu être modifiée et contrôlée [37]. L'obtention de MnO_2 cristallins à partir de synthèses à basses températures, de procédés sol-gel, d'ultrasons ou encore des synthèses assistées par micro-onde, sont également recensées. [38–41]. *J. Ni et al.* ont synthétisé des oxydes de manganèse par dissolution de $KMnO_4$ dans l'eau en ajoutant une petite quantité de formamide ($HCONH_2$) et en laissant la solution sous agitation à $40^\circ C$ durant 8h à l'air. Ils ont comparé ces oxydes de manganèse à ceux obtenus par le même procédé mais à $99^\circ C$. Des changements morphologiques ont été observés ainsi que des différences au niveau des performances électrochimiques. Une capacitance de 121 F/g a été atteinte pour l'électrode faite à partir du MnO_2 synthétisé à basse température lors du premier cycle à un courant de 1 A/g (contre 117 F/g pour l'électrode faite à partir du MnO_2 synthétisé à $99^\circ C$). De plus, au bout de 500 cycles, 71% de la capacitance initiale est maintenue pour le MnO_2 « basse température » contre 58% pour celui obtenu à $99^\circ C$. Ces performances électrochimiques plus élevées pour la synthèse à basse température ont été attribuées à la surface spécifique élevée et à une distribution de taille de pores plus uniforme [38]. Des oxydes de manganèse poreux ont été synthétisés via l'utilisation des ultrasons et des micro-ondes par *P. Wang et al.* [41]. La synthèse est réalisée en deux étapes. Dans un premier temps un copolymère (utilisé comme agent structurant) est dissous dans une quantité d'éthanol. Ce mélange est placé dans un réacteur « micro-ondes/ultrasons » et agité durant 30 min à $40^\circ C$ (la puissance des ultrasons étant de 400 W). Ensuite une quantité de $KMnO_4$ est ajoutée goutte à goutte et le mélange est dispersé dans le réacteur maintenu à $40^\circ C$ pendant une heure (à 400 W). Les MnO_2 obtenus ont délivré une capacitance spécifique massique allant jusqu'à 214 F/g (avec plus de 90% de celle-ci maintenue au bout de 5000 cycles) en dispositif à trois électrodes dans l'électrolyte Na_2SO_4 0,5M à une densité de courant de 2 mA/cm². Des synthèses mènent également à l'obtention de phases Mn_2O_3 et Mn_3O_4 qui sont aussi utilisées comme matériaux d'électrodes pour supercondensateurs [42–44]. Pour conclure, le tableau ci-après recense quelques synthèses de MnO_2 accompagnées de leurs caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques.

Tableau 2.2 : synthèses, caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques d'oxydes de manganèse

Technique de synthèse	Conditions de synthèse	morphologie	Structure cristalline	Surface BET (m ² /g)	Capacitance (F/g) + régime et électrolyte
Electrodépôt sur acier [32]	MnSO ₄ + K ₂ SO ₄	Couches homogènes, agglomérats	Birnessite δ-MnO ₂	200-370	72 à 148 F/g <u>Electrolyte</u> : K ₂ SO ₄ 0,5M
Hydrothermale [45,46]	MnSO ₄ .H ₂ O+ KMnO ₄ , 140 °C	Plaques, nanorods	α-MnO ₂	100-150	72 à 168 F/g (à 200 mA/g) <u>Electrolyte</u> : Na ₂ SO ₄ 1M
Hydrothermale [34]	KMnO ₄ + acide sulfurique et lambeaux de cuivre, 110°C	Sphères creuses, oursins creux	α-MnO ₂	52-108	147 F/g (à 5 mA/cm ²) <u>Electrolyte</u> : Na ₂ SO ₄ 1M
Hydrothermale [37]	α-NaMnO ₂ + acide nitrique, 120 °C	lamellaire	δ-MnO ₂	-	242 F/g (à 2 mA/cm ²) <u>Electrolyte</u> : (NH ₄) ₂ SO ₄ 2M
Hydrothermale [35]	KMnO ₄ + acide nitrique, 110 °C	oursins	α-MnO ₂	80-119	86-152 F/g (à 500 mA/g) <u>Electrolyte</u> : Na ₂ SO ₄ 1M
Hydrothermale [47]	Mn(CH ₃ COO) ₂ + K ₂ S ₂ O ₈ , 120 °C	Cubes, nanofils	Mn ₃ O ₄ , MnOOH	-	170 F/g (à 500 mV/s) <u>Electrolyte</u> : Na ₂ SO ₄ 1M
Réduction à basse température [38]	KMnO ₄ + formamide, 40 °C	nanofleurs	MnO ₂ cubique	225,9	122 F/g (à 1 A/g) <u>Electrolyte</u> : LiOH 1M
Réduction à basse température [48]	KMnO ₄ ou NaMnO ₄ en milieu acide à 20-100°C	couches	Structure ranciéite	11-206	17-112 F/g (à 2mV/s) <u>Electrolyte</u> : K ₂ SO ₄ 0,1 M

Méthode sol-gel [49]	Acétate de manganèse + acide citrique, 80°C	nanotiges	γ -MnO ₂	-	317 F/g (à 100 mA/g) <u>Electrolyte</u> : LiOH 1M
Emulsion assistée par micro-onde [50]	KMnO ₄ + acide oléique + micro-onde	Forme de ceinture, lanières	δ -MnO ₂	-	277 F/g (à 0,2 mA/cm ²) <u>Electrolyte</u> : Na ₂ SO ₄ 1M
Précipitation à température ambiante [51]	MnSO ₄ + K ₂ S ₂ O ₈	bâtonnets	δ -MnO ₂	-	201 F/g (à 1 mV/s) <u>Electrolyte</u> : Li ₂ SO ₄ 0,5M
Combustion en solution [52]	Mn(NO ₃) ₂ + C ₂ H ₅ NO ₂	plaques	ϵ -MnO ₂	23-43	71-123 F/g (à 1 A/g) <u>Electrolyte</u> : Na ₂ SO ₄ 1M
Ultrasons et micro-onde [41]	MnSO ₄ + KMnO ₄ + copolymère + éthanol	Sphères + nanotiges en surface	α -MnO ₂ , Mn ₂ O ₃	245	214 F/g (à 2 mA/cm ²) <u>Electrolyte</u> : Na ₂ SO ₄ 0,5M

Le tableau précédent montre que les possibilités d'élaboration des oxydes de manganèse sont extrêmement variées et qu'il n'existe pas une méthode qui se dégage précisément pour obtenir les matériaux les plus performants pour les applications supercondensateurs. Le lien entre conditions de synthèses, caractéristiques physico-chimiques et performances électrochimiques reste donc un sujet à explorer pour améliorer les performances de supercondensateurs à base de MnO₂.

2.2. Synthèse « classique » des oxydes de manganèse

La synthèse par voie chimique possède des avantages par rapport aux autres méthodes (comme la synthèse électrochimique par exemple). Elle est assez simple à mettre en œuvre, répétable, de faible coût et elle est surtout mieux adaptée à une préparation à grande échelle.

Durant ces travaux de thèse, l'un des objectifs a été d'étudier les relations structures-propriétés électrochimiques d'oxydes de manganèse obtenus à travers des synthèses

simples tout en travaillant sur l'optimisation de leurs performances de stockage. La synthèse décrite dans la partie ci-dessous est nommée synthèse « classique » pour la suite du manuscrit. Elle correspond à la synthèse de référence des oxydes de manganèse réalisée durant ces travaux de thèse.

2.2.1. Description de la synthèse à température ambiante

Le mode opératoire de la synthèse des oxydes de manganèse par la méthode « classique » est le suivant : 1g de permanganate de potassium (oxydant) est dissous dans 30 mL d'eau distillée et agité pendant 10 minutes afin d'obtenir une solution homogène. 20 mL d'un agent réducteur sont ensuite ajoutés au mélange réactionnel (KMnO_4 + eau). Ce dernier subit enfin une agitation pendant 6 h à température ambiante. La solution est filtrée, rincée abondamment à l'eau distillée et séchée sous vide à 80°C pendant au moins 4 heures. Des poudres allant du marron au noir sont obtenues avec des rendements allant de 71 à 80% (sur la base des équations données dans la partie 2.2.2).



Figure 2.2 : images de poudres de MnO_2 obtenues dans le cas d'une synthèse avec le solvant éthanol (noir) et avec le solvant DMF (marron).

Les nanoparticules d'oxydes de manganèse sont donc obtenues par une réaction d'oxydoréduction, selon la réaction suivante :



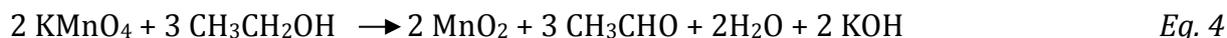
2.2.2. Effet du solvant de synthèse

Différentes conditions de synthèse ont été réalisées afin d'étudier les effets sur les caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques des oxydes de manganèse obtenus. Ainsi, l'effet de la température de synthèse ou l'effet d'un traitement par micro-ondes ont été abordés et seront présentés plus tard dans le chapitre, mais l'un des premiers paramètres testés a été l'effet du solvant (qui joue le rôle du réducteur dans la réaction) sur la synthèse « classique ».

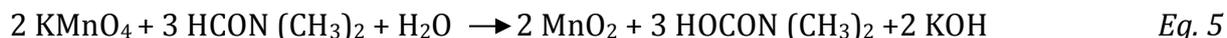
Quatre solvants de synthèse ont été choisis. Il s'agit de l'éthanol (Et), du N,N-diméthylformamide (DMF), du glycérol (Gly) et de l'éthylène glycol (EG).

Selon le solvant utilisé, les réactions chimiques de synthèses sont les suivantes :

➤ **synthèse des oxydes à partir de l'EtOH :**



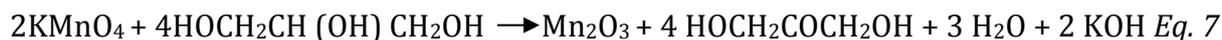
➤ **synthèse des oxydes à partir de DMF :**



➤ **synthèse des oxydes à partir de l'EG :**



➤ **synthèse des oxydes à partir de Gly :**



Les différents oxydes de manganèse obtenus ont par la suite été caractérisés physico-chimiquement et électrochimiquement.

Dans la suite de ce chapitre les échantillons seront nommés de la façon suivante :

- Mn-DMF : synthèse dans le DMF
- Mn-Et : synthèse dans l'éthanol
- Mn-EG : synthèse dans l'éthylène glycol
- Mn-Gly : synthèse dans le glycérol

2.2.2.1. Caractérisations physico-chimiques

Afin de mieux comprendre le comportement électrochimique des différents matériaux synthétisés et donc leurs performances en tant que matériau d'électrode pour supercondensateur, plusieurs analyses ont été réalisées. Ainsi, des caractérisations structurales, morphologiques ainsi que des études sur la porosité des matériaux ont été menées systématiquement. Différentes techniques de caractérisations ont été utilisées : microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX), analyse thermogravimétrique (ATG), ou encore mesures d'isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K et sont décrites en annexe.

La figure 2.3 montre les clichés MEB des oxydes de manganèse obtenus à partir des différents solvants de synthèse.

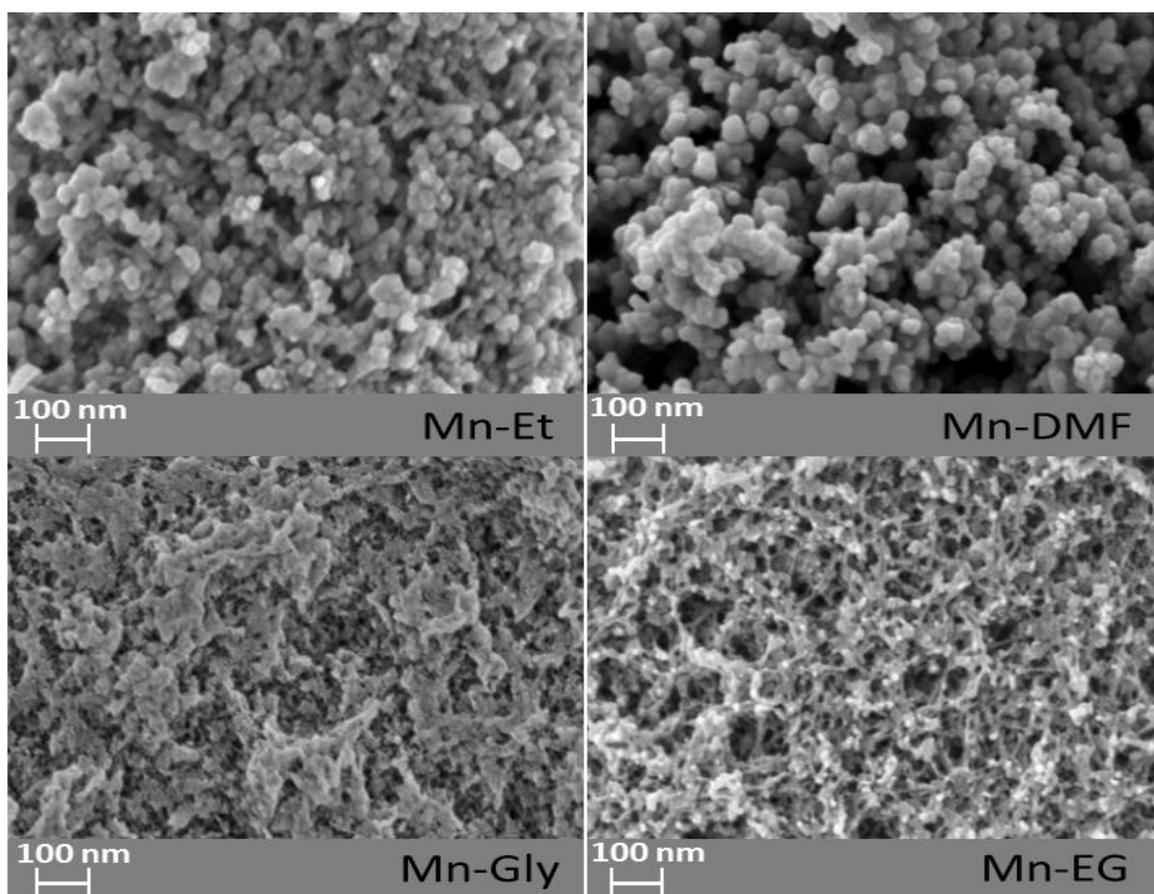


Figure 2.3 : clichés MEB des différents oxydes de manganèse obtenus par la synthèse « classique » en fonction des solvants de synthèse utilisés.

Des différences morphologiques sont clairement observables selon les solvants utilisés lors de la synthèse. Dans le cas de la réduction du KMnO_4 par l'éthanol ou le DMF, des nanoparticules d'oxydes de formes sphériques sont obtenues. Elles mesurent en moyenne entre 20 et 60 nm mais la distribution de taille des particules semble plus hétérogène pour celles obtenues avec la synthèse dans l'éthanol (Et). Les poudres obtenues avec les solvants glycérol (Gly) et éthylène-glycol (EG) présentent des morphologies clairement différentes de celles observées avec l'éthanol et le DMF. En effet, nous observons des particules au profil mal délimité donnant lieu à des structures d'aspect plus compactes (avec une structure semblant plus poreuse et fibrillaire pour la synthèse dans EG).

L'analyse de la morphologie et de la texture des différentes poudres est indispensable pour expliquer par la suite le comportement électrochimique observé. Des isothermes

d'adsorption/désorption d'azote à 77 K ont été réalisés sur les différents échantillons (appareil : ASAP (active surface area and porosity) 2020, chez Micromeritics). Ces analyses ont été menées par le docteur Benoît Cagnon, Maître de Conférences au sein du laboratoire Interfaces Confinements Matériaux et Nanostructures d'Orléans (ICMN UMR 7374 CNRS) au sein de l'axe : Carbones fonctionnels-Environnement-Biomatériaux sous la responsabilité du Professeur Christine Vautrin-UL. Ces mesures permettent, à l'aide de modèles d'adsorptions, d'estimer le volume spécifique microporeux (W_o en cm^3/g), le volume poreux total (W_{total} en cm^3/g), la largeur moyenne des micropores (L_o en Å), la surface spécifique externe (S_{ext} en m^2/g), la surface spécifique microporeuse (S_{micro} en m^2/g) et la surface spécifique totale (S_{total} en m^2/g). Préalablement, un dégazage sur ces matériaux est effectué à 150°C et un vide à $4\mu\text{m}$ de mercure est effectué pendant 24 à 48h.

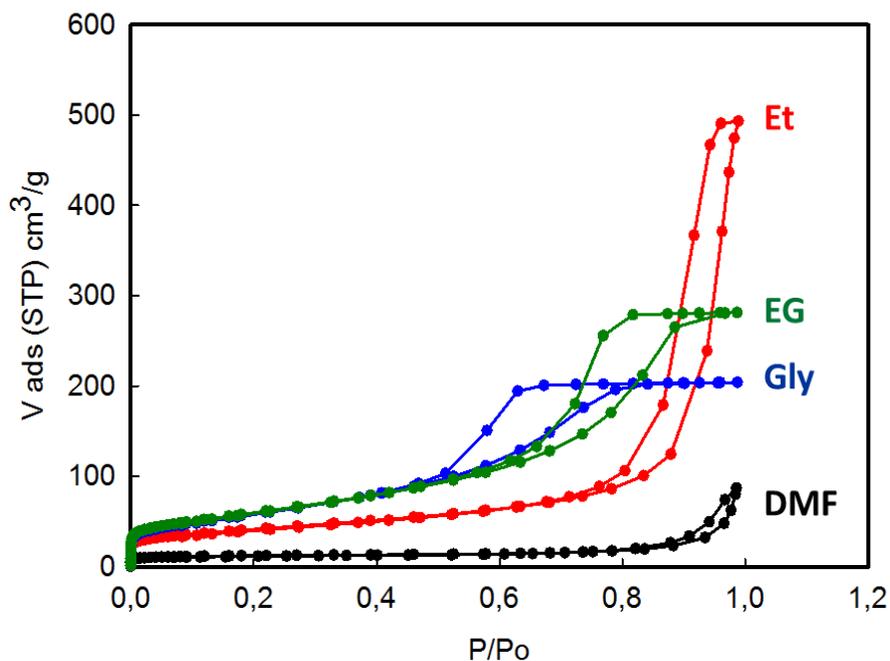


Figure 2.4 : isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K des échantillons synthétisés par la méthode « classique » dans les différents solvants

La Figure 2.4 présente les isothermes typiques obtenus pour les échantillons d'oxydes de manganèse synthétisés par la méthode classique dans les différents solvants (réducteurs) cités précédemment. Il s'agit d'isothermes dits de type IV (caractéristiques des matériaux mésoporeux et de la condensation capillaire dans les pores). Le volume adsorbé à très faible pression relative à l'équilibre P/P_0 (domaine compris entre environ

4.10⁻⁶ et 1.10⁻⁴) caractérise la présence des micropores. Lors de la désorption, une boucle d'hystérèse est mise en évidence, liée à la présence de mésoporosité (diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm). Ces matériaux présentent donc des propriétés microporeuses et mésoporeuses. Les hystérèses peuvent être classifiées (en quatre catégories, H1, H2, H3 et H4) selon leur profil [53]. Des corrélations avec la forme des pores peuvent être ainsi faites suivant le profil observé. Les échantillons Mn-EG et Mn-Gly correspondraient au type H2 (les branches d'adsorption et de désorption ne sont pas parallèles) indiquant la présence de pores en forme de bouteille et/ou de pores interconnectés de formes différentes. Mn-Et serait du type H1 (branches d'adsorption et de désorption quasiment parallèles) indiquant plutôt la présence de pores cylindriques. Mn-DMF quant à lui semblerait plus proche du type H4 (il n'y a pas de palier en fin d'adsorption), supposant la présence de pores en forme de fentes [54]. Le type H4 suppose également la coexistence d'une forte proportion de microporosité [53]. Le tableau ci-dessous regroupe les données sur les surfaces et les porosités obtenues à partir des mesures réalisées.

Tableau 2.3 : Résultats sur les porosités et surfaces spécifiques des quatre matériaux synthétisés par la méthode « classique » dans les différents solvants.

Échantillons MnO ₂	Dégazage à 150°C	cm ³ /g		Å	m ² /g		
		W _{total}	W _o		L _o	S _{ext}	S _{micro}
DMF	13	0,13	0,02	11,1	12	36	48
Et	12,5	0,76	0,05	11,6	119	86	205
Gly	19,9	0,32	0,070	18,0	261	78	339
EG	17	0,44	0,080	19,1	272	84	356

Avant ces analyses, les poudres après synthèse ont déjà été séchées plusieurs heures à 80°C sous vide et donc l'essentiel de l'eau résiduelle est normalement déjà évacuée. De ce tableau, différentes conclusions peuvent être avancées sur la nature des échantillons. Tout d'abord nous remarquons que les pertes d'eau résiduelle ancrée dans la porosité varient selon le type de solvant utilisé pour la synthèse. Ainsi, nous constatons lors d'un

dégazage à 150°C une plus grande perte d'eau pour le MnO₂ obtenu par la synthèse avec le glycérol que celui obtenu avec le DMF ou l'éthanol par exemple. Cela signifie que les oxydes synthétisés dans les solvants Gly et EG restent plus hydratés que ceux synthétisés dans le DMF ou l'éthanol, après l'étape de rinçage et séchage à 80°C sous vide. Ils retiennent plus l'eau au sein de leur porosité. Ceci pourrait jouer un rôle sur les futures performances électrochimiques de ces matériaux. Le premier constat qu'il est possible d'effectuer sur le volume des pores est que, quel que soit l'échantillon, (et donc le type de solvant utilisé) la proportion de volume microporeux est faible par rapport à la porosité totale des matériaux (excepté pour la synthèse dans le DMF). Ceci est confirmé en regardant les valeurs de S_{ext} et S_{micro} (globalement, S_{micro} est bien inférieure à S_{ext}). Ces matériaux semblent donc essentiellement mésoporeux. Les oxydes obtenus par synthèses avec les solvants EG et Gly sont clairement ceux possédant les plus grandes surfaces totales. Au vu des données globales du tableau ainsi que des isothermes d'adsorption observées précédemment, ces deux échantillons semblent similaires au niveau des caractéristiques poreuses et surfaciques. Les clichés MEB exposés précédemment ont montré des morphologies similaires pour les MnO₂ synthétisés avec les solvants DMF et Ethanol. Cependant la surface totale développée par le MnO₂ synthétisé dans l'éthanol est bien plus importante (environ quatre fois supérieure). Il est à noter que Mn-DMF est le seul échantillon possédant une surface microporeuse supérieure à sa surface externe, il est possible que le DMF empêche le développement de la surface externe du MnO₂. Les valeurs (S_{ext} et S_{micro}) sont néanmoins très faibles pour conclure de manière précise sur cette caractéristique. Dans la littérature nous trouvons des valeurs de surfaces spécifiques pour des synthèses utilisant le même type de solvants (alcools) se situant entre 200 et 250 m²/g [22,24]. Ces données d'analyses surfaciques et poreuses seront corrélées aux résultats électrochimiques dans la suite de ce chapitre. Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont également été réalisées sur ces échantillons. La figure 2.5 représente les ATG des oxydes synthétisés dans les quatre solvants.

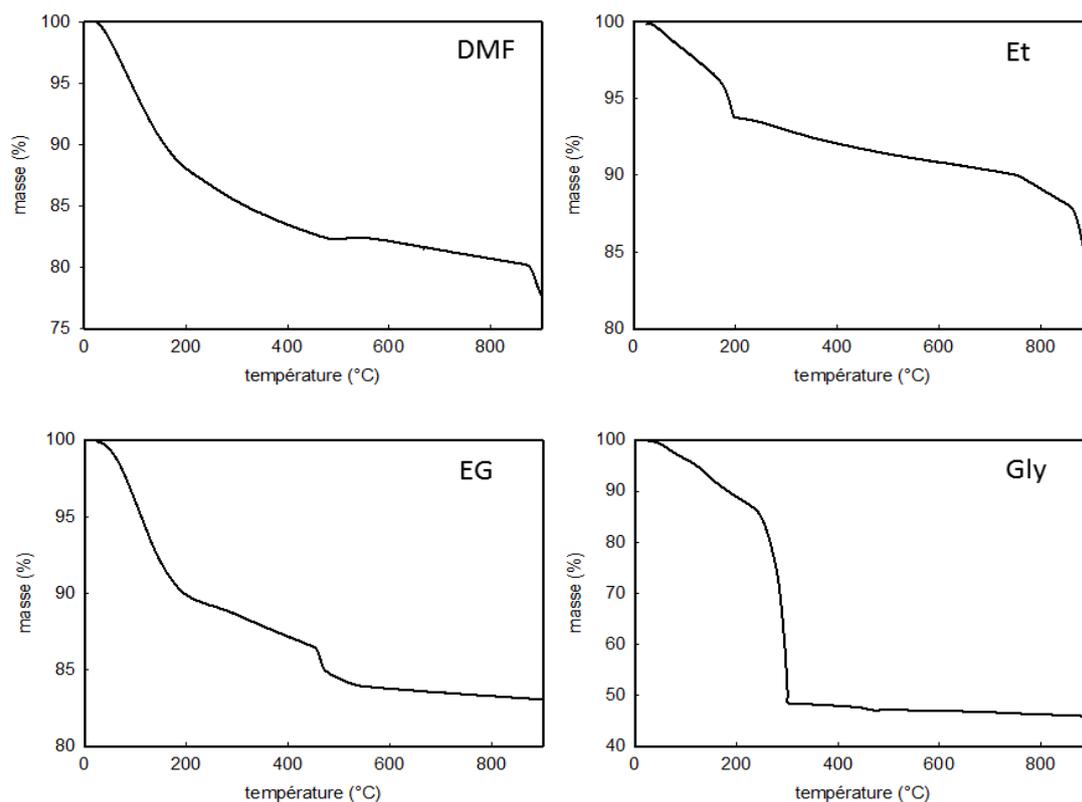


Figure 2.5 : ATG à 5°C/mn sous air des échantillons synthétisés par la méthode « classique » dans les différents solvants

Les ATG ont été réalisées de 25°C (température ambiante) à 900°C (rampe en température de 5°C/min) sous air. Les profils observés diffèrent selon les échantillons. Nous constatons pour tous les échantillons un premier palier (une première perte de masse variant de 7 à 13% selon l'échantillon) allant de l'ambiante jusqu'aux alentours de 200°C.

Cette première perte de masse peut être attribuée à l'eau résiduelle physisorbée en surface des échantillons (malgré leur séchage préalable sous vide primaire plusieurs heures à 80°C). Pour les échantillons Mn-DMF et Mn-EG, nous pouvons observer une deuxième perte de masse allant de 200°C à environ 450°C. Celle-ci pourrait être attribuée au retrait de l'eau plus étroitement liée au matériau c'est-à-dire à l'eau incluse au sein de la porosité du matériau [55]. Dans le cas de Mn-EG, cette perte de masse peut en plus également correspondre à la perte des molécules d'éthylène glycol (combustion de l'éthylène glycol) [56]. L'analogie peut être faite avec l'échantillon Mn-Gly où la grande perte de masse observée entre 250 et 300°C pourrait également correspondre à la perte des molécules de glycérol ($T_{eb} = 290^{\circ}\text{C}$) retenues au sein des pores du matériau,

en plus de l'eau. Notons que la perte de masse en dessous de 400°C pour l'échantillon obtenu dans le glycérol est la plus élevée ce qui pourrait indiquer des interactions spécifiques entre le MnO₂ et les molécules de solvant riches en fonction alcool.

En générale, au-delà de 400°C le MnO₂ commence à se transformer en Mn₂O₃ (ce dernier devenant la phase majoritaire de 600°C à 800°C environ). Puis, aux alentours de 900°C Mn₂O₃ se transforme en Mn₃O₄ [7,55]. Ces transformations de phases associées à des pertes de masses pourraient justifier les profils observés pour les échantillons Mn-DMF et Mn-Et sur ces plages de températures. D'autres études confirment ces résultats d'analyses thermogravimétriques liées aux pertes d'eau ainsi qu'aux transformations de phases des oxydes de manganèse [57–59].

L'eau contenue dans les pores joue un rôle sur les performances électrochimiques [31,60]. Ainsi, l'échantillon Mn-Gly, montrant la plus grande perte de masse entre 250 et 300°C environ (associée en partie à l'eau contenue dans les pores) serait l'échantillon le plus hydraté, et/ou en interaction avec le Gly, supposant un impact positif sur les futures performances électrochimiques.

La technique de diffraction des rayons X (DRX) a également été utilisée afin de caractériser ces matériaux.

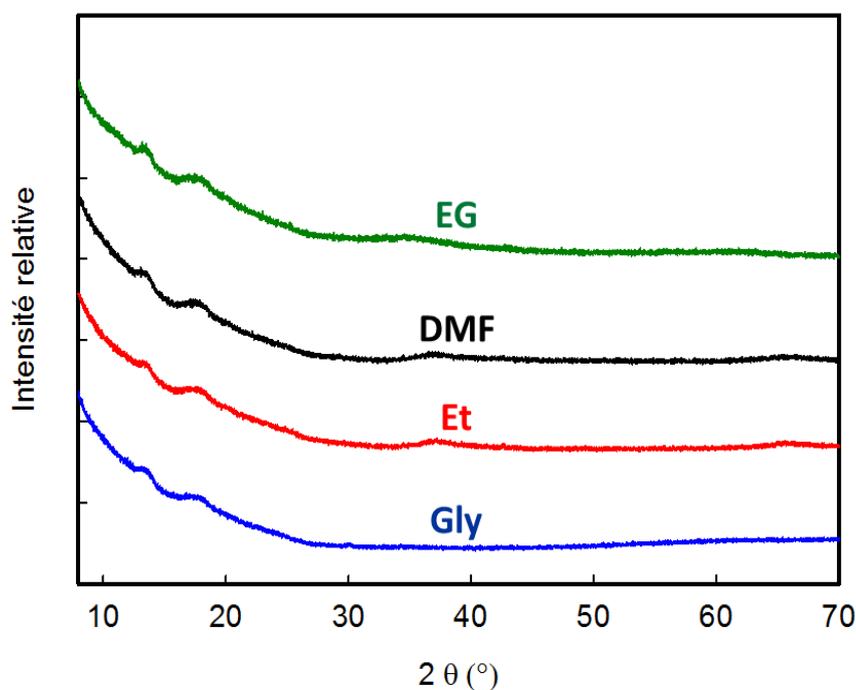


Figure 2.6 : Diffractogrammes des échantillons synthétisés par la méthode « classique » dans les différents solvants

Les diffractogrammes exposés sur la figure 2.6 mettent clairement en évidence la structure essentiellement amorphe des quatre échantillons synthétisés. Ceci se traduit par la quasi-absence de pics caractéristiques des échantillons cristallisés. Ces échantillons ont donc le même profil au niveau structural (ils sont globalement amorphes) mais comme nous l'avons vu précédemment avec les clichés MEB, ils possèdent des morphologies différentes (pouvant correspondre à différentes phases d'oxydes de manganèse). D'après quelques études relevées dans la littérature (conclusions tirées d'analyses XPS), les oxydes de manganèse synthétisés à température ambiante par réduction avec les solvants DMF et éthanol correspondraient à une phase MnO_2 tandis que ceux obtenus par réduction avec le glycérol ou l'éthylène glycol correspondraient majoritairement à une phase Mn_2O_3 amorphe [23,24]. Nous pouvons essayer de corrélérer ces affirmations aux courbes d'ATG présentées plus haut (figure 2.5). En effet, les échantillons Mn-EG et Mn-Gly n'ont pas de « pentes » entre 550°C et 900°C correspondant à des pertes de masses liées à des transformations de phases (MnO_2 à Mn_2O_3 puis Mn_2O_3 à Mn_3O_4) contrairement à Mn-DMF et Mn-Et. Ceci peut être cohérent avec les études décrites dans la référence [24] où il est indiqué que dans le cas des solvants EG et Gly, Mn_2O_3 est directement obtenu lors de la synthèse à température ambiante alors que pour le DMF et l'éthanol, il s'agit d'une phase MnO_2 (qui se transformerait en Mn_2O_3 puis en Mn_3O_4 lors d'une augmentation des températures comme le suggèrent les pertes de masses observées sur les courbes d'ATG).

2.2.2.2. Caractérisations électrochimiques

Suite aux caractérisations physico-chimiques exposées précédemment, des études électrochimiques ont été réalisées sur les oxydes de manganèse synthétisés.

Toutes les électrodes ont été préparées suivant la même procédure, qui consiste en un mélange de l'oxyde de manganèse (la matière active) avec du noir de carbone (30%) et du liant PTFE (10%).

Les oxydes de manganèse étant faiblement conducteurs électronique l'ajout de noir de carbone permet d'assurer la conductivité électronique en améliorant la percolation des charges au sein du matériau. Le liant, quant à lui, assure la tenue mécanique de l'électrode. L'ensemble est ensuite pressé sur une grille d'acier inoxydable sous une pression de 6 tonnes et l'électrode est séchée à 60°C sous vide pendant quelques heures.

La masse de matière active (la masse de l'oxyde de manganèse uniquement) au sein de l'électrode est autour de $2\text{mg}/\text{cm}^2$.

Les tests sont effectués dans un dispositif à trois électrodes (voir schéma du dispositif en annexes).

L'électrode de travail (WE) correspond aux différents oxydes synthétisés, la contre – électrode (CE) est faite à base de carbone activé (CA) et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS). L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de K_2SO_4 0,5 M, des résultats montrant des performances de capacitance de MnO_2 légèrement supérieures en milieu K_2SO_4 à haut régime par rapport au milieu Na_2SO_4 à 0,5M en milieu aqueux du fait d'un rayon de K^+ hydraté moindre (par rapport à Na^+) et d'une conductivité ionique plus importante [51,61].

Des études en voltammétrie cyclique ont été menées afin d'observer et de comprendre le comportement électrochimique des différents oxydes de manganèse synthétisés.

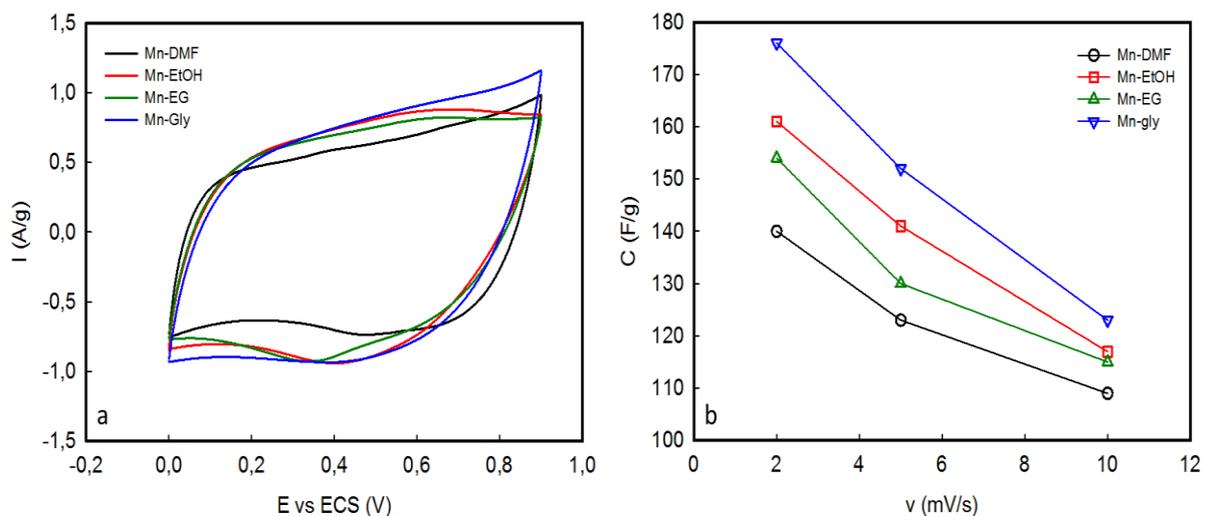


Figure 2.7 : (a) voltammogrammes cycliques à 5 mV/s et (b) capacitances spécifiques massiques en fonction de la vitesse de balayage des différents oxydes de manganèse caractérisés en dispositif à 3 électrodes dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M.

La figure 2.7 (a) représente les voltammogrammes à 5 mV/s et la figure 2.7 (b) l'évolution de la capacitance spécifique massique en fonction de la vitesse de balayage des quatre matériaux dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M. Le comportement pseudo-capacitif de l'oxyde de manganèse est visible dans les quatre cas. L'électroactivité est plus importante lorsque le solvant de synthèse utilisé est le glycérol (Mn-Gly). Ceci se caractérise par un voltammogramme possédant des courants gravimétriques plus élevés.

La capacitance spécifique massique est calculée par intégration de la charge lors du balayage en réduction par la formule suivante :

$$C = \frac{I \times t}{\Delta V \times m_t} \quad \text{Eq. 8}$$

Où I est le courant, t le temps de décharge (lors du balayage en réduction), ΔV la fenêtre électrochimique et m_t la masse de matière active.

A une vitesse de balayage de 2 mV/s la capacitance spécifique massique, mesurée à partir des différents voltamogrammes par intégration des quantités de charge, est de : 177 F/g pour Mn-Gly, 161 F/g pour Mn-Et, 155 F/g pour Mn-EG et 140 F/g pour Mn-DMF. Dans la littérature, les capacitances observées pour ce type de synthèses sont du même ordre de grandeur (entre 110 et 200 F/g). Cependant, d'après *V. Subramanian et al.* [24] les meilleures performances à bas régime (2 mV/s) sont observées pour des synthèses réalisées dans l'éthanol. Ils relient directement l'augmentation des performances électrochimiques à l'augmentation des surfaces spécifiques. Néanmoins, malgré la surface spécifique élevée (245 m²/g) pour leur oxyde obtenu avec la synthèse réalisée dans le glycérol, ils obtiennent une capacitance beaucoup plus faible que dans le cas de l'éthanol. Celle-ci passe de 200 F/g (éthanol) à 133 F/g (glycérol) dans l'électrolyte Na₂SO₄ 1M à une vitesse de balayage de 2 mV/s. Ils expliquent ce résultat par la présence de la phase Mn₂O₃ amorphe (mise en évidence par analyses XPS) avec présence de Mn à l'état d'oxydation 3⁺ dans le cas de la synthèse en milieu glycérol, ce qui entrainerait une chute des capacitances.

Dans notre cas, c'est pourtant l'oxyde de manganèse synthétisé dans le glycérol qui présente les meilleures capacitances (Sachant que la concentration en sel et la nature du sel utilisé pour notre étude sont différentes de celle de *V. Subramanian*).

Nous pouvons donc globalement relier (exception faite pour l'échantillon Mn-EG) les résultats électrochimiques observés aux surfaces spécifiques déterminées précédemment. En effet, une tendance indiquant que plus les surfaces totales développées par les matériaux sont élevées, meilleures sont leurs capacitances spécifiques est bien observée. Ce constat est notamment visible pour les échantillons Mn-DMF à $v= 2\text{mV/s}$ ($S_{\text{total}} = 48 \text{ m}^2/\text{g}$ et $C = 137 \text{ F/g}$) et Mn-Gly ($S_{\text{total}} = 339 \text{ m}^2/\text{g}$ et $C =$

177 F/g). Cependant la surface spécifique n'est pas le seul facteur jouant sur les performances électrochimiques. Comme précisé précédemment via le profil des courbes ATG, l'échantillon Mn-Gly semble être le plus hydraté/complexé ce qui aurait un impact positif sur les performances électrochimiques et serait effectivement en accord avec les capacitances spécifiques massiques calculées précédemment.

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a également été utilisée pour caractériser ces matériaux. Les tests ont été réalisés en cellule à trois électrodes dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M et au potentiel à circuit ouvert (Voc). La gamme de fréquence étudiée va de 500 kHz à 10 mHz.

Les diagrammes de Nyquist des différentes électrodes de MnO_2 sont représentés sur la figure 2.8 ci-dessous.

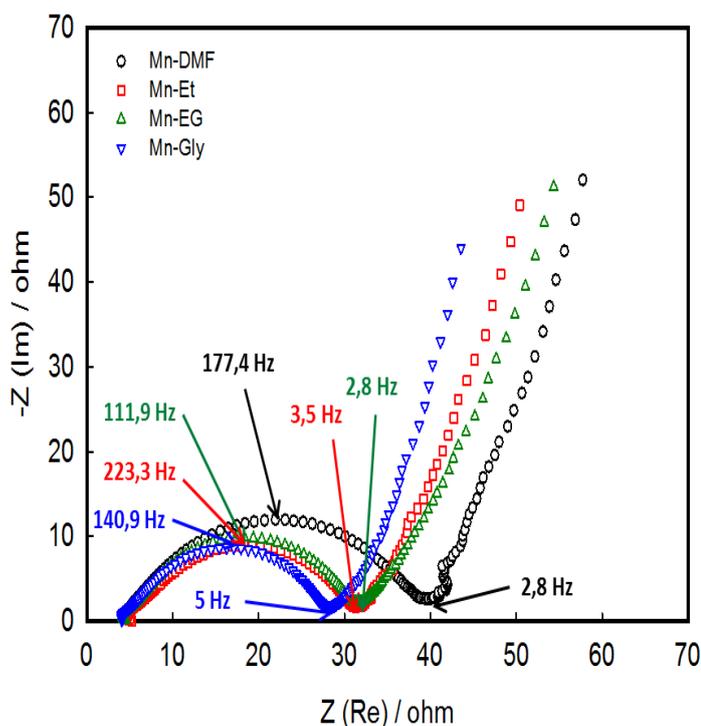
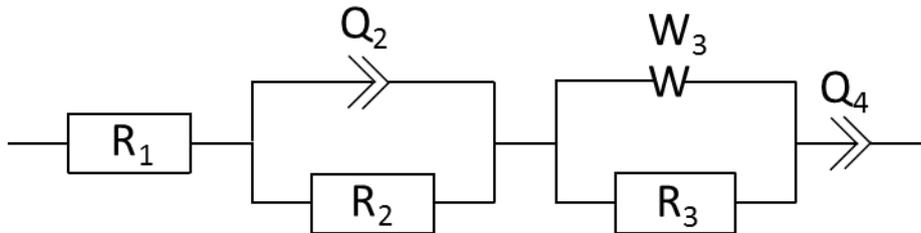


Figure 2.8 : diagrammes de Nyquist à Voc des différentes formulations d'électrodes d'oxydes de manganèse sur grille d'acier inox dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M obtenus en dispositif à trois électrodes.

Le diamètre du demi-cercle correspond à la résistance de transfert de charge (à l'interface matériau d'électrode/électrolyte). Les valeurs de résistances de transfert de charges (R_{tc}) sont de 22,7 ohms, 25,7 ohms, 26,2 ohms et 34,5 ohms pour Mn-Gly, Mn-Et, Mn-EG et Mn-DMF respectivement. Le transfert de charge serait donc amélioré pour

l'échantillon Mn-Gly, ce qui pourrait être corrélé avec une augmentation des performances de stockage électrochimique. Ceci serait donc en accord avec les capacités de ces matériaux exposées plus haut (figure 2.7).

Le circuit équivalent attribué à ces échantillons est le suivant :



R_1 correspond à la résistance série équivalente (résistance de la cellule électrochimique, contribution des fils et surtout de l'électrolyte....). Q_2 correspond à la capacité de double couche à la surface de l'électrode. W_3 correspond à l'impédance de Warburg (élément de diffusion associé à la résistance de transfert de charge et à la capacité de double couche dans le matériau poreux). R_2 est la résistance au transfert de charge à l'interface électrolyte/matériau d'électrode. R_3 est la résistance à la diffusion des ions dans les pores du matériau d'électrode et Q_4 correspond à la capacité totale du matériau (en prenant en compte la double couche et la diffusion dans les pores).

Afin de mieux comprendre les phénomènes de stockage des charges au sein de ces matériaux nous avons cherché à évaluer la contribution capacitive et faradique de la pseudocapacité au sein des différents oxydes synthétisés.

D'après la référence [62] deux relations peuvent-être exprimées afin d'étudier ces contributions.

La première est une relation impliquant la capacité spécifique et l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage.

$$C = \text{constante} \times v^{-1/2} + C_{\infty} \quad \text{Eq. 9}$$

C_{∞} correspond à l'interception avec l'axe C, c'est-à-dire à la capacité spécifique aux vitesses de balayages infiniment élevées. A ces vitesses les phénomènes de diffusion au

sein du matériau (le « bulk ») ne sont pas considérés et donc C_∞ correspond à la capacitance de surface du matériau (la contribution purement capacitive).

La seconde est une relation impliquant l'inverse de la capacitance spécifique et la racine carrée de la vitesse de balayage.

$$C^{-1} = \text{constante} \times v^{1/2} + C_0^{-1} \quad \text{Eq. 10}$$

C_0^{-1} correspond à l'inverse de la capacitance spécifique aux vitesses de balayage infiniment faibles. Celle-ci peut donc être associée à la capacitance totale du matériau (contribution de surface plus contribution du « bulk »).

Les courbes mettant en jeu les équations précédentes sont exposés sur la figure 2.9.

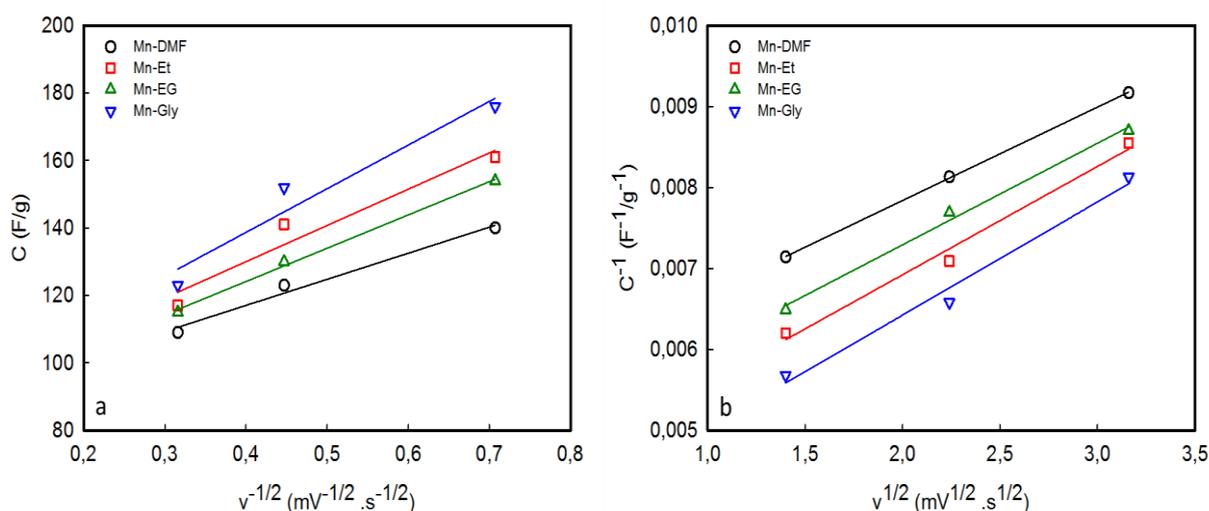


Figure 2.9 : (a) capacitance spécifique en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage et (b) inverse de la capacitance spécifique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage des échantillons caractérisés en cellule à trois électrodes dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M.

Les capacitances spécifiques de surface sont donc obtenues à partir de l'interception des courbes avec l'axe C (figure 2.9a) et les capacitances spécifiques totales à partir de l'interception des courbes avec l'axe C^{-1} (figure 2.9b)

La capacitance au sein du matériau (le « bulk ») peut-être facilement déduite de la manière suivante : $C_{\text{bulk}} = C_0 - C_\infty$

Le tableau ci-dessous résume les différentes capacitances obtenues pour les quatre matériaux.

Tableau 2.4: capacitances spécifiques de surface, du bulk et totale des quatre oxydes de manganèse

	Mn-DMF	Mn-Et	Mn-EG	Mn-Gly
C_{surface} (F/g)	86,1	87	84,6	86,9
C_{bulk} (F/g)	95,7	151,1	123,7	190,9
C_{totale} (F/g)	181,8	238,1	208,3	277,8

Les quatre matériaux présentent des capacitances surfaciques semblables. Nous avons montré précédemment qu'un lien entre surface spécifique élevée et capacitance élevée semblait être observé pour ces matériaux. Cependant, au vu des résultats exposés dans le tableau 2.4 ci-dessus, il ne semble pas possible pour le moment de relier les capacitances de surface aux surfaces externes (S_{ext}) développées par les quatre matériaux.

Les matériaux possédant une capacitance C_{bulk} élevée induisent des phénomènes faradiques plus importants. Ainsi Mn-Gly serait l'échantillon maximisant ces phénomènes ce qui conduit à une capacitance spécifique totale plus élevée. Ces résultats sont en accord avec ceux observés précédemment par voltammétrie cyclique. Dans ce cas, nous observons que les capacitances totales semblent cohérentes avec les surfaces spécifiques totales (tableau 2.3) développées par les matériaux. Des analyses plus pointues par microbalance à cristal de quartz couplé à la voltammétrie cyclique (EQCM « classique ») ou à la spectroscopie d'impédance électrochimique (ac-electrogravimétrie) permettraient certainement de mieux analyser les espèces ioniques et moléculaires mises en jeu et leur contribution relative lors du stockage. L'effet de la distribution de la taille des pores sur les cinétiques de transfert d'ions pourraient être étudiées plus en détail [63].

2.2.3. Effet du recuit sur les oxydes de manganèse synthétisés à température ambiante

A partir des poudres synthétisées à température ambiante (voir partie 2.2.1), un recuit a été réalisé jusqu'à 400°C sous air sur celles-ci, le but étant de voir l'effet direct d'un recuit sur les poudres tant au niveau des morphologies et des propriétés physico-chimiques qu'au niveau électrochimique.

2.2.3.1. Caractérisations physico-chimiques

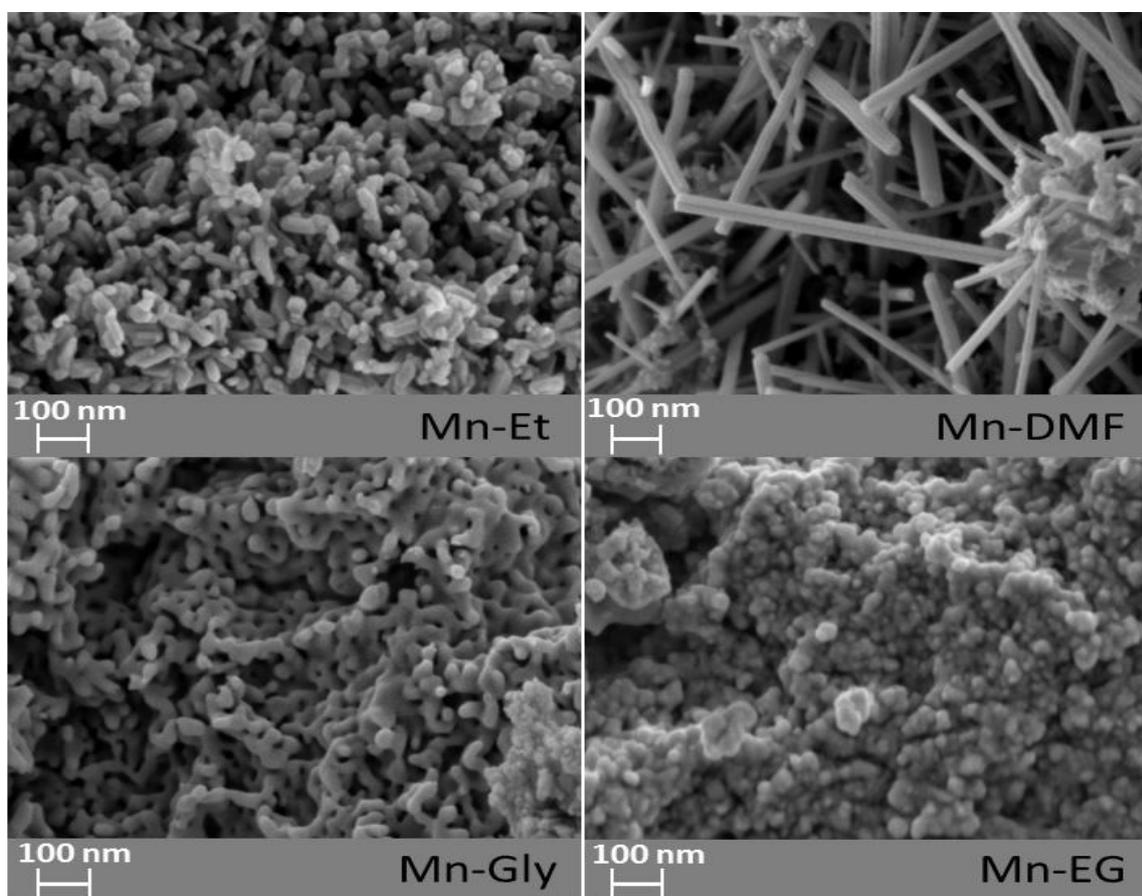


Figure 2.10 : clichés MEB des différentes poudres obtenues par la synthèse « classique » avec les différents solvants de synthèse après recuit à 400°C

Des changements au niveau de la morphologie sont clairement observés par rapport aux échantillons avant recuit. En effet les clichés MEB exposés sur la figure 2.10 sont totalement différents de ceux observés à température ambiante. Pour la synthèse réalisée dans le solvant éthanol, les particules précédemment sous formes de « billes » sphériques prennent des formes de « granules » plus allongées. Pour celle réalisée dans le DMF, de particules sphériques nous passons à de longs bâtonnets, dans le cas du glycérol, d'une phase compacte à de petits chapelets et pour l'éthylène glycol, d'une phase également compacte à des billes agglomérées. Nous allons maintenant étudier quel va être l'impact sur la structure cristallographique, les porosités ainsi que sur les performances électrochimiques.

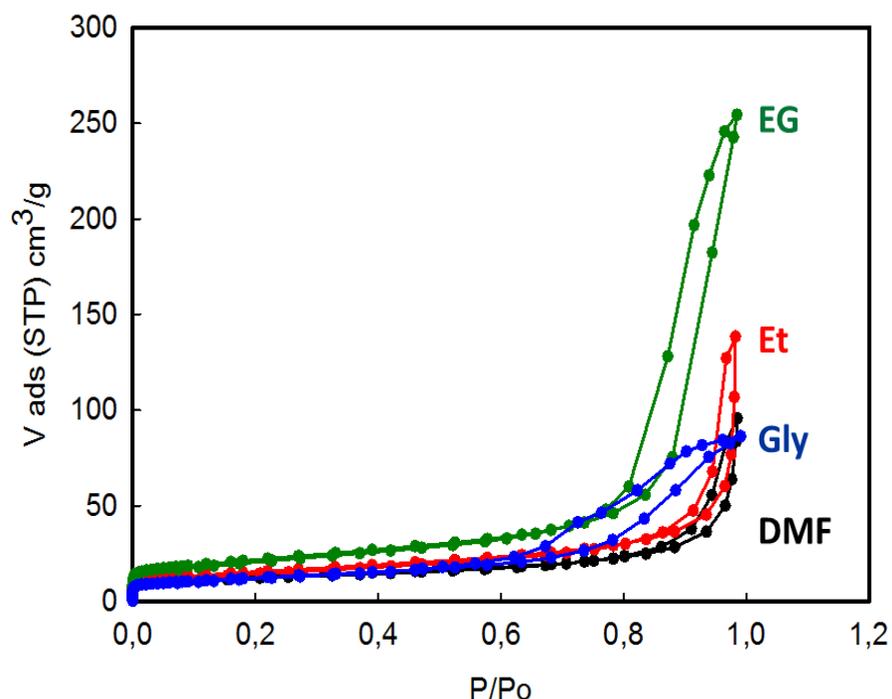


Figure 2.11 : isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K des échantillons synthétisés par la méthode « classique » dans les différents solvants après avoir subi un recuit à 400°C sous air

La figure 2.11 représente les isothermes d'adsorption des différents échantillons ayant subi un recuit à 400°C sous air. Comme précédemment, nous pouvons à nouveau les associer à des isothermes de type IV avec présence de micro et mésoporosité. Cependant les profils des hystérèses diffèrent un peu de ceux observés avant le recuit. Mn-Gly, Mn-Et et Mn-DMF correspondraient toujours aux types H2, H1 et H4 respectivement, tandis que Mn-EG se rapprocherait maintenant du type H1 comme Mn-Et. Ce changement de profil de l'isotherme induit un changement de la forme des pores. L'isotherme de Mn-Et est toutefois moins développé que celui de Mn-EG. Ceci peut être dû à la déstructuration/dénaturation du matériau suite au recuit qui a entraîné une diminution du volume poreux (voir tableau ci-dessous). En effet, après recuit, ce volume passe de 0,76 cm^3/g à 0,21 cm^3/g pour Mn-Et tandis que pour Mn-EG il passe de 0,44 cm^3/g à 0,39 cm^3/g (très peu de variation).

Tableau 2.5 : Résultats sur les porosités et surfaces spécifiques des quatre matériaux synthétisés par la méthode « classique » dans les différents solvants après avoir subi un recuit à 400°C.

Type de synthèse	Échantillons	Dégazage à	cm ³ /g		Å	m ² /g		
	MnO ₂	150°C	W _{total}	W _o	L _o	S _{ext}	S _{micro}	S _{total}
Classique (échantillons recuits à 400°C)	DMF	2,82	0,15	0,02	12	32	33	65
	Et	0,80	0,21	0,02	14,4	46	28	74
	Gly	0	0,13	0,02	11,1	38	36	74
	EG	3,3	0,39	0,03	11,7	66	51	117

le tableau 2.5 dresse les résultats en termes de porosités et de surfaces des quatre échantillons d'oxydes de manganèse synthétisés par la méthode classique après avoir subi un recuit à 400°C. Nous constatons de faibles pertes de masse (correspondant essentiellement à l'eau résiduelle ancrée dans la porosité des échantillons) comparé à ces mêmes poudres n'ayant pas subi le recuit. En effet les échantillons ayant été chauffés à 400°C, la quasi-totalité de l'eau est évacuée des pores à cette température. Ici encore, la proportion du volume microporeux (W_o) est faible par rapport au volume poreux total du matériau (W_{total}). Après recuit à 400°C les échantillons sont toujours essentiellement mésoporeux. C'est au niveau des surfaces que des différences importantes sont à noter comparé aux échantillons à température ambiante (avant recuit).

Tableau 2.6 : comparaison des surfaces spécifiques des échantillons avant et après traitement thermique

Échantillons	Avant recuit			Après recuit		
	S _{ext}	S _{micro}	S _{total}	S _{ext}	S _{micro}	S _{total}
DMF	12	36	48	32	33	65
Et	119	86	205	46	28	74
Gly	261	78	339	38	36	74
EG	272	84	356	66	51	117

En effet la quasi-totalité des poudres après recuits voient leur surface totale grandement diminuée (excepté Mn-DMF qui garde cependant la surface la plus faible). Ceci s'explique par le fait que les échantillons soient tous cristallisés à cette température de 400°C (ceci est confirmé plus bas sur la figure 2.12 par les DRX). En effet de manière générale les poudres cristallines possèdent des surfaces spécifiques plus faibles que les poudres amorphes [26]. Ceci est en accord avec ce qui a été observé précédemment sur les clichés MEB où la morphologie a changé entre les échantillons recuits à 400°C et les échantillons non recuits.

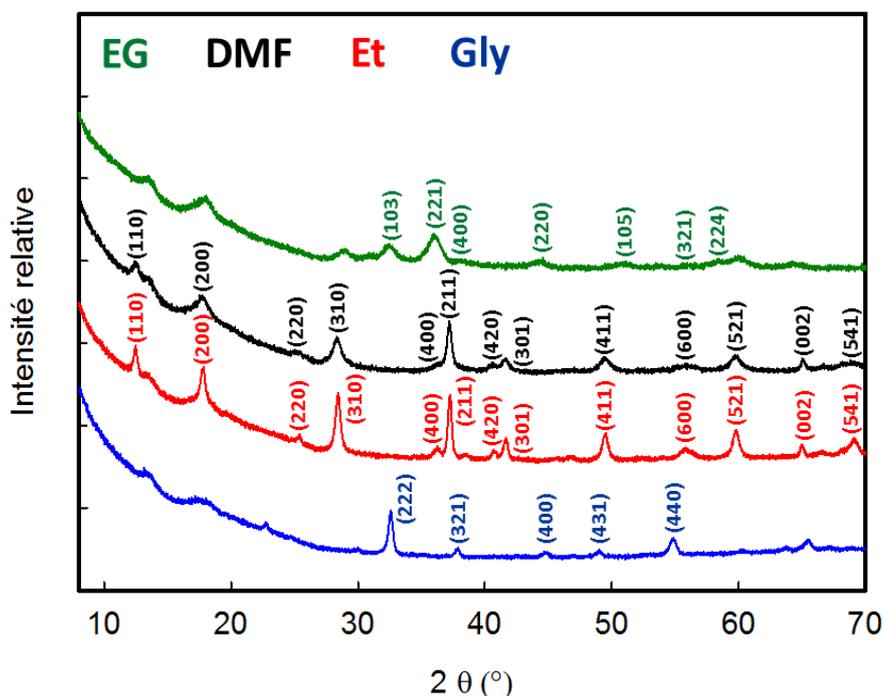


Figure 2.12 : Diffractogrammes des échantillons synthétisés par la méthode « classique » dans les différents solvants après recuit à 400°C

Les diffractogrammes des échantillons après recuit sont présentés sur la figure 2.12. Après le recuit à 400°C, des pics apparaissent sur les diffractogrammes des différents échantillons. Ceci nous indique que les poudres sont passées d'un état presque totalement amorphe (voir DRX des échantillons « synthèse classique » figure 2.6) à un état cristallisé. Cependant, des différences sont observables selon la nature du solvant de synthèse utilisé. Les poudres obtenues lors de la synthèse avec le DMF ou l'éthanol ont le même profil DRX après recuit. En accord avec *O. Ghodbane et al.* [4] ces derniers semblent correspondre à une structure cryptomelane (correspondant à la phase α -MnO₂ après recuit à 400°C d'après la référence [7]). Les poudres obtenues en utilisant le

glycérol et l'éthylène glycol en tant que solvant de synthèse possèdent des structures cristallines différentes après recuit à 400°C (et donc cristallisation). L'oxyde obtenu à partir de l'éthylène glycol (EG) pourrait correspondre à la phase cristallisée Mn_3O_4 (structure hausmannite) tandis que celui obtenu à partir du glycérol (gly) pourrait correspondre à la phase cristallisée Mn_2O_3 (structure bixbyite) d'après la référence [64]. D'autres études montrent l'obtention de phases Mn_2O_3 et Mn_3O_4 en utilisant des solvants comme le glycérol et l'éthylène glycol [56,65–67]. Cette évolution des oxydes de structures globalement amorphes à des structures cristallines (également confirmé par les analyses de surfaces spécifiques ainsi que par les clichés MEB précédemment exposés) va possiblement induire des changements sur les propriétés électrochimiques de ces derniers.

2.2.3.2. Caractérisations électrochimiques

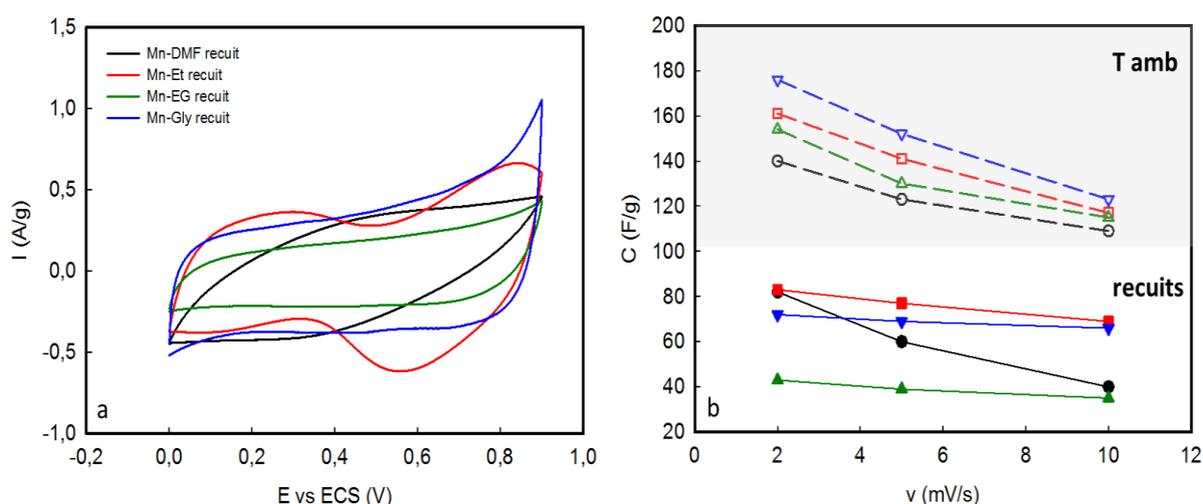


Figure 2.13 : (a) voltammogrammes cycliques à 5mV/s et (b) capacité spécifique massique en fonction de la vitesse de balayage des différents oxydes de manganèse après recuit à 400°C caractérisés en dispositif à trois électrodes dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M.

D'après la figure 2.13 (b) représentant la capacité spécifique massique en fonction de la vitesse de balayage des matériaux avant (T_{amb}) et après recuits dans K_2SO_4 0,5M, une chute de la capacité spécifique est clairement observée pour les oxydes de manganèse ayant subi le recuit à 400°C.

Ceci est globalement en accord avec les analyses surfaciques qui indiquent une chute importante de la surface spécifique des matériaux après cristallisation (excepté Mn-DMF qui possède malgré tout toujours la surface totale la plus petite).

Ces résultats confirment ceux décrits dans la littérature, mettant en évidence une chute des capacitances des oxydes de manganèse (préalablement synthétisés à l'état amorphes) lors de l'augmentation de la température des recuits et donc lors de la cristallisation des poudres [26,30].

Le recuit des poudres présente donc un effet négatif sur les performances électrochimiques des oxydes de manganèse synthétisés.

2.3. Synthèse assistée par Micro-ondes des oxydes de manganèse

Toujours dans le but de réaliser des synthèses d'oxydes de manganèse à la fois simples et conduisant à des matériaux ayant de bonnes propriétés physico-chimiques et électrochimiques nous avons synthétisé ces oxydes avec l'usage des micro-ondes. Le but étant de gagner un temps important sur la synthèse tout en gardant ou améliorant les performances obtenues lors de la synthèse « classique » précédemment réalisée.

2.3.1. Description de la synthèse assistée par micro-onde

Pour la synthèse du MnO_2 par micro-ondes nous avons procédé de la manière suivante : 400 mg de permanganate de potassium (comme oxydant) est dissous dans 12 ml d'eau distillée. La solution est agitée (dispersion au bain ultrasons) pendant 10 minutes afin d'obtenir une solution homogène. Cette solution est ensuite ajoutée à une autre solution de 8 ml d'un agent réducteur (DMF ou glycérol). Le mélange réactionnel est ensuite mis dans une enceinte micro-onde et subit une agitation sous l'effet du rayonnement micro-onde pendant un temps donné (allant de 1 à 10 min) à température ambiante. La solution est filtrée et séchée sous vide à 80°C pendant au moins 4 heures.

Le four micro-onde utilisé est un Monowave 300 de marque Anton Paar. Celui-ci est différent d'un four micro-onde « domestique » souvent utilisé dans la littérature [68–70]. Dans notre cas le volume irradié par les micro-ondes est bien plus faible (30 ml environ)

que dans un four traditionnel, les conditions de pressions sont différentes et les paramètres de température sont bien contrôlés.

2.3.2. Effet des micro-ondes par rapport à la synthèse « classique »

Dans cette partie, l'objectif est de comparer les oxydes obtenus à partir de la synthèse « classique » à ceux obtenus par la synthèse assistée par micro-ondes (temps de synthèse : 1 min) à température ambiante. Les résultats exposés sont ceux obtenus à partir des synthèses réalisées avec les solvants DMF et glycérol. Nous avons opté pour une comparaison avec ces deux solvants car lors de la synthèse « classique » nous avons observé qu'ils conduisaient à des oxydes possédant des caractéristiques morphologiques, structurales, surfaciques et électrochimiques différentes. Nous pourrions ainsi observer si ces différences sont toujours valables dans le cas de la synthèse assistée par micro-ondes.

2.3.2.1. Caractérisations physico-chimiques

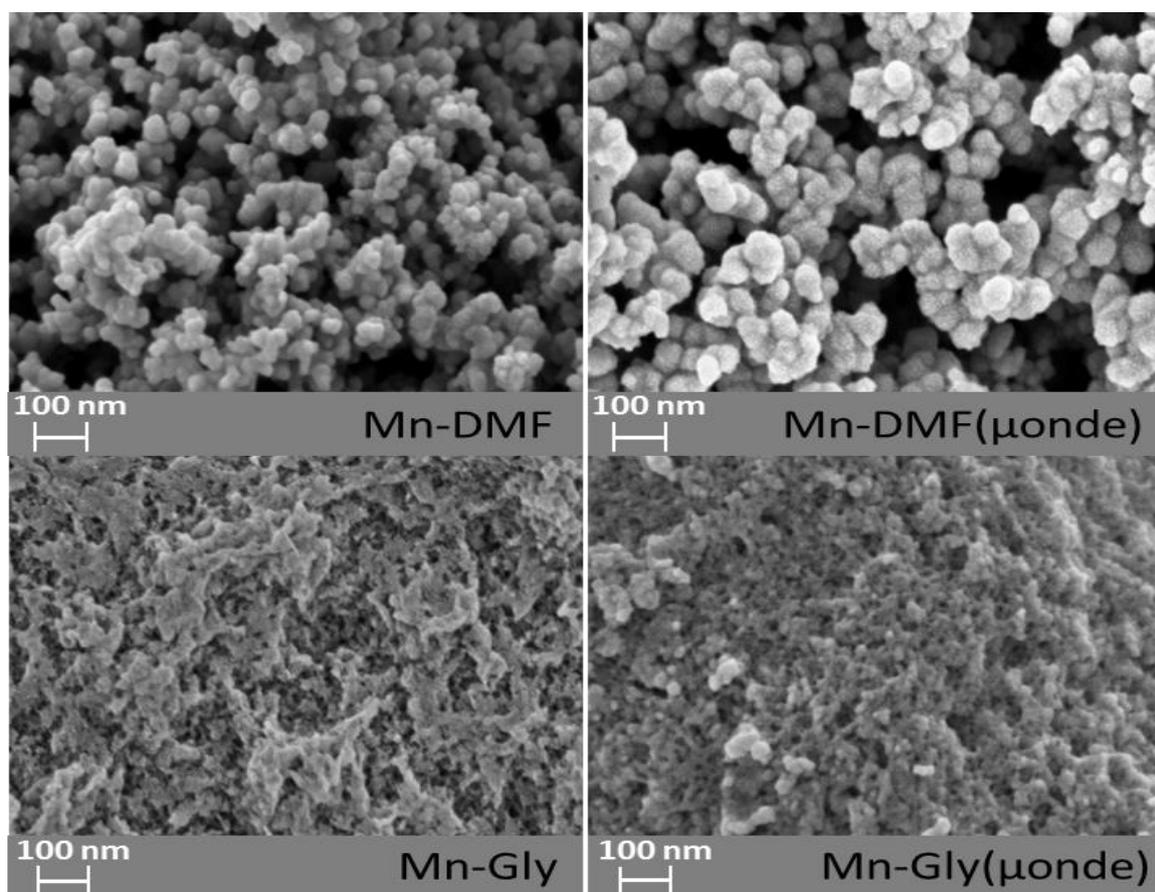


Figure 2.14: clichés MEB des différentes poudres obtenues par la synthèse « classique » ainsi que par la synthèse assistée par μ ondes dans les solvants DMF et Gly à Tamb

La figure 2.14 montre les clichés MEB des échantillons obtenus par la synthèse « classique » et par la synthèse « μ onde » dans les solvants DMF et Glycérol. Ces clichés laissent entrevoir de légères modifications morphologiques entre les échantillons selon la voie de synthèse. Dans le cas du solvant de synthèse DMF, nous observons le même type de particules mais elles sont cependant plus grosses lorsque la synthèse est assistée par μ onde. Avec le solvant de synthèse glycérol, la morphologie ne semble pas réellement modifiée (peut-être légèrement moins compacte lorsque la synthèse est réalisée par μ ondes).

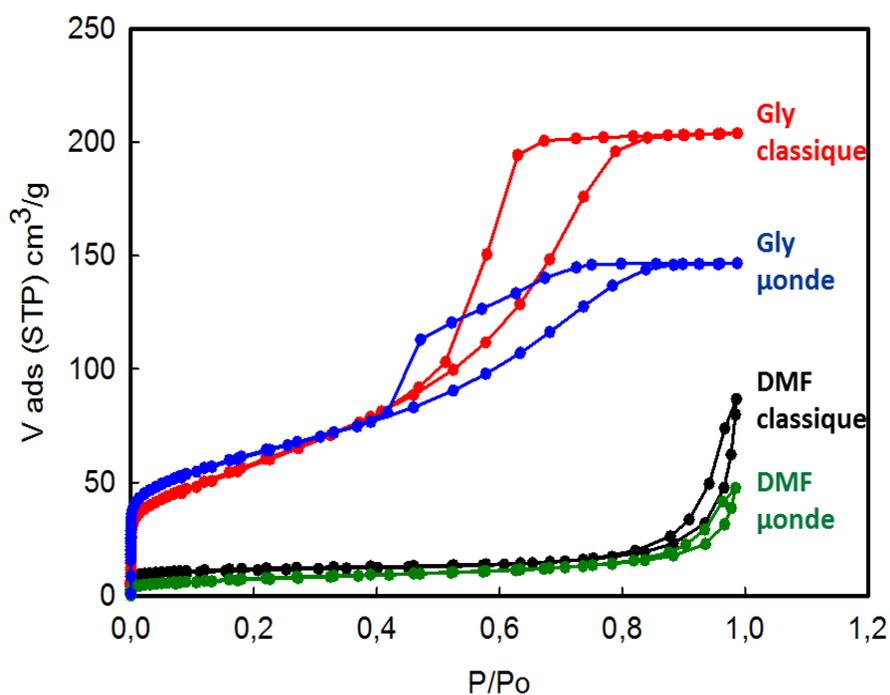


Figure 2.15 : isothermes d'adsorption/désorption à 77 K des échantillons synthétisés par la méthode « classique » et par l'effet des μondes dans les solvants DMF et Gly à température ambiante.

La figure 2.15 compare les isothermes d'adsorption entre les échantillons synthétisés par la méthode « classique » et ceux synthétisés par la méthode « μonde ». Pour un même solvant de synthèse (DMF ou Gly) les isothermes (toujours de type IV) ont globalement la même allure que ce soit avec la synthèse « classique » ou « μonde ». Les hystérèses pour les échantillons Mn-Gly (classique) et Mn-Gly (μonde) sont de type H2 tandis que pour Mn-DMF (classique) et Mn-DMF (μonde) nous sommes en présence d'un type H4. Les isothermes sont plus développés en présence du solvant de synthèse glycérol, ce qui suppose un volume poreux plus élevé pour les matériaux Mn-Gly (classique et μondes).

Tableau 2.7 : Résultats sur les porosités et surfaces spécifiques des matériaux synthétisés par la méthode classique à T_{amb} ainsi que par l'effet des μ ondes à T_{amb} dans les solvants DMF et Gly.

Type de synthèse	Échantillons Solvants de synthèse	Dégazage à 150°C Perte de masse (%)	cm ³ /g		Å L _o	m ² /g		
			W _{total}	W _o		S _{ext}	S _{micro}	S _{total}
Classique (T_{amb})	DMF	13	0,13	0,02	11,1	12	36	48
	Gly	19,9	0,32	0,07	18	261	78	339
μ onde (T_{amb})	DMF	11,7	0,07	0,01	18,8	20	11	31
	Gly	18,8	0,23	0,08	10,4	207	154	361

Le tableau 2.7 rend compte des données sur les porosités et les surfaces spécifiques des échantillons synthétisés par la méthode « classique » et par la méthode « μ onde » à température ambiante. D'une manière générale, que ce soit au niveau de la porosité ou des surfaces spécifiques, pour un même solvant de synthèse (DMF ou Gly) les poudres obtenues semblent suivre le même profil que la synthèse ait été réalisée avec ou sans l'effet μ onde. En effet, les surfaces totales des matériaux synthétisés par la méthode « classique » ou « μ onde » sont similaires pour un même solvant de synthèse. Elles sont bien plus élevées lorsque le solvant utilisé est le glycérol, ce qui est en adéquation avec ce que nous observons sur les isothermes précédents (figure 2.15) ainsi qu'avec la tendance observée depuis le début de ce chapitre.

2.3.2.2. Caractérisations électrochimiques

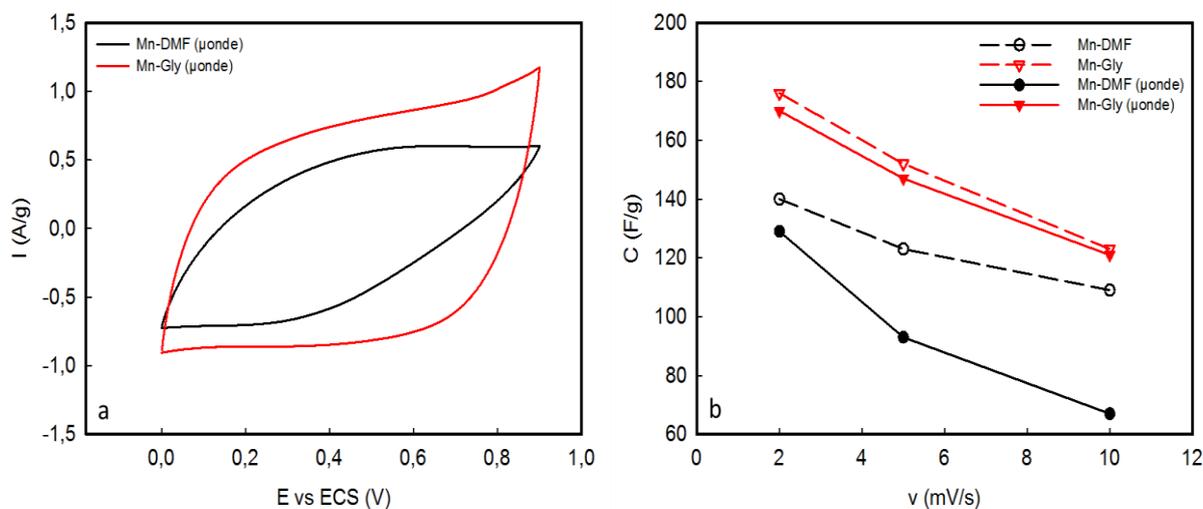


Figure 2.16 : (a) voltammogrammes cycliques à 5mV/s des oxydes de manganèse synthétisés par μ onde dans les solvants DMF et Glycérol à T_{amb} et (b) capacitance spécifique massique en fonction de la vitesse de balayage des oxydes de manganèse (comparaison entre la synthèse classique et la synthèse μ onde) caractérisés en dispositif à trois électrodes dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M.

La figure 2.16 (a) représente les voltammogrammes à 5 mV/s dans K_2SO_4 0,5M des oxydes de manganèse obtenus par la synthèse μ onde dans les solvants DMF et glycérol. L'allure des voltammogrammes montre clairement que l'oxyde synthétisé avec le solvant Glycérol est plus capacitif que celui synthétisé dans le DMF. Ceci est confirmé avec la figure 2.16 (b) lorsque nous observons l'évolution de la capacitance spécifique massique en fonction de la vitesse de balayage. Nous voyons donc comme dans le cas de la synthèse « classique », qu'avec la synthèse assistée par μ onde, l'oxyde obtenu avec le solvant de synthèse glycérol est le plus capacitif quels que soient les vitesses de balayages utilisées (sur la gamme 2-10 mV/s). Un des atouts principaux de la synthèse « μ onde » est la durée du temps de synthèse (1 min contre 6 h pour la synthèse « classique »). Cependant des différences sont à noter par rapport aux capacitances calculées dans le cas de la synthèse « classique » ou « μ onde ». Pour le solvant glycérol, les valeurs sont similaires et ont tendances à s'améliorer (relativement) avec l'augmentation de la vitesse de balayage pour Mn-Gly (μ onde). Pour le solvant DMF, l'augmentation de la vitesse de balayage semble désavantager l'échantillon Mn-DMF (μ onde) par rapport à Mn-DMF. Un lien entre les surfaces spécifiques et les capacitances semble également se profiler. D'après le tableau 2.7, la surface totale développée par l'échantillon Mn-DMF chute

d'environ 36% lorsque la synthèse est réalisée par μ onde. La chute des capacitances pour Mn-DMF (μ onde) pourrait donc être reliée à cette diminution de surface spécifique. Par contre, pour Mn-Gly, la surface spécifique totale est quasiment la même pour la synthèse « classique » ou « μ onde » (seulement 6% de variation) ce qui peut expliquer que les valeurs de capacitances soient assez similaires pour les échantillons Mn-Gly et Mn-Gly (μ onde).

2.3.3. Effet de la température de synthèse micro-ondes

L'étude visée dans cette partie est la mise en évidence (ou non) de la modification des propriétés physico-chimiques et électrochimiques des poudres lorsque la température de la synthèse varie durant l'action des micro-ondes (régulation de la température via un circuit de refroidissement dans l'enceinte μ onde). Le temps de la synthèse choisi est une minute comme expliqué à la fin de la partie précédente. Le mode opératoire est identique, mais la température de synthèse est 80°C et l'étude est réalisée avec les solvants de synthèse DMF et Gly. L'effet des recuits à des températures élevées (400°C) ayant déjà été fait précédemment, nous voulions voir si une augmentation modérée de la température de synthèse (de 25°C à 80°C) influait également sur les propriétés des matériaux.

2.3.3.1. Caractérisations physico-chimiques

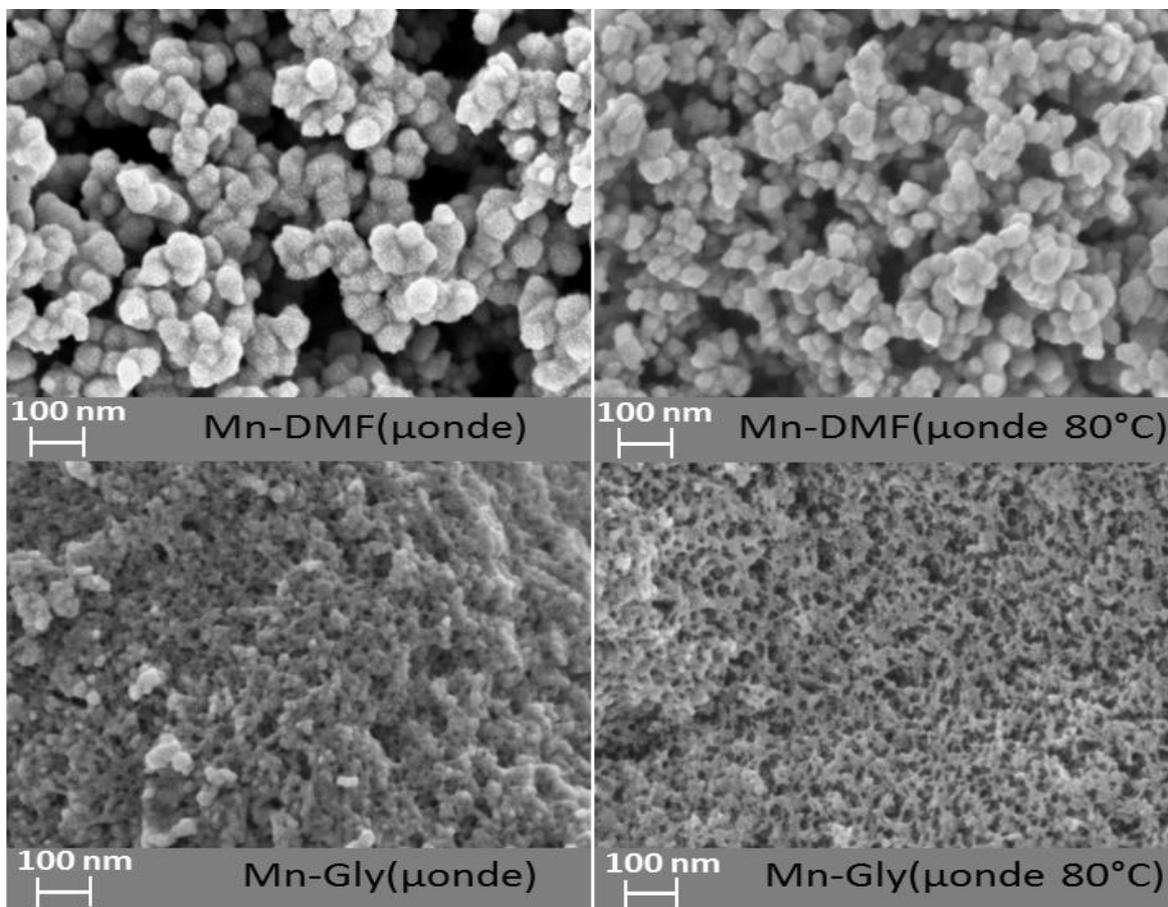


Figure 2.17: clichés MEB des différentes poudres obtenues par la synthèse assistée par μondes dans les solvants DMF et Gly à Tamb et à 80°C

Les clichés MEB exposés sur la figure 2.17 nous laissent observer des modifications morphologiques entre la synthèse à température ambiante et la synthèse à 80°C. Les particules agglomérées sous formes sphériques (cas de la synthèse dans le solvant DMF) sont de plus petites tailles lors d'une synthèse à 80°C et la structure globale des échantillons synthétisés dans le solvant glycérol apparaît beaucoup plus poreuse dans le cas d'une synthèse à 80°C.

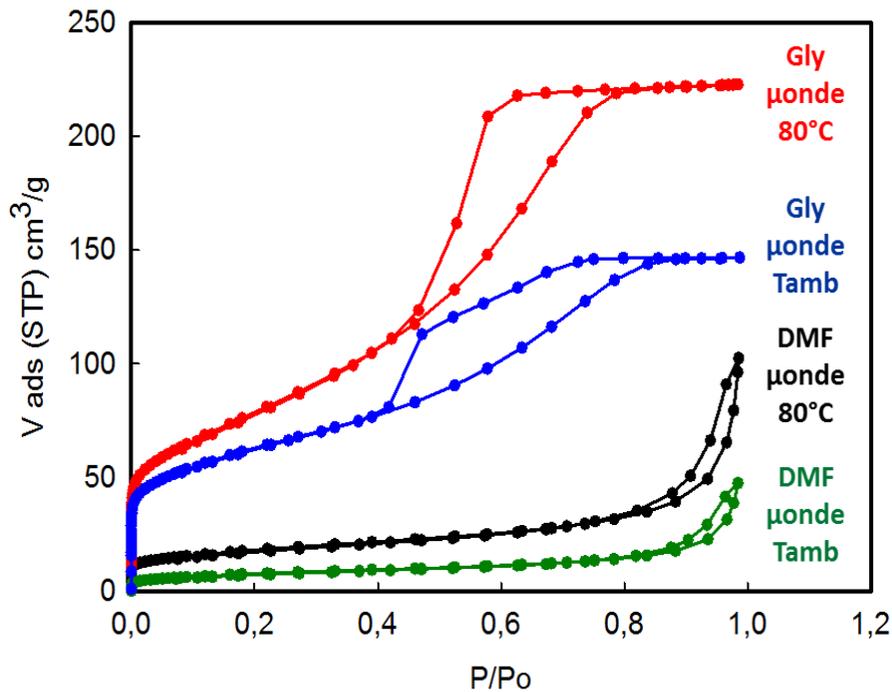


Figure 2.18 : isothermes d'adsorption/désorption à 77 K des échantillons synthétisés par monde dans les solvants DMF et Gly à température ambiante et à 80°C.

La figure 2.18 compare les isothermes d'adsorption entre les échantillons synthétisés par la méthode « monde » à Tamb et à 80°C. Les hystérèses pour les poudres synthétisées avec le solvant Gly sont de type H2 tandis que celles synthétisées avec le solvant DMF sont du type H4. Que ce soit en présence du solvant de synthèse DMF ou Glycérol, les isothermes sont plus développées lorsque la température de synthèse monde est portée à 80°C. Le volume poreux est donc augmenté dans le cas de la synthèse à 80°C. Ces observations sont confirmées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2.8 : Résultats sur les porosités et surfaces spécifiques des matériaux synthétisés par l'effet des ondes à T_{amb} ainsi qu'à $80^{\circ}C$ dans les solvants DMF et Gly

Type de synthèse	Échantillons Solvants de synthèse	Dégazage à $150^{\circ}C$ Perte de masse (%)	cm^3/g		Å L_o	m^2/g		
			W_{total}	W_o		S_{ext}	S_{micro}	S_{total}
μ onde (T_{amb})	DMF	11,74	0,07	0,01	18,8	20	11	31
	Gly	18,80	0,23	0,08	10,4	207	154	361
μ onde ($80^{\circ}C$)	DMF	17,60	0,16	0,02	8,9	44	45	89
	Gly	15,14	0,34	0,09	14,1	340	128	468

Le tableau 2.8 permet d'observer des différences au niveau des propriétés surfaciques et poreuses des échantillons synthétisés par la méthode μ onde à température ambiante ainsi qu'à $80^{\circ}C$. Le premier constat est (que ce soit à température ambiante ou à $80^{\circ}C$) que la synthèse dans le glycérol mène à l'obtention d'oxydes possédant de plus grandes surfaces spécifiques que celles obtenues par la synthèse avec le DMF (comme observé pour les synthèses classiques). Par ailleurs, les poudres synthétisées à $80^{\circ}C$ sous micro-ondes possèdent une surface totale plus élevée que celles synthétisées à température ambiante, quel que soit le solvant et pour une même durée d'exposition aux irradiations. Nous pouvons également noter que l'élévation de la température de synthèse a permis d'augmenter le volume poreux total (W_{total}) des échantillons mais la proportion microporeuse de ce volume poreux (W_o) n'a presque pas augmentée. L'augmentation de la température lors de la synthèse « μ onde » entraîne donc une augmentation de la porosité (surtout de la mésoporosité) et de la surface des matériaux. Ceci présume des différences au niveau des futures performances électrochimiques.

2.3.3.2. Caractérisations électrochimiques

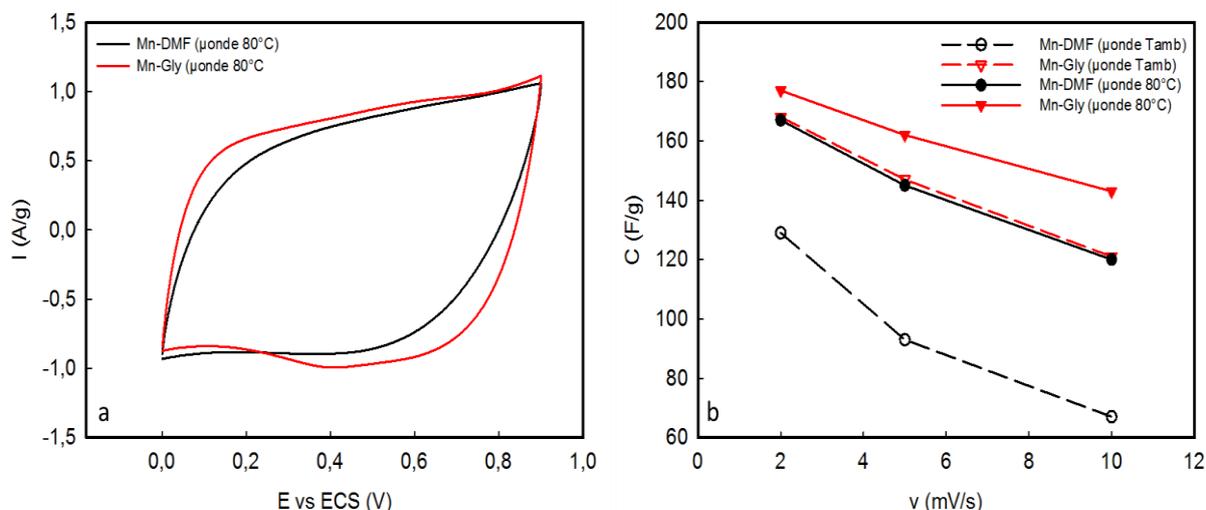


Figure 2.19 : (a) voltammogrammes cycliques à 5mV/s des oxydes de manganèse synthétisés par μ ondes dans les solvants DMF et Glycérol à 80°C et (b) capacitance spécifique massique en fonction de la vitesse de balayage des oxydes de manganèse (comparaison entre la synthèse μ onde à Tamb et la synthèse μ onde à 80°C) caractérisés en dispositif à trois électrodes dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M

La figure 2.19 (a) représente les voltammogrammes à 5 mV/s dans K_2SO_4 0,5M des oxydes synthétisés par μ onde à 80°C dans les solvants DMF et Glycérol. Le comportement pseudo-capacitif est plus visible pour l'échantillon synthétisé dans le solvant Glycérol avec un léger pic d'oxydation autour de 0,6V et de réduction autour de 0,4V/ECS qui exalte les capacités du matériau. Nous observons également une allure beaucoup plus rectangulaire traduisant une cinétique de transfert plus importante. L'évolution de la capacitance spécifique massique en fonction des cinétiques est visible sur la figure 2.19 (b). À 80°C également, le solvant de synthèse glycérol génère des oxydes de manganèse ayant les meilleures performances électrochimiques (ainsi que des surfaces totales plus grandes). Nous constatons ici, que le fait d'augmenter la température de synthèse μ onde entraîne une amélioration des capacités des matériaux synthétisés (très visible dans le cas du solvant DMF). Ceci peut être relié directement aux surfaces spécifiques des matériaux. En effet, dans les deux cas (DMF et Glycérol) les surfaces totales développées par les matériaux synthétisés à 80°C sont supérieures à celles des matériaux synthétisés à Tamb. Les ions de l'électrolyte auront donc une plus grande surface sur laquelle s'accumuler.

A titre de comparaison, une étude similaire a été faite pour la synthèse « classique ». La température de synthèse a également été portée à 80°C pour observer l'impact sur les performances électrochimiques. Les résultats obtenus sont exposés ci-dessous.

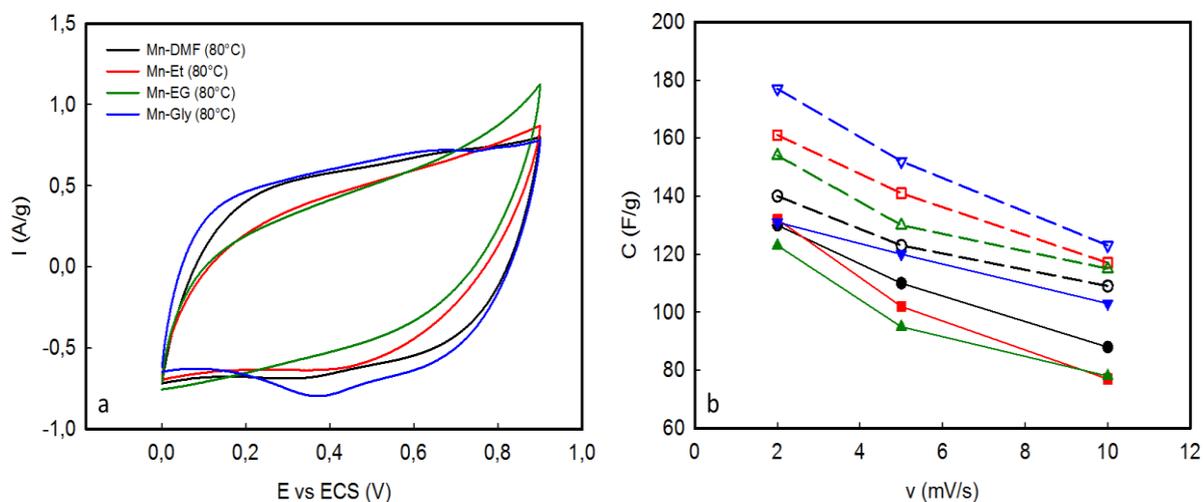


Figure 2.20 : (a) voltammogrammes cycliques à 5mV/s des oxydes de manganèse synthétisés à 80°C par la méthode classique et (b) capacitance spécifique massique en fonction de la vitesse de balayage des différents oxydes de manganèse synthétisés à Tamb (pointillés) et à 80°C (traits pleins) par la méthode « classique » caractérisés en dispositif à trois électrodes dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M.

Les résultats exposés sur la figure 2.20 (b) montrent une diminution des capacités spécifiques massiques après la synthèse à 80°C. L'effet de l'augmentation de la température de synthèse est donc inverse à celui observé dans le cas de la synthèse µonde. Des études sur la porosité et les surfaces de ces matériaux synthétisés à 80°C par la méthode « classique » n'ont malheureusement pas été réalisées. Ces dernières auraient peut-être pu confirmer cette tendance.

Finalement, la synergie de l'irradiation « µonde » associée à une température de synthèse de 80°C semble avoir un effet bénéfique sur les poudres obtenues.

Tableau 2.9 : comparatif des capacitances spécifiques massiques

		2 mV/s	5 mV/s	10 mV/s
Synthèse « classique » à Tamb	Mn-DMF	140 F/g	123 F/g	109 F/g
	Mn-Gly	177 F/g	152 F/g	123 F/g
Synthèse « classique » à 80°C	Mn-DMF	130 F/g	110 F/g	88 F/g
	Mn-Gly	131 F/g	120 F/g	103 F/g
Synthèse « monde » à 80°C	Mn-DMF (monde)	167 F/g	145 F/g	120 F/g
	Mn-Gly (monde)	177 F/g	162 F/g	143 F/g

La synthèse monde à 80°C permet donc d'apporter des améliorations au niveau des propriétés électrochimiques des oxydes de manganèse.

2.3.4. Effet du temps de synthèse micro-ondes

Une dernière étude a été réalisée afin d'observer si le temps de synthèse micro-ondes avait un impact sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des poudres obtenues. Le mode opératoire est le même que précédemment (synthèse monde à 80°C), seul le temps de synthèse varie (1 min, 5 min et 10 min). Cette étude a été réalisée avec le solvant de synthèse DMF.

2.3.4.1. Caractérisations physico-chimiques

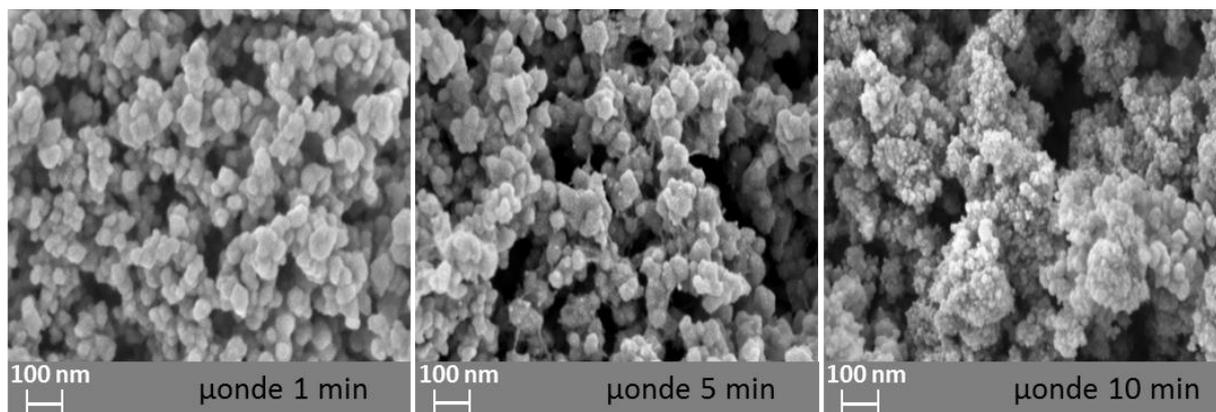


Figure 2.21 : clichés MEB des différentes poudres obtenues via la synthèse assistée par μ ondes à 80°C pendant 1, 5 et 10 min dans le solvant DMF

Les clichés MEB exposés ci-dessus (figure 2.21) nous permettent de constater une évolution dans la morphologie des oxydes de manganèse obtenus par la synthèse μ onde à 80°C selon le temps de synthèse. Plus ce dernier augmente, plus les oxydes sous formes de « billes » bien délimitées évoluent vers des amas aux frontières de moins en moins discernables.

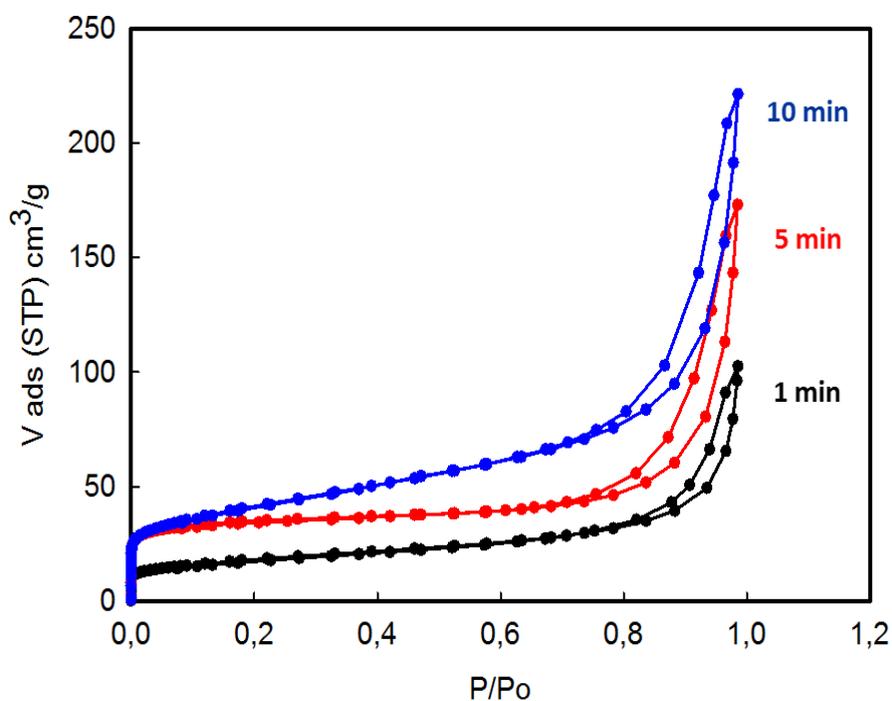


Figure 2.22 : isothermes d'adsorption/désorption à 77 K des échantillons synthétisés par l'effet des μ ondes dans le solvant DMF à 80°C durant 1 min, 5 min et 10 min.

La figure 2.22 représente les isothermes d'adsorption des oxydes synthétisés par l'effet μ onde en 1 minute, 5 minutes et 10 minutes. Les hystérèses sont de type H4. Plus le temps de synthèse augmente, plus les isothermes sont développés, induisant une augmentation de la porosité au sein des échantillons.

Le tableau 2.10 présente les résultats en termes de porosité et de surfaces de ces trois échantillons.

Tableau 2.10 : Résultats sur les porosités et surfaces spécifiques des matériaux synthétisés par l'effet des μ ondes à 80°C dans le solvant DMF durant 1 min, 5 min et 10 min

Type de synthèse	Échantillons	Dégazage à 150°C	cm ³ /g		Å	m ² /g		
			W _{total}	W _o		S _{ext}	S _{micro}	S _{total}
μ onde (1 min)	DMF	17,6	0,16	0,02	8,9	44	45	89
μ onde (5 min)	DMF	26,6	0,27	0,05	8,3	27	120	147
μ onde (10 min)	DMF	16	0,34	0,05	8,2	110	122	232

Quel que soit le temps de synthèse, les échantillons obtenus possèdent des micropores de tailles similaires (L_o) et toujours une faible proportion de micropores par rapport au volume poreux total ($W_o < W_{total}$). Cependant, nous observons des variations au niveau des surfaces spécifiques. En effet, plus le temps de synthèse augmente, plus le matériau développe une surface totale élevée (nous passons de 89 m²/g pour une synthèse en 1min à 232 m²/g pour une synthèse en 10min). Nous observons aussi des surfaces microporeuses bien plus élevées pour les échantillons synthétisés en 5min et 10min que celui synthétisé en 1min. Ceci laisse présager des différences entre ces trois échantillons au niveau du comportement électrochimique.

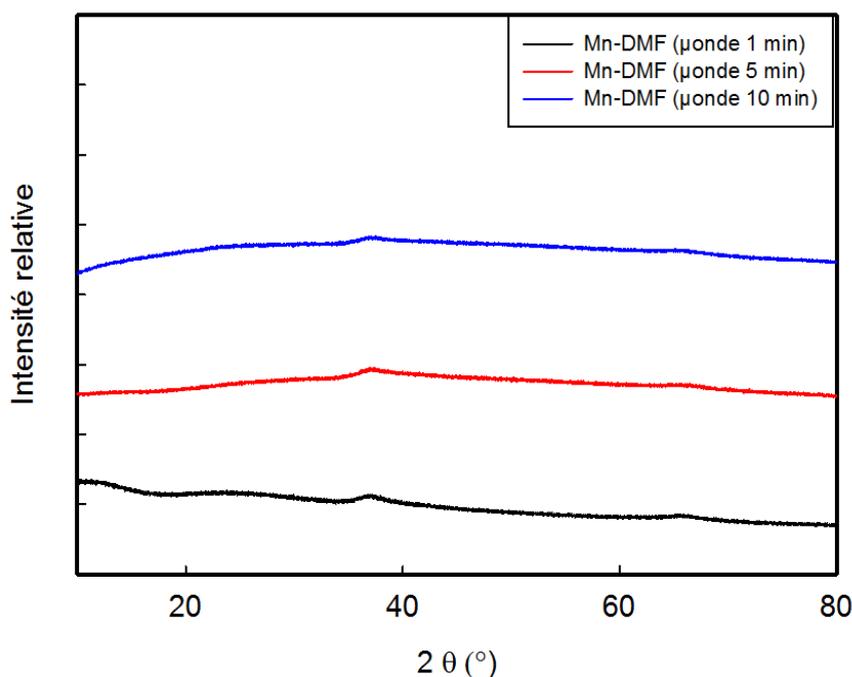


Figure 2.23: Diffractogrammes des échantillons synthétisés par la méthode μ onde à 80°C dans le solvant DMF aux différents temps de synthèses

Les diffractogrammes sont représentés sur la figure 2.23. De manière générale les oxydes de manganèses présentent une structure amorphe. Les quelques pics observés (autour de 38° et 65°) peuvent cependant indiquer l'existence de zones très partiellement cristallisées. L'utilisation de la technique de Microscopie électronique à transmission (MET) à haute résolution pourrait nous donner des renseignements supplémentaires sur la présence ou non de ces zones cristallines. Malheureusement une telle étude n'a pas été réalisée sur ces échantillons.

2.3.4.2. Caractérisations électrochimiques

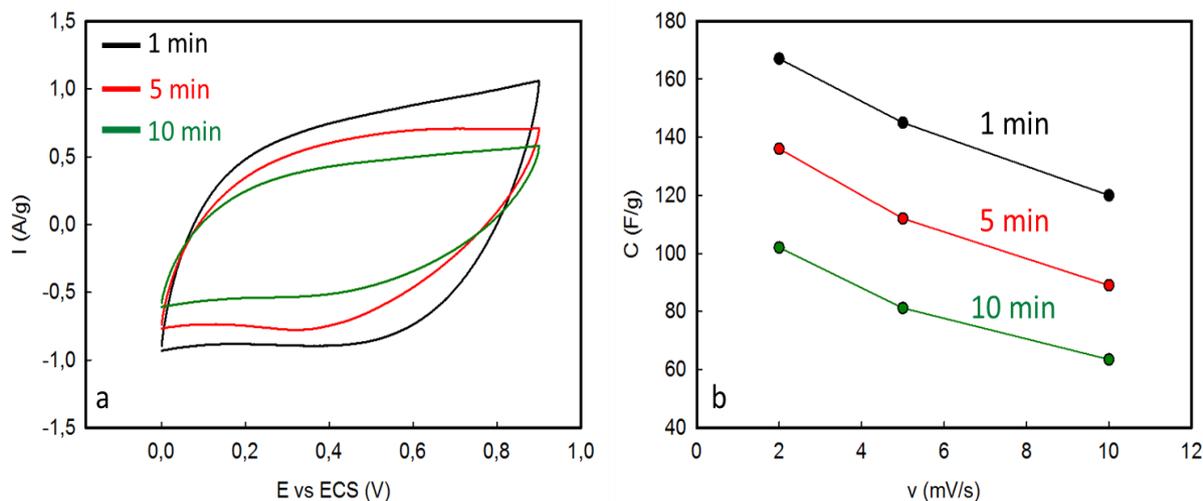


Figure 2.24 : (a) voltammogrammes cycliques à 5mV/s et (b) capacité spécifique massique en fonction de la vitesse de balayage des MnO_2 obtenus à différents temps de synthèse μ onde caractérisés en dispositif à trois électrodes dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M.

La figure 2.24 représente les voltammogrammes (a) ainsi que l'évolution de la capacité spécifique des matériaux en fonction des cinétiques (b) des oxydes synthétisés en 1 minute, 5 minutes et 10 minutes. Les résultats nous montrent clairement que le temps de synthèse μ onde a un effet sur les performances électrochimiques des oxydes obtenus. Plus le temps de synthèse est élevé plus les capacités spécifiques diminuent.

Un temps de synthèse trop élevé aurait donc un effet négatif sur les performances électrochimiques. Par exemple à une vitesse de balayage de 5 mV/s la capacité chute de 148 F/g à 80 F/g pour les MnO_2 synthétisés en 1 min et 10 min respectivement. *Chen et al* ont montré un comportement similaire sur leurs oxydes de manganèse. En effet à une température de synthèse donnée (180°C) ils ont constaté une chute des capacités en augmentant le temps de synthèse. La capacité a chuté de 17,5 F/g à 5,5 F/g dans l'électrolyte Na_2SO_4 0,5M (régime de 1 A/g) entre un temps de synthèse allant de 5 min à 30 min [71]. Il est intéressant de remarquer que contrairement aux tendances observées lors des études précédentes, ces résultats n'évoluent pas dans le sens de la surface totale développée par les matériaux. En effet les matériaux synthétisés en 5 minutes et 10 minutes possèdent les surfaces totales les plus grandes. Cependant la capacité chute lorsque le temps de synthèse augmente. En outre ces matériaux synthétisés en 5 et 10 minutes présentent des surfaces microporeuses plus importantes

(voir tableau 2.10) que pour celui synthétisé en 1 minute. C'est peut-être cette importante part de microporosité qui ne permet pas l'accès des ions au sein du matériau et qui contribue à diminuer les capacités de ces derniers. De plus, rappelons que les analyses de surfaces et porosités ne sont pas toujours évidentes à relier aux performances électrochimiques. En effet, la conductivité électronique des matériaux peut jouer un rôle important sur l'électrochimie également. Nous observons clairement une augmentation de la résistance de polarisation du matériau (forme du voltamogramme moins rectangulaire) lorsque le temps augmente. Ces observations sont en accord avec les R_{tc} observées par spectroscopie d'impédance (figure 2.25). Il semble donc que les matériaux obtenus en 5 et 10 mn soient moins conducteurs électroniques ce qui limite les performances en stockage.

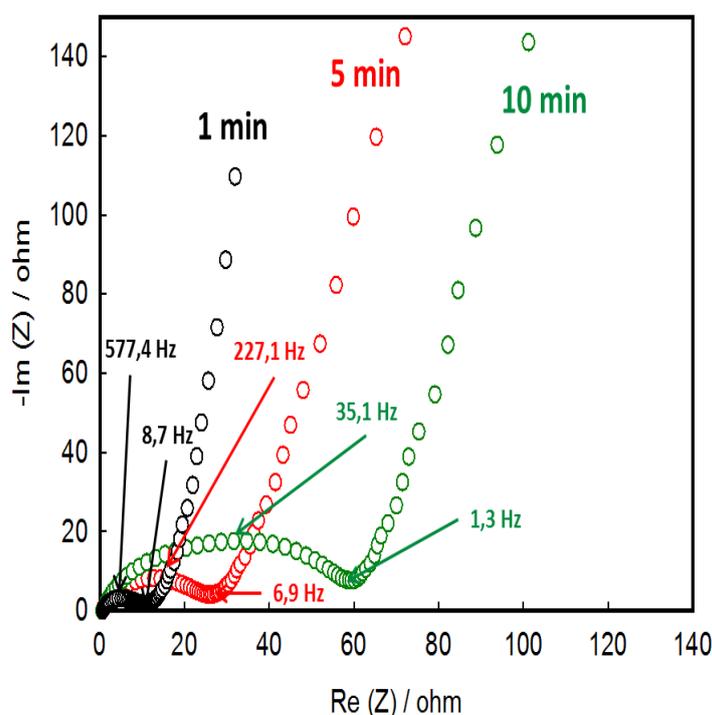


Figure 2.25 : diagrammes de Nyquist des MnO_2 synthétisés par la méthode μ onde en fonction du temps de synthèse dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M en dispositif à deux électrodes symétrique

Les diagrammes d'impédances exposés sur la figure 2.25 confirment les résultats électrochimiques observés précédemment (le circuit équivalent est le même que celui proposé plus haut dans ce chapitre). En effet, les résistances de transfert de charges, R_{tc} , (diamètre des demi-cercles) augmentent considérablement en fonction du temps de synthèse. Le transfert de charges étant amélioré pour l'échantillon obtenu lors de la synthèse en 1 min, il est cohérent que les performances électrochimiques de ce dernier

(figure 2.24) soient supérieures. Ces résultats valorisent donc la synthèse μ onde en une minute.

En conclusion, au vu des meilleures performances électrochimiques observées pour la synthèse μ onde en une minute, le choix de réaliser les synthèses en une minute a été fait pour toutes les synthèses μ ondes qui suivront.

2.4. Conclusion

Les travaux exposés dans ce chapitre ont porté sur la synthèse et la caractérisation d'oxydes de manganèse dans le but de les utiliser comme matériaux d'électrode pour supercondensateurs. Différents solvants de synthèse ainsi que divers procédés de synthèses ont été utilisés afin d'observer leurs effets sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des matériaux.

Dans un premier temps l'effet du solvant de synthèse (DMF, éthanol, éthylène glycol et glycérol) sur les morphologies des oxydes ainsi que sur leur surface spécifique ont été observées. Des valeurs de surface totale allant de 48 à 356 m²/g ont été obtenues. Les caractéristiques électrochimiques suivent globalement l'évolution des surfaces spécifiques, à savoir des capacitances spécifiques plus élevées pour les oxydes présentant une surface plus développée (Mn-Gly). En milieu K₂SO₄ 0,5M, les capacitances spécifiques les plus élevées ont été obtenues avec l'oxyde de manganèse obtenu dans le glycérol (Mn-Gly) et atteignent 177F/g à 2 mV/s.

Un recuit a été réalisé sur les différentes poudres synthétisées à température ambiante. Un changement total de la morphologie (passant d'amorphe à cristallin) ainsi qu'une diminution des surfaces spécifiques (excepté pour l'échantillon Mn-DMF) ont été observés sur les échantillons. Ceci a entraîné une chute des performances électrochimiques pour les quatre oxydes de manganèse étudiés.

L'effet des micro-ondes lors de l'étape de synthèse a également été étudié. A température ambiante, les morphologies observées ainsi que les surfaces développées par les matériaux sont à peu près similaires à ce que nous avons observé lors de la synthèse « classique » (sans l'application des micro-ondes) et les capacitances spécifiques sont légèrement diminuées sous l'effet micro-onde à température ambiante.

En revanche, en réalisant la synthèse micro-onde à une température de 80°C et en optimisant le temps de synthèse à 1 minute, les surfaces spécifiques des matériaux sont

augmentées (468 m²/g pour la synthèse dans le glycérol) et les valeurs de capacités spécifiques à plus haut « régime » sont également améliorées pour la synthèse réalisée dans le glycérol (143F/g à 10 mV/s soit un gain de 15% par rapport à une synthèse classique faite à température ambiante).

Signalons par ailleurs que la synthèse « monde » présente un gain de temps considérable (1min par rapport à 6h pour la synthèse classique).

2.5. Bibliographie :

- [1] E. Frackowiak, Carbon materials for supercapacitor application, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1774–1785.
- [2] G.A. Snook, P. Kao, A.S. Best, Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *J. Power Sources.* 196 (2011) 1–12.
- [3] F. Ghamouss, A. Brugère, A.C. Anbalagan, B. Schmaltz, E. Luais, F. Tran-Van, Novel glycerol assisted synthesis of polypyrrole nanospheres and its electrochemical properties, *Synth. Met.* 168 (2013) 9–15.
- [4] O. Ghodbane, J.-L. Pascal, F. Favier, Microstructural effects on charge-storage properties in MnO₂-based electrochemical supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 1 (2009) 1130–1139.
- [5] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Charge storage mechanism of MnO₂ electrode used in aqueous electrochemical capacitor, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3184–3190.
- [6] C. Lokhande, D. Dubal, O.-S. Joo, Metal oxide thin film based supercapacitors, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 255–270.
- [7] W. Wei, X. Cui, W. Chen, D.G. Ivey, Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 1697–1721.
- [8] D. Bélanger, L. Brousse, J.W. Long, Manganese oxides: battery materials make the leap to electrochemical capacitors, *Electrochem. Soc. Interface.* 17 (2008) 49.
- [9] L. Athouël, F. Moser, R. Dugas, O. Crosnier, D. Bélanger, T. Brousse, Variation of the MnO₂ birnessite structure upon charge/discharge in an electrochemical supercapacitor electrode in aqueous Na₂SO₄ electrolyte, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 7270–7277.
- [10] Z. Yu, B. Duong, D. Abbitt, J. Thomas, Highly ordered MnO₂ nanopillars for enhanced supercapacitor performance, *Adv. Mater.* 25 (2013) 3302–3306.
- [11] T. Brousse, D. Bélanger, A Hybrid Fe₃O₄ MnO₂ Capacitor in Mild Aqueous Electrolyte, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) A244–A248.
- [12] K.R. Prasad, N. Miura, Electrochemically synthesized MnO₂-based mixed oxides for high performance redox supercapacitors, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 1004–1008.
- [13] J. Wen, X. Ruan, Z. Zhou, Preparation and electrochemical performance of novel ruthenium–manganese oxide electrode materials for electrochemical capacitors, *J. Phys. Chem. Solids.* 70 (2009) 816–820.
- [14] Y. Li, H. Xie, Mechanochemical-synthesized Al-doped manganese dioxides for electrochemical supercapacitors, *Ionics.* 16 (2010) 21–25.
- [15] H. Kim, B.N. Popov, Synthesis and characterization of MnO₂-based mixed oxides as supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) D56–D62.
- [16] R. Kaviani, A. Vincenzo, M. Bestetti, Composite supercapacitor electrodes by electrodeposition of MnO₂ on MWCNT felt directly grown on aluminum, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 18 (2015).
- [17] W. Wei, X. Cui, W. Chen, D.G. Ivey, Electrochemical cyclability mechanism for MnO₂ electrodes utilized as electrochemical supercapacitors, *J. Power Sources.* 186 (2009) 543–550.
- [18] H.Y. Lee, J.B. Goodenough, Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte, *J. Solid State Chem.* 144 (1999) 220–223.

- [19] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Influence of microstructure on the charge storage properties of chemically synthesized manganese dioxide, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3946–3952.
- [20] Y. Jeong, A. Manthiram, Nanocrystalline manganese oxides for electrochemical capacitors with neutral electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1419–A1422.
- [21] P. Ragupathy, H. Vasan, N. Munichandraiah, Synthesis and characterization of nano-MnO₂ for electrochemical supercapacitor studies, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A34–A40.
- [22] P. Ragupathy, D.H. Park, G. Campet, H. Vasan, S.-J. Hwang, J.-H. Choy, N. Munichandraiah, Remarkable capacity retention of nanostructured manganese oxide upon cycling as an electrode material for supercapacitor, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 6303–6309.
- [23] J. Cao, Y. Wang, Y. Zhou, J.-H. Ouyang, D. Jia, L. Guo, High voltage asymmetric supercapacitor based on MnO₂ and graphene electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 689 (2013) 201–206.
- [24] V. Subramanian, H. Zhu, B. Wei, Alcohol-assisted room temperature synthesis of different nanostructured manganese oxides and their pseudocapacitance properties in neutral electrolyte, *Chem. Phys. Lett.* 453 (2008) 242–249.
- [25] C. Xu, B. Li, H. Du, F. Kang, Y. Zeng, Electrochemical properties of nanosized hydrous manganese dioxide synthesized by a self-reacting microemulsion method, *J. Power Sources.* 180 (2008) 664–670.
- [26] S. Devaraj, N. Munichandraiah, Electrochemical supercapacitor studies of nanostructured α -MnO₂ synthesized by microemulsion method and the effect of annealing, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A80–A88.
- [27] P. Yang, Y. Li, Z. Lin, Y. Ding, S. Yue, C.P. Wong, X. Cai, S. Tan, W. Mai, Worm-like amorphous MnO₂ nanowires grown on textiles for high-performance flexible supercapacitors, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 595–599.
- [28] K. Bazzi, A. Kumar, O. Jayakumar, G. Nazri, V. Naik, R. Naik, Porous MnO₂ prepared by sol-gel method for electrochemical supercapacitor, in: 2015: p. 1253.
- [29] W. Mai, Developing MnO₂-based High-performance Flexible Supercapacitors, in: Optical Society of America, 2015: p. PT4B-2.
- [30] A. Sarkar, A. Kumar Satpati, V. Kumar, S. Kumar, Sol-gel synthesis of manganese oxide films and their predominant electrochemical properties, *Electrochimica Acta.* 167 (2015) 126–131.
- [31] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier, D. Bélanger, Crystalline MnO₂ as possible alternatives to amorphous compounds in electrochemical supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A2171–A2180.
- [32] Y. Zhou, M. Toupin, D. Bélanger, T. Brousse, F. Favier, Electrochemical preparation and characterization of Birnessite-type layered manganese oxide films, *J. Phys. Chem. Solids.* 67 (2006) 1351–1354.
- [33] A. Boisset, L. Athouel, J. Jacquemin, P. Porion, T. Brousse, M. Anouti, Comparative performances of birnessite and cryptomelane MnO₂ as electrode material in neutral aqueous lithium salt for supercapacitor application, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 7408–7422.
- [34] M. Xu, L. Kong, W. Zhou, H. Li, Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of α -MnO₂ hollow spheres and hollow urchins, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 19141–19147.
- [35] N. Tang, X. Tian, C. Yang, Z. Pi, Facile synthesis of α -MnO₂ nanostructures for supercapacitors, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 2062–2067.

- [36] H. Jiang, T. Zhao, C. Yan, J. Ma, C. Li, Hydrothermal synthesis of novel Mn₃O₄ nano-octahedrons with enhanced supercapacitors performances, *Nanoscale*. 2 (2010) 2195–2198.
- [37] J. Yan, T. Wei, J. Cheng, Z. Fan, M. Zhang, Preparation and electrochemical properties of lamellar MnO₂ for supercapacitors, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 210–215.
- [38] J. Ni, W. Lu, L. Zhang, B. Yue, X. Shang, Y. Lv, Low-temperature synthesis of monodisperse 3D manganese oxide nanoflowers and their pseudocapacitance properties, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2008) 54–60.
- [39] X. Wang, X. Wang, W. Huang, P. Sebastian, S. Gamboa, Sol-gel template synthesis of highly ordered MnO₂ nanowire arrays, *J. Power Sources*. 140 (2005) 211–215.
- [40] Y. Sun, L. Wang, Y. Liu, Y. Ren, MnO₂ Nanosheets: Birnessite-Type MnO₂ Nanosheets with Layered Structures Under High Pressure: Elimination of Crystalline Stacking Faults and Oriented Lamellar Assembly (Small 3/2015), *Small*. 11 (2015) 384–384.
- [41] P. Wang, Y.-J. Zhao, L.-X. Wen, J.-F. Chen, Z.-G. Lei, Ultrasound-Microwave-Assisted Synthesis of MnO₂ Supercapacitor Electrode Materials, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 20116–20123.
- [42] F. Nâamoune, B. Messaoudi, A. Kahoul, N. Cherchour, A. Pailleret, H. Takenouti, A new sol-gel synthesis of Mn₃O₄ oxide and its electrochemical behavior in alkaline medium, *Ionics*. 18 (2012) 365–370.
- [43] P.R. Jothi, M. Pramanik, C. Li, S. Kannan, V. Malgras, R.R. Salunkhe, Y. Yamauchi, Controlled Synthesis of Highly Crystallized Mesoporous Mn₂O₃ and Mn₃O₄ by Using Anionic Surfactants, *Chem. Asian J.* (2016).
- [44] W. Li, J. Shao, Q. Liu, X. Liu, X. Zhou, J. Hu, Facile synthesis of porous Mn₂O₃ nanocubics for high-rate supercapacitors, *Electrochimica Acta*. 157 (2015) 108–114.
- [45] V. Subramanian, H. Zhu, R. Vajtai, P. Ajayan, B. Wei, Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of MnO₂ nanostructures, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 20207–20214.
- [46] V. Subramanian, H. Zhu, B. Wei, Nanostructured MnO₂: hydrothermal synthesis and electrochemical properties as a supercapacitor electrode material, *J. Power Sources*. 159 (2006) 361–364.
- [47] C.-C. Hu, Y.-T. Wu, K.-H. Chang, Low-temperature hydrothermal synthesis of Mn₃O₄ and MnOOH single crystals: determinant influence of oxidants, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2890–2894.
- [48] E. Beaudrouet, A.L.G. La Salle, D. Guyomard, Nanostructured manganese dioxides: Synthesis and properties as supercapacitor electrode materials, *Electrochimica Acta*. 54 (2009) 1240–1248.
- [49] X. Wang, A. Yuan, Y. Wang, Supercapacitive behaviors and their temperature dependence of sol-gel synthesized nanostructured manganese dioxide in lithium hydroxide electrolyte, *J. Power Sources*. 172 (2007) 1007–1011.
- [50] P. Yu, X. Zhang, Y. Chen, Y. Ma, Z. Qi, Preparation and pseudo-capacitance of birnessite-type MnO₂ nanostructures via microwave-assisted emulsion method, *Mater. Chem. Phys.* 118 (2009) 303–307.
- [51] Q. Qu, P. Zhang, B. Wang, Y. Chen, S. Tian, Y. Wu, R. Holze, Electrochemical performance of MnO₂ nanorods in neutral aqueous electrolytes as a cathode for asymmetric supercapacitors, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 14020–14027.
- [52] P. Yu, X. Zhang, Y. Chen, Y. Ma, Solution-combustion synthesis of ε-MnO₂ for supercapacitors, *Mater. Lett.* 64 (2010) 61–64.

- [53] Sciences et Technologies des Poudres, <http://nte.mines-albi.fr/STP/co/C2.html>.
- [54] C. Matei Ghimbeu, A. Malak-Polaczyk, E. Frackowiak, C. Vix-Guterl, Template-derived high surface area λ - MnO_2 for supercapacitor applications, *J. Appl. Electrochem.* 44 (2013) 123–132.
- [55] R. Giovanoli, Thermogravimetry of manganese dioxides, *Thermochim. Acta.* 234 (1994) 303–313.
- [56] L. Hu, Y. Sun, F. Zhang, Q. Chen, Facile synthesis of porous Mn_2O_3 hierarchical microspheres for lithium battery anode with improved lithium storage properties, *J. Alloys Compd.* 576 (2013) 86–92.
- [57] J. Wei, N. Nagarajan, I. Zhitomirsky, Manganese oxide films for electrochemical supercapacitors, *J. Mater. Process. Technol.* 186 (2007) 356–361.
- [58] A.L.G. La Salle, S. Sarciaux, A. Verbaere, Y. Piffard, D. Guyomard, Synthesis and Characterization of γ - MnO_2 Samples with Unusual Structural Parameters, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 945–952.
- [59] G.-X. Wang, B.-L. Zhang, Z.-L. Yu, M.-Z. Qu, Manganese oxide/MWNTs composite electrodes for supercapacitors, *Solid State Ion.* 176 (2005) 1169–1174.
- [60] D. Qu, H. Shi, Studies of activated carbons used in double-layer capacitors, *J. Power Sources.* 74 (1998) 99–107.
- [61] L. Wang, Y. Liu, T. Lai, H. Liang, Z. Li, Z. Mei, F. Zhang, A. Kuznetsov, X. Duab, *RSC Advances*, (2013).
- [62] L. Coustan, P. Lannelongue, P. Arcidiacono, F. Favier, Faradaic contributions in the supercapacitive charge storage mechanisms of manganese dioxides, *Electrochimica Acta.* (2016).
- [63] C.R. Arias, C. Debiemme-Chouvy, C. Gabrielli, C. Laberty-Robert, A. Pailleret, H. Perrot, O. Sel, New Insights into Pseudocapacitive Charge-Storage Mechanisms in Li-Birnessite Type MnO_2 Monitored by Fast Quartz Crystal Microbalance Methods, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 26551–26559.
- [64] Y.-F. Han, F. Chen, Z. Zhong, K. Ramesh, L. Chen, E. Widjaja, Controlled synthesis, characterization, and catalytic properties of Mn_2O_3 and Mn_3O_4 nanoparticles supported on mesoporous silica SBA-15, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 24450–24456.
- [65] G. Diao, F. Chau, J.-Y. Piquemal, E. Briot, S. Ammar, M. Sicard, S. Nowak, P. Beaunier, H. Lecoq, P. Decorse, Polyol-mediated syntheses of crystalline nanosized manganese oxides, *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014) 1–14.
- [66] J.W. Lee, A.S. Hall, J.-D. Kim, T.E. Mallouk, A facile and template-free hydrothermal synthesis of Mn_3O_4 nanorods on graphene sheets for supercapacitor electrodes with long cycle stability, *Chem. Mater.* 24 (2012) 1158–1164.
- [67] M. Kim, S.-A. Hong, N. Shin, K.H. Chae, H. Lee, S. Choi, Y. Shin, Synthesis of manganese oxide microparticles using supercritical water, *J. Supercrit. Fluids.* 112 (2016) 114–118.
- [68] G.A. Tompsett, W.C. Conner, K.S. Yngvesson, Microwave synthesis of nanoporous materials, *ChemPhysChem.* 7 (2006) 296–319.
- [69] J. Yan, Z. Fan, T. Wei, J. Cheng, B. Shao, K. Wang, L. Song, M. Zhang, Carbon nanotube/ MnO_2 composites synthesized by microwave-assisted method for supercapacitors with high power and energy densities, *J. Power Sources.* 194 (2009) 1202–1207.
- [70] Y.-J. Zhu, F. Chen, Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase, *Chem. Rev.* 114 (2014) 6462–6555.

- [71] K. Chen, Y. Dong Noh, K. Li, S. Komarneni, D. Xue, Microwave–hydrothermal crystallization of polymorphic MnO₂ for electrochemical energy storage, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 10770–10779.

Chapitre 3. Matériaux composites Mn-NTC et Mn-rGO pour l'élaboration d'électrodes positives pour supercondensateurs

3.1. Etat de l'art

Dans le chapitre présent, nous allons étudier des composites à base d'oxydes de manganèse et de deux types de matériaux carbonés nanostructurés, à savoir, les nanotubes de carbone (NTC) et les oxydes de graphène réduits (rGO).

Dans cette première partie, nous allons présenter une bibliographie de ces deux matériaux carbonés ainsi que leur utilisation dans des composites avec les oxydes de manganèse en tant que matériaux d'électrodes pour supercondensateurs. Ceci complètera, comme indiqué dans le premier chapitre, la littérature sur le sujet.

Composites oxydes de manganèse/nanotubes de carbone et oxydes de manganèse/graphène

De plus en plus de travaux tendent à combiner les matériaux carbonés avec d'autres matériaux pseudocapacitifs comme les polymères conducteurs [1-4] ou les oxydes métalliques, tels que NiO [5], RuO₂ [6], ZnO [7].....

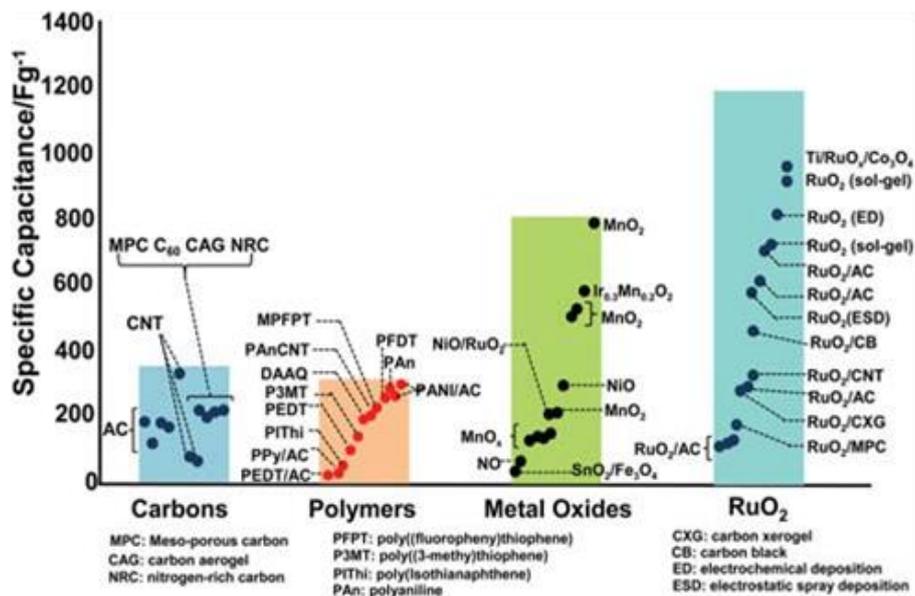


Figure 3.1 : capacitances spécifiques massiques des familles de matériaux utilisés dans les électrodes pour supercondensateurs [8]

Toutefois l'oxyde métallique le plus étudié comme composite avec des matériaux carbonés pour des applications supercondensateurs reste l'oxyde de manganèse MnO_2 , le but étant de combiner les avantages du MnO_2 et des matériaux carbonés. Comme nous l'avons décrit dans le premier chapitre, les nanotubes présentent une conductivité électronique élevée, de bonnes propriétés mécaniques, une bonne stabilité chimique et surtout une structure tridimensionnelle nanostructurée. Les NTC sont des supports de premiers choix pour la structuration des matières actives. Cependant, utilisés seuls, ils possèdent des capacitances inférieures à celles des oxydes métalliques ce qui limite leur utilisation. D'un autre côté, le MnO_2 , malgré ses bonnes propriétés capacitatives, possède une faible conductivité électronique. La combinaison des deux matériaux (NTC et MnO_2) associe les avantages de l'un et l'autre.

Plusieurs méthodes permettent d'obtenir des composites NTC/ MnO_2 . Les plus décrites dans la littérature peuvent être divisées en trois catégories : la synthèse par coprécipitation chimique, par décomposition thermique, et l'électrodépôt. Par décomposition thermique, les NTC sont mis en présence d'une solution à base de manganèse, et une étape de calcination à température élevée permet de générer l'oxyde de manganèse qui se dépose sur les NTC. *Fan et al.* ont utilisé cette technique pour synthétiser un composite NTC/ MnO_2 . Typiquement, les NTC ont été produits par CVD sur un disque de graphite. Après un traitement par HNO_3 afin d'améliorer la mouillabilité des NTC, la surface de l'électrode de NTC est mise en contact avec une solution de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Après séchage à température ambiante, l'électrode est chauffée à 250°C à l'air pendant 2h et l'oxyde de manganèse est généré par décomposition thermique des précurseurs du nitrate de manganèse. Cette électrode a ensuite été testée dans l'électrolyte Na_2SO_4 1M. Une capacitance maximale de 568 F/g (par masse de MnO_2) a été atteinte avec un maintien de 88% de capacitance au bout de 2500 cycles de charge/décharge à une densité de courant de 10 mA/cm^2 [9].

Le dépôt électrochimique fait intervenir un électrolyte contenant un précurseur de MnO_2 qui est généralement au degré d'oxydation II (Acétate de Mn, Sulfate de Mn par exemple). Généralement, le dépôt électrochimique est réalisé en milieu aqueux en portant le potentiel de l'électrode à une valeur permettant d'oxyder le Mn(II) pour former le MnO_2 . Les méthodes électrochimiques utilisées pour la synthèse de composites sont similaires à celles utilisées pour le MnO_2 seul. Il existe trois techniques

d'électrodépôt possibles: la voltammétrie cyclique (CV), la chronopotentiométrie (CP) et la chronoampérométrie (CA). Suivant le type de technique utilisée, la morphologie et les propriétés électrochimiques du matériau obtenu peuvent varier [10]. Généralement, les paramètres électrochimiques sont choisis afin d'obtenir un enrobage ou dépôt homogène sur le substrat que l'on souhaite recouvrir. Dans le cas de NTC, le contrôle des paramètres de dépôt permet d'atteindre des morphologies favorables aux réactions de stockage [10]. Par ailleurs, comme nous l'avons évoqué dans la partie bibliographique du chapitre précédent, la nature, la structure et la morphologie (et par conséquent les propriétés de stockage) du MnO_2 obtenu par dépôt électrochimique dépendent également de la composition de l'électrolyte. L'obtention de composites performants dépendra alors de tous ces paramètres. Le dépôt électrochimique peut être réalisé via une co-déposition avec les NTC (en suspension dans l'électrolyte) sur un collecteur de courant [11]. La deuxième méthode, plus largement utilisée, consiste à réaliser la croissance du MnO_2 sur le substrat de NTC (aligné ou enchevêtré) [12]. *Guo et al* ont synthétisé un composite NTC/ MnO_2 via la technique d'électrodépôt. Une feuille de nickel a été plongée quelques secondes dans une encre de NTC puis séchée sous vide à 100°C pendant 2h. Ensuite le MnO_2 a été électrodéposé sur cette feuille NTC/Ni à un potentiel de 1 V/ECS à partir d'une solution aqueuse de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,1M . Les tests électrochimiques ont été réalisés dans l'électrolyte Na_2SO_4 0,5M en dispositif symétrique. Une capacitance spécifique de 160 F/g (en prenant en compte la masse de matière active d'une seule électrode) a été atteinte à un régime de 1 A/g [13]. D'autres travaux utilisant des supports de dépôt à base de NTC enchevêtrés [14–17], ou alignés [18–22] sont également décrits. Généralement les capacitances rapportées sont relativement élevées puisqu'il s'agit le plus souvent de faibles quantités de matière active rapportées par masse de MnO_2 seulement. Par ailleurs, cette technique électrochimique est plus difficilement adaptable à une application à grande échelle.

Finalement, la technique la plus répandue pour synthétiser des composites MnO_2 /NTC est la co-précipitation chimique. Cette voie est simple et permet de produire des quantités importantes de matière. Elle peut être réalisée par réaction du KMnO_4 avec l'acétate de manganèse $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ou du sulfate de manganèse MnSO_4 . Les NTC sont simplement ajoutés et dispersés dans les solutions de co-précipitation. Dans les procédures faisant intervenir le KMnO_4 , les NTC servent de substrats et également de réducteurs dans le processus redox du dépôt de MnO_2 [23]. La morphologie et la

composition des électrodes composites MnO_2/NTC obtenues varient selon plusieurs paramètres tels que le pH de la solution, le temps de réaction, la température, la composition de la solution....

Teng et al. ont synthétisé un composite $\text{MnO}_2\text{-NTC}$ en mélangeant une quantité de NTC avec une solution aqueuse de $\text{MnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Le composite obtenu contient 5% en masse de NTC. L'électrode composite a été testée dans l'électrolyte Na_2SO_4 0,5M. Une capacitance maximale de 292 F/g a été obtenue à une vitesse de balayage de 5 mV/s. Les auteurs ont attribué ces performances à la conductivité électrique élevée (7.10^{-2} S/cm) de l'électrode composite [24].

Yan et al. ont synthétisé un composite NTC/MnO_2 par réduction du KMnO_4 sous irradiation μ onde d'une suspension de NTC. Les NTC ont été dispersés dans de l'eau distillée, le KMnO_4 a été rajouté puis la solution a été agitée pendant 1h. Cette solution a été ensuite placée au micro-onde (700 W) pendant 10min. Après filtration, lavage et séchage sous vide, le composite a été caractérisé électrochimiquement dans l'électrolyte Na_2SO_4 1M en dispositif à trois électrodes. La capacitance maximale de 944 F/g (par masse de MnO_2) à une vitesse de balayage de 1 mV/s a été obtenue pour le composite contenant 15% de MnO_2 seulement [25]. Actuellement, cette technique est toujours utilisée dans la synthèse de composites [26–28]. *Huang et al.* ont synthétisé des composites $\text{MnO}_2\text{-NTC}$ en mélangeant une solution de KMnO_4 à une dispersion de NTC. Une capacitance de 248 F/g a été atteinte à un régime de courant de 150 mA/g dans un électrolyte aqueux de Na_2SO_4 1M. Les auteurs ont ensuite fabriqué un dispositif symétrique à deux électrodes à partir de ces composites. Ils ont obtenu un maintien d'environ 93% de la capacitance après 5000 cycles de charge/décharge [27].

Depuis quelques années, les composites graphène/oxydes de manganèse sont également largement étudiés afin d'améliorer les performances des matériaux d'électrode pour supercondensateurs [29–34]. Tout comme pour les nanotubes de carbone, le but est d'associer les avantages du graphène (conductivité électronique et surface spécifique élevée) à ceux du MnO_2 (capacitance spécifique élevée). En effet, les capacitances obtenues pour les composites sont généralement supérieures à celles obtenues avec le graphène seul. *Wei et al.* ont synthétisé des composites MnO_2/rGO par co-précipitation des rGO avec une solution aqueuse de KMnO_4 et MnSO_4 . Les poudres obtenues ont ensuite subi un recuit à 150, 200 et 250°C durant 4h sous vide. Les performances

électrochimiques ont été mesurées en dispositif à trois électrodes dans un électrolyte aqueux de Na₂SO₄ 1M. Le composite recuit à 150°C a atteint une capacitance maximale de 710 F/g à un courant de 0,2 A/g et a montré une bonne stabilité (97,6%) sur 1000 cycles. Les auteurs expliquent cette capacitance élevée par un bon compromis entre surface BET élevée et quantité d'eau résiduelle adsorbée au sein du matériau à 150°C [29]. Des composites Mn₃O₄/rGO ont été synthétisés par *She et al.* via un traitement µonde. Les caractérisations électrochimiques ont été réalisées en système à trois électrodes dans un électrolyte aqueux de Na₂SO₄ 1M. Une capacitance de 160 F/g a été atteinte à un courant de 0,5 A/g pour le composite Mn₃O₄/rGO (supérieure aux capacitances de rGO et Mn₃O₄ pris séparément). Les auteurs ont attribué ce résultat à la synergie entre le rGO et le Mn₃O₄ au sein du composite. L'interaction entre les particules de Mn₃O₄ bien dispersées et les feuillets de rGO conducteurs assure le transport rapide des électrons entre les feuillets de rGO et les particules de Mn₃O₄ [33].

Tableau 3.1 : surfaces spécifiques et propriétés électrochimiques des composites NTC/MnO₂ ou Graphène/MnO₂.

Matériaux composites	Surface BET (m ² /g)	électrolyte	Capacitance (F/g)	Densité d'énergie (Wh/kg)	Densité de puissance ou Pmax (W/kg)	dispositif
NTC/MnO ₂ [9]		Na ₂ SO ₄ 1M	568 (par masse de MnO ₂)			Trois électrodes
NTC/MnO ₂ [13]	231	Na ₂ SO ₄ 0,5M	160,5	22,3	500	Deux électrodes symétriques
NTC/MnO ₂ [14]		Na ₂ SO ₄ 1M	247 (par masse de MnO ₂)			Trois électrodes
NTC/MnO ₂ [15]		Na ₂ SO ₄ 1M	57	20,44	1600	Deux électrodes asymétriques
Graphène-NTC/MnO ₂ [18]		Na ₂ SO ₄ 1M	640			Trois électrodes
NTC/MnO ₂ [27]	160	Na ₂ SO ₄ 1M	248			Trois électrodes

NTC/MnO ₂ Graphène/MnO ₂ [28]		Li ₂ SO ₄ 1M	325 (NTC/MnO ₂) 440 (G/ MnO ₂)	40 (G/MnO ₂)	20000 (G/MnO ₂)	Trois électrodes
Graphène/MnO ₂ [29]	142	Na ₂ SO ₄ 1M	710			Trois électrodes
Graphène/MnO ₂ [31]	490	Na ₂ SO ₄ 0,5M	393			Trois électrodes
Graphène/MnO ₂ [32]	328	Na ₂ SO ₄ 0,5M	350			Trois électrodes

3.2. Composites à base d'oxydes de manganèse et de nanotubes de carbone (Mn-NTC)

Suite aux travaux réalisés précédemment (chapitre 2) sur les oxydes de manganèse, nous avons cherché à améliorer les propriétés et performances de ces derniers en les associant à des matériaux carbonés. Les premiers matériaux carbonés que nous avons choisi d'associer au MnO₂ sont les nanotubes de carbone (NTC). Ces matériaux vont être caractérisés physico-chimiquement et électrochimiquement. Les formules qui permettront de déterminer les caractéristiques électrochimiques des matériaux dans ce chapitre sont les suivantes.

La capacitance spécifique massique est calculée par intégration de la charge lors du balayage en réduction par la formule suivante:

$$C = \frac{I \times t}{\Delta V \times m_t} \quad \text{Eq. 1}$$

Où I est le courant, t le temps de décharge (lors du balayage en réduction), ΔV la fenêtre électrochimique et m_t la masse totale de matière active (MnO₂ ou MnO₂ + NTC, selon le cas).

L'énergie est calculée de la façon suivante :

$$E = \frac{1}{2} \times C \times V^2 \quad \text{Eq. 2}$$

Où C est la capacitance spécifique massique du dispositif et V la tension de fonctionnement.

La puissance est calculée de la façon suivante :

$$P = \frac{E}{t} \quad \text{Eq. 3}$$

Où E est l'énergie du dispositif et t le temps de décharge du dispositif lors du balayage en réduction.

3.2.1. Description de la synthèse « classique »

La synthèse des composites MnO_2 et NTC que nous nommerons par la suite Mn-NTC a été réalisée de la façon suivante :

15 mg de nanotubes de carbone multi parois sont dispersés dans 20 ml de solvant pendant une heure dans un bain à ultrasons (puissance : 70 W). Une masse de permanganate de potassium est ajoutée ainsi que 180 ml de solvant supplémentaire (solvant en large excès). Le mélange réactionnel est ensuite agité vigoureusement pendant deux heures à température ambiante. Le passage du mélange du violet/noir (dû au KMnO_4) au marron foncé indique bien la formation d'oxyde de manganèse. Le mélange est ensuite récupéré puis placé à la centrifugeuse afin de subir plusieurs lavages à l'eau distillée et à l'éthanol. Les poudres récupérées sont ensuite séchées à 80°C pendant 4h sous vide. Différentes masses de permanganate de potassium ont été ajoutées afin d'obtenir des composites possédant différents rapports MnO_2/NTC (voir annexes). Le détail de ces composites ainsi que l'effet de ces ratios MnO_2/NTC sur les propriétés et les performances électrochimiques seront discutés ultérieurement.

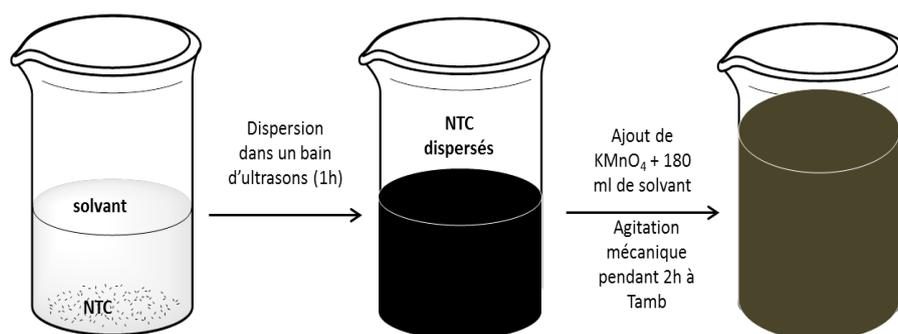


Figure 3.2 : Schéma simplifié représentant le mode opératoire de la synthèse des composites Mn-NTC

Les deux solvants de synthèse qui ont été utilisés dans cette étude sont l'éthanol et le DMF (deux des solvants également étudiés dans le chapitre précédent). Les composites obtenus sont ensuite caractérisés en fonction de leurs compositions (pourcentage de NTC au sein des composites).

3.2.2. Effet du solvant de synthèse

Dans un premier temps le but a été d'étudier l'effet du solvant sur les propriétés et les performances des composites Mn-NTC obtenus. Cette étude a été réalisée sur les deux composites suivant :

- Mn-NTC (25%)-DMF : composite contenant 25% de nanotubes de carbone et synthétisé dans le solvant DMF.
- Mn-NTC (25%)-Et : composite contenant 25% de nanotubes de carbone et synthétisé dans le solvant Ethanol.

Ces deux composites seront systématiquement comparés au MnO_2 seul (obtenu dans les mêmes conditions mais en l'absence de NTC).

Le pourcentage de NTC présents au sein du composite a été déterminé par pesée. La quantité de NTC utilisée étant toujours la même, pour évaluer le pourcentage au sein du composite nous avons déduit cette masse de la masse totale de produit récupéré après séchage. La différence entre la masse totale et la masse de NTC initialement introduite est considérée comme la quantité d'oxyde de manganèse.

Ces résultats ont ensuite été confirmés par ATG pour quelques échantillons.

3.2.2.1. Caractérisations physico-chimiques

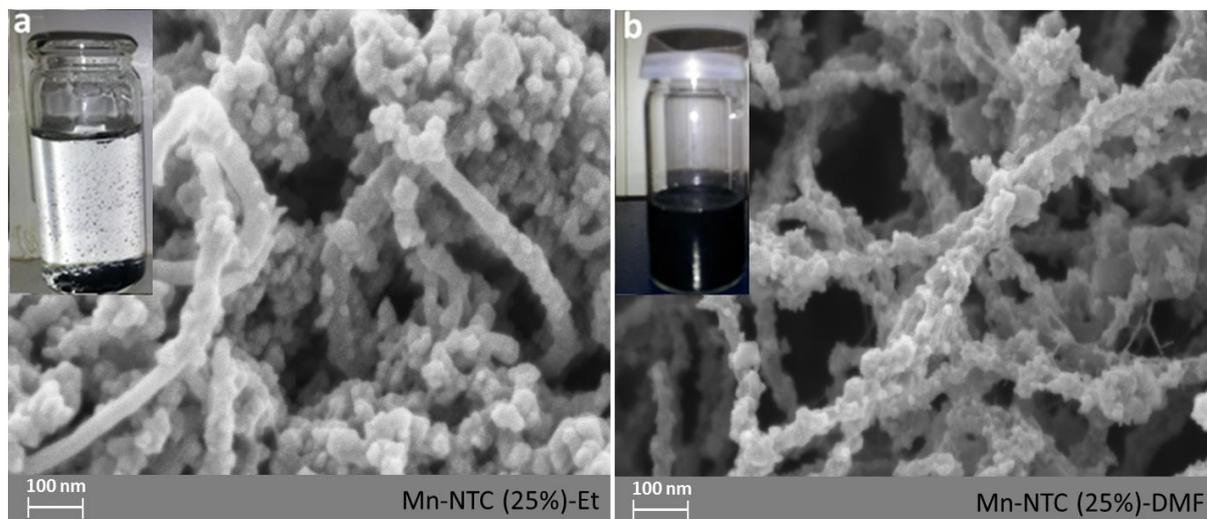


Figure 3.3 : Clichés MEB des composites Mn-NTC synthétisés dans le solvant Ethanol (a) et DMF (b)

La figure 3.3 représente les clichés MEB de deux composites Mn-NTC préparés dans l'éthanol (a) et le DMF (b). Comme nous pouvons le constater sur ces images, le composite synthétisé dans le solvant DMF présente un enrobage plus homogène des nanotubes de carbones par les particules de MnO_2 . Ceci est dû à une meilleure dispersion des NTC dans le solvant de synthèse DMF comme nous pouvons le voir sur les photos des deux dispersions (en insert). En effet, une dispersion de NTC homogène et stable est obtenue dans le DMF alors que dans l'éthanol, les NTC ont tendance à se ré-agglomérer et à précipiter avec le temps (quelques heures voir moins d'une heure peuvent suffire). La littérature confirme ces observations [35,36].

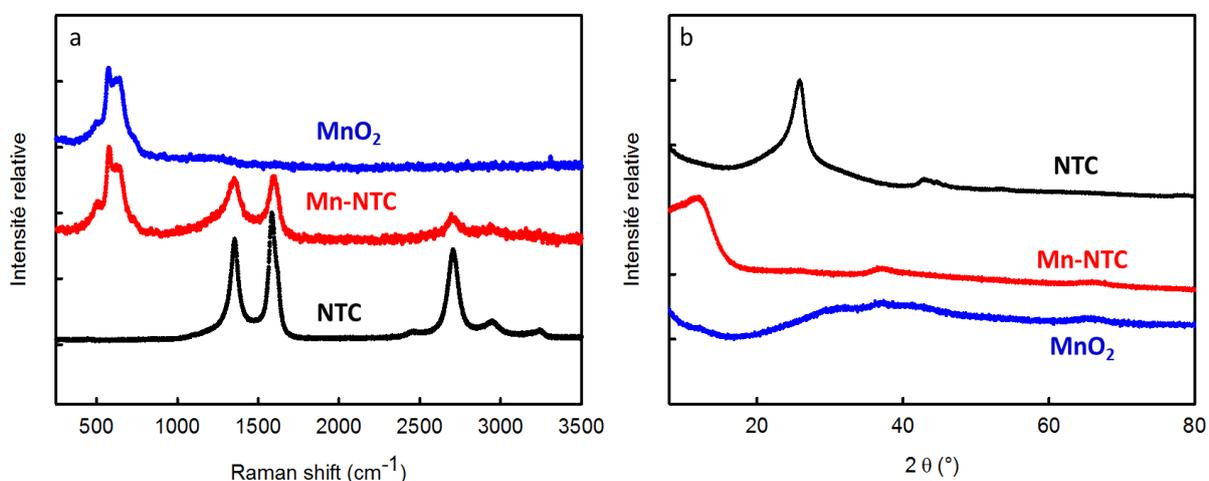


Figure 3.4 : (a) spectres Raman et (b) DRX du MnO_2 , du composite Mn-NTC(25%)-DMF et des NTC

La figure 3.4 (a) représente les spectres Raman du MnO_2 , des NTC et du composite Mn-NTC(25%)-DMF. Les deux bandes situées vers 574 cm^{-1} et 641 cm^{-1} sont caractéristiques du MnO_2 . La première peut être attribuée aux vibrations dues à l'élongation des groupements Mn-O dans le plan de base des feuillets de MnO_6 tandis que la deuxième est liée aux vibrations d'élongation symétrique des groupements M-O au sein des MnO_6 . [37].

Sur le spectre de NTC, les trois bandes caractéristiques des matériaux carbonés apparaissent. La bande D, la bande G et la bande 2D (ou G') sont présentes vers 1350 , 1580 et 2700 cm^{-1} respectivement. La bande G est associée aux vibrations des atomes de carbones le long de l'axe des NTC ainsi que le long de la direction circonférentielle des NTC. La bande D traduit le désordre au sein des réseaux carbonés hybridés sp^2 . La bande 2D (G') est fortement dépendante de l'énergie d'excitation du laser utilisée. Dans le cas des NTC, elle dépend de leur courbure et peut par exemple permettre de différencier des NTC dopés p- ou n- [38,39]. Le composite Mn-NTC contient bien le signal des deux matériaux (MnO_2 et NTC). La figure 3.4 (b) représente les diffractogrammes de MnO_2 , des NTC et du composite Mn-NTC. Le signal du MnO_2 et du composite est quasi identique sur l'intervalle $30^\circ < 2\theta < 80^\circ$. Nous remarquons également que les pics du NTC situés à 25° et 42° ont disparu dans le composite Mn-NTC. Ceci peut s'expliquer par le fait que les particules de MnO_2 recouvrent totalement les NTC, ce qui atténue leur signal [40].

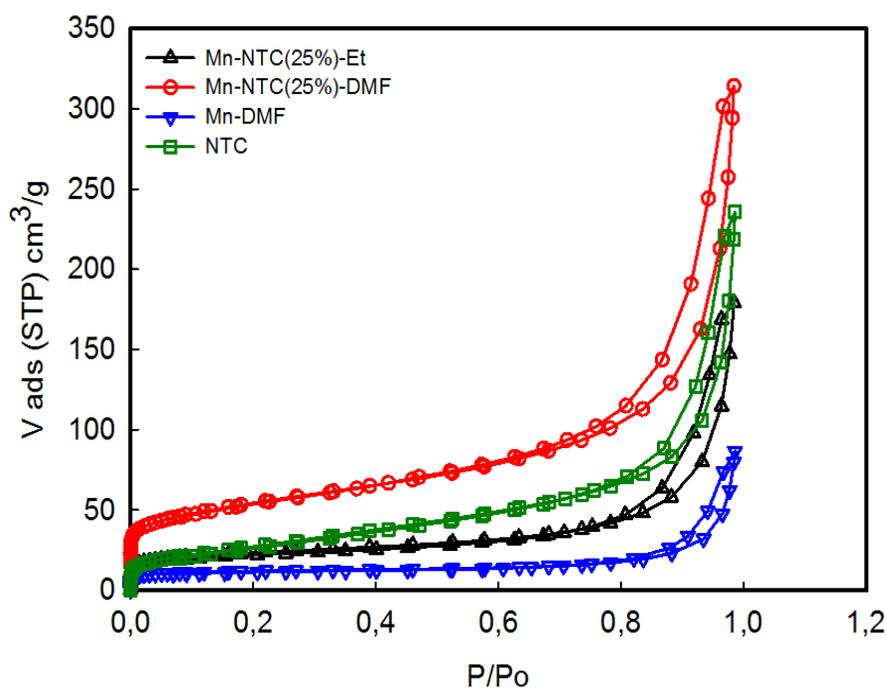


Figure 3.5 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K des deux composites, du MnO_2 et des NTC

La figure 3.5 représente les isothermes d'adsorption des NTC, du MnO_2 ainsi que des deux composites (à 25% de NTC) étudiés. Les isothermes d'adsorption sont de type IV. Le volume adsorbé à très faible pression relative P/P_o confirme la présence de micropores et la boucle d'hystérésis mise en évidence lors de la désorption confirme la présence de mésoporosité. L'isotherme est plus développé pour le composite Mn-NTC(25%)-DMF indiquant un volume poreux plus important pour ce composite. Le MnO_2 (synthétisé dans ce même solvant) développe une porosité beaucoup plus faible.

Tableau 3.2 : Porosités et surfaces spécifiques des deux composites synthétisés dans DMF et Et comparés au MnO₂ seul

Échantillons	Dégazage à 150°C	cm ³ /g		Å	m ² /g		
		W _{total}	W _o		L _o	S _{ext}	S _{micro}
Mn-NTC(25%)-DMF	0,08	0,46	0,06	9,8	157	122	279
Mn-NTC(25%)-Et	6,48	0,28	0,03	12,8	56	45	103
NTC	0,41	0,36	0,03	-	126	-	126
Mn-DMF	13	0,13	0,02	11,1	12	36	48
Mn-Et	12,5	0,76	0,05	11,6	119	86	205

Le tableau ci-dessus regroupe les données sur les porosités et surfaces des échantillons précédents. Les mesures d'adsorption/désorption précédentes ont permis d'estimer le volume spécifique microporeux (W_o en cm³/g), le volume poreux total (W_{total} en cm³/g), la largeur moyenne des micropores (L_o en Å), la surface spécifique externe (S_{ext} en m²/g), la surface spécifique microporeuse (S_{micro} en m²/g) et la surface spécifique totale (S_{tot} en m²/g). Les NTC ne possèdent pas de surface microporeuse, ils sont donc essentiellement mésoporeux. Leur surface totale est très proche de celle développée par le composite synthétisé dans l'éthanol et bien inférieure à celle du composite synthétisé dans le DMF. En comparant les surfaces spécifiques des MnO₂ avec et sans NTC, nous observons des tendances opposées selon le solvant de synthèse utilisé. La présence de NTC exalte la surface spécifique du composite lorsque le solvant de synthèse utilisé est le DMF. Au contraire, la surface spécifique du composite synthétisé en présence d'éthanol est diminuée par rapport au MnO₂ seul synthétisé dans ce même solvant. En comparant les deux composites entre eux, nous observons que le volume poreux total W_{total} est plus important pour le composite synthétisé dans le DMF, Mn-NTC(25%)-DMF ce qui confirme l'allure des isothermes d'adsorption précédents. De plus, sa surface totale est bien plus importante que pour le composite synthétisé dans l'éthanol, Mn-NTC(25%)-Et (également pour S_{ext} et S_{micro}). Ceci peut être dû, comme nous venons de le voir précédemment, au fait que le DMF disperse bien mieux les NTC que l'éthanol

permettant une distribution plus homogène des particules de MnO_2 autour des NTC et augmentant ainsi la surface du matériau composite.

3.2.2.2. Caractérisations électrochimiques

Afin de mettre en évidence l'effet de l'incorporation des NTC dans les composites ainsi que l'effet du solvant utilisé dans la synthèse, des composites Mn-NTC ont été utilisés comme matière active d'électrode sans l'ajout d'aucun additif (noir de carbone, liant..). Les composites ainsi que le MnO_2 seul (synthétisé dans le DMF) sont alors pressés (environ 2 mg/cm^2) sur un support en mousse de Nickel et caractérisés dans une cellule électrochimique à trois électrodes dans un électrolyte aqueux de K_2SO_4 0,5M. La figure 3.6 montre les voltamogrammes cycliques obtenus.

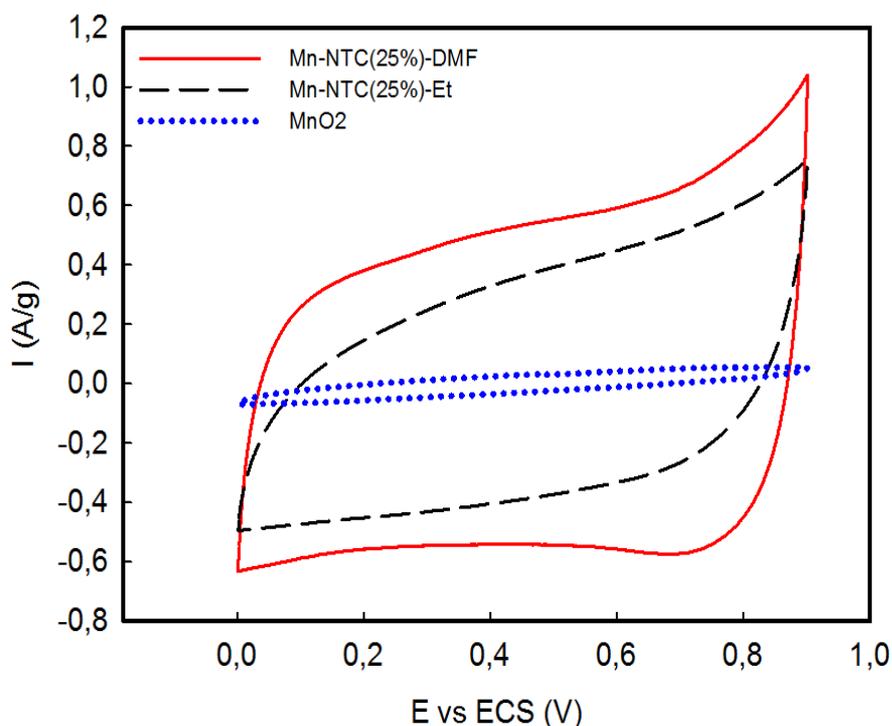


Figure 3.6: voltamogrammes à 5 mV/s dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M en dispositif à trois électrodes des deux composites ainsi que du MnO_2 seul pressés directement sur mousse de nickel

Comme nous pouvons le constater sur la figure 3.6, le signal obtenu varie grandement selon le matériau testé. Dans un premier temps, nous constatons que le MnO_2 (seul) possède des courants extrêmement faibles comparés aux deux composites. Cette très faible capacitance du MnO_2 est directement liée à sa très faible conductivité électronique. En outre, comme les composites possèdent 25% de NTC (très bons

conducteurs électroniques) nous n'observons pas de problèmes liés à la percolation des charges électriques vers le collecteur et nous obtenons un comportement nettement plus capacitif pour ces derniers. L'autre constat que nous pouvons faire est que le composite synthétisé dans le DMF est plus capacitif que celui synthétisé dans l'éthanol. Cela est cohérent avec le fait que le composite synthétisé dans le DMF présente un meilleur enrobage des nanotubes de carbone par les particules de MnO_2 que celui synthétisé dans l'éthanol (observé plus haut sur les clichés MEB) et qu'il possède une surface spécifique plus importante.

Après ce premier résultat obtenu en cellule à trois électrodes, des caractérisations électrochimiques en dispositif à deux électrodes (symétrique) ont été menées.

Pour cette étude, les poudres n'ont pas été caractérisées telles qu'elles. Nous avons réalisé des pâtes (comme dans le chapitre précédent). L'électrode est composée de 75% de matière active (MnO_2 ou composite), de 15% de noir de carbone et de 10% de liant. Tous les tests sont également réalisés dans un électrolyte aqueux de K_2SO_4 0,5M.

Cette pâte est ensuite pressée sur deux grilles en acier inox de diamètre 1cm. La masse de ces deux électrodes (en moyenne 2mg de matière active par électrode) étant identique afin d'obtenir un dispositif symétrique.

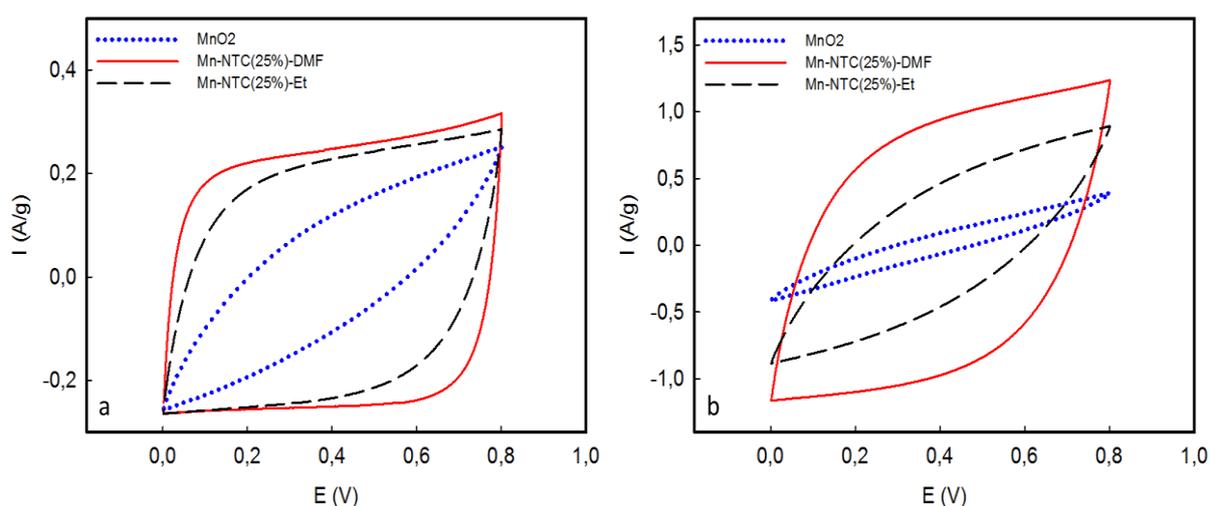


Figure 3.7 : (a) voltammogrammes à 10 mV/s et (b) à 50 mV/s des deux composites (par masse totale de matière active) et du MnO_2 seul en dispositif symétrique dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M.

La figure 3.7 expose les voltammogrammes à 10 mV/s et à 50 mV/s des deux composites ainsi que du MnO_2 en dispositif symétrique. Les conclusions tirées précédemment se

vérifient à nouveau lors de l'étude en dispositif symétrique. A 10 mV/s, le composite synthétisé dans le solvant DMF présente un profil caractéristique de matériau capacitif, à savoir un voltamogramme quasi rectangulaire. Ceci peut être dû au gain de conductivité électronique apporté par les nanotubes de carbone. Le MnO₂ seul, quant à lui montre un profil très résistif notamment dû à sa faible conductivité électronique (malgré l'ajout de noir de carbone). Lorsque la vitesse de balayage augmente (figure 3.7 (b)), les voltamogrammes perdent leur forme rectangulaire et prennent un profil résistif. En effet, à grandes vitesses, des problèmes liés à la limitation de la diffusion des espèces ioniques dans la porosité du matériau et/ou de la percolation des charges jusqu'au collecteur apparaissent. Les espèces ioniques ont moins le temps de diffuser correctement au sein du matériau composite et les réactions faradiques liées à la présence de MnO₂ se réalisent plus difficilement.

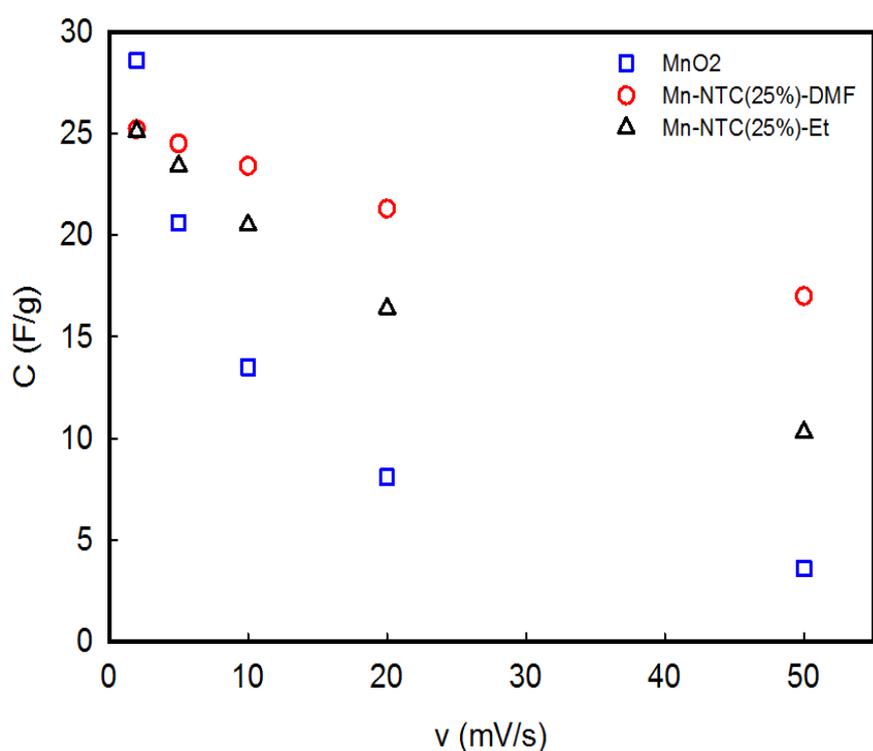


Figure 3.8: Capacitance spécifique massique des deux composites (par masse totale de matière active) et du MnO₂ seul en dispositif symétrique en fonction de la vitesse de balayage dans l'électrolyte K₂SO₄ 0,5M.

La figure 3.8 représente l'évolution de la capacitance spécifique massique des matériaux (par masse totale de matière active) en fonction de la vitesse de balayage. Aux faibles cinétiques (2 mV/s) le MnO₂ est plus capacitif que les deux composites. Ceci est cohérent

car à cette vitesse la totalité de la capacitance du matériau peut être exploitée, les limitations liées à la diffusion des ions ou à la conductivité électronique des matériaux étant négligeables. Or c'est le MnO_2 qui apporte l'essentiel de la capacitance au sein des composites et celui-ci est présent en plus faibles quantités dans ces derniers d'où une capacitance plus faible pour les composites à basses vitesses.

En outre dès que les cinétiques augmentent le comportement électrochimique change totalement. D'une manière générale les capacitances chutent dès que les cinétiques augmentent (les limitations liées à la conductivité électronique des matériaux ou à la diffusion des ions apparaissent). Le MnO_2 , résistif, va voir sa capacitance chuter de manière importante (environ 86% entre 2 mV/s et 50 mV/s) tandis que les composites Mn-NTC (plus conducteurs grâce à la présence des NTC) vont voir leur capacitance beaucoup moins affectée par l'augmentation de ces cinétiques. En effet le composite Mn-NTC(25%)-Et montre une chute de sa capacitance d'environ 60% et Mn-NTC(25%)-DMF d'environ 32% sur la même gamme de vitesses de balayage. Les NTC vont donc contribuer à améliorer la capacitance du MnO_2 (ou plus précisément à mieux la conserver) aux cinétiques plus élevées. Le composite synthétisé dans le DMF possède en outre les capacitances les plus élevées et les plus stables dès lors que les cinétiques augmentent (17,5 F/g à 50 mV/s contre 10 F/g à la même vitesse pour le composite synthétisé dans l'éthanol). Ceci peut être directement relié à sa surface spécifique totale élevée comme nous l'avons vu un peu plus haut (tableau 3.2) et au fait que les particules de MnO_2 enrobent les NTC de façon plus homogène que lors de la synthèse dans l'éthanol.

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique a également été utilisée pour caractériser ces matériaux. Les mesures ont été effectuées en dispositif symétrique à deux électrodes à circuit ouvert (V_{oc}).

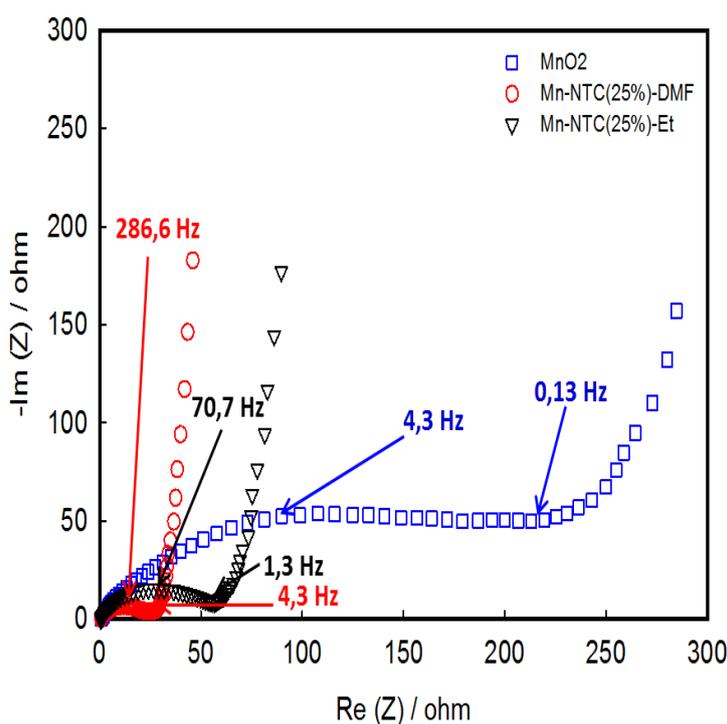


Figure 3.9 : diagrammes de Nyquist à Voc des deux composites et du MnO₂ seul en dispositif symétrique dans l'électrolyte K₂SO₄ 0,5M.

La figure 3.9 représente les spectres d'impédance du MnO₂ et des composites synthétisés dans l'éthanol et le DMF étudiés sur la gamme de fréquence 500 KHz – 10 mHz. Différentes composantes sont observables sur ces diagrammes de Nyquist :

- la résistance de l'électrolyte (aux hautes fréquences)
- la résistance au transfert de charges (demi-cercle)
- une droite avec un angle proche de 45° (caractérisant l'impédance de Warburg) aux moyennes fréquences
- la droite caractérisant l'insertion/diffusion des ions au sein de la porosité du matériau (reliée à la capacitance « totale » du matériau) aux basses fréquences.

Nous observons des différences au niveau de la boucle d'impédance. En effet le diamètre du demi-cercle (résistance au transfert de charges, R_{tc} , à l'interface électrolyte/électrode) est bien plus faible pour les deux composites que pour le MnO₂. La structure des composites faciliterait donc la pénétration des ions de l'électrolyte au sein de l'électrode. Des études confirment cette tendance indiquant que la R_{tc} diminue et

que le transfert de charges est amélioré pour les composites par rapport au MnO_2 (à cause de sa faible conductivité électronique) [41,42].

L'autre constat est que cette résistance au transfert de charges est plus faible pour le composite synthétisé dans le DMF que pour celui synthétisé dans l'éthanol. De plus, aux basses fréquences, la droite qui caractérise la diffusion des ions de l'électrolyte dans les pores du matériau est quasiment verticale pour l'échantillon Mn-NTC(25%)-DMF. Cela signifie que la résistance à la diffusion est plus faible pour ce composite, ce qui va induire une meilleure diffusion des ions dans les pores que pour les échantillons Mn-NTC(25%)-Et et MnO_2 . Ceci semble cohérent avec l'évolution des capacités spécifiques en fonction des cinétiques observée précédemment.

Ces diagrammes d'impédance peuvent être représentés par le circuit équivalent suivant :

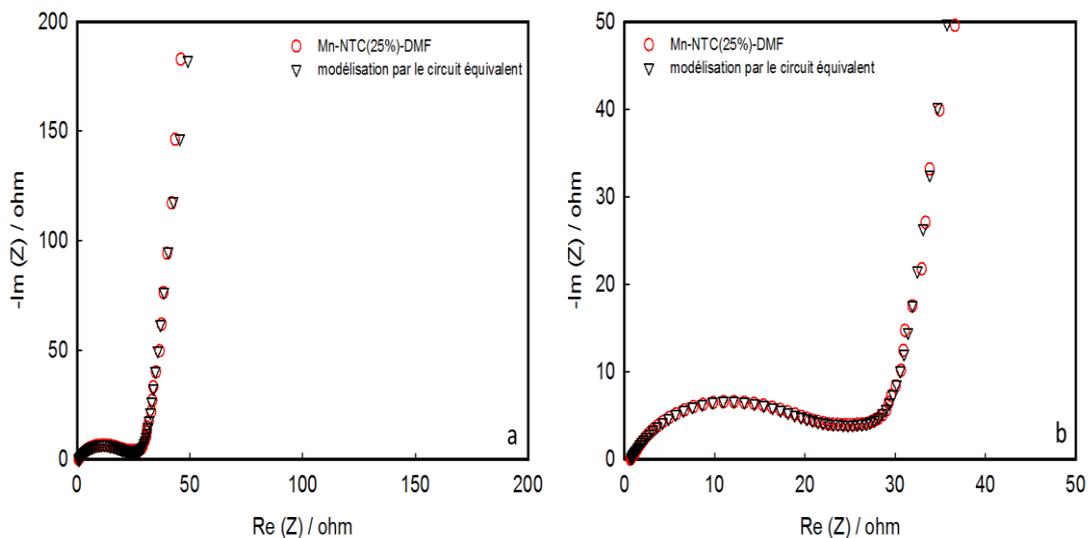
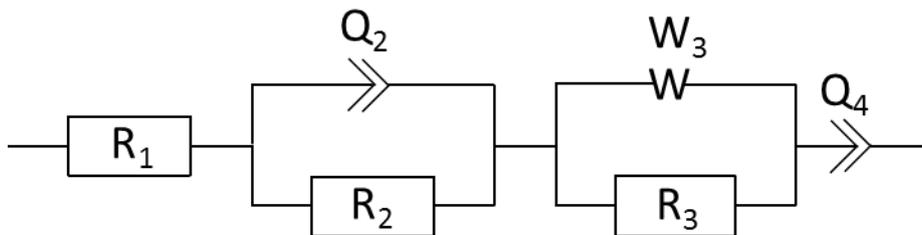


Figure 3.10 : (a) diagrammes de Nyquist pour le composite Mn-NTC(25%)-DMF et de la modélisation par le circuit équivalent en dispositif symétrique dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M et (b) zoom

La figure 3.10 représente le spectre d'impédance du composite Mn-NTC(25%)-DMF et sa modélisation par le circuit équivalent décrit précédemment qui « fit » bien avec les points expérimentaux.

Définissons à présent les composantes de ce circuit équivalent.

R_1 correspond essentiellement à la résistance de l'électrolyte. Q correspond à une fonction complexe appelée « constant phase element » (CPE). La CPE est utilisée afin de modéliser des phénomènes non-linéaires notamment des processus électrochimiques inhomogènes comme par exemple le cas d'une large distribution de taille de pores ou de la rugosité au sein de l'électrode. Q peut prendre alors plusieurs sens physiques suivant la valeur du coefficient α . Ce coefficient est compris entre 0 et 1, il prend la valeur de 1 pour un phénomène purement capacitif, une valeur 0 pour une résistance pure, et des valeurs intermédiaires indiqueraient une diffusion limitée. Dans le cas particulier où α est égal à 0,45, l'élément correspond à un comportement de type Warburg, qui traduit l'impédance due à la diffusion à la surface et dans le matériau.

R_2 est la résistance de transfert de charge et R_3 est la résistance à la diffusion. L'expression de l'impédance de l'élément Q est donnée par l'équation suivante :

$$Z = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Q} \quad \text{Eq. 4}$$

Où Z est l'impédance complexe, j est un nombre complexe, ω est l'amplitude ($2\pi f$). Les valeurs de Q , R , ainsi que les constantes α obtenues par la modélisation sont données dans le tableau ci-après.

Tableau 3.3 : variables obtenues par modélisation des diagrammes d'impédance

	R_1 (ohm)	Q_2 (F.s $^{\alpha-1}$)	α_2	R_2 (ohm)	γ (ohm.s $^{-1/2}$)	R_3 (ohm)	Q_4 (F.s $^{\alpha-1}$)	α_4
MnO₂	0,536	0,657 10 $^{-3}$	0,618	139,8	120,4	146,5	0,088	0,904
Mn-NTC(25%)- Et	0,450	0,190 10 $^{-3}$	0,777	32,88	136,7	34,52	0,068	0,902
Mn-NTC(25%)- DMF	0,648	0,197 10 $^{-3}$	0,726	17,77	54,77	13,35	0,073	0,938

R₁ correspond principalement à la résistance de l'électrolyte. Cependant de légères différences sont observées au niveau des valeurs. Ceci peut s'expliquer par l'ajout d'autres aspects résistifs liés au montage de la cellule électrochimique (distance entre les deux électrodes, résistances des fils...) par exemple.

Q₂ est lié à α_2 et correspond à la capacitance de double couche électrochimique (adsorption des ions sur la surface du matériau d'électrode).

R₂ correspond à la résistance de transfert de charge. Celle-ci est supérieure dans le MnO₂ par rapport à celle observée pour les composites. De plus, cette dernière est environ deux fois et demie plus faible pour le composite synthétisé dans le DMF. Ceci est en accord avec les résultats en voltammétrie cyclique observés précédemment ainsi.

R₃ désigne la résistance à la diffusion des ions dans les pores. Celle-ci est plus importante dans le cas du MnO₂ que pour les composites comme nous venons de le voir. Nous pouvons noter également qu'elle est plus faible dans le cas du composite synthétisé dans le DMF. Ces résultats sont en accord avec les surfaces spécifiques et les distributions de tailles de pores observées précédemment.

Q₄ est lié au coefficient α_4 . Ce dernier étant proche de 1, **Q₄** correspondrait à la capacitance pure pour le matériau d'électrode (en prenant en compte la diffusion dans les pores). Les valeurs de capacitances dans ce domaine de fréquences (très basses fréquences) peuvent être identiques voir supérieures pour le MnO₂ seul (on peut assimiler ces capacitances à celles obtenues par voltammétrie cyclique aux très faibles vitesses). Cependant, ramenées à la masse de MnO₂, les valeurs sont plus élevées dans le cas des composites.

Les capacitances peuvent être représentées dans un plan complexe en utilisant l'équation ci-dessous.

$$C(w) = C'(w) - jC''(w) \tag{Eq. 5}$$

Dans cette équation C' représente la partie réelle et C'' la partie imaginaire de la capacitance. C' représente la capacitance effective du système et C'' est liée aux pertes dues aux phénomènes résistifs lors du transport des ions dans le système.

$C'(w)$ et $C''(w)$ peuvent ensuite être déduits des formules suivantes :

$$C'(w) = \frac{-Z''(w)}{w |Z(w)|^2} \quad \text{Eq. 6}$$

et

$$C''(w) = \frac{Z'(w)}{w |Z(w)|^2} \quad \text{Eq. 7}$$

Où $Z'(w)$ et $Z''(w)$ correspondent à la partie réelle et imaginaire de l'impédance complexe respectivement et $|Z(w)|$ au module d'impédance.

A basse fréquence, $C'(w)$ peut être attribuée à la capacitance effective ou maximale du composite [43]. Cette capacitance correspond approximativement ou suit la même tendance que la capacitance déterminée par voltammétrie cyclique à faible vitesse de balayage ou par cyclage galvanostatique aux faibles courants.

Sur la courbe de C'' , la constante de temps peut être déterminée à partir du pic de fréquence de cette courbe, en utilisant l'équation suivante :

$$\tau = \frac{1}{2 \pi f} \quad \text{Eq. 8}$$

La constante de temps caractérise la vitesse de la réponse du matériau et est principalement liée à sa morphologie, sa porosité et sa surface. Typiquement, des matériaux dont les propriétés de surface sont favorables à la diffusion des ions et des électrons présenteront de faibles constantes de temps. Inversement, des matériaux avec des propriétés de surface défavorables (faibles tailles de pores) ou conductivité électronique limitée présenteront des constantes de temps élevées.

Ci-dessous, la figure 3.11 représente les courbes C' en fonction de la fréquence et C'' en fonction de la fréquence.

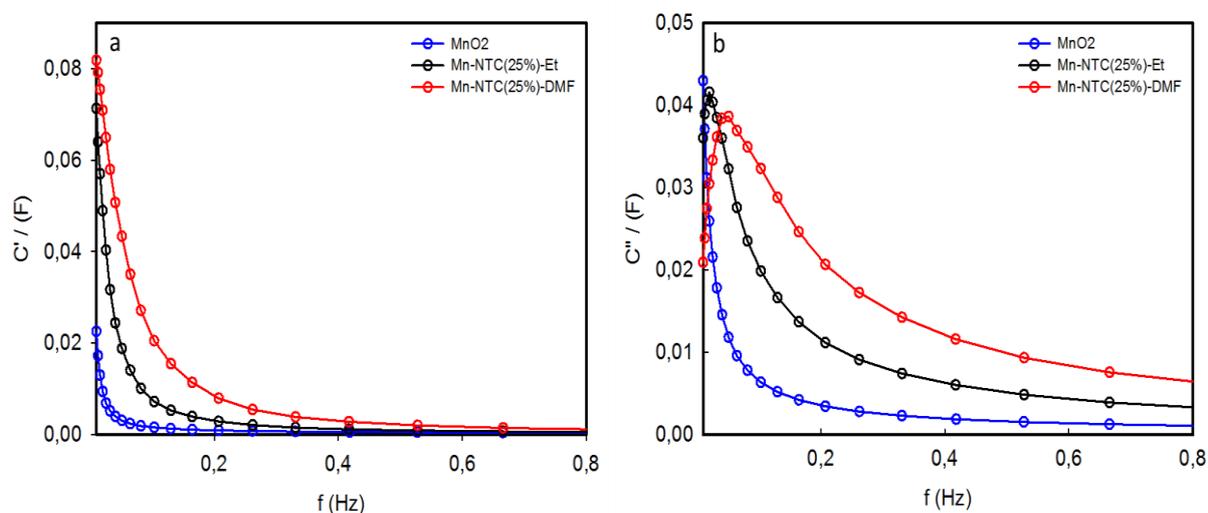


Figure 3.11 : (a) partie réelle C' et (b) partie imaginaire C'' de la capacitance complexe en fonction de la fréquence.

Sur la courbe de C' , nous pouvons tout d'abord déterminer et comparer les capacitances à basses fréquences. Les valeurs des capacitances spécifiques massiques à 10 mHz sont calculées à partir de l'interception des courbes avec l'axe des ordonnées C' . Les valeurs calculées sont 5,5 F/g, 17 F/g et 19,5 F/g pour les électrodes MnO_2 , Mn-NTC(25%)-Et et Mn-NTC(25%)-DMF respectivement. Cet ordre suit celui observé précédemment lorsque les capacitances sont calculées à partir des voltamogrammes. Les capacitances diminuent ensuite avec l'augmentation de la fréquence (analogie avec la diminution de la capacitance en augmentant les régimes de courant ou les vitesses de balayages). Celles-ci s'annulent quasiment aux hautes fréquences où les phénomènes résistifs deviennent prépondérants. Parallèlement, sur la courbe C'' nous pouvons déterminer, la constante de temps τ qui peut être calculée à partir du pic de fréquence de C'' . Les valeurs de τ sont 15,9s, 7,9s et 3,12s pour les électrodes MnO_2 , Mn-NTC(25%)-Et et Mn-NTC(25%)-DMF respectivement. Une constante de temps faible suppose que le dispositif électrochimique possède une réponse plus rapide et par conséquent des densités de puissance plus élevées. Une étude similaire a été réalisée sur des composites à base de MnO_2 et de carbones macroporeux dans l'électrolyte Na_2SO_4 1M [43]. Les auteurs ont observé une augmentation de la constante de temps avec un pourcentage de MnO_2 plus important au sein du composite. Ces dernières évoluent entre 3,2s et 8s selon le

pourcentage de MnO₂. Le composite se rapprochant le plus des nôtres en terme de composition possède 66% de MnO₂. L'électrode réalisée à base de ce composite a une constante de temps de 8s. Ceci est donc cohérent avec nos valeurs où pour le MnO₂ « seul » la constante de temps est supérieure à celle des composites contenant 25% de NTC (donc 75% de MnO₂).

3.2.3. Effet du pourcentage de NTC dans les composites

Dans la partie précédente, il a été mis en avant que le DMF était le solvant de synthèse permettant d'obtenir les composites Mn-NTC les plus performants. Ceci étant notamment dû à son haut pouvoir de dispersion permettant un meilleur enrobage des nanotubes de carbone par les particules de MnO₂ durant l'étape de synthèse.

Face à cette conclusion, nous avons opté pour l'utilisation de ce solvant afin de synthétiser les composites étudiés par la suite.

L'objectif suivant a été d'optimiser les composites Mn-NTC, c'est-à-dire faire varier le pourcentage de NTC (et donc de MnO₂) au sein des composites pour observer les éventuels effets sur leurs caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques.

Le mode opératoire de la synthèse est le même que celui énoncé précédemment (partie 3.2.1). La différence réside dans la quantité de KMnO₄ utilisée lors de la synthèse.

Les composites obtenus et étudiés dans cette partie seront définis comme suit :

Nom du composite	% en masse de NTC	% en masse de MnO₂
Mn-NTC(8%)	8	92
Mn-NTC(18%)	18	82
Mn-NTC(25%)	25	75
Mn-NTC(42%)	42	58
Mn-NTC(75%)	75	25

Les différents pourcentages au sein des composites ont été évalués par pesée comme décrit dans la partie 3.2.2. Certains d'entre eux ont ensuite été confirmés par ATG (voir annexes).

3.2.3.1. Caractérisations physico-chimiques

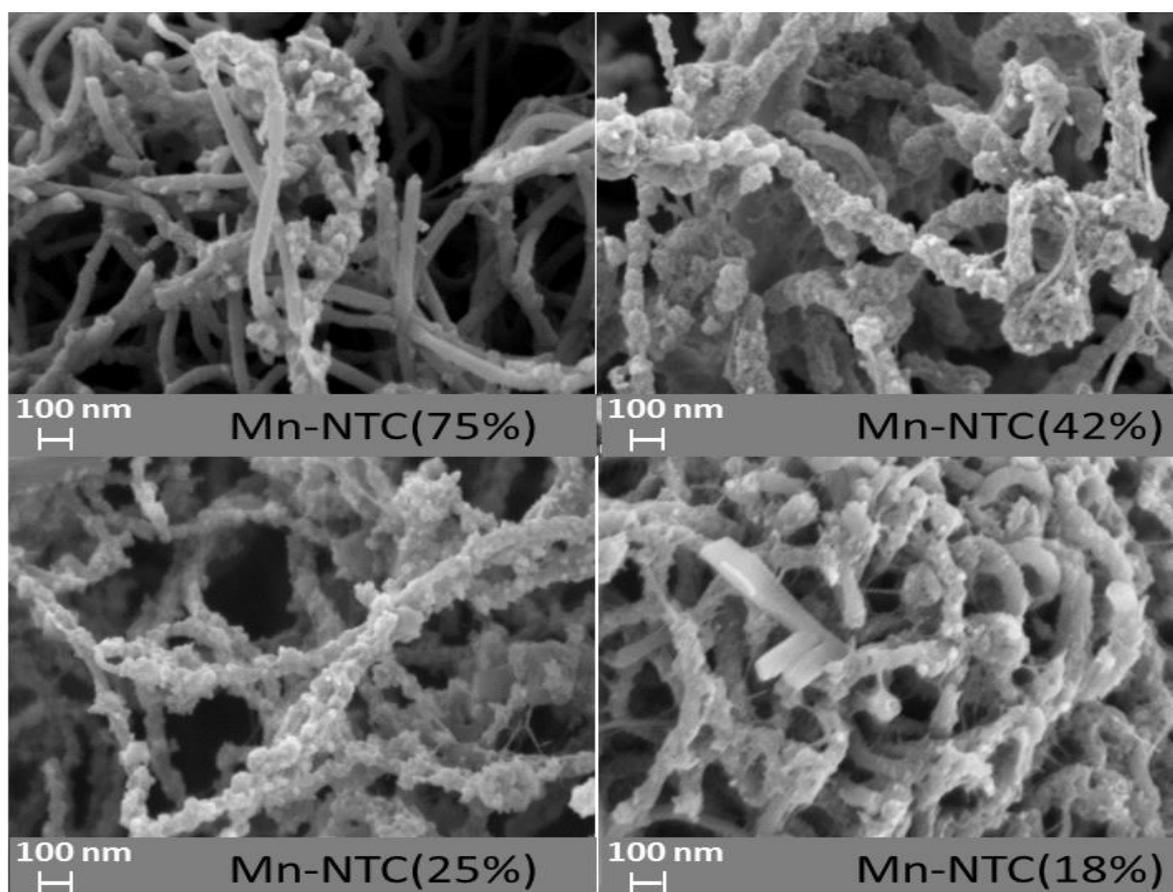


Figure 3.12 : clichés MEB des quatre composites synthétisés dans le solvant DMF

La figure 3.12 montre les clichés MEB des différents composites synthétisés. Le composite contenant seulement 8% de NTC n'est pas montré ici. Sur ce dernier nous ne voyons pas la présence des NTC car ils sont trop peu nombreux. Seulement les particules de MnO_2 sous forme de petites sphères regroupées en amas sont visibles. Pour les autres échantillons nous observons que selon le composite, les nanotubes semblent plus ou moins bien enrobés par les particules de MnO_2 . En effet les échantillons semblant présenter un enrobage plus homogène sont les échantillons possédant 25% et 42% de NTC. De plus, l'enrobage semble plus fin et régulier pour le composite contenant 25% de NTC. Lorsque les NTC sont en trop fortes proportions (75%) l'ensemble des parois des NTC n'est pas recouvert d'où la présence de beaucoup de NTC « nus ».

3.2.3.2. Caractérisations électrochimiques

Comme précédemment, les composites ont d'abord été caractérisés directement à partir des poudres obtenues après synthèse, c'est-à-dire sans ajout d'additifs comme le noir de carbone, le liant... Ils ont été pressés sur une mousse de nickel et caractérisés en dispositif à trois électrodes dans un électrolyte de K_2SO_4 0,5M (voir partie expérimentale).

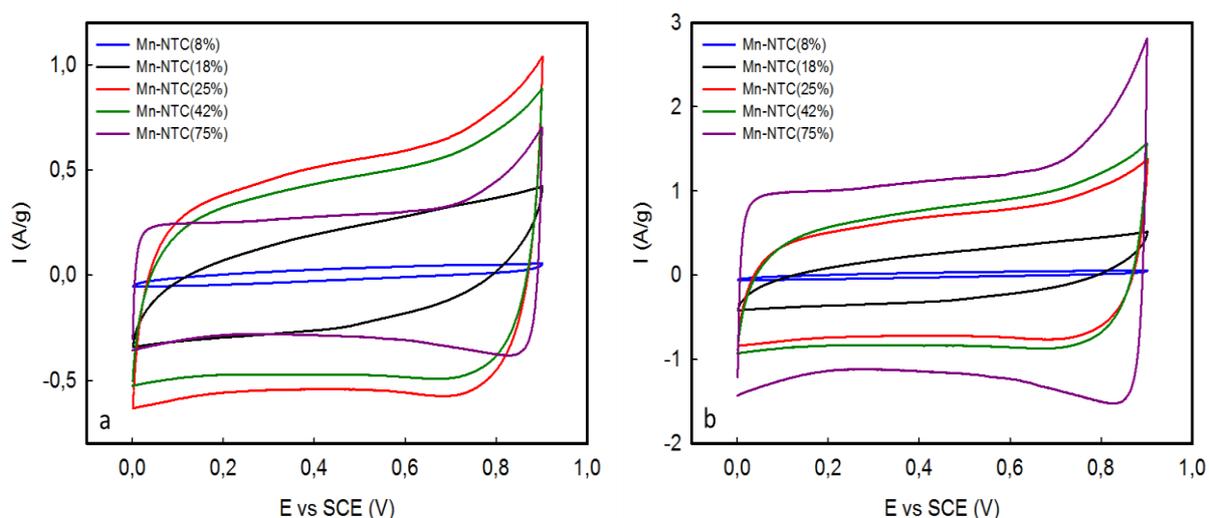


Figure 3.13: voltammogrammes à 5 mV/s dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M en dispositif à trois électrodes des différents composites pressés directement sur mousse de nickel. (a) par masse totale de composite et (b) par masse de MnO_2

La figure 3.13 représente les voltammogrammes à 5 mV/s des composites par masse totale de composite (a) et par masse de MnO_2 au sein du composite (b).

Le composite Mn-NTC(8%) ayant un signal très faible (courants très bas) dû à la forte résistivité du MnO_2 (ce composite ne possède pas assez de NTC) nous décidons de ne pas poursuivre les études et caractérisations sur ce dernier. D'après l'allure des voltammogrammes, le matériau semblant le plus capacitif est Mn-NTC(25%). Celui possédant la forme la plus rectangulaire est le composite possédant le plus de NTC c'est-à-dire Mn-NTC(75%). Ceci est cohérent car possédant plus de NTC il est moins soumis aux contraintes liées à la faible conductivité électronique du MnO_2 .

Suite à ces résultats, des études en dispositif symétrique à deux électrodes ont été réalisées. Les électrodes (pâtes d'environ $2mg/cm^2$) ont été réalisées dans les mêmes proportions que dans la partie 3.2.2.2. et les dispositifs assemblés de la même façon.

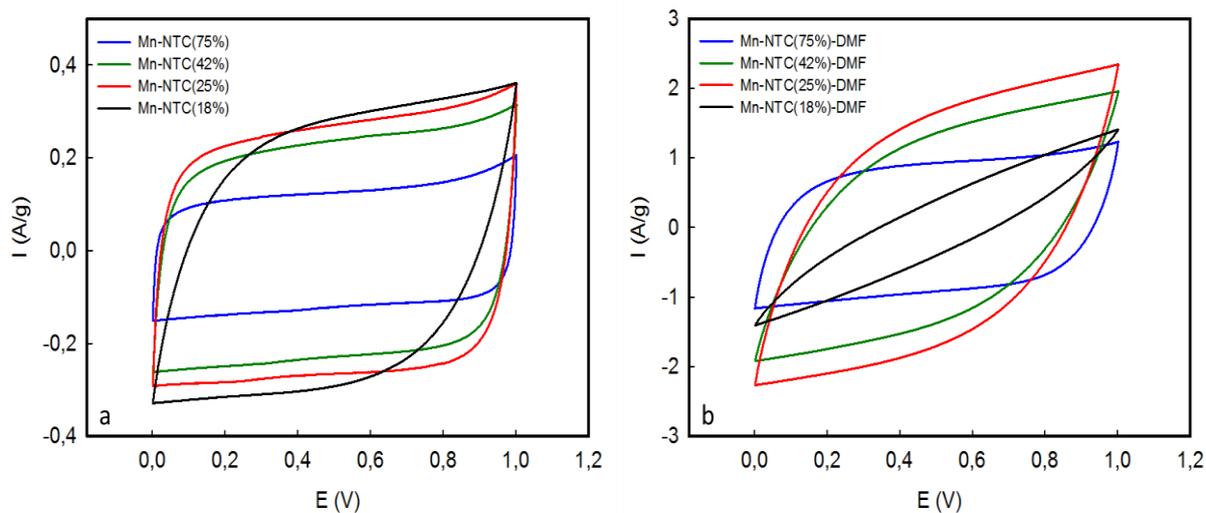


Figure 3.14 : voltamogrammes à 10mV/s (a) et à 100mV/s (b) des différents composites (par masse totale de matière active) dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M en dispositif à 2 électrodes symétriques

Les voltamogrammes à 10 mV/s (a) et à 100 mV/s (b) des différents composites caractérisés en système à deux électrodes sont présentés sur la figure 3.14. À 10 mV/s, nous pouvons noter la forme quasi rectangulaire des voltamogrammes pour tous les composites (un peu moins pour le composite possédant le moins de NTC) indiquant le comportement capacitif des systèmes. Lorsque les cinétiques augmentent (100 mV/s), les voltamogrammes perdent leur forme rectangulaire. En effet, des problèmes de diffusion des ions au sein du matériau composite et de limitation des réactions redox entre le MnO_2 limité par le transfert électronique apparaissent. Plus il y a de MnO_2 au sein du composite plus ce phénomène est accentué (conductivité électronique moindre). Seul le composite contenant 75% de NTC garde sa forme rectangulaire. Ceci s'explique par le fait qu'étant majoritairement composé de NTC, la conductivité électronique n'est pas le facteur limitant et le comportement capacitif n'est pas limité par l'augmentation des cinétiques de « charge –décharge ».

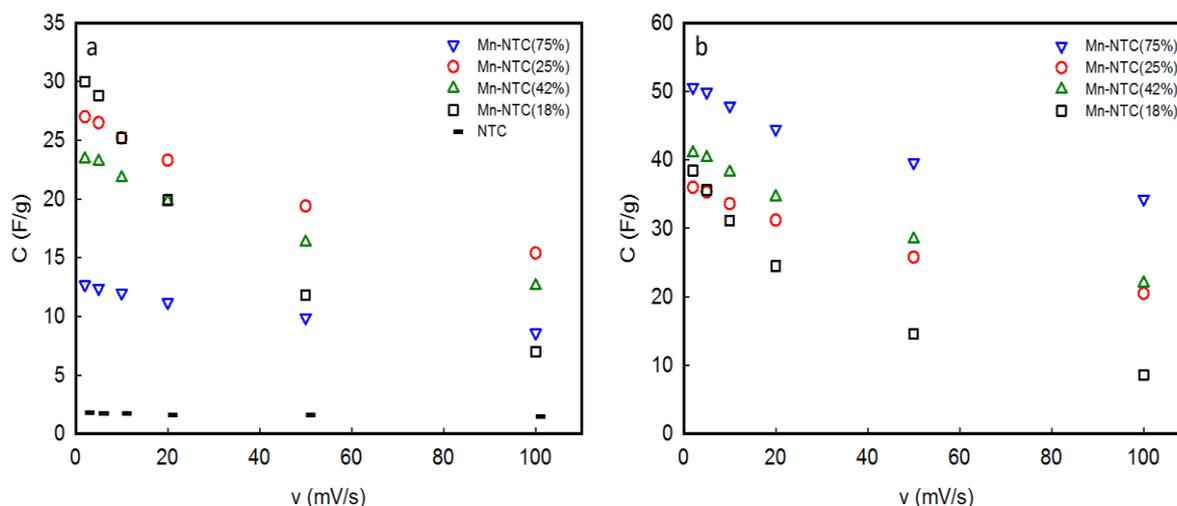


Figure 3.15 : (a) capacitance spécifique massique des composites par masse totale de matière active et (b) par masse de MnO_2 en fonction de la vitesse de balayage dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M en dispositif à 2 électrodes symétrique.

La figure 3.15 montre l'évolution de la capacitance des composites en fonction des vitesses de balayage par masse totale de matière active (a) et par masse de MnO_2 (b). Le premier constat pouvant être fait est que le dispositif réalisé à base d'électrodes de NTC seuls possède des capacitances massiques très faibles (autour de 2 F/g). La figure 3.15 (b) représente les capacitances en se rapportant seulement à la masse de MnO_2 présente au sein du composite et non à la masse totale. Dans ce cas, le composite contenant le plus de NTC (75%) développe les capacitances massiques les plus élevées. Ceci indique que plus de charge peut être extraite des MnO_2 et que la masse active du MnO_2 est plus accessible en augmentant le pourcentage de NTC grâce à un meilleur transport des charges. La figure 3.15 (a) représente les capacitances par masse totale de composite. Il est une fois de plus important de séparer les zones où les cinétiques sont faibles (< 10 mV/s) et les zones où elles sont plus élevées (entre 20 et 100 mV/s). En effet aux faibles vitesses, le composite possédant le plus de MnO_2 , Mn-NTC(18%), développe une capacitance massique plus élevée. Le MnO_2 étant la matière active du composite apportant l'essentiel de la capacitance, ce résultat est attendu.

Aux cinétiques plus élevées, la capacitance de ce composite chute énormément. Comme nous l'avons vu précédemment, les NTC permettent un certain maintien des propriétés capacitatives des composites grâce à leur bonne conductivité électronique. Or la trop faible quantité de NTC (18%) au sein de ce composite ne peut palier la grande résistivité apportée par le MnO_2 . Au contraire le composite possédant le plus de NTC (75%)

conserve une bonne partie de sa capacitance initiale avec l'augmentation des cinétiques. La quantité élevée de NTC permet un maintien de la stabilité même aux cinétiques élevées et met une nouvelle fois en avant leur rôle de bons conducteurs électroniques. Des valeurs de 50F/g pour le dispositif complet (soit 200 F/g d'électrode) peuvent être atteintes par masse de MnO₂ (figure 3.15 (b)). Ces gammes de valeurs de capacitances pour des composites Mn-NTC sont observables dans la littérature [41,44]. Cependant des capacitances plus élevées sont également obtenues, mais il s'agit le plus souvent de composites synthétisés par dépôt électrochimique de MnO₂ sur les NTC. Ce type de synthèse permet de mieux contrôler les épaisseurs de dépôt et de minimiser les masses de matière active ce qui a un impact important sur les valeurs des capacitances [14,18].

Cependant la capacitance spécifique du dispositif symétrique réalisé à partir du composite Mn-NTC(75%) reste globalement faible comparativement aux autres composites si on prend en considération la masse totale (MnO₂+NTC) puisque les NTC ne contribuent quasiment pas à la capacitance (qui est déterminée par la masse du MnO₂). Nous pouvons donc en conclure que les performances électrochimiques vont être très dépendantes du compromis à réaliser entre quantité de NTC et quantité de MnO₂. Le composite semblant présenter ce meilleur compromis entre capacitance spécifique élevée et rétention de capacitance en fonction des cinétiques est Mn-NTC(25%).

Tout comme dans le chapitre précédent, une étude a été menée afin de mieux comprendre et évaluer la contribution faradique et capacitive de la capacitance développée par les matériaux. Cette étude a été menée en dispositif à trois électrodes. Les deux équations nécessaires à l'interprétation des résultats sont à nouveau exposées ci-dessous.

La première est une relation impliquant la capacitance spécifique par masse totale de matière active (MnO₂+NTC) et l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage.

$$C = \text{constante} \times v^{-1/2} + C_{\infty} \quad \text{Eq. 9}$$

C_{∞} correspond à l'interception avec l'axe C, c'est-à-dire à la capacitance spécifique aux vitesses de balayages infiniment élevées. A ces vitesses les phénomènes de diffusion au sein

de la masse du matériau (le « bulk ») ne sont pas considérés et donc C_∞ correspond à la capacitance de surface du matériau (la contribution purement capacitive).

La seconde est une relation impliquant l'inverse de la capacitance spécifique par masse totale de matière active ($\text{MnO}_2 + \text{NTC}$) et la racine carrée de la vitesse de balayage.

$$C^{-1} = \text{constante} \times v^{1/2} + C_0^{-1} \quad \text{Eq. 10}$$

C_0^{-1} correspond à l'inverse de la capacitance spécifique aux vitesses de balayage infiniment faibles. Celle-ci peut donc être associée à la capacitance totale du matériau (contribution de surface plus contribution du « bulk »). Ainsi, en utilisant ces deux équations nous pouvons remonter à la contribution totale de la capacitance, en « bulk » et en surface.

Les courbes découlant de ces équations sont représentées sur la figure 3.16.

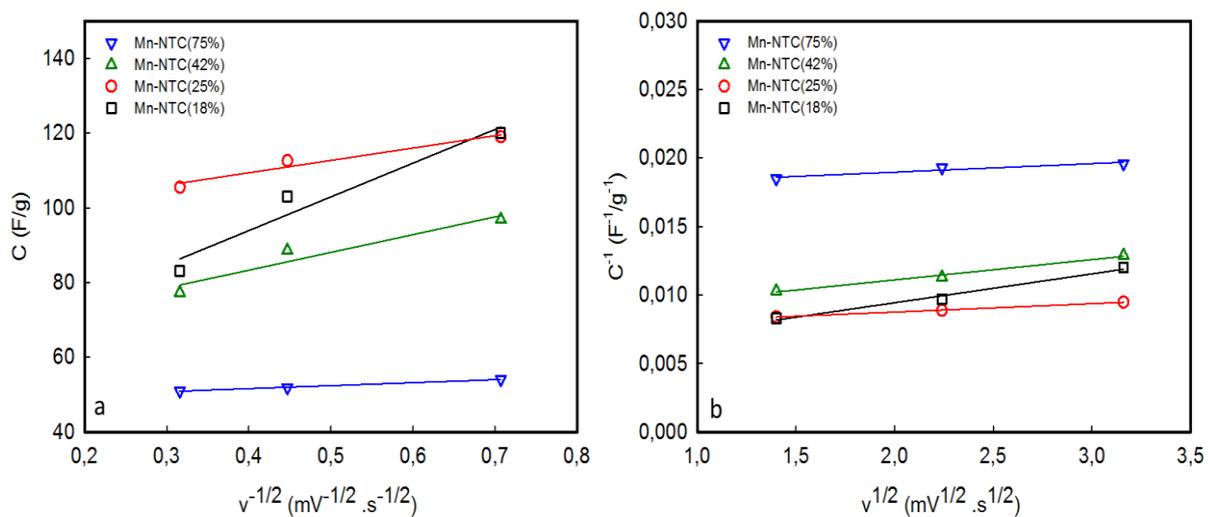


Figure 3.16 : (a) capacitance spécifique en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage et (b) inverse de la capacitance spécifique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage des composites caractérisés en cellule à trois électrodes dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M.

Le tableau ci-dessous regroupe les données sur les capacitances tirées du graphique précédent

Tableau 3.4 : capacitances spécifiques de surface, de la masse (bulk) et totale des quatre composites Mn-NTC

	Mn-NTC(75%)	Mn-NTC(42%)	Mn-NTC(25%)	Mn-NTC(18%)
$C_{\text{surface}}(\text{F/g})$	48,4	64,3	96,1	57,8
$C_{\text{bulk}}(\text{F/g})$	8	59,2	37,2	134,5
$C_{\text{totale}}(\text{F/g})$	56,4	123,5	133,3	192,3

Nous pouvons tout d'abord constater que plus le pourcentage de NTC au sein du composite est faible, plus la capacitance totale du composite aux cinétiques infiniment faibles est élevée. Nous avons bien : Mn-NTC(18%)>Mn-NTC(25%)>Mn-NTC(42%)>Mn-NTC(75%). En effet, en accord avec les remarques précédentes (voir figure 3.17), aux cinétiques faibles, la capacitance totale du matériau peut être pleinement exploitée (pas de limitation de résistivité électronique ou de diffusion des ions). Par conséquent les composites possédant le plus de MnO₂ développeront les capacitances spécifiques les plus importantes. Les phénomènes faradiques et les processus d'intercalation des ions sont censés être dominants pour les composites présentant le plus grand pourcentage de MnO₂. Ceci est bien vérifié lorsque nous examinons la capacitance au sein du composite, C_{bulk} . En effet elle est beaucoup plus élevée pour le composite Mn-NTC(18%) qui contient donc 82% de MnO₂ que pour le composite Mn-NTC(75%) qui contient 25% de MnO₂. Les valeurs étant intermédiaires pour les deux autres composites.

En ce qui concerne les capacitances de surface C_{surface} nous constatons qu'elles suivent la même évolution que les capacitances spécifiques observées aux cinétiques élevées sur la figure 3.15 (a). Ceci est cohérent car aux cinétiques élevées c'est essentiellement la surface du matériau qui contribue à la capacitance des dispositifs. Les phénomènes de charge/décharge sont rapides et les ions n'ont pas le temps de pénétrer dans la profondeur du matériau (« bulk »). La capacitance totale ne peut pas être exploitée à ces cinétiques élevées.

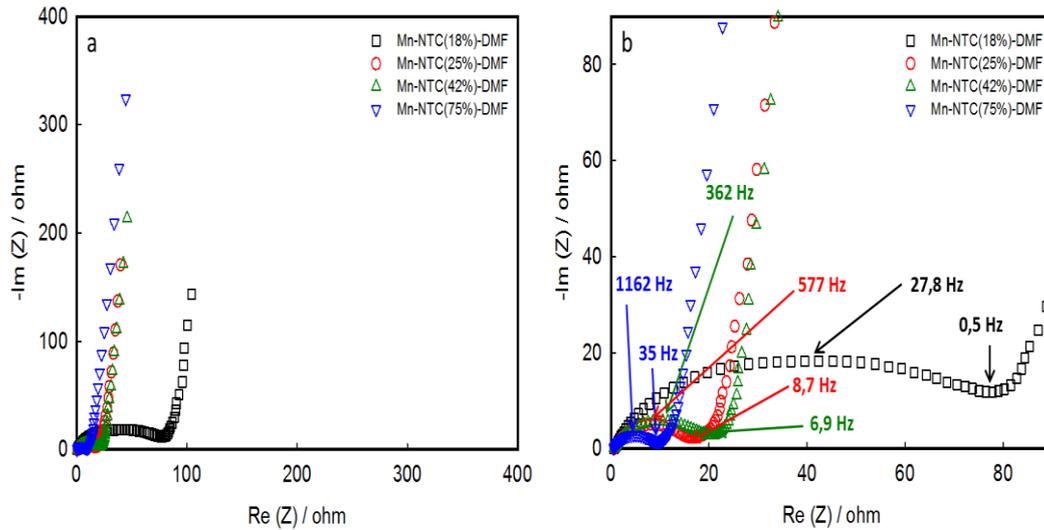


Figure 3.17 : (a) diagrammes de Nyquist des composites en dispositif symétrique dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M et (b) zoom

Les spectres d'impédances des différents composites sont exposés sur la figure 3.17. Le circuit équivalent lié à ces diagrammes est le même que celui décrit précédemment (partir 3.2.2.2). Globalement, la résistance au transfert de charges (diamètre du demi-cercle) diminue logiquement avec l'augmentation du pourcentage de NTC au sein du composite. Le tableau 3.5 représente les différentes variables déterminées par modélisation sur le logiciel EC-Lab des diagrammes précédents.

Tableau 3.5 : variables obtenues par modélisation des diagrammes d'impédance

	R_1 (ohm)	Q_2 ($F.s^{\alpha-1}$)	α_2	R_2 (ohm)	γ (ohm.s ^{-1/2})	R_3 (ohm)	Q_4 ($F.s^{\alpha-1}$)	α_4
Mn-NTC(18%)	0,676	0,774 10^{-3}	0,524	85,14	6,03	38,86	0,111	0,974
Mn-NTC(25%)	0,648	0,197 10^{-3}	0,726	17,77	54,77	13,35	0,073	0,938
Mn-NTC(42%)	0,527	0,241 10^{-3}	0,692	17,76	20,7	8,01	0,063	0,939
Mn-NTC(75%)	0,515	0,124 10^{-3}	0,760	7,90	21,21	5,93	0,033	0,937

Les variables de ce tableau ont déjà été décrites précédemment (tableau 3.3). Un des constats pouvant être fait est que R_2 (résistance au transfert de charges à l'interface électrolyte/électrode) et R_3 (résistance à la diffusion des ions au sein du matériau d'électrode) diminuent avec l'augmentation du pourcentage de NTC au sein de l'électrode. La nanostructure liée aux NTC semble donc améliorer la diffusion des ions en plus d'un transport des électrons. Nous pouvons également noter que Q_4 , que nous avons assimilé à la capacitance « totale » (ou maximale) du matériau (observée aux basses fréquences) est plus élevée pour le composite ayant le moins de NTC. Aux basses fréquences, les freins liés à la conductivité électronique des matériaux ou à la diffusion des ions de l'électrolyte sont négligeables. Comme nous l'avons vu précédemment, la capacitance des NTC seuls est très faible (figure 3.15) et donc aux basses fréquences la capacitance est exclusivement gouvernée par le MnO_2 . Il est donc cohérent que plus le composite possède de MnO_2 (et donc moins de NTC) plus sa capacitance Q_4 « totale » (aux faibles cinétiques) soit élevée (Mn-NTC(18%) > Mn-NTC(25%) > Mn-NTC(42%) > Mn-NTC(75%)). Ces résultats sont en accord avec les capacitances observées sur la figure 3.15 (a).

Les parties réelles et imaginaires des capacitances complexes ont été tracées en fonction de la fréquence.

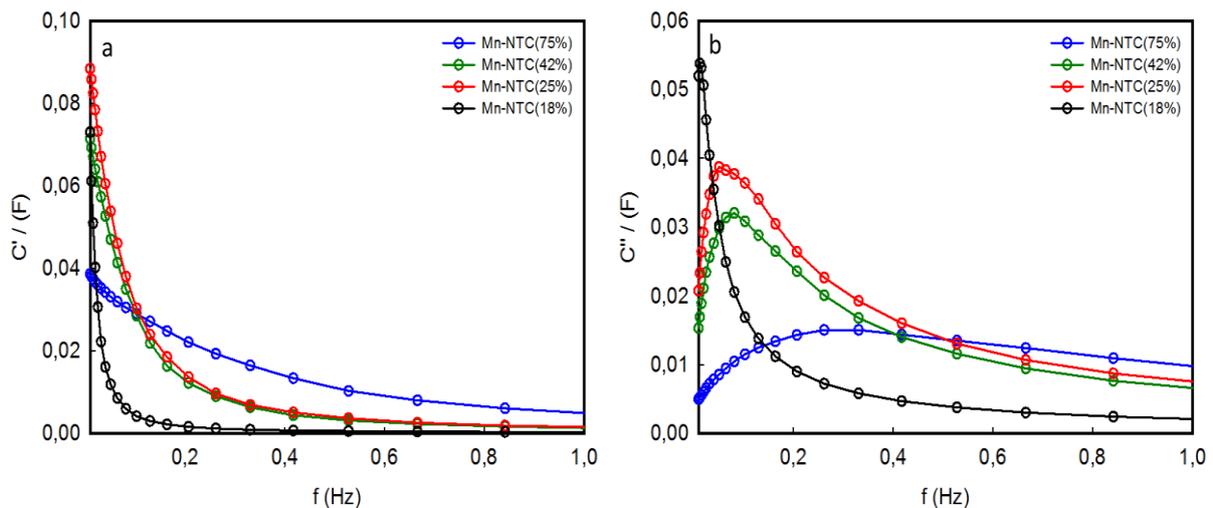


Figure 3.18 : (a) partie réelle C' et (b) partie imaginaire C'' de la capacitance complexe en fonction de la fréquence.

La figure 3.18 représente les courbes C' en fonction de la fréquence et C'' en fonction de la fréquence. La détermination des différentes capacitances est réalisée de la même manière que dans la partie 3.2.2.2.

Les capacitances déduites de ces courbes ainsi que les constantes de temps calculées sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3.6 : capacitances et constantes de temps pour les quatre composites

	C' (F/g de composite)	τ (s)
Mn-NTC(75%)	9,2	0,48
Mn-NTC(42%)	17	1,95
Mn-NTC(25%)	21	3,12
Mn-NTC(18%)	17,4	12,59

Au vu de ces résultats le composite possédant la meilleure capacitance tout en ayant une constante de temps assez faible est Mn-NTC(25%). Globalement dans les composites, l'aspect « puissance » est géré par la contribution des NTC tandis que l'aspect énergétique est apporté par le MnO_2 . Le composite comportant 75% de NTC est donc celui qui semblerait développer une plus importante puissance (τ le plus faible) mais sa capacitance reste faible par rapport à celui possédant 25% de NTC ce qui limitera grandement l'énergie du système.

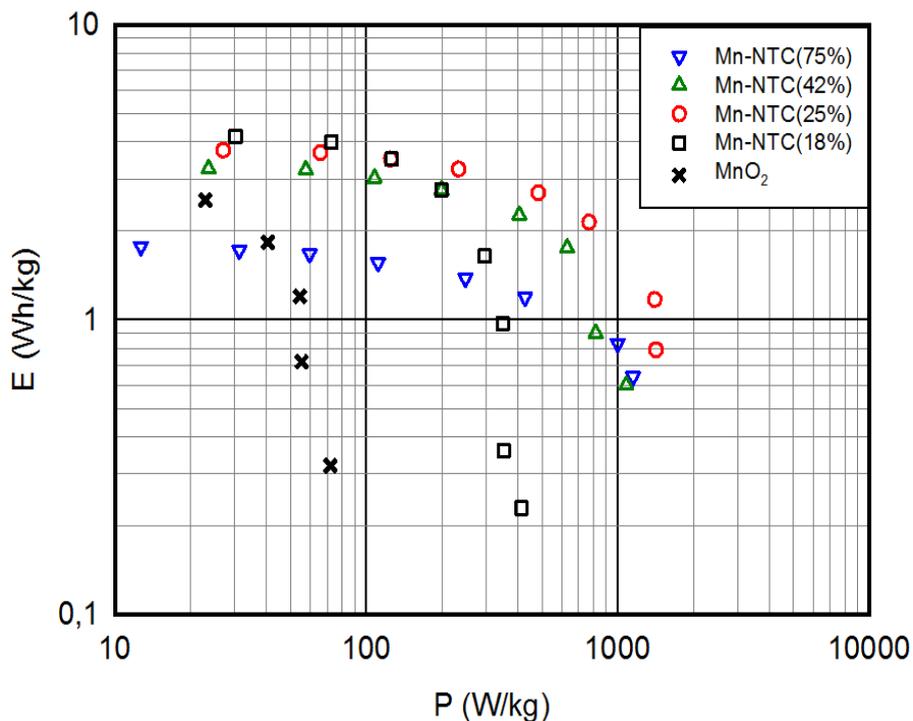


Figure 3.19: diagramme de Ragone des quatre composites et du MnO₂ en dispositif symétrique (par masse totale de matière active)

Le diagramme de Ragone représente la densité d'énergie des dispositifs en fonction de la densité de puissance des dispositifs symétriques. Les supercondensateurs sont des dispositifs connus pour développer de grandes densités de puissance mais des densités d'énergie plutôt limitées. L'amélioration des performances d'un supercondensateur réside donc dans le fait d'augmenter sa densité d'énergie tout en gardant une densité de puissance élevée. La figure 3.19 représente le diagramme de Ragone des quatre composites ainsi que du MnO₂ sans NTC. Le dispositif développant la densité d'énergie la plus élevée lorsque des puissances importantes sont sollicitées est celui réalisé à base du composite Mn-NTC(25%).

3.2.4. Synthèse des composites via les méthodes « ultrasons » et « μondes »

Deux autres méthodes de synthèses ont été réalisées afin d'observer leur effet sur les propriétés des composites Mn-NTC(25%)-DMF ainsi que leurs performances électrochimiques : l'effet des ultrasons et des micro-ondes.

3.2.4.1. Description des synthèses

La synthèse des composites par la méthode « **ultrasons** » est réalisée de la façon suivante :

- 15 mg de NTC sont dispersés dans 100 ml de DMF
- solution mise au bain d'ultrasons pendant 1h afin de bien homogénéiser la solution
- ajout de la quantité de KMnO_4 souhaitée
- solution soumise à la sonde « ultrasons » pendant 2h

Les poudres sont ensuite récupérées par centrifugation, lavées à l'eau distillée et à l'éthanol et séchées plusieurs heures à 80°C sous vide.

La synthèse des composites par la méthode « **µonde** » est la suivante :

- 15 mg de NTC sont dispersés dans 15 ml de DMF
- solution mise au bain d'ultrasons pendant une demi-heure
- ajout de la quantité de KMnO_4 souhaitée (dissout dans quelques ml d'eau)
- solution soumise aux µondes pendant 1 min à 80°C (cette température est choisie suite aux résultats observés dans le chapitre précédent où la synthèse des oxydes de manganèse par µonde à 80°C montrait une amélioration des performances électrochimiques par rapport à une synthèse µonde à l'ambiante)

Dans les deux types de synthèses la solution passe du noir au marron après synthèse indiquant bien la formation d'oxyde de manganèse.

Les poudres sont récupérées par centrifugation lavées abondamment à l'eau distillée et à l'éthanol puis séchées à 80°C sous vide pendant plusieurs heures.

Le pourcentage de NTC contenu au sein des composites est déterminé, comme précédemment, par pesée. Les pourcentages sont similaires pour les trois types de synthèses (« classique », « ultrasons » et « µonde »).

3.2.4.2. Caractérisations électrochimiques

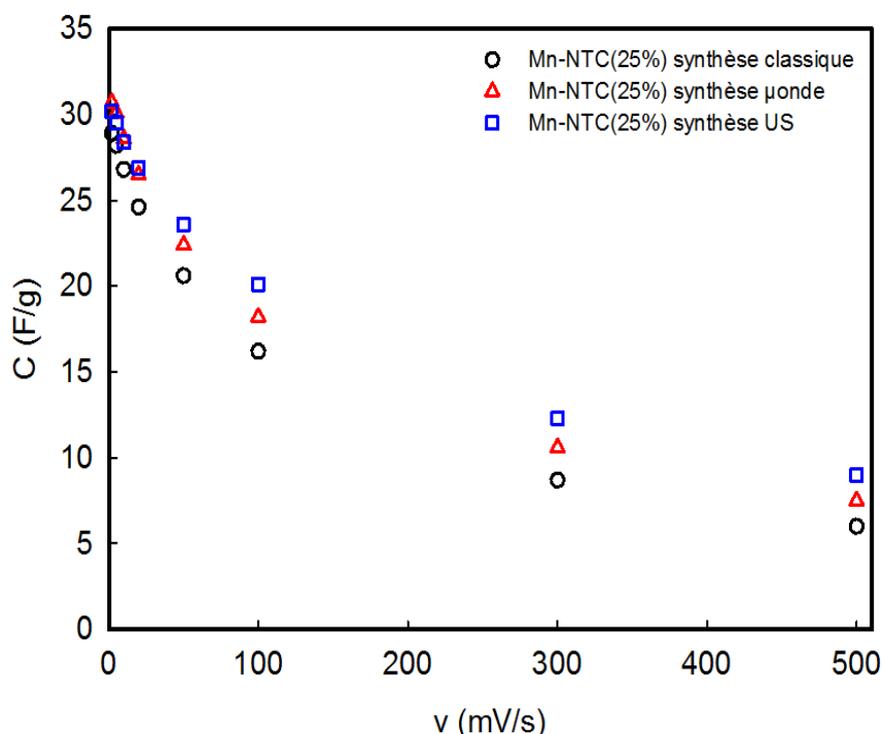


Figure 3.20 : capacitances spécifiques massiques des composites selon la méthode de synthèse par masse totale de matière active en fonction de la vitesse de balayage dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M en dispositif à 2 électrodes symétrique.

La figure 3.20 représente l'évolution de la capacitance spécifique massique du composite Mn-NTC(25%) synthétisé par les trois méthodes de synthèse (« classique », « ultrasons » et « monde ») en fonction de la vitesse de balayage. Aux faibles cinétiques (jusqu'à 10 mV/s), la méthode de synthèse ne semble pas affecter les capacitances spécifiques. Au-delà, les dispositifs semblent montrer une amélioration des capacitances (gain de 3 F/g par dispositif à 500 mV/s soit une augmentation de 30%) lorsque les électrodes sont réalisées à partir des composites synthétisés par ultrasons par rapport à ceux synthétisés par la méthode « classique ». Cela est peut-être dû à une dispersion plus homogène des NTC lorsque les ultrasons sont utilisés lors de la synthèse et à un meilleur enrobage des NTC par les particules de MnO_2 . Cependant les caractérisations électrochimiques sur les composites synthétisés par les méthodes « monde » et « ultrasons » n'ont pas été autant répétées que pour la synthèse « classique ». Une étude plus approfondie avec répétabilité des résultats et estimation de l'énergie et de la puissance des dispositifs reste à réaliser.

3.3. Composites à base d'oxydes de manganèse et d'oxydes de graphène réduits (Mn-rGO)

La synthèse de graphène dans le but de l'utiliser en tant qu'électrode négative dans des dispositifs asymétriques (chapitre suivant) ainsi que son utilisation dans des composites avec des oxydes de manganèse (à l'instar des nanotubes de carbones et comme alternative à ces derniers) a été l'un des autres fils conducteurs de ces travaux de thèse.

3.3.1. Synthèses et caractérisations des oxydes de graphène réduits (rGO)

Comme décrit dans la partie 3.1, il existe de multiples manières de synthétiser le graphène. Nous avons opté pour une des méthodes permettant l'obtention de graphènes en assez grandes quantités (afin de pouvoir multiplier les études et caractérisations), à savoir la synthèse par voie chimique.

Cette méthode permet d'obtenir le graphène via deux étapes principales. Dans un premier temps, il s'agit d'oxyder du graphite puis l'exfolier en feuillets d'oxydes de graphènes en utilisant la méthode de Hummers modifiée. La seconde étape consiste à réduire les groupements oxygénés présents en surface des oxydes de graphène à l'aide d'un puissant agent réducteur (ici l'hydrazine). Comme mentionné dans l'état de l'art (partie 3.1) cette synthèse a l'avantage de produire des graphènes en quantités importantes. Cependant la totalité des groupements oxygénés n'est pas réduite par l'hydrazine, il subsiste toujours des défauts. C'est pour cela qu'il est plus judicieux de nommer les graphènes obtenus par cette synthèse « oxydes de graphène réduits (rGO) ». C'est cette appellation qui sera retenue pour la suite de ces travaux de thèse.

Ci-dessous le schéma de synthèse simplifié est représenté.

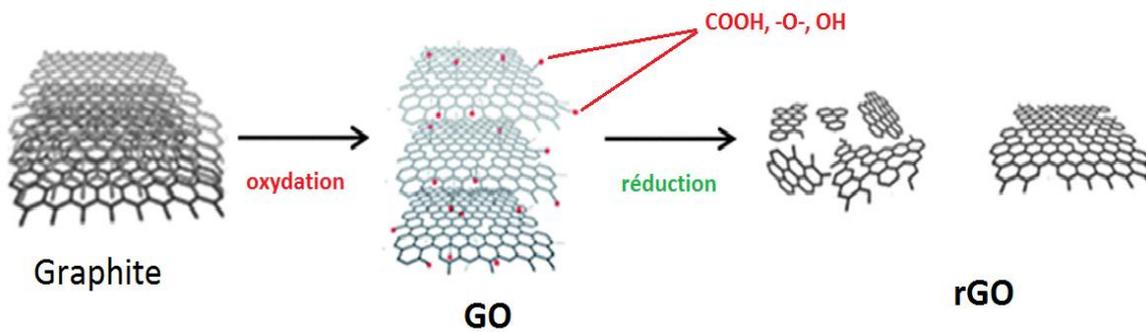


Figure 3.21 : schéma simplifié illustrant la synthèse d'oxyde de graphène (GO) par la méthode de Hummers ainsi que la réduction par l'hydrazine en oxyde de graphène réduit (rGO)

Plusieurs méthodes de synthèse par voie chimique et plusieurs conditions ont été testées afin d'optimiser et de valider une synthèse « type » nous permettant d'obtenir des rGO menant à de bonnes propriétés électrochimiques et ce de manière répétable.

3.3.1.1. Description des synthèses

La première synthèse qui a été réalisée est la synthèse suivante :

- 2g de graphite + 12ml HNO_3 (69%) + 32ml de H_2SO_4 (95-97%) mélangés sous agitation dans un bain de glace (entre 0 et 5°C) pendant 15min.
- ajout de 4g de KMnO_4 lentement (pendant 15min).
- agitation pendant 2h dans un bain de glace (autour de 10°C)
- agitation pendant 30min à Tamb
- dilution de la suspension avec 250ml d'eau distillée + 12ml de H_2O_2 (30%) afin de réduire les résidus de permanganate en ions manganèse solubles.
- filtration et lavage avec de l'eau distillée
- séchage sous vide à 60°C pendant 24h.

L'oxyde de graphène **GOa** est ainsi obtenu.

Après cette étape d'oxydation, intervient l'étape de réduction afin de réduire les groupements oxygénés de surface. Pour cela, 200 mg de **GOa** sont dispersés dans environ 60 ml d'eau (le mélange est placé une demi-heure au bain d'ultrasons pour une

bonne dispersion). Ensuite ce mélange réactionnel est chauffé à environ 95°C sous agitation mécanique et 6 ml d'hydrazine sont ajoutés goutte à goutte. La solution est laissée 24h sous agitation à cette température.

Enfin, les poudres sont filtrées, lavées à l'eau distillée et séchées sous vide à 60°C pendant une nuit. L'oxyde de graphène réduit que nous nommerons **Ga** est obtenu.

La quantité de KMnO_4 semblant avoir une influence sur les oxydes de graphène obtenus (plus grande quantité de GO obtenue et meilleure oxydation) [46,47] une autre synthèse suivant le même mode opératoire fut réalisée en doublant la quantité de KMnO_4 lors de l'étape d'oxydation. L'oxyde de graphène obtenu est **GO_b** et l'oxyde de graphène réduit obtenu est nommé **G_b** (l'étape de réduction ne change pas).

Une étude en voltammétrie cyclique a été menée afin d'étudier l'effet de la quantité de KMnO_4 sur les propriétés des rGO obtenus. Les électrodes sont réalisées comme précédemment (matière active + noir de carbone + liant).

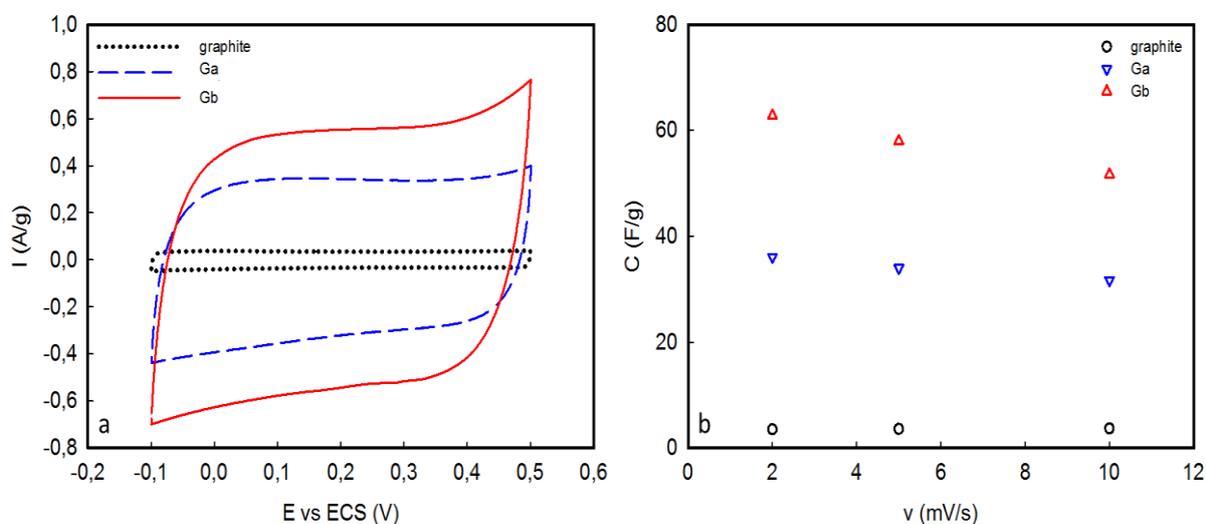


Figure 3.22 : (a) voltammogrammes à 10 mV/s et (b) évolution de la capacitance spécifique en fonction de la vitesse de balayage du graphite, de Ga et de Gb dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M en dispositif à trois électrodes.

La figure 3.22 (a) expose les voltammogrammes du graphite, de **Ga** et **G_b** à une vitesse de balayage de 10 mV/s et la figure 3.22 (b) représente l'évolution de la capacitance spécifique de ces trois matériaux en fonction de la vitesse de balayage. La première chose pouvant être remarquée est la faible capacitance du graphite (environ 3 F/g) par

rapport à **Ga** et **Gb**. De grandes différences au niveau des performances électrochimiques sont également à noter entre **Ga** et **Gb**. La capacitance spécifique massique de **Gb** (environ 52 F/g à 10 mV/s) est bien plus élevée que celle de **Ga** (environ 32 F/g à mV/s). La seule différence entre les deux provient de la quantité de KMnO_4 utilisée lors de l'étape d'oxydation durant la synthèse. En effet pour obtenir **Gb**, la quantité a été multipliée par deux lors de la synthèse de **GOb** (voir synthèse de **GOb** dans la partie 3.3.1.1.). Ceci pourrait expliquer cette augmentation des performances électrochimiques. *Krishnamoorthy et al.* concluent que le degré d'oxydation des oxydes de graphène (dépendant de la quantité de KMnO_4 ajoutée lors de la synthèse) modifie les propriétés électrochimiques de ces derniers [48] sans toutefois indiquer ou conclure précisément sur la nature de ces modifications. D'un autre côté d'après la référence [47], l'augmentation de la quantité de KMnO_4 n'a pas d'effet, par exemple, sur la conductivité électronique des rGO obtenus après l'étape de réduction par l'hydrazine. Cependant suite à ce résultat nous avons opté pour l'utilisation de **GOb** comme oxyde de graphène de base afin de synthétiser les futurs rGO.

Un deuxième type de synthèse de rGO a été réalisé. Cette fois ci c'est l'étape de réduction qui est modifiée. Nous avons réalisé cette étape à l'aide d'un four µonde [49]. Dans notre procédure, 40 mg de **GOb** sont dispersés dans 20 ml de DMF. Le mélange est placé au bain d'ultrasons pendant une heure afin d'obtenir une dispersion homogène. Ensuite 1 ml d'hydrazine est ajouté et le mélange est placé au four µonde pendant 1h à 100°C. Le rGO obtenu après les étapes de filtration, rinçage et séchage sous vide est nommé **Gb(µ)**.

Une troisième synthèse a également été réalisée. L'agent réducteur utilisé est le L-glutathion (plus « vert ») en remplacement de l'hydrazine [50]. L'oxyde de graphène utilisé est toujours le **GOb**. 100 mg de **GOb** sont dispersés dans 50 ml d'eau distillée et ce mélange est mis une heure au bain d'ultrasons. Ensuite, 100 mg de L-glutathion sont ajoutés. La solution est mélangée (agitation mécanique) pendant une heure à température ambiante. Ensuite ce mélange est placé dans un ballon et chauffé durant 3h entre 90°C et 95°C. Après filtration, rinçage et séchage à 80°C sous vide pendant une nuit, l'oxyde de graphène réduit obtenu est nommé **Gb(L)**.

Enfin, un dernier type de synthèse a été réalisé à l'aide d'une sonde à ultrasons [51]. Le mode opératoire que nous avons utilisé est le suivant :

- 100 mg de **GO_b** sont dispersés dans 50 ml d'eau distillée
- solution mise au bain d'ultrasons pendant 30 min
- ajout de 3 ml d'hydrazine goutte à goutte
- solution soumise à la sonde à ultrasons pendant 1h
- filtration, rinçage à l'eau distillée et séchage à 60°C sous vide la nuit

Le rGO obtenu suite à cette synthèse est nommé **Gb(US)**.

3.3.1.2. Caractérisations physico-chimiques

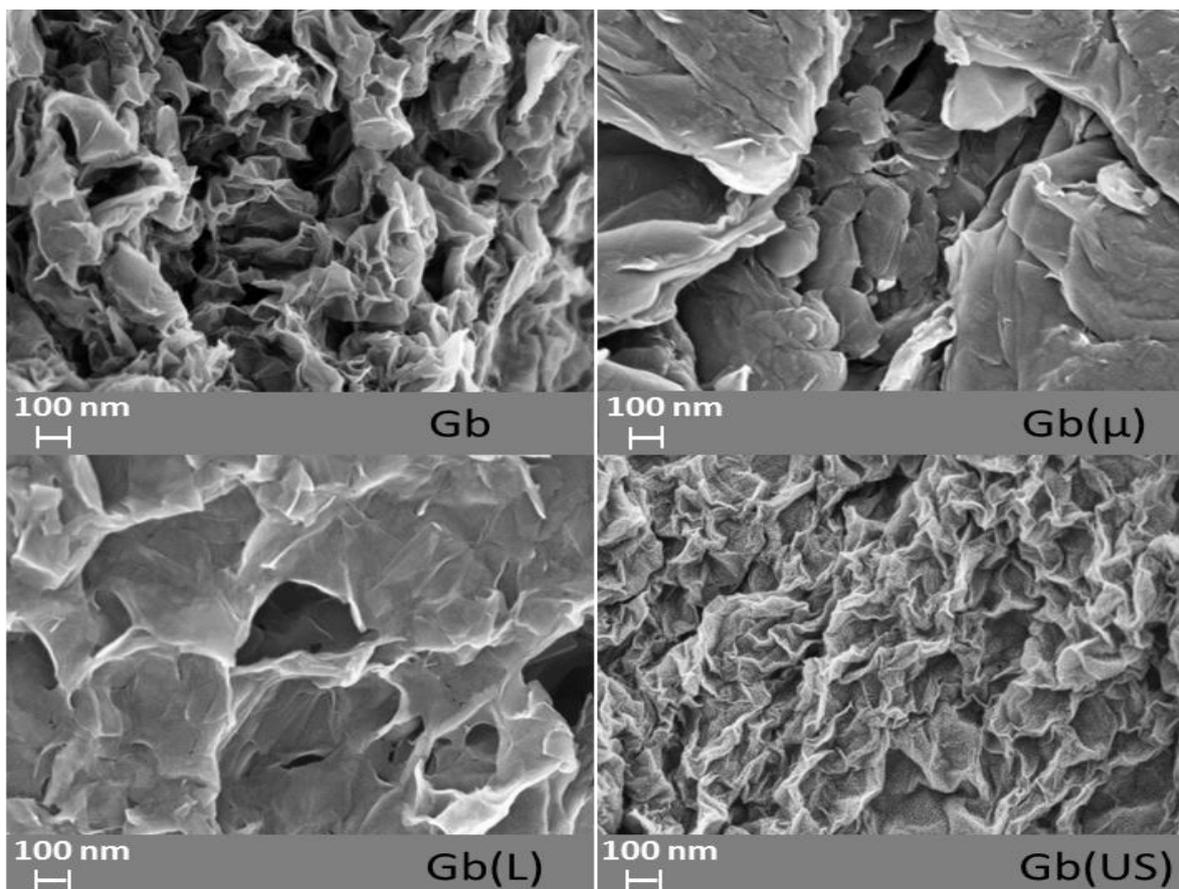


Figure 3.23 : clichés MEB des oxydes de graphène réduits synthétisés par les différentes méthodes.

La figure 3.23 montre les clichés MEB des rGO obtenus par les différentes méthodes de synthèse. Quelques différences peuvent être distinguées sur les clichés MEB. Selon le

type de synthèse certains rGO semblent plus exfoliés (les feuillets sont plus froissés) que d'autres. C'est notamment le cas pour **Gb** et **Gb(US)**. Cela peut laisser supposer une plus grande surface du matériau accessible aux ions de l'électrolyte et nous pouvons espérer de meilleures performances électrochimiques pour ces deux rGO.

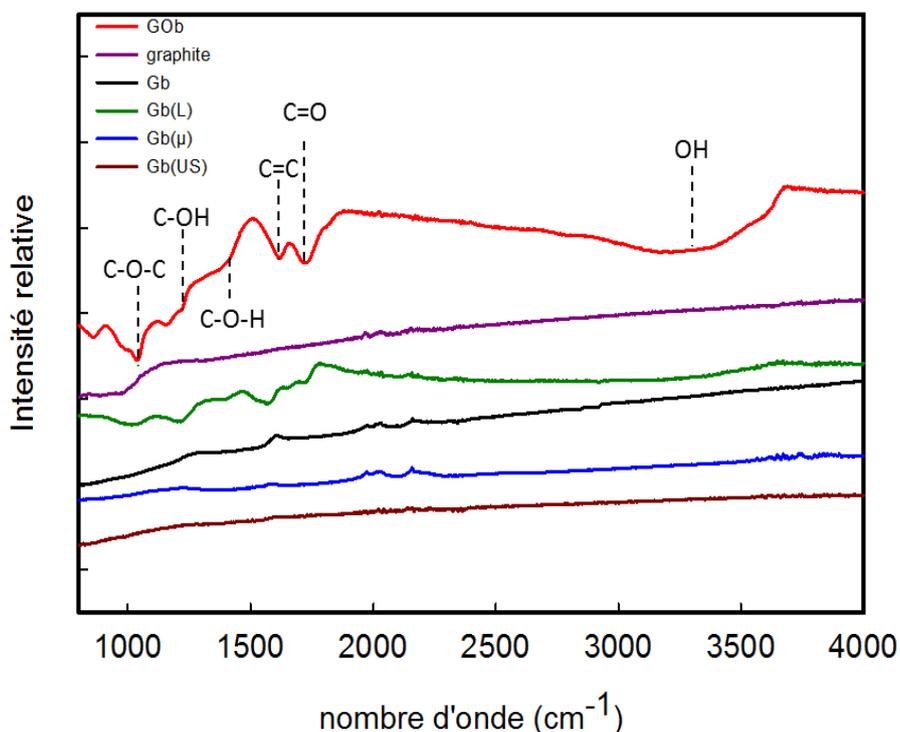


Figure 3.24 : spectres IR des oxydes de graphène réduits synthétisés par les différentes méthodes ainsi que de l'oxyde de graphène et du graphite.

Les spectres IR des différents rGO synthétisés ainsi que du graphite et du GO sont représentés sur la figure 3.24. Le spectre caractéristique de l'oxyde de graphène **GOB** indique la présence de groupements fonctionnels contenant de l'oxygène. Les bandes caractéristiques vers 1045, 1220, 140, 1620, 1730 et 3400 cm^{-1} correspondent à C-O-C, C-OH, C-O-H, C=C, C=O et OH respectivement. Après l'étape de réduction, ces bandes ont quasiment disparues pour la totalité des échantillons (se rapprochant du spectre du graphite) sauf pour **Gb(L)**. Pour ce dernier, l'intensité des bandes diminue, indiquant tout de même une réduction en accord avec les observations de la référence [52]. Cependant, cette étape de réduction par le L-glutathion semble moins efficace qu'en utilisant l'hydrazine (où les bandes disparaissent totalement ou presque). Par ailleurs l'allure des autres spectres et notamment du spectre de **Gb(US)** (synthétisé par

ultrasons en présence d'hydrazine comme agent réducteur) est confirmée par la référence [51] indiquant bien la réduction des groupements oxygénés.

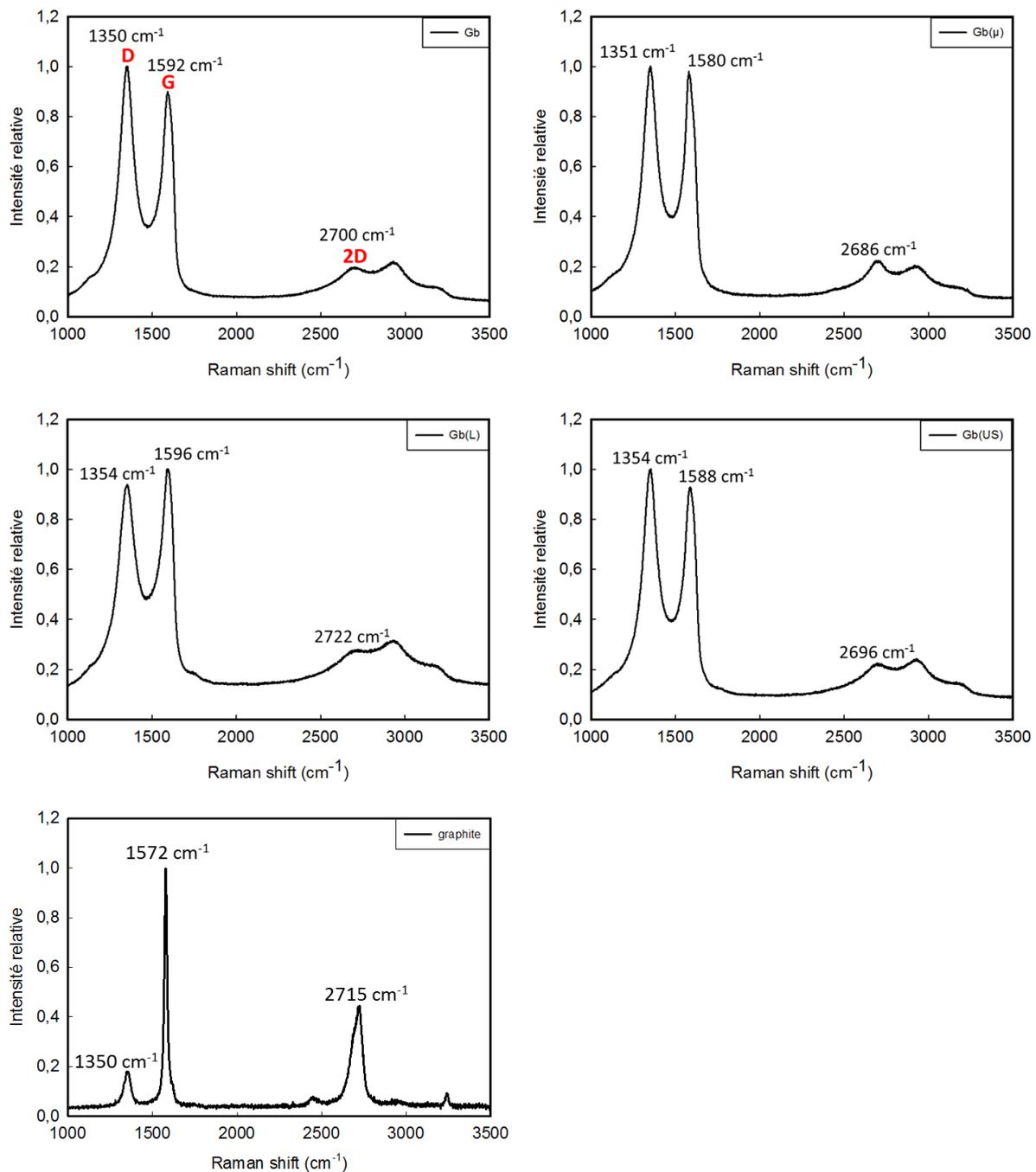


Figure 3.25 : spectres Raman des oxydes de graphène réduits synthétisés par les différentes méthodes et du graphite.

La figure 3.25 représente les spectres Raman du graphite et des différents rGO synthétisés. Les bandes D, G et 2D sont caractéristiques des matériaux carbonés. De manière générale dans les graphènes, la bande G est liée à la vibration dans le plan des

atomes de carbone sp^2 . La bande D est relié au désordre (défauts) au sein des couches de graphène (plus la bande est large, plus le désordre est important). La bande 2D ou (G') permet de distinguer le nombre de couches de graphène (plus il y a de couches plus l'intensité de la bande diminue) pour des graphènes « purs ». En général, au-dessus de cinq couches (feuillets), il devient difficile de distinguer des différences au niveau de cette bande entre le graphène et le graphite [53]. Les rGO étudiés ici ne possédant pas de feuillets bien séparés mais plutôt un amas de feuillets froissés (voir MEB), l'interprétation de cette bande ne permettra pas de tirer de conclusions. Nous pouvons juste noter que l'absence totale de la bande 2D pour les oxydes de graphènes traduit le fait que le graphite a bien été oxydé [54]. Or, les spectres Raman des rGO ci-dessus possèdent une bande 2D (même si l'intensité reste faible). Ceci pourrait s'expliquer par la réduction des GO par l'hydrazine. Deux observations principales peuvent être tirées de ces spectres, le léger déplacement des bandes selon les échantillons ainsi que la différence au niveau du rapport D/G. L'augmentation du rapport D/G induit en général une suppression des groupements fonctionnels oxygénés et que l'oxyde de graphène a donc bien été réduit [55]. Ainsi d'après les spectres ci-dessus nous avons $G_b > G_b(US) > G_b(\mu) > G_b(L)$ au niveau des rapports D/G. Le rGO semblant donc le moins réduit est $G_b(L)$. Ceci paraît être en accord avec le spectre IR précédent où en effet $G_b(L)$ conservait le plus de traces de groupements oxygénés présents à la surface de l'oxyde de graphène avant réduction.

Tableau 3.7 : Rapports D/G des différents rGO échantillons synthétisés et du graphite.

	graphite	G_b	G_b(μ)	G_b(L)	G_b(US)
D/G	0,185	1,11	1,03	0,94	1,08

3.3.1.3. Caractérisations électrochimiques

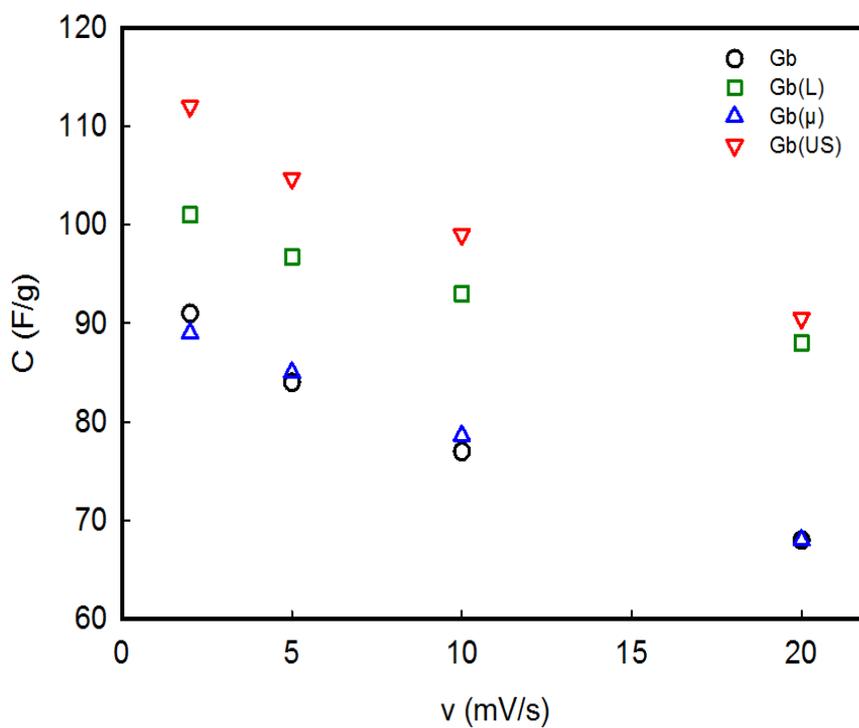


Figure 3.26 : évolution de la capacitance spécifique des différents rGO synthétisés en fonction de la vitesse de balayage dans un dispositif à trois électrodes et caractérisés dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5 M.

L'évolution de la capacitance spécifique massique des différentes électrodes de rGO en fonction de la vitesse de balayage est représentée sur la figure 3.26. Le rGO synthétisé par la méthode ultrasons **Gb(US)** est le plus capacitif. Nous avons donc choisi cette méthode de synthèse pour la suite.

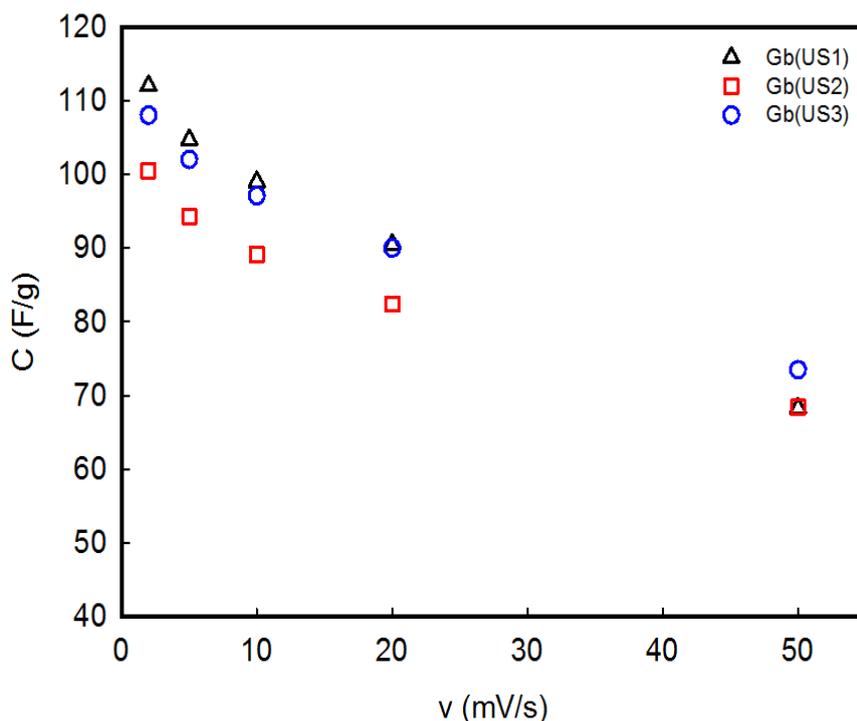


Figure 3.27 : évolution de la capacitance spécifique de différents rGO synthétisés par la méthode ultrasons en fonction de la vitesse de balayage dans un dispositif à trois électrodes caractérisés dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5 M

La figure 3.27 représente la capacitance spécifique massique en fonction de la vitesse de balayage pour différents rGO synthétisés par la méthode « ultrasons ». Sur les trois fois où la synthèse a été répétée une différence de capacitance de seulement 10% environ est observée, ce qui laisse supposer une assez bonne répétabilité de cette méthode de synthèse. De plus celle-ci est assez simple et rapide à réaliser et permet d'obtenir des rGO en quantités importantes. Cette méthode de synthèse a donc été choisie pour la suite des travaux.

3.3.2. Composites Mn-rGO

A l'instar des composites Mn-NTC, des composites Mn-rGO ont été synthétisés. Le mode opératoire de la synthèse est identique à celui de la synthèse « classique » pour les composites Mn-NTC mais les NTC sont remplacés par les rGO. Deux composites ont été caractérisés, Mn-rGO(18%) contenant 18% de rGO et Mn-rGO(25%) contenant 25% de rGO. Les résultats exposés sont ceux pour les composites synthétisés dans le solvant DMF. Comme pour les composites à base de NTC, les résultats pour les composites avec

rGO sont améliorés lorsque le solvant de synthèse utilisé est le DMF, notamment grâce à des dispersions plus homogènes des rGO dans le DMF. La figure 3.28 montre des photographies des dispersions de rGO dans les solvants éthanol (a) et DMF (b). Quelques études sur les dispersions d'oxydes de graphène (GO) et d'oxydes de graphène réduits (rGO) confirment cette tendance à obtenir des dispersions plus stables dans le DMF que dans l'éthanol [56,57].

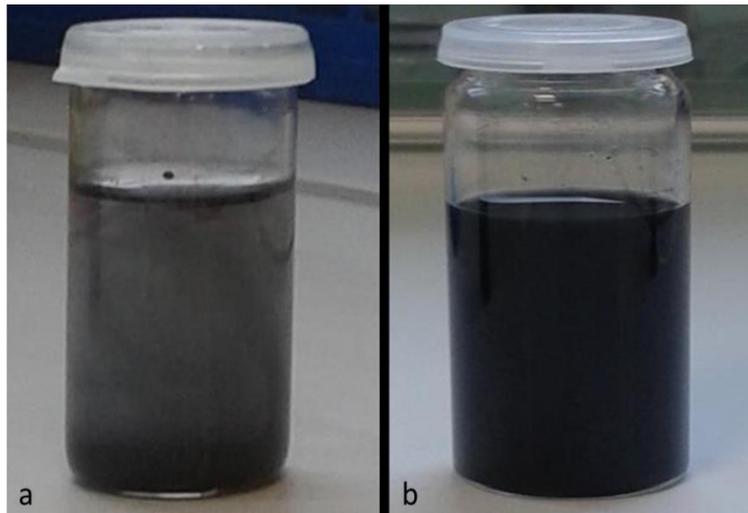


Figure 3.28: photographies de dispersions de rGO dans les solvants éthanol (a) et DMF (b)

La morphologie des composites Mn-rGO synthétisés a été observée par microscopie électronique à balayage.

La figure 3.29 présente les clichés MEB de ces composites.

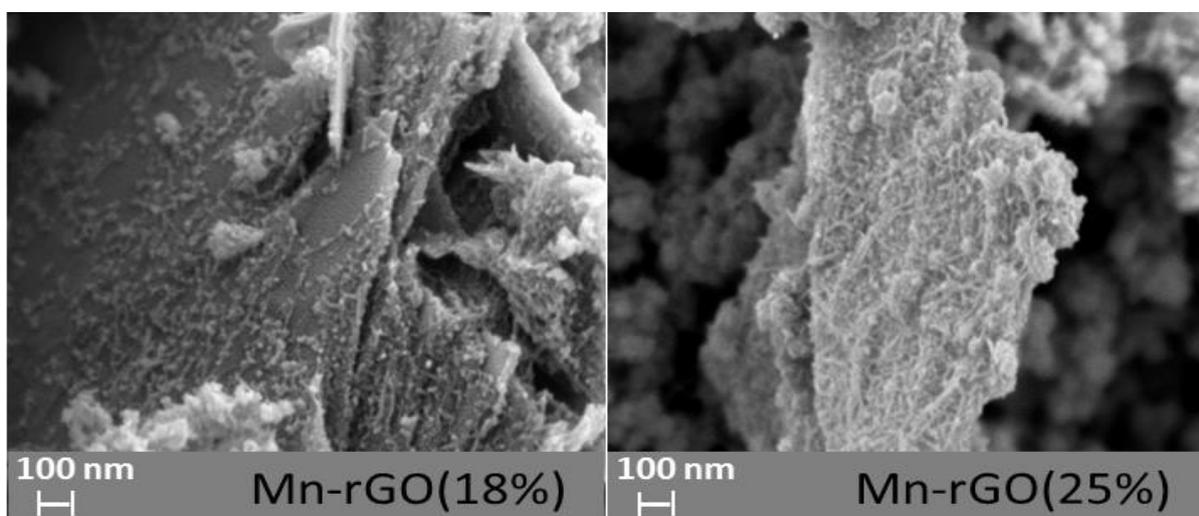


Figure 3.29: clichés MEB des composites Mn-rGO

Nous pouvons observer dans les deux cas des particules de MnO_2 déposées sur les plans de rGO. Cependant l'enrobage semble plus complet pour le composite Mn-rGO(25%). Ce constat est analogue à celui observé avec les composites Mn-NTC où le composite Mn-NTC(25%) présentait les NTC les mieux enrobés par les particules de MnO_2 .

Des caractérisations électrochimiques ont également été menées sur ces composites Mn-rGO. Les électrodes sont composées de 60% de matière active (composite), de 30% de noir de carbone et de 10% de liant. Nous avons opté pour ces pourcentages car avec seulement 15% de noir de carbone, les performances électrochimiques chutaient rapidement (bien plus que pour les électrodes composites Mn-NTC qui eux possèdent 15% de noir de carbone) et ce même à des cinétiques modérées (cette chute étant peut être due au caractère plus résistif des rGO).

Tous les tests sont également réalisés dans un électrolyte aqueux de K_2SO_4 0,5M.

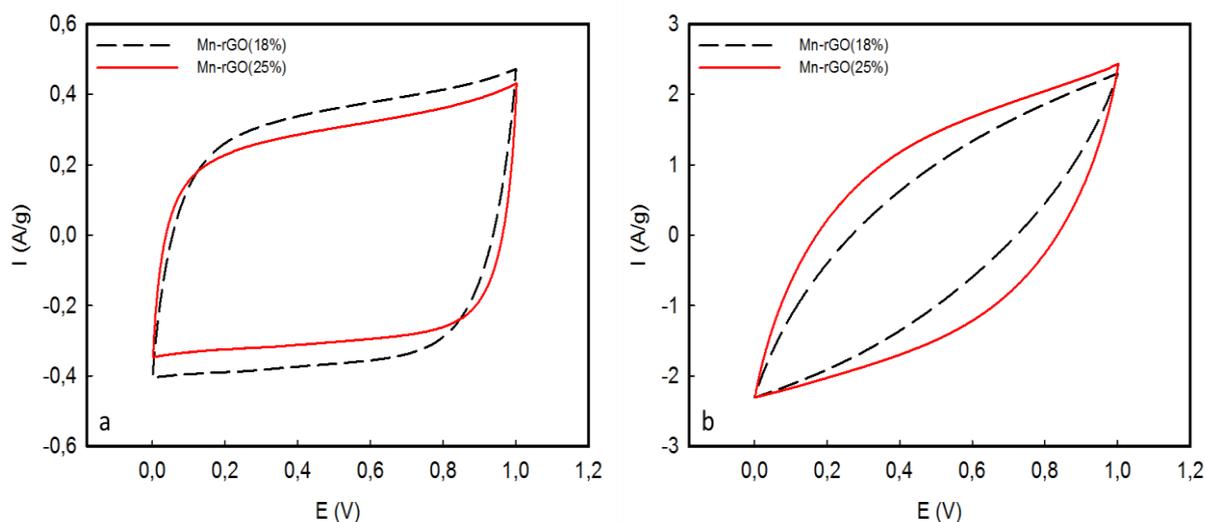


Figure 3.30 : (a) voltammogrammes à une vitesse de balayage de 10 mV/s et (b) de 100 mV/s des composites Mn-rGO(18%) et Mn-rGO(25%) caractérisés dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M en dispositif symétrique à deux électrodes (par masse totale de matière active).

La figure 3.30 représente les voltammogrammes à 10 mV/s (a) et à 100 mV/s (b) des deux composites Mn-rGO. À bas régime (10 mV/s) les deux composites présentent des voltammogrammes aux profils assez similaires, à savoir une forme rectangulaire caractéristique d'un stockage capacitif. Au vu des courants leur capacitance semble assez similaire (un peu plus élevée pour le composite contenant la plus grande quantité

de MnO_2). Toutefois aux cinétiques plus élevées (100 mV/s) des différences notables commencent à apparaître. Premièrement dans les deux cas le profil des voltamogrammes change et prend un aspect plus résistif. Ceci est normal car à hautes vitesses la pénétration des ions dans les pores du matériau est limitée. Deuxièmement le composite contenant 25% de rGO possède une capacitance spécifique supérieure à celui contenant 18% de rGO (visible à la largeur du voltamogramme). Ce comportement est similaire à celui observé précédemment pour les composites Mn-NTC.

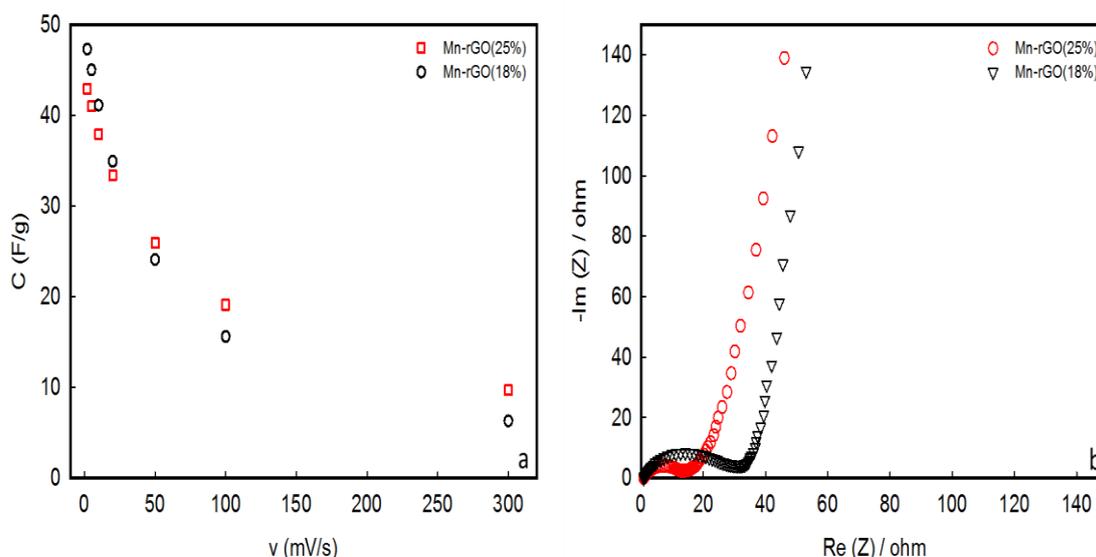


Figure 3.31 : (a) évolution de la capacitance spécifique des deux matériaux composites (par masse de MnO_2) en fonction de la vitesse de balayage et (b) diagrammes de Nyquist des deux composites à V_{oc} en dispositif symétrique à deux électrodes dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M.

La figure 3.31 (a) représentant l'évolution de la capacitance spécifique des deux composites en fonction de la vitesse de balayage confirme les observations faites précédemment avec les voltamogrammes. Effectivement, aux cinétiques plus élevées, le composite Mn-rGO(25%) maintient une capacitance spécifique massique supérieure à celle du composite Mn-rGO(18%). A l'instar des NTC, la présence et la quantité de rGO semble jouer un rôle sur la conductivité électronique du composite. Ceci peut expliquer la performance légèrement supérieure du dispositif constitué des composites Mn-rGO(25%) qui contiennent plus de rGO. L'aspect des spectres d'impédance est en accord avec l'évolution des capacitances. La résistance de transfert de charge est plus faible pour Mn-rGO(25%).

Les synthèses assistées par µonde et ultrasons ont également été réalisées sur des composites Mn-rGO comportant 25% de graphène.

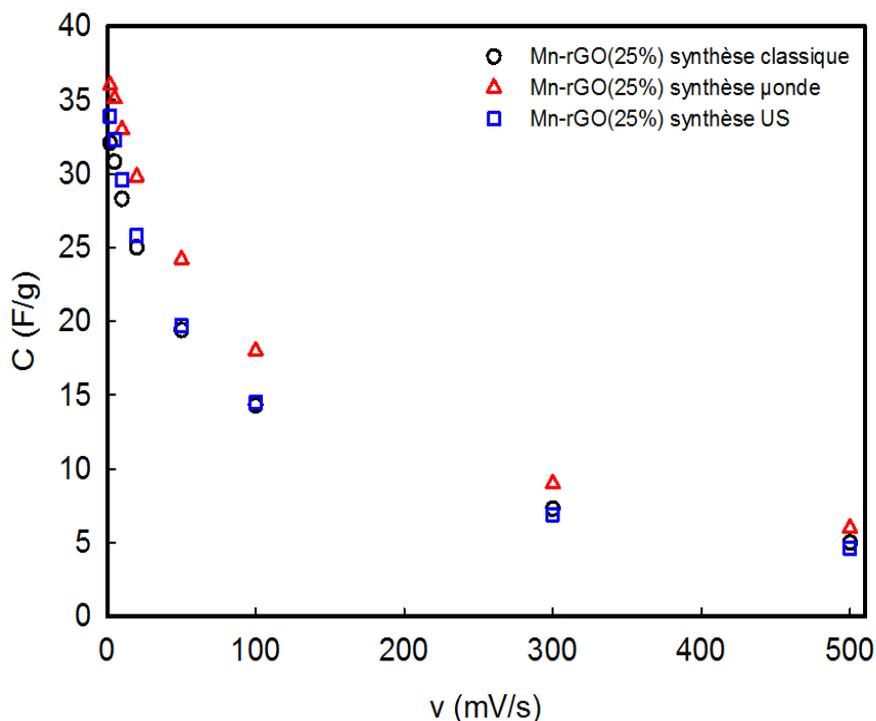


Figure 3.32 : capacitance spécifique massique des composites (par masse totale de composite) selon la méthode de synthèse en fonction de la vitesse de balayage dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M en dispositif à 2 électrodes symétriques.

La figure 3.32 représente l'évolution de la capacitance des matériaux en fonction de la cinétique lors de la décharge (en dispositif symétrique) suivant la méthode de synthèse réalisée. La synthèse µonde permet d'obtenir des performances augmentées de 10 à 20% environ selon les vitesses de balayages. Le temps de synthèse (1 minute seulement) est également considérablement diminué.

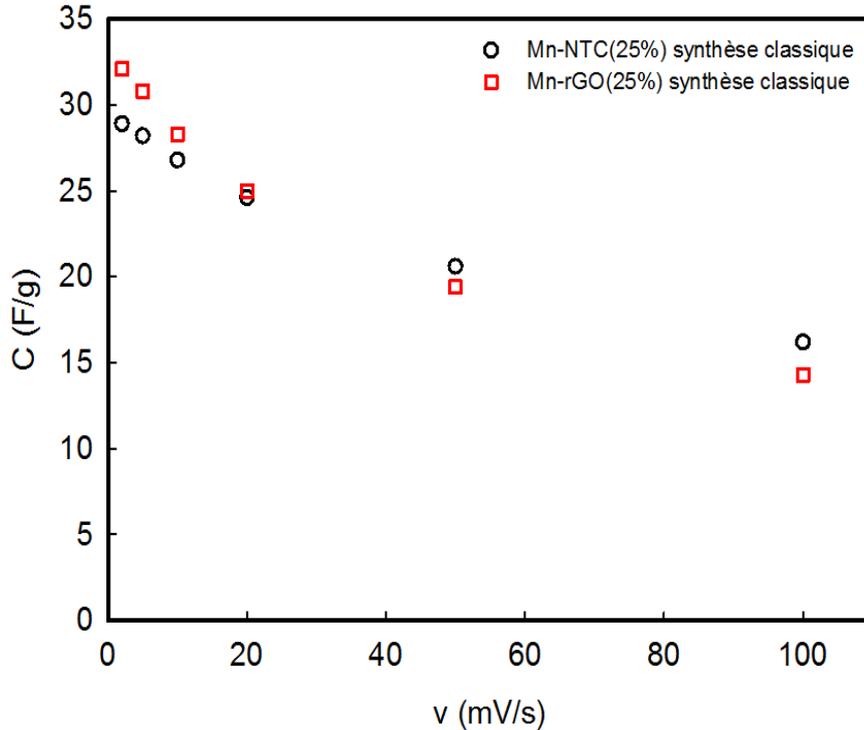


Figure 3.33 : Comparaison des performances électrochimiques des composites Mn-NTC et Mn-rGO (par masse totale de matière active) en dispositifs symétriques

La figure 3.33 compare les performances en capacitance des composites Mn-NTC(25%) et Mn-rGO(25%). Les performances électrochimiques sont assez semblables. Toutefois, quelques observations peuvent être faites. Lorsque les cinétiques sont faibles (jusqu'à 20 mV/s) le dispositif constitué des composites Mn-rGO aurait tendance à être plus capacitif que celui contenant les composites Mn-NTC. C'est à ces cinétiques faibles que la capacitance du matériau peut être pleinement exploitée. Ceci peut s'expliquer par le fait que les rGO contribuent également à la capacitance du composite en plus du MnO_2 tandis que dans les composites Mn-NTC, les NTC présentent des capacitances très faibles n'influençant pas la capacitance totale du composite. Au contraire, aux cinétiques élevées, les limitations à la diffusion des ions et les problèmes de conductivités électroniques apparaissent et les composites Mn-NTC semblent améliorer les performances des systèmes symétriques par la présence des NTC supposés plus conducteurs que les rGO (la résistivité est augmentée par la présence des groupements oxygénés) [58]. Ceci entraîne un meilleur maintien de la capacitance au sein du dispositif.

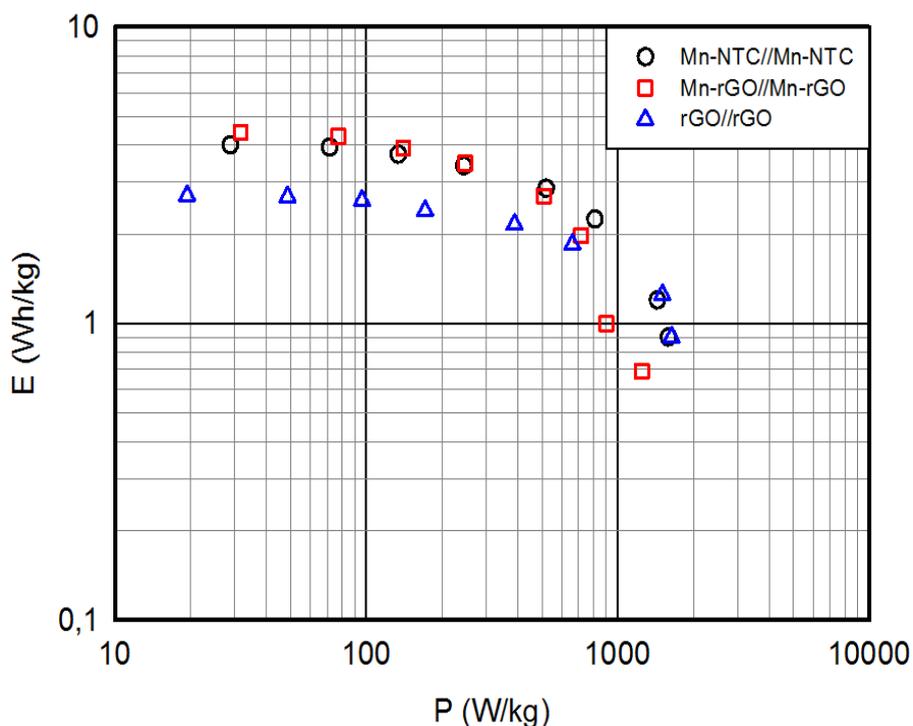


Figure 3.34 : diagramme de Ragone des dispositifs symétriques à base des composites Mn-NTC, Mn-rGO et rGO (par masse totale de matière active)

Le diagramme de Ragone ci-dessus (figure 3.34) met en avant les densités d'énergie et de puissance des dispositifs symétriques à base de RGO, et des composites (Mn-NTC et Mn-rGO). Aux faibles puissances (jusqu'à environ 200 W/kg) les systèmes constitués des électrodes composites à base de rGO développent des énergies très légèrement supérieures à ceux composés des électrodes composites à base de NTC. Dès que les puissances augmentent (par exemple prenons 1000 W/kg), l'énergie développée par le dispositif Mn-rGO//Mn-rGO chute beaucoup plus que pour le dispositif Mn-NTC//Mn-NTC (environ 1 Wh/kg et 1,8 Wh/kg respectivement). Ceci est en accord avec l'évolution des capacitances en fonction des vitesses de balayages observée sur la figure 3.33. Le dispositif rGO//rGO développe des densités d'énergie plus faibles par rapport aux dispositifs à base d'électrodes composites. En effet l'augmentation des énergies est essentiellement dû à la présence de l'oxyde de manganèse au sein des composites. Les supercondensateurs symétriques à base de matériaux carbonés sont surtout réputés pour développer des puissances élevées et des énergies modérées.

3.4. Conclusion

Les travaux menés dans cette partie ont été centrés sur la synthèse de matériaux composites à base d'oxydes de manganèse et de matériaux carbonés (nanotubes de carbone et oxydes de graphènes réduits). Le but a été de les utiliser comme matériaux d'électrode pour supercondensateur et notamment d'améliorer les performances électrochimiques par rapport aux oxydes de manganèse synthétisés dans le chapitre précédent.

Ces matériaux composites ont également été synthétisés suivant différents ratios MnO_2/NTC afin d'observer l'influence ou non du pourcentage de NTC au sein du composite Mn-NTC.

Les résultats ont clairement montré une amélioration des performances électrochimiques (capacitances, énergies et puissances) pour les composites comparés au MnO_2 seul. De plus, un optimum de composition a été atteint. En effet, le composite contenant 25% de NTC présente les meilleures caractéristiques électrochimiques (notamment grâce à un meilleur enrobage des NTC par les particules de MnO_2 , comme nous l'avons montré grâce aux caractérisations par MEB). Des capacitances de près de 110 F/g de composite (soit près de 150 F/g de MnO_2) sont obtenues pour une électrode aux faibles cinétiques avec des rétentions de capacitances de l'ordre de 70-75% pour des cinétiques plus élevées (50 mV/s).

Des composites à base de MnO_2 et d'oxydes de graphène réduits (rGO) ont également été synthétisés afin d'observer l'effet des rGO au sein du composite par rapport aux NTC. Au préalable, une synthèse simple de rGO (en utilisant les ultrasons) a été mise en place afin d'obtenir des rGO en quantités suffisantes et présentant des performances électrochimiques acceptables (autour de 110 F/g aux faibles cinétiques) ainsi qu'une bonne répétabilité.

Aux faibles cinétiques, les dispositifs comprenant des électrodes composites Mn-rGO ont montré des capacitances et énergies un peu plus élevées (128 F/g de composite) que les dispositifs constitués d'électrodes Mn-NTC. Cependant, lorsque les cinétiques (ou densités de courants) augmentent, la tendance s'inverse et les dispositifs comprenant les électrodes Mn-NTC prennent le dessus. Ceci peut s'expliquer par la plus grande conductivité des NTC et une meilleure structuration du composite en leur présence comparé aux rGO.

3.5. Bibliographie :

- [1] H. Wang, Q. Hao, X. Yang, L. Lu, X. Wang, A nanostructured graphene/polyaniline hybrid material for supercapacitors, *Nanoscale*. 2 (2010) 2164–2170.
- [2] H. Wang, Q. Hao, X. Yang, L. Lu, X. Wang, Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1158–1161.
- [3] H.-H. Chang, C.-K. Chang, Y.-C. Tsai, C.-S. Liao, Electrochemically synthesized graphene/polypyrrole composites and their use in supercapacitor, *Carbon*. 50 (2012) 2331–2336.
- [4] P.A. Basnayaka, M.K. Ram, E.K. Stefanakos, A. Kumar, Nanostructured Hybrid Graphene-Conducting Polymers for Electrochemical Supercapacitor Electrodes, *Handb. Nanoelectrochemistry Electrochem. Synth. Methods Prop. Charact. Tech.* (2016) 479–501.
- [5] Y. Bai, M. Du, J. Chang, J. Sun, L. Gao, Supercapacitors with high capacitance based on reduced graphene oxide/carbon nanotubes/NiO composite electrodes, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 3834–3840.
- [6] C.-C. Hu, C.-W. Wang, K.-H. Chang, M.-G. Chen, Anodic composite deposition of RuO₂/reduced graphene oxide/carbon nanotube for advanced supercapacitors, *Nanotechnology*. 26 (2015) 274004.
- [7] C.H. Kim, B.-H. Kim, Zinc oxide/activated carbon nanofiber composites for high-performance supercapacitor electrodes, *J. Power Sources*. 274 (2015) 512–520.
- [8] K. Naoi, P. Simon, New materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors, *J. Electrochem. Soc. JES*. 17 (2008) 34–37.
- [9] Z. Fan, J. Chen, M. Wang, K. Cui, H. Zhou, Y. Kuang, Preparation and characterization of manganese oxide/CNT composites as supercapacitive materials, *Diam. Relat. Mater.* 15 (2006) 1478–1483.
- [10] W. Wei, X. Cui, W. Chen, D.G. Ivey, Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 1697–1721.
- [11] Y.-T. Wu, C.-C. Hu, Effects of electrochemical activation and multiwall carbon nanotubes on the capacitive characteristics of thick MnO₂ deposits, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A2060–A2066.
- [12] Y. Wang, H. Liu, X. Sun, I. Zhitomirsky, Manganese dioxide–carbon nanotube nanocomposites for electrodes of electrochemical supercapacitors, *Scr. Mater.* 61 (2009) 1079–1082.
- [13] C. Guo, H. Li, X. Zhang, H. Huo, C. Xu, 3D porous CNT/MnO₂ composite electrode for high-performance enzymeless glucose detection and supercapacitor application, *Sens. Actuators B Chem.* 206 (2015) 407–414.
- [14] Y. Jiang, X. Ling, Z. Jiao, L. Li, Q. Ma, M. Wu, Y. Chu, B. Zhao, Flexible of multiwalled carbon nanotubes/manganese dioxide nanoflake textiles for high-performance electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*. 153 (2015) 246–253.
- [15] Rahul R Salunkhe and Heejoon Ahn and Jung Ho Kim and Yusuke Yamauchi, Rational design of coaxial structured carbon nanotube–manganese oxide (CNT–MnO₂) for energy storage application, *Nanotechnology*. 26 (2015) 204004.
- [16] E. Raymundo-Pinero, V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Beguin, Performance of manganese oxide/CNTs composites as electrode materials for electrochemical capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A229–A235.

- [17] L. Du, P. Yang, X. Yu, P. Liu, J. Song, W. Mai, Flexible supercapacitors based on carbon nanotube/MnO₂ nanotube hybrid porous films for wearable electronic devices, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 17561–17567.
- [18] B. Brown, I.A. Cordova, C.B. Parker, B.R. Stoner, J.T. Glass, Optimization of active manganese oxide electrodeposits using graphenated carbon nanotube electrodes for supercapacitors, *Chem. Mater.* 27 (2015) 2430–2438.
- [19] R. Amade, M. Vila-Costa, S. Hussain, E.O. Casamayor, E. Bertran, Vertically aligned carbon nanotubes coated with manganese dioxide as cathode material for microbial fuel cells, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 1214–1220.
- [20] R. Zhou, C. Meng, F. Zhu, Q. Li, C. Liu, S. Fan, K. Jiang, High-performance supercapacitors using a nanoporous current collector made from super-aligned carbon nanotubes, *Nanotechnology*. 21 (2010) 345701.
- [21] R. Amade, E. Jover, B. Caglar, T. Mutlu, E. Bertran, Optimization of MnO₂/vertically aligned carbon nanotube composite for supercapacitor application, *J. Power Sources*. 196 (2011) 5779–5783.
- [22] J. Liu, J. Essner, J. Li, Hybrid supercapacitor based on coaxially coated manganese oxide on vertically aligned carbon nanofiber arrays, *Chem. Mater.* 22 (2010) 5022–5030.
- [23] X. Jin, W. Zhou, S. Zhang, G.Z. Chen, Nanoscale microelectrochemical cells on carbon nanotubes, *Small*. 3 (2007) 1513–1517.
- [24] F. Teng, S. Santhanagopalan, Y. Wang, D.D. Meng, In-situ hydrothermal synthesis of three-dimensional MnO₂-CNT nanocomposites and their electrochemical properties, *J. Alloys Compd.* 499 (2010) 259–264.
- [25] J. Yan, Z. Fan, T. Wei, J. Cheng, B. Shao, K. Wang, L. Song, M. Zhang, Carbon nanotube/MnO₂ composites synthesized by microwave-assisted method for supercapacitors with high power and energy densities, *J. Power Sources*. 194 (2009) 1202–1207.
- [26] M.A. Salam, Coating carbon nanotubes with crystalline manganese dioxide nanoparticles and their application for lead ions removal from model and real water, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 419 (2013) 69–79.
- [27] H. Huang, W. Zhang, Y. Fu, X. Wang, Controlled growth of nanostructured MnO₂ on carbon nanotubes for high-performance electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*. 152 (2015) 480–488.
- [28] C.-T. Hsieh, D.-Y. Tzou, W.-Y. Lee, J.-P. Hsu, Deposition of MnO₂ nanoneedles on carbon nanotubes and graphene nanosheets as electrode materials for electrochemical capacitors, *J. Alloys Compd.* 660 (2016) 99–107.
- [29] B. Wei, L. Wang, Q. Miao, Y. Yuan, P. Dong, R. Vajtai, W. Fei, Fabrication of manganese oxide/three-dimensional reduced graphene oxide composites as the supercapacitors by a reverse microemulsion method, *Carbon*. 85 (2015) 249–260.
- [30] W. Yang, Z. Gao, J. Wang, B. Wang, Q. Liu, Z. Li, T. Mann, P. Yang, M. Zhang, L. Liu, Synthesis of reduced graphene nanosheet/urchin-like manganese dioxide composite and high performance as supercapacitor electrode, *Electrochimica Acta*. 69 (2012) 112–119.
- [31] M. Sawangphruk, P. Srimuk, P. Chiochan, A. Krittayavathananon, S. Luanwuthi, J. Limtrakul, High-performance supercapacitor of manganese oxide/reduced graphene oxide nanocomposite coated on flexible carbon fiber paper, *Carbon*. 60 (2013) 109–116.
- [32] H. Huang, G. Sun, J. Hu, T. Jiao, Low Temperature Synthesis of MnO₂/Graphene Nanocomposites for Supercapacitors, *J. Chem.* (2015).

- [33] X. She, X. Zhang, J. Liu, L. Li, X. Yu, Z. Huang, S. Shang, Microwave-assisted synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles@reduced graphene oxide nanocomposites for high performance supercapacitors, *Mater. Res. Bull.* 70 (2015) 945–950.
- [34] S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han, X. Wang, Graphene oxide– MnO₂ nanocomposites for supercapacitors, *ACS Nano.* 4 (2010) 2822–2830.
- [35] K.D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R.S. Ruoff, M. Korobov, Organic solvent dispersions of single-walled carbon nanotubes: toward solutions of pristine nanotubes, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 8911–8915.
- [36] O.V. Kharissova, B.I. Kharisov, E.G. de Casas Ortiz, Dispersion of carbon nanotubes in water and non-aqueous solvents, *RSC Adv.* 3 (2013) 24812–24852.
- [37] Z. Lei, J. Zhang, X. Zhao, Ultrathin MnO₂ nanofibers grown on graphitic carbon spheres as high-performance asymmetric supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 153–160.
- [38] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Phys. Rep.* 409 (2005) 47–99.
- [39] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy, *Nano Lett.* 10 (2010) 751–758.
- [40] H. Wang, C. Peng, F. Peng, H. Yu, J. Yang, Facile synthesis of MnO₂/CNT nanocomposite and its electrochemical performance for supercapacitors, *Mater. Sci. Eng. B.* 176 (2011) 1073–1078.
- [41] L. Li, Z.A. Hu, N. An, Y.Y. Yang, Z.M. Li, H.Y. Wu, Facile synthesis of MnO₂/CNTs composite for supercapacitor electrodes with long cycle stability, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 22865–22872.
- [42] J. Zhang, X. Zhao, A comparative study of electrocapacitive properties of manganese dioxide clusters dispersed on different carbons, *Carbon.* 52 (2013) 1–9.
- [43] C. Yang, M. Zhou, Q. Xu, Three-dimensional ordered macroporous MnO₂/carbon nanocomposites as high-performance electrodes for asymmetric supercapacitors, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 19730–19740.
- [44] Y.-P. Lin, C.-B. Tsai, W.-H. Ho, N.-L. Wu, Comparative study on nanostructured MnO₂/carbon composites synthesized by spontaneous reduction for supercapacitor application, *Mater. Chem. Phys.* 130 (2011) 367–372.
- [45] V. Khomenko, E. Raymundo-Pinero, F. Béguin, Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2V in aqueous medium, *J. Power Sources.* 153 (2006) 183–190.
- [46] Y. Zhu, D.K. James, J.M. Tour, New routes to graphene, graphene oxide and their related applications, *Adv. Mater.* 24 (2012) 4924–4955.
- [47] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano.* 4 (2010) 4806–4814.
- [48] K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun, S.-J. Kim, The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation, *Carbon.* 53 (2013) 38–49.
- [49] I. Janowska, K. Chizari, O. Ersen, S. Zafeiratos, D. Soubane, V. Da Costa, V. Speisser, C. Boeglin, M. Houllé, D. Bégin, Microwave synthesis of large few-layer graphene sheets in aqueous solution of ammonia, *Nano Res.* 3 (2010) 126–137.
- [50] H. Gao, F. Xiao, C.B. Ching, H. Duan, High-performance asymmetric supercapacitor based on graphene hydrogel and nanostructured MnO₂, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 2801–2810.

- [51] K. Krishnamoorthy, G.-S. Kim, S.J. Kim, Graphene nanosheets: Ultrasound assisted synthesis and characterization, *Ultrason. Sonochem.* 20 (2013) 644–649.
- [52] T.A. Pham, J.S. Kim, J.S. Kim, Y.T. Jeong, One-step reduction of graphene oxide with L-glutathione, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 384 (2011) 543–548.
- [53] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Explor. GrapheneRecent Res. Adv.* 143 (2007) 47–57.
- [54] F. Thema, M. Moloto, E. Dikio, N. Nyangiwe, L. Kotsedi, M. Maaza, M. Khenfouch, Synthesis and characterization of graphene thin films by chemical reduction of exfoliated and intercalated graphite oxide, *J. Chem.* 2013 (2012).
- [55] J. Wang, Z. Gao, Z. Li, B. Wang, Y. Yan, Q. Liu, T. Mann, M. Zhang, Z. Jiang, Green synthesis of graphene nanosheets/ZnO composites and electrochemical properties, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 1421–1427.
- [56] J. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J. Tascon, Graphene oxide dispersions in organic solvents, *Langmuir.* 24 (2008) 10560–10564.
- [57] D. Konios, M.M. Stylianakis, E. Stratakis, E. Kymakis, Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide, *J. Colloid Interface Sci.* 430 (2014) 108–112.
- [58] C. Yuan, L. Yang, L. Hou, J. Li, Y. Sun, X. Zhang, L. Shen, X. Lu, S. Xiong, X.W.D. Lou, Flexible hybrid paper made of monolayer Co_3O_4 microsphere arrays on rGO/CNTs and their application in electrochemical capacitors, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 2560–2566.

Chapitre 4. Réalisation de supercondensateurs asymétriques en milieux aqueux

4.1. Etat de l'art

Les supercondensateurs à base de matériaux carbonés sont principalement utilisés dans des dispositifs en configuration symétrique, c'est-à-dire constitués de deux électrodes identiques (en carbone activé généralement) séparées par l'électrolyte [1-4]. Ce sont les dispositifs les plus répandus dans le commerce à ce jour.

Les supercondensateurs symétriques (EDLC) commercialisés aujourd'hui fonctionnent pour la grosse majorité dans les électrolytes organiques. En effet, même si les capacitances spécifiques des matériaux carbonés peuvent être deux fois plus élevées dans les électrolytes aqueux [5,6], la densité d'énergie du dispositif est limitée par la fenêtre électrochimique de l'eau (1,23 V thermodynamiquement) alors que les systèmes en milieux organiques possèdent des tensions pouvant atteindre voire dépasser 2,7 V [7,8]. L'énergie maximum d'un supercondensateur est donnée par la formule suivante :

$$E (max) = 1/2 C V^2 (max)$$

Nous voyons avec cette équation que l'énergie du dispositif est proportionnelle au carré de la tension. Même si la capacitance des matériaux carbonés en milieux organiques est deux fois plus faible qu'en milieux aqueux, la large fenêtre électrochimique des électrolytes organiques favorise l'augmentation de la densité d'énergie.

Même si une grande part des dispositifs commercialisés utilise ce type d'électrolytes, les électrolytes aqueux possèdent d'indéniables atouts encourageant leur utilisation en dispositifs. Ils possèdent par exemple des conductivités ioniques supérieures à celles des électrolytes organiques [9,10] permettant ainsi d'atteindre des densités de puissances relativement élevées.

Aussi, leur impact environnemental est négligeable comparé à celui des électrolytes organiques et il n'y a pas de risques d'explosions en cas de surchauffe, ce qui les positionne en candidats intéressants d'un point de vue commercial où l'aspect sécuritaire est prioritaire [6]. D'autres aspects, comme leur faible coût, et les conditions de mise en œuvre simplifiées des dispositifs (ne nécessitant pas d'atmosphère

contrôlée) expliquent que le développement de supercondensateurs fonctionnant en milieu aqueux reste une piste de développement sérieuse. Comme indiqué précédemment, le principal inconvénient des supercondensateurs symétriques utilisant des électrolytes aqueux est leur faible densité d'énergie dû à la limitation imposée par le domaine de stabilité électrochimique de l'eau. Néanmoins ce dernier peut être augmenté en choisissant des électrolytes et des matériaux d'électrodes adaptés pour étendre la fenêtre de potentiel en repoussant les réactions d'oxydation et de réduction du milieu aqueux [11,12].

Une des solutions apportée dès la fin des années 1990 pour accroître la densité d'énergie des systèmes a été l'utilisation de dispositifs asymétriques ou hybrides.

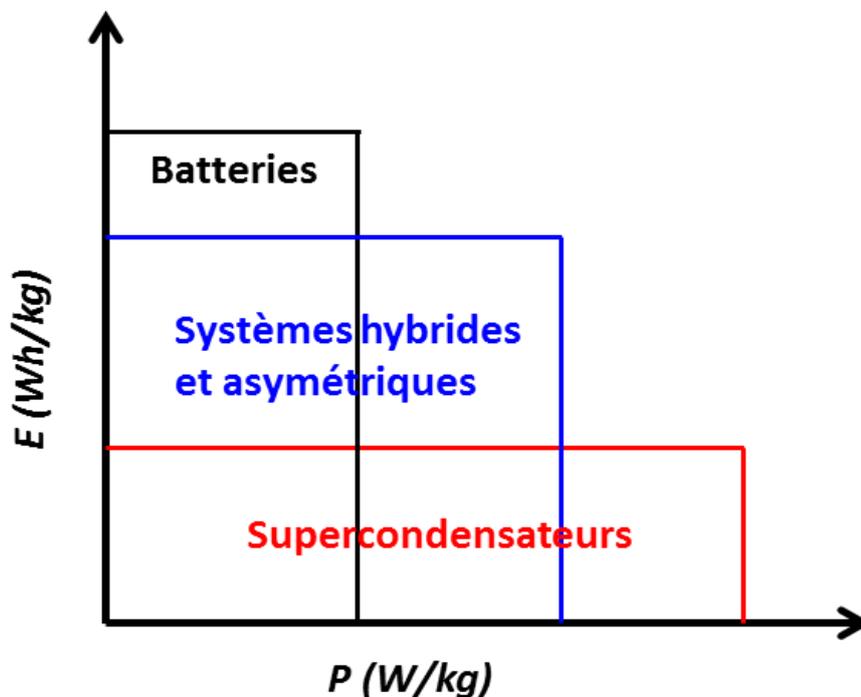


Figure 4.1 : diagramme de Ragone simplifié des principaux dispositifs de stockage d'énergie étudiés

Cela permet d'obtenir des dispositifs se positionnant en termes de performances entre un supercondensateur EDLC usuel et une batterie.

L'augmentation de la capacitance peut être obtenue en jouant sur la nature du matériau d'électrode (utilisation de matériaux pseudo-capacitifs et de composites par exemple). Les systèmes hybrides sont constitués d'une électrode de supercondensateur (typiquement un matériau carboné) ainsi que d'une électrode de type batterie (électrode lithiée, PbO_2 , $Ni(OH)_2$...) [13-15]. Cependant, l'utilisation d'une électrode de batterie (comme par exemple dans le cas le plus fréquent d'une électrode à insertion

d'ion lithium), impose de nouvelles contraintes au système. En effet, l'utilisation d'électrolytes particuliers devient nécessaire afin d'assurer un fonctionnement optimal des électrodes (en particulier celle du type batterie). L'appellation hybride est surtout utilisée pour distinguer ces systèmes des systèmes de supercondensateurs asymétriques. Ces derniers, possèdent également deux électrodes de nature différente. Une des électrodes est de type capacitif (matériau carboné, typiquement le carbone activé) tandis que l'autre est de type pseudocapacitif (PCE ou oxyde métallique) [16–20]. Souvent l'association de deux matériaux sous forme de composite pour la réalisation de l'électrode pseudo-capacitive permet en plus d'augmenter la capacitance du système. Le but de ces systèmes asymétriques est de combiner les avantages des deux types d'électrodes. La négative (l'électrode capacitive) pour sa stabilité et son rôle dans l'obtention de fortes densités de puissance et la positive (l'électrode pseudocapacitive) pour les capacitances spécifiques élevées contribuant à augmenter les densités d'énergie.

De plus, cette configuration peut permettre d'augmenter la tension de fonctionnement du dispositif en milieux aqueux. Par exemple, pour un supercondensateur symétrique $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$ en milieux aqueux, la fenêtre de tension de fonctionnement sera d'environ 1 V en général. Chaque électrode fonctionnera sur une plage de potentiel d'environ 0,5 V (soit la moitié de sa fenêtre électrochimique). En remplaçant l'une des électrodes par une électrode négative carbonée (carbone activé, nanotubes de carbones...) qui peut fonctionner sur une plage de potentiel complémentaire, l'électrode de MnO_2 va pouvoir opérer sur la totalité de sa fenêtre électrochimique (environ 1 V) et l'électrode carbonée sur sa propre fenêtre, ce qui procure une tension de fonctionnement totale du dispositif qui peut atteindre 2 V par exemple pour un système carbone activé/ MnO_2 . L'énergie du système sera ainsi considérablement augmentée.

Les deux principaux matériaux d'électrodes pseudocapacitifs utilisés dans les supercondensateurs sont les polymères conducteurs électroniques (PCE) et les oxydes métalliques (voir chapitre bibliographique). Ils sont utilisés seuls ou dans des composites avec des matériaux carbonés tels que les nanotubes de carbone, le carbone activé ou encore le graphène. Des supercondensateurs asymétriques carbone activé/PCE en milieux aqueux ont donc été étudiés. *Park et al.* [21] ont assemblé un système asymétrique carbone activé/polyaniline. Une tension de cellule de 1,6 V dans l'électrolyte KOH 6M a été atteinte ainsi que des capacitances spécifiques massiques

dépassant les 350 F/g. Des densités d'énergie et de puissance de 18 Wh/kg et 1,25 kW/kg respectivement (supérieures aux résultats obtenus en configuration symétrique) ont été obtenues. *Khomenko et al.* [22] ont déposé différents polymères conducteurs (PANI, PPy et PEDOT) sur des nanotubes de carbones et ont ensuite utilisé ces matériaux dans des dispositifs asymétriques contenant les électrolytes H₂SO₄ 1M et KNO₃ 2M. Les performances électrochimiques (énergies et puissances) ont été augmentées par rapport aux dispositifs symétriques carbone/carbone ou PCE/PCE. Les résultats sont exposés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : performances de différents supercondensateurs symétriques et asymétriques (d'après la ref [22])

Electrode positive	Electrode négative	U_{max} (V)	E (Wh kg⁻¹)	P_{max} (kW kg⁻¹)
PANI	PANI	0,5	3,13	10,9
PPy	PPy	0,6	2,38	19,7
PEDOT	PEDOT	0,6	1,13	23,8
CA	CA	0,7	3,74	22,4
PANI	CA	1	11,46	45,6
PPy	CA	1	7,64	48,3
PEDOT	CA	1	3,82	54,1

D'autres travaux concernant l'utilisation des PCE dans ces dispositifs asymétriques sont également décrits dans la littérature scientifique [23–25]. Ces différentes études montrent toutes l'avantage des systèmes asymétriques en particulier en termes d'énergie.

Malheureusement, la plupart de ces dispositifs à base de polymères conducteurs ne sont actuellement pas envisageables au niveau commercial. En effet un des principaux problèmes liés aux polymères conducteurs est leur stabilité dans le temps. L'expansion volumique et la dégradation de ces matériaux durant les processus de charges/décharges limite leur durée de vie [26]. Des études sur des composites polymères conducteurs et graphènes ou oxydes de graphène ont également été menées [27–29]. *Fan et al.* ont réalisé un dispositif asymétrique à base d'un composite oxyde de graphène/polypyrrole pour l'électrode positive et de carbone activé pour la négative.

Une densité d'énergie de 21,4 Wh/kg a été atteinte pour une densité de puissance de 453,9 W/kg. De plus le dispositif a montré de bonnes performances en cyclage avec 85,7 % de la capacitance maintenue après 5000 cycles de charge/décharge sur une plage de potentiel de 1,6V dans l'électrolyte Na₂SO₄ 1M [29]. Plus récemment, *Hao et al.* ont assemblé un supercondensateur asymétrique en utilisant un composite ternaire polyaniline/oxyde de graphène/nanotubes de carbone en tant qu'électrode positive et un composite oxyde de graphène/nanotubes de carbone en tant qu'électrode négative. Ces systèmes ont présenté de bonnes performances électrochimiques. En effet des énergies et puissances de 69 Wh/kg et 6,4 kW/kg respectivement ont été atteintes pour une tension de fonctionnement de 1,6V dans l'électrolyte H₂SO₄ 1M. De plus, 89% de la capacitance du dispositif a été maintenue au bout de 30000 cycles [30]. Les études continuent donc afin d'envisager l'utilisation des PCE dans des supercondensateurs asymétriques en milieux aqueux pour de futures applications commerciales.

L'autre catégorie majeure de matériaux pseudocapacitifs utilisée dans les dispositifs asymétriques en milieux aqueux est celle des oxydes métalliques.

Des études sur différents oxydes métalliques utilisés en tant qu'électrode positive pour supercondensateurs sont menées depuis plusieurs années. On peut ainsi relever des travaux sur l'oxyde de vanadium [31], l'oxyde de nickel [32], l'oxyde de ruthénium [33] ou plus récemment l'oxyde de tungstène [34] utilisés seuls ou dans des composites avec des matériaux carbonés comme le carbone activé, les nanotubes de carbone ou le graphène. *Wang et al.* [35] ont combiné une électrode composite RuO₂/graphène avec une électrode composite Ni(OH)₂/graphène dans un dispositif asymétrique. Ils ont obtenu des densités d'énergie et de puissance supérieures à celles obtenues dans des dispositifs symétriques RuO₂/RuO₂ ou rGO/rGO (oxydes de graphènes réduits). Des valeurs de 48 Wh/kg et 21 KW/kg respectivement ont été atteintes pour le dispositif asymétrique Ni(OH)₂/graphène//RuO₂/graphène.

Cependant, l'oxyde métallique principalement étudié pour son utilisation dans les supercondensateurs est l'oxyde de manganèse MnO₂. Comme décrit dans le chapitre 2, ses nombreux atouts tels, son faible coût, son abondance, sa faible toxicité vis-à-vis de l'environnement et sa capacitance spécifique théorique élevée en font l'un des oxydes métalliques les plus prisés en tant que matériau d'électrode pour supercondensateur.

Quelques auteurs étudient des dispositifs symétriques $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$ [18,36,37] dont le principal problème est la limitation des densités d'énergie et de puissance. Une solution à ce problème est l'utilisation du MnO_2 comme électrode positive dans des dispositifs asymétriques en le combinant à une électrode négative capacitive (carbone activé, nanotubes de carbone, graphène...) [22,38,39]. Le but principal est d'augmenter la tension de fonctionnement du dispositif (jusqu'à 2 V) par rapport à la configuration symétrique $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$ entraînant ainsi une augmentation des densités d'énergie.

En dispositif symétrique, chaque électrode de MnO_2 fonctionne sur la moitié de sa plage de potentiel, soit 0,5 V. donc la capacitance totale du dispositif symétrique correspond à seulement un quart de la capacitance d'une électrode mesurée en cellule à trois électrodes. Le calcul détaillé est le suivant :

$$\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} = \frac{1}{C} \quad \text{où } C \text{ est la capacitance totale et } m = m_1 + m_2$$

$$\frac{m}{C_1} + \frac{m}{C_2} = \frac{m}{C} \quad \text{on considère que } m_1 = m_2 \text{ et } C_1 = C_2, \text{ donc } C_{m1} = C_{m2}$$

$$\frac{2m_1}{C_1} + \frac{2m_2}{C_2} = \frac{2m_1}{C_1} + \frac{2m_1}{C_2} = 2 \times \left(\frac{1}{C_{m1}} + \frac{1}{C_{m2}} \right) = \frac{1}{C_m}$$

$$\Rightarrow 2 \times \left(\frac{2}{C_{m1}} \right) = \frac{1}{C_m} \Rightarrow C_{m1} = 4 \times C_m$$

En utilisant une électrode négative (typiquement un matériau carboné) de capacitance similaire et opérant sur une fenêtre électrochimique complémentaire à celle de l'électrode de MnO_2 (et proche d'1 V également), la densité d'énergie du dispositif pourra être augmentée par un facteur quatre sans perdre en densité de puissance, ni en cyclabilité.

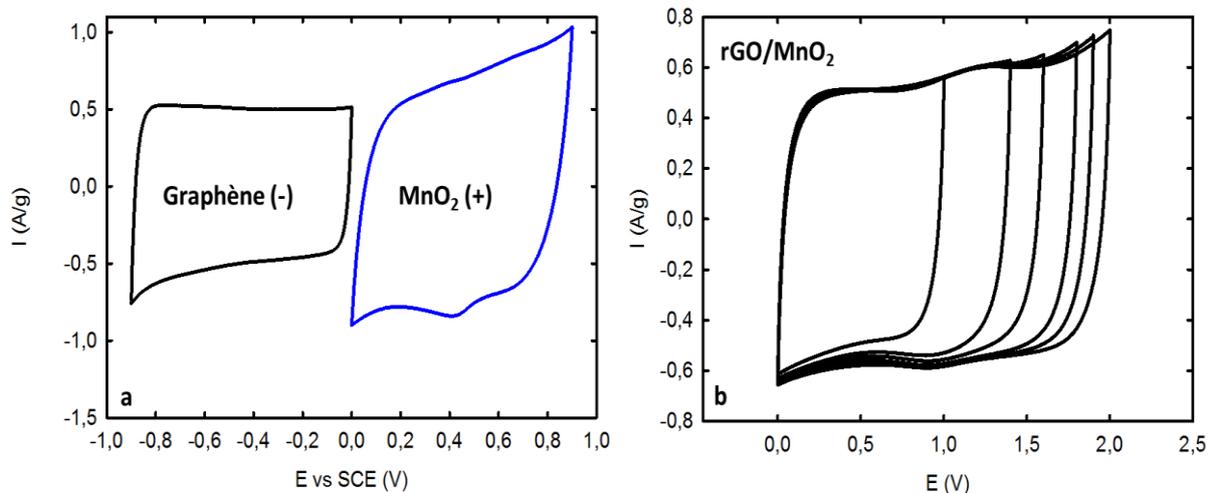


Figure 4.2 : (a) voltammogrammes du graphène (-) et du MnO_2 (+) et (b) voltammogrammes du dispositif asymétrique avec le graphène en négative et le MnO_2 en positive (jusqu'à une tension de fonctionnement de 2 V) à 5 mV/s dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M (d'après la référence [44])

D'après la figure ci-dessus, nous observons donc que la tension de fonctionnement d'un tel dispositif asymétrique peut atteindre les 2 V. En pratique, la capacitance des deux matériaux (pour l'électrode positive et négative) n'est pas forcément identique. L'un des matériaux pouvant être plus capacitif que l'autre. Il est donc important d'équilibrer chaque électrode en ajustant la masse de matière active de chacune d'entre elles (en respectant la quantité de charge et la tension de fonctionnement de chaque électrode). L'équilibre de la matière active au sein de chaque électrode est déterminé par l'équation suivante :

$$\frac{m_+}{m_-} = \frac{\Delta E_-}{\Delta E_+} \times \frac{C_-}{C_+} \quad \text{Eq. 1}$$

Où m correspond à la masse de matière active au sein de l'électrode positive et négative, ΔE à la fenêtre électrochimique de chaque électrode (déterminée lors de l'étude des électrodes en dispositif à trois électrodes) et C à la capacitance spécifique massique de chaque électrode (calculée en dispositif à trois électrodes). Il est important de réaliser cet équilibre afin que chaque électrode développe une capacitance similaire. Dans le cas contraire chaque électrode aura du mal à se maintenir sur sa propre fenêtre de stabilité électrochimique, ce qui aura des effets néfastes sur le cyclage à long terme du dispositif asymétrique.

De nombreuses études sont menées sur ces dispositifs asymétriques à base d'oxydes de manganèse et de matériaux carbonés. Plusieurs auteurs ont étudié des dispositifs asymétriques en milieux aqueux CA/MnO₂ [38,40,41]. *Brousse et al.* ont réalisé ce type de cellules asymétriques dans l'électrolyte K₂SO₄ 0,1 M. Seulement 12,5% de la capacitance initiale a chuté au bout de plus de 195000 cycles de charge/décharge et des densités d'énergie et de puissance de 10 Wh/kg et 16kW/kg respectivement ont été atteintes sur une plage de potentiel de 2V [38]. Au niveau de l'électrode négative, le carbone activé est parfois remplacé par des nanotubes de carbones mésoporeux par exemple [42] mais surtout ces dernières années par le graphène ou ses dérivés (oxydes de graphène, oxydes de graphènes réduits) [39,43,44]. Par exemple *H.Gao et al.* ont fabriqué un supercondensateur asymétrique en utilisant une électrode positive à base de MnO₂ nanostructuré et une négative à base de graphène hydrogel (synthétisé en utilisant le L-glutathion comme agent réducteur). Le dispositif a été testé dans l'électrolyte Na₂SO₄ 0,5 M sur une tension de 2V. Une densité d'énergie de 23,2 Wh/kg a été obtenue pour une densité de puissance de 1000 W/kg. De plus le dispositif s'est montré relativement stable lors du cyclage en maintenant 83,4% de sa capacitance initiale après 5000 cycles de charge/décharge [39].

Du fait de sa faible conductivité électronique, l'oxyde de manganèse est de plus en plus utilisé dans des composites avec des matériaux carbonés (le plus couramment) pour la réalisation d'électrodes positives. Ainsi des études sur des dispositifs asymétriques à base d'électrodes composites avec des nanotubes de carbone (MnO₂-NTC), des fibres de carbone (MnO₂-CNF) et des graphènes ou oxydes de graphène réduits (MnO₂-rGO) sont réalisées [45-52]. *S.Wu et al.* ont par exemple fabriqué un dispositif asymétrique composé d'une électrode positive MnO₂-rGO hydrogel et d'une électrode négative rGO hydrogel dans l'électrolyte Na₂SO₄ 1M. Le système a délivré une densité d'énergie de 21,2 Wh/kg et une densité de puissance de 0,82 kW/kg lors du cyclage à une densité de courant de 1 A/g. Il a également conservé 89,4% de sa capacitance initiale au bout de 1000 cycles de charge/décharge à 1 A/g [47]. *F. Su et al.* ont fabriqué un supercondensateur asymétrique constitué d'un composite MnO₂-NTC jouant le rôle de l'électrode positive et de fils de nanotubes de carbone pour l'électrode négative. L'électrolyte utilisé pour l'étude est le H₃PO₄ 1M. Ils ont calculé une capacitance spécifique de 17,5 F/g (la masse utilisée étant celle du fil contenant le MnO₂, soit la masse de l'électrode positive) à un régime de courant de 0,267 A/g. Des densités

d'énergie de 42 Wh/kg à une densité de puissance de 483,7 W/kg et de 28 Wh/kg à une densité de puissance de 19250 W/kg ont été atteintes avec une tension de cellule de 2V [51].

Ci-dessous, un tableau recense quelques exemples de supercondensateurs asymétriques avec leurs performances électrochimiques.

Tableau 4.2 : performances de différents supercondensateurs asymétriques à base d'oxydes de manganèse et de matériaux carbonés

Électrode positive	Électrode négative	électrolyte	Tension de cellule (V)	Capacitance spécifique (F/g) (dispositif complet)	Densité d'énergie (Wh/kg)	Densité de puissance (W/kg)
MnO ₂ Ref [52]	Carbone activé	KCl	2	52	28,8	500
MnO ₂ Ref [18]	Carbone activé	K ₂ SO ₄	2,2	31	17,3	19000 (P _{max})
MnO ₂ Ref [20]	Carbone activé	KNO ₃	2	35	21	123000 (P _{max})
MnO ₂ Ref [38]	Carbone activé	K ₂ SO ₄	2	21	11,7	16000
MnO ₂ /NTC Ref [41]	Carbone activé	Na ₂ SO ₄	2	25	13,9	-
MnO ₂ Ref [39]	graphène	Na ₂ SO ₄	2	41,7	23,2	1000
MnO ₂ /rGO Ref [47]	rGO	Na ₂ SO ₄	1,6	59,6	21,2	820

MnO ₂ /rGO Ref [49]	rGO	Na ₂ SO ₄	1,8	53,8	24,3	587000 (P _{max})
MnO ₂ /NTC Ref [51]	NTC	H ₃ PO ₄	2	17,5	42	19250

Aujourd'hui, les recherches sur ces dispositifs asymétriques continuent dans le but de futures applications commerciales. L'objectif est toujours d'atteindre des capacités élevées sur une large gamme de tension de fonctionnement afin d'augmenter les densités de puissance et d'énergie des dispositifs. L'utilisation d'électrolytes aqueux reste une priorité pour la simplicité de fabrication des supercondensateurs et pour leur impact limité sur l'environnement. Cependant des efforts sont encore à faire sur les matériaux d'électrodes (composites), la formulation de l'électrolyte (notamment pour une utilisation à basse température) ainsi que sur les collecteurs de courants (les problèmes d'oxydation dus aux électrolytes doivent-être limités) pour un développement à plus grande échelle de cette technologie.

4.2. Réalisation des dispositifs asymétriques en milieux aqueux

Suite aux études menées précédemment sur les oxydes de manganèse et leurs composites avec les NTC et les rGO, le but final a été de réaliser des dispositifs asymétriques en milieux aqueux à base de ces matériaux.

4.2.1. Préparation et optimisation des dispositifs

Comme évoqué dans la partie 4.1, il est important d'équilibrer la masse de matière active des deux électrodes pour qu'elles développent chacune des capacités similaires sur leur propre fenêtre de stabilité électrochimique. Dans le cas contraire elles auront du mal à garder une bonne stabilité et le dispositif se dégradera au bout de quelques cycles de charge/décharge.

Avant d'assembler le dispositif asymétrique, cet équilibrage a donc été réalisé à partir des capacitances de chaque électrode calculées à bas régime (2mV/s) en cellule à trois électrodes par voltammétrie cyclique dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M. Les électrodes sont toujours réalisées à base de pâtes pressées sur une grille en acier inox. Elles sont composées de 75% de matière active (MnO_2 ou composite), 15% de noir de carbone et 10% de liant.

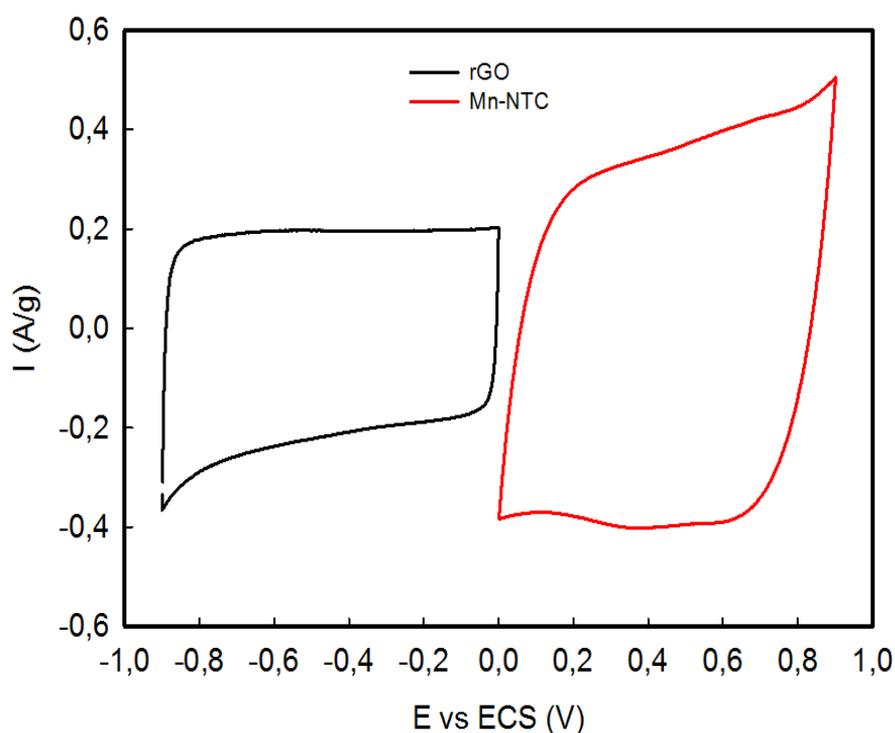


Figure 4.3: domaine de cyclabilité des électrodes rGO et Mn-NTC dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M à une vitesse de balayage de 2 mV/s en dispositif à trois électrodes

La figure 4.3 représente la tension de fonctionnement de chacune des électrodes en dispositif à trois électrodes à une vitesse de balayage de 2 mV/s dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M. L'électrode de rGO fonctionne sur la fenêtre (-0,9 V à 0 V) et l'électrode composite sur la fenêtre complémentaire (0 à 0,9 V). Nous voyons clairement que la réponse en courant des deux électrodes est différente. Elles n'ont pas la même capacitance spécifique massique ($C = 140$ F/g pour l'électrode composite et $C = 112$ F/g pour l'électrode rGO). A partir de ces capacitances les masses de matière active à utiliser dans chaque électrode sont déterminées à partir de l'équation 1 décrite un peu plus haut.

Une fois cet équilibre des masses réalisé, les dispositifs asymétriques peuvent être assemblés.

Ces derniers sont donc composés d'une électrode négative à base de rGO et d'une électrode positive à base de MnO₂ ou de composite (Mn-NTC ou Mn-rGO).

Elles sont mises en contact aux extrémités des tubes métalliques (pistons) qui jouent également le rôle de collecteur de courant. Le séparateur utilisé est un papier Whatman (GF/C). Environ 1 ml d'électrolyte aqueux de K₂SO₄ 0,5M est ajouté. Le dispositif est ensuite assemblé (voir les dispositifs électrochimiques dans le chapitre 5 méthodes expérimentales et annexes).

En dispositif à trois électrodes, chaque électrode fonctionne sur une plage de tension de 0,9 V, soit une tension totale de 1,8 V en dispositif complet. Une fois assemblé, le dispositif complet est d'abord caractérisé par voltammétrie cyclique. Cette technique est particulièrement adaptée pour appréhender le comportement électrochimique du supercondensateur, identifier d'éventuelles réactions de dégradation de l'électrolyte et ainsi identifier la fenêtre électrochimique opérationnelle du système complet. Dans notre cas, une tension de 2 V peut être atteinte sans aucun phénomène de dégradation électrochimique significatif comme le montre la figure 4.4. Des études similaires montrant des tensions de fonctionnement de 2 V dans ces milieux neutres sont déjà observées dans la littérature [43,53,54].

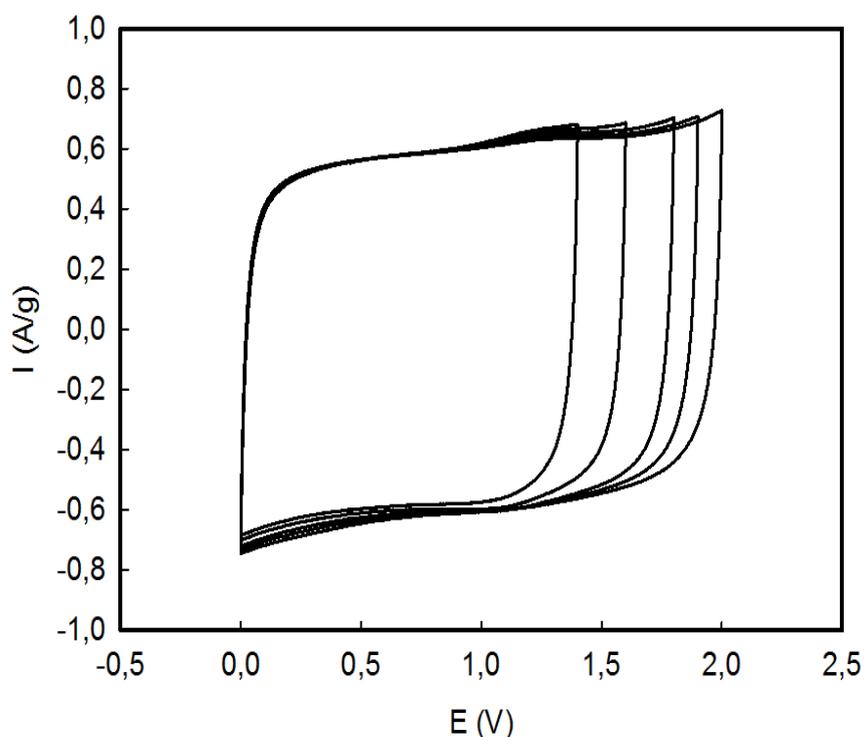


Figure 4.4: optimisation de la tension de fonctionnement d'un des dispositifs asymétriques à 2V.

Des études en voltammétrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique et cyclage galvanostatique (notamment pour tester la stabilité électrochimique du dispositif) ont été réalisées sur nos dispositifs.

La masse prise en compte pour déterminer les capacités, énergies et puissances des dispositifs est la masse de matière active du dispositif complet. Pour l'électrode négative la masse est donc la masse de rGO. En ce qui concerne l'électrode positive, la masse de matière active considérée est la masse de MnO₂ (on soustrait la masse de NTC ou de rGO).

Les formules permettant de déterminer ces caractéristiques électrochimiques sont exposées ci-dessous.

La capacité spécifique massique est calculée par intégration du courant lors de la décharge sur les courbes de cyclage galvanostatique par la formule suivante :

$$C = \frac{I \times t}{\Delta V \times m_t} \quad \text{Eq. 2}$$

Où I est le courant, t le temps de décharge (lors du balayage en réduction), ΔV la fenêtre électrochimique et m_t la masse totale de matière active du dispositif complet.

L'énergie est calculée de la façon suivante :

$$E = \frac{1}{2} \times C \times V^2 \quad \text{Eq. 3}$$

Où C est la capacité spécifique massique du dispositif et V la tension de fonctionnement du dispositif.

La puissance est calculée de la façon suivante :

$$P = \frac{E}{t} \quad \text{Eq. 4}$$

Où E est l'énergie du dispositif et t le temps de décharge du dispositif lors du cyclage galvanostatique.

4.2.2. Étude électrochimique des dispositifs asymétriques

La première étude consiste à comparer les systèmes asymétriques $rGO//MnO_2$ et $rGO//Mn-NTC(25\%)$.

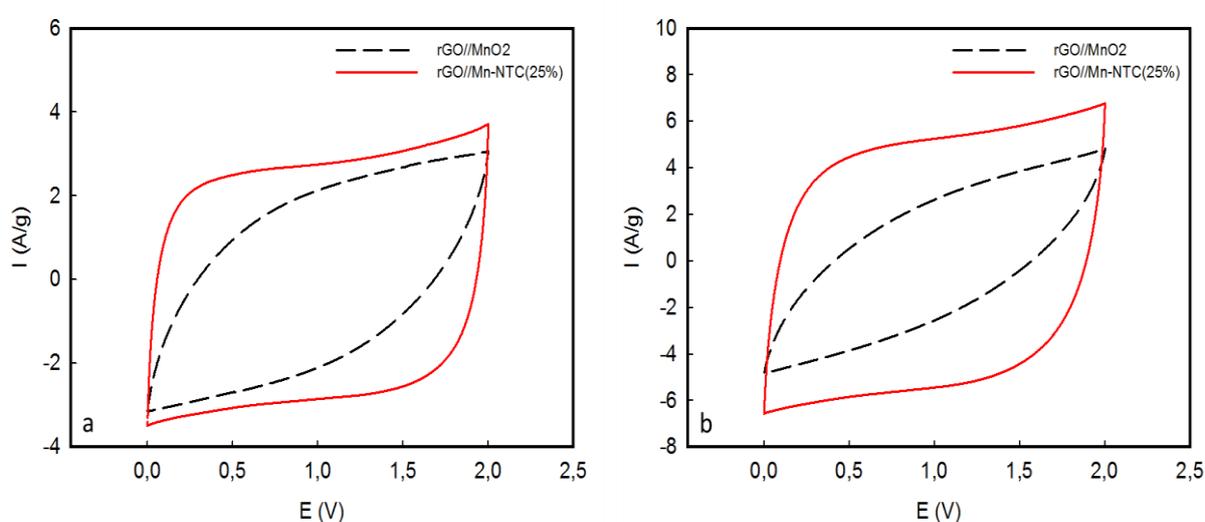


Figure 4.5: voltammogrammes à 100 mV/s (a) et à 200 mV/s (b) des dispositifs $rGO//MnO_2$ et $rGO//Mn-NTC(25\%)$ dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M

La figure 4.5 représente les voltammogrammes à 100 mV/s (a) et à 200 mV/s (b) des deux dispositifs étudiés. De grandes différences sont à noter au niveau de leur comportement électrochimique. En effet, le système composé de l'électrode positive Mn-NTC présente un comportement capacitif, indiquant une bonne réversibilité (voltammogramme quasi rectangulaire) que ce soit à 100 mV/s ou à 200 mV/s. En revanche, celui constitué de l'électrode positive MnO_2 montre un comportement de plus en plus résistif avec l'augmentation des cinétiques. Ces résultats sont similaires à ceux observés en dispositif symétrique dans le chapitre précédent. Les problèmes de conductivité électronique du MnO_2 déjà évoqués sont compensés par la présence des NTC au sein du composite, impliquant une meilleure cinétique de transfert électronique et des capacités spécifiques massiques logiquement plus importantes.

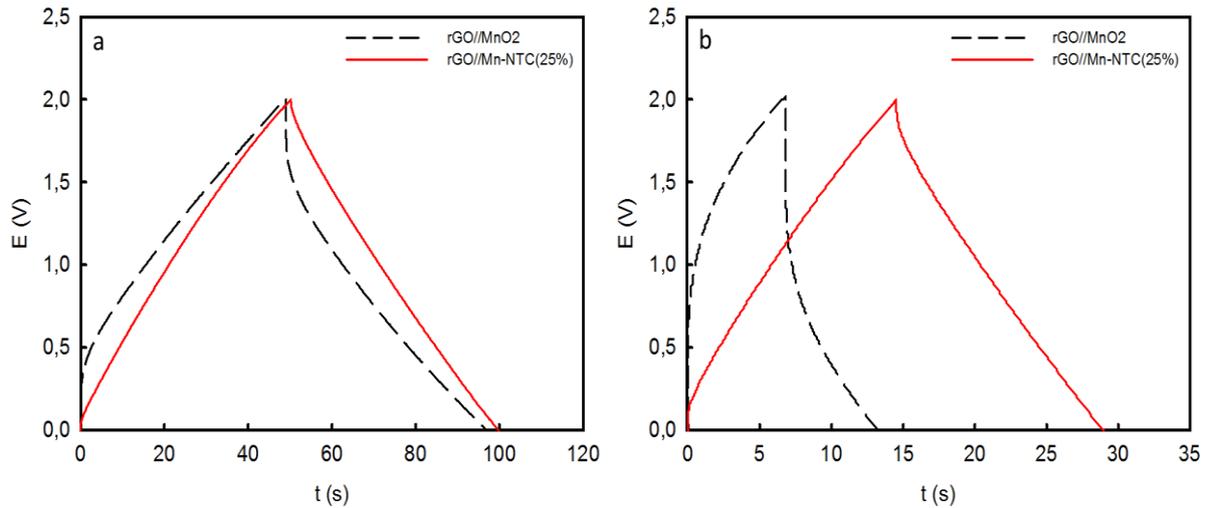


Figure 4.6: courbes de charge/décharge à 1 A/g (a) et à 3 A/g (b) des dispositifs $rGO//MnO_2$ et $rGO//Mn-NTC(25\%)$

La figure 4.6 représente les courbes de charge/décharge des deux dispositifs à une densité de courant de 1 A/g puis de 3 A/g. Le profil « quasi triangulaire » de ces courbes pour le système $rGO//Mn-NTC(25\%)$ est typique d'un supercondensateur capacitif. Le comportement est relativement différent pour le dispositif $rGO//MnO_2$ où nous constatons une importante chute ohmique au début de chaque charge ou décharge (surtout aux régimes de courants plus élevés). Ce dispositif semble donc bien moins capacitif et fortement limité en termes de puissance (ce qui est cohérent avec les voltamogrammes observés sur la figure 4.5). Ceci peut également se vérifier en observant les temps de décharge. En effet, à 3 A/g, le système $rGO//MnO_2$ se décharge deux fois plus rapidement que le système $rGO//Mn-NTC(25\%)$ ce qui impliquera une capacitance spécifique plus élevée pour ce dernier.

Des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont également été réalisées. Le circuit équivalent attribué à ces diagrammes d'impédance est le même que celui déterminé dans les chapitres précédents.

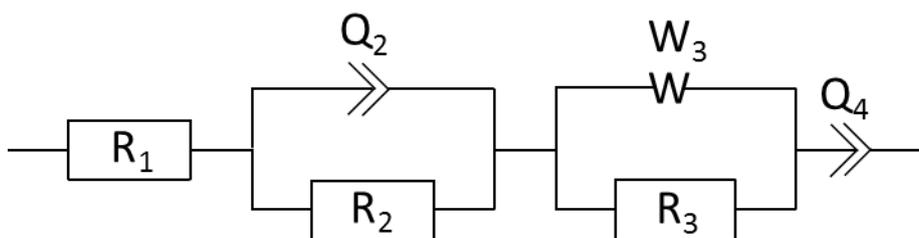


Figure 4.7: circuit équivalent des dispositifs asymétriques.

Les diagrammes de Nyquist sont exposés sur la figure 4.8 ci-dessous.

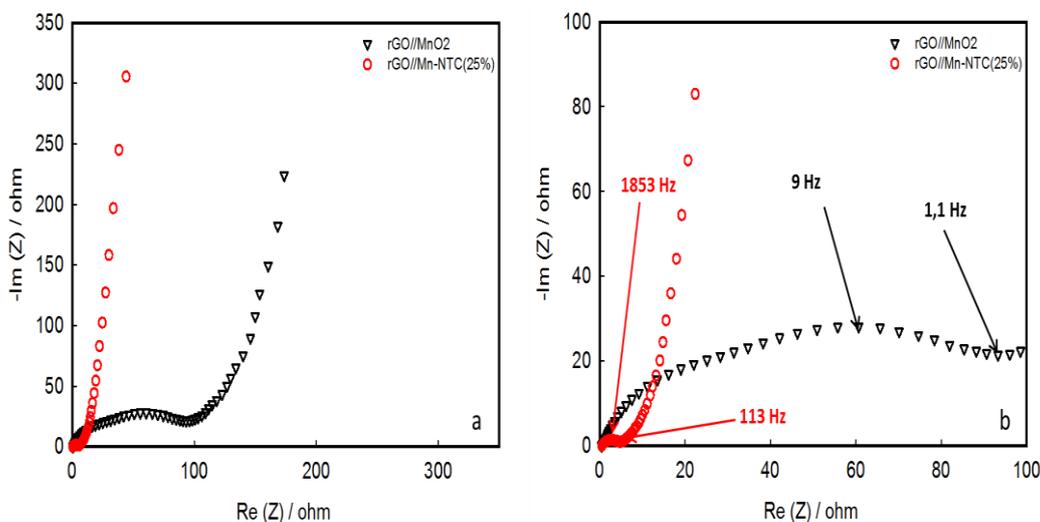


Figure 4.8: diagrammes de Nyquist à Voc des dispositifs rGO//MnO₂ et rGO//Mn-NTC(25%) dans l'électrolyte K₂SO₄ 0,5M.

En examinant les deux spectres d'impédance nous constatons que dans les deux cas les spectres peuvent se décomposer en deux domaines de réponse en fonction de la fréquence. Aux hautes fréquences, la réponse des systèmes est surtout dominée par les phénomènes résistifs liés aux transferts de charge, et les résistances de contact (grain/grain, grain/collecteur). Les spectres d'impédance indiquent la présence de boucles capacitives impliquant ces phénomènes. Le diamètre des boucles aux hautes fréquences indique l'amplitude de ces différents phénomènes. Une comparaison rapide des différents spectres indique que le système utilisant les NTC présente une résistance bien plus faible. Nous constatons en effet un facteur 20 quasiment entre les boucles capacitives des deux systèmes. Ceci s'explique par la forte résistivité du MnO₂, celle-ci étant largement atténuée par la présence des NTC dans le composite (comme nous l'avons suggéré dans le chapitre précédent). Aux plus basses fréquences la réponse est dominée par le comportement capacitif des deux électrodes (angle de phase proche de 90) et donc une droite quasiment parallèle à l'axe de l'impédance imaginaire. Notons enfin que la contribution résistive sur les spectres d'impédance est surtout liée à l'électrode à base de MnO₂, la réponse de l'électrode de rGO étant principalement capacitive (basse fréquence). La différence entre les deux spectres est sans aucun doute liée à la composition de l'électrode positive à base de MnO₂.

Un lien avec les puissances dégagées par les dispositifs peut être établi en calculant les constantes de temps grâce à la courbe C'' (partie imaginaire de la capacitance) en fonction des fréquences. Les équations permettant le tracé de cette courbe sont exposées dans la partie 3.2.2.2 du chapitre 3.

Sur la courbe de C'' , la constante de temps est déterminée à partir du pic de fréquence de cette courbe, en utilisant l'équation suivante :

$$\tau = \frac{1}{2 \pi f} \quad \text{Eq. 5}$$

La figure 4.9 représente C'' en fonction de la fréquence.

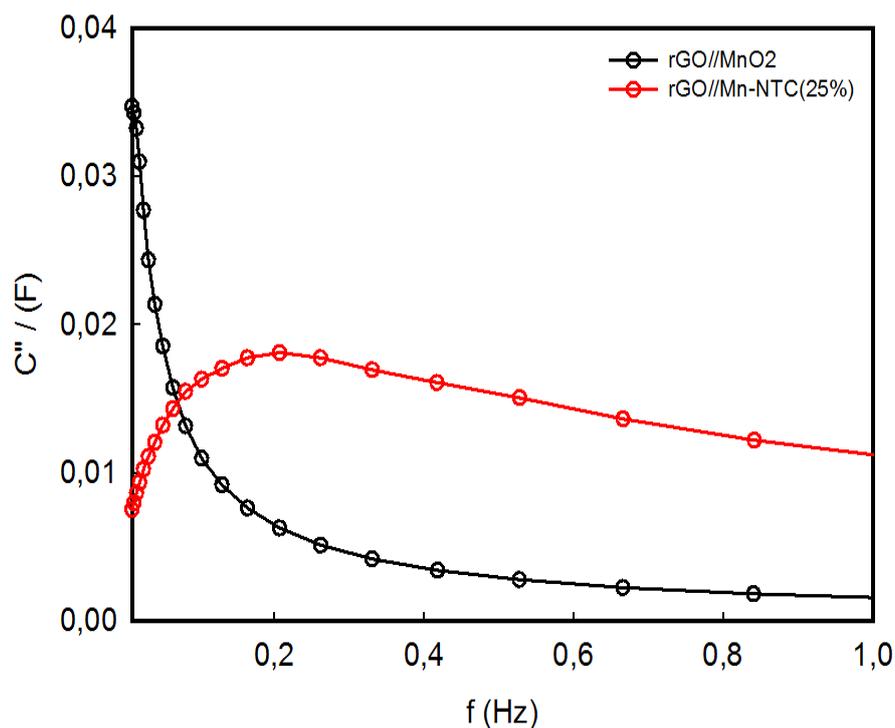


Figure 4.9: partie imaginaire C'' de la capacitance complexe en fonction de la fréquence.

Les constantes de temps τ déterminées d'après ces courbes sont de 15,9s pour le dispositif $rGO//MnO_2$ et de 0,77s pour le dispositif $rGO//Mn-NTC(25\%)$. Le dispositif composé de l'électrode positive Mn-NTC(25%) possède une constante de temps plus de 20 fois plus faible. Une constante de temps faible indique que le dispositif possède une

réponse plus rapide lors des phénomènes de charge/décharge. Cela implique une puissance plus élevée. Ces résultats indiquent clairement une supériorité en terme de performances électrochimiques pour le dispositif *rGO//Mn-NTC(25%)*.

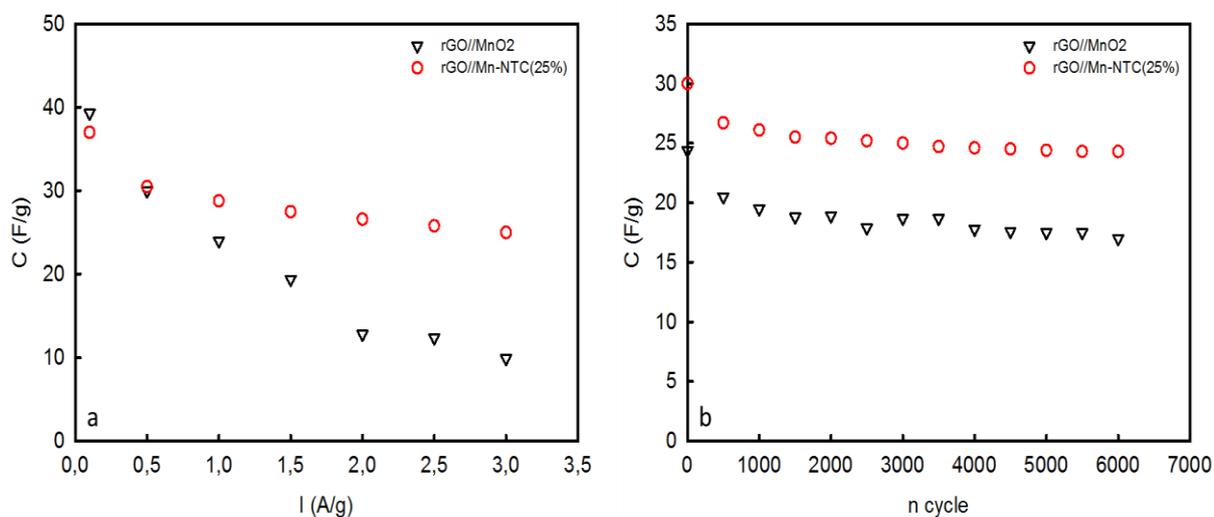


Figure 4.10: capacitance spécifique en fonction de la densité de courant (a) et capacitance spécifique en fonction du nombre de cycles (b) des systèmes *rGO//MnO₂* et *rGO//Mn-NTC(25%)*

Les remarques tirées précédemment des voltamogrammes et des courbes de charge/décharge sont confirmées sur la figure 4.10. Lorsque le régime de courant augmente, la capacitance du dispositif *rGO//Mn-NTC(25%)* est plus élevée et plus stable que pour le dispositif à base de MnO₂. En effet, environ 73% de la capacitance est maintenue entre 0,1 A/g et 3 A/g pour le système *rGO//Mn-NTC(25%)* contre 26% pour le système *rGO//MnO₂* (figure 4.10 (a)). De plus, après 6000 cycles de charge/décharge à un régime de courant de 1 A/g (figure 4.10 (b)), la capacitance spécifique massique du dispositif *rGO//Mn-NTC(25%)* se stabilise autour de 25 F/g contre 17 F/g pour le dispositif *rGO//MnO₂*. Ceci représente un gain en capacitance d'environ 47% pour le système asymétrique constitué de l'électrode positive composite.

Les électrodes à base de MnO₂ « seuls » et par conséquent les dispositifs complets semblent donc limités en performances électrochimiques par la faible conductivité électronique du MnO₂.

Rappelons que les électrodes sont constituées de 75% de matière active et de 15% de noir de carbone. A titre de comparaison, un dispositif asymétrique a été assemblé avec une électrode positive de MnO₂ contenant 30% de noir de carbone au lieu de 15%. Ce dispositif a été comparé aux deux systèmes précédents afin d'observer si il s'agit

seulement d'un problème de conductivité (qui devrait être compensé par cette quantité deux fois plus importante de noir de carbone). Les résultats sont exposés sur la figure 4.11.

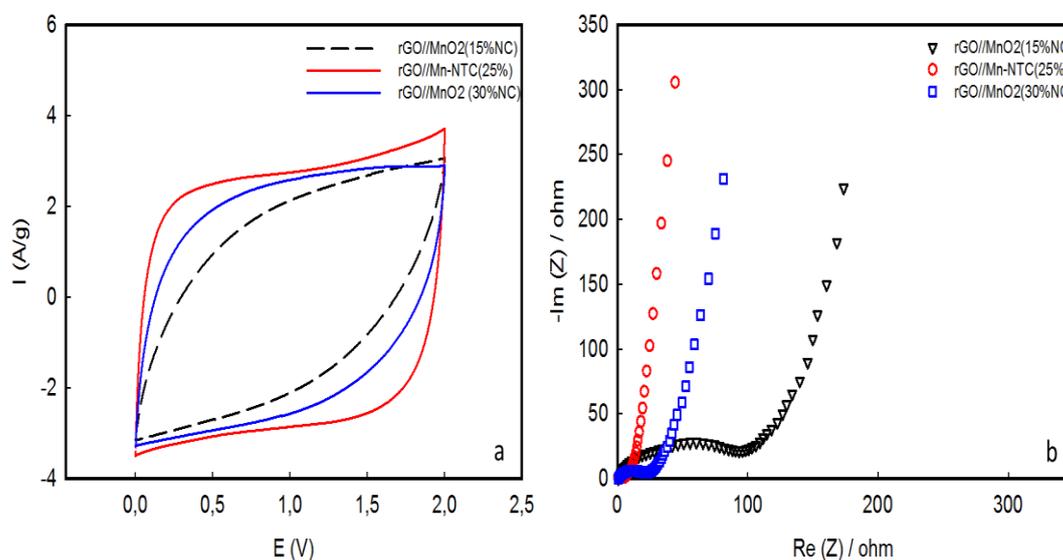


Figure 4.11: voltamogrammes à 100 mV/s (a) et diagrammes d'impédance à Voc (b) des dispositifs rGO//Mn-NTC(25%) ainsi que des dispositifs rGO//MnO₂ (où l'électrode de MnO₂ contient 15% ou 30% de noir de carbone) dans l'électrolyte K₂SO₄ 0,5M

Une première comparaison peut être faite entre les deux systèmes asymétriques constitués de l'électrode positive de MnO₂. Celui possédant l'électrode contenant 30% de noir de carbone (courbes bleues) présente des performances supérieures à celui qui possède l'électrode contenant seulement 15% de noir de carbone (courbes noires). Ceci se traduit par de plus forts courants gravimétriques et une forme plus rectangulaire sur les voltamogrammes ainsi que par une boucle d'impédance de diamètre plus faible sur les diagrammes de Nyquist. Le deuxième constat que nous pouvons établir est que le dispositif constitué de l'électrode composite Mn-NTC (qui contient 15% de noir de carbone) reste supérieur en termes de performances. Cela signifie que les moins bonnes performances en présence de l'électrode de MnO₂ ne sont pas seulement dues à la quantité de carbone à rajouter pour améliorer la conductivité électronique puisque même en doublant la quantité de noir de carbone, le dispositif ne rivalise pas avec celui constitué de l'électrode composite Mn-NTC. Il semble donc que les NTC au sein des composites n'ont pas seulement une influence sur la conductivité électronique mais qu'ils jouent également un rôle essentiel au niveau de la structuration des composites, permettant ainsi une augmentation des performances électrochimiques des systèmes.

La seconde étude vise à comparer les performances des dispositifs asymétriques constitués d'électrodes positives composites Mn-NTC(25%) synthétisés dans les solvants éthanol et DMF afin d'observer une nouvelle fois l'effet du solvant de synthèse. Le but est de confirmer la tendance observée dans le chapitre précédent en dispositif à trois électrodes et symétrique, à savoir de meilleurs résultats en présence du composite synthétisé dans le DMF. Ces deux dispositifs sont nommés de la façon suivante :

- *rGO//Mn-NTC(25%)-Et* : le composite est synthétisé dans le solvant éthanol et contient 25% de NTC.
- *rGO//Mn-NTC(25%)-DMF* : le composite est synthétisé dans le solvant DMF et contient 25% de NTC.

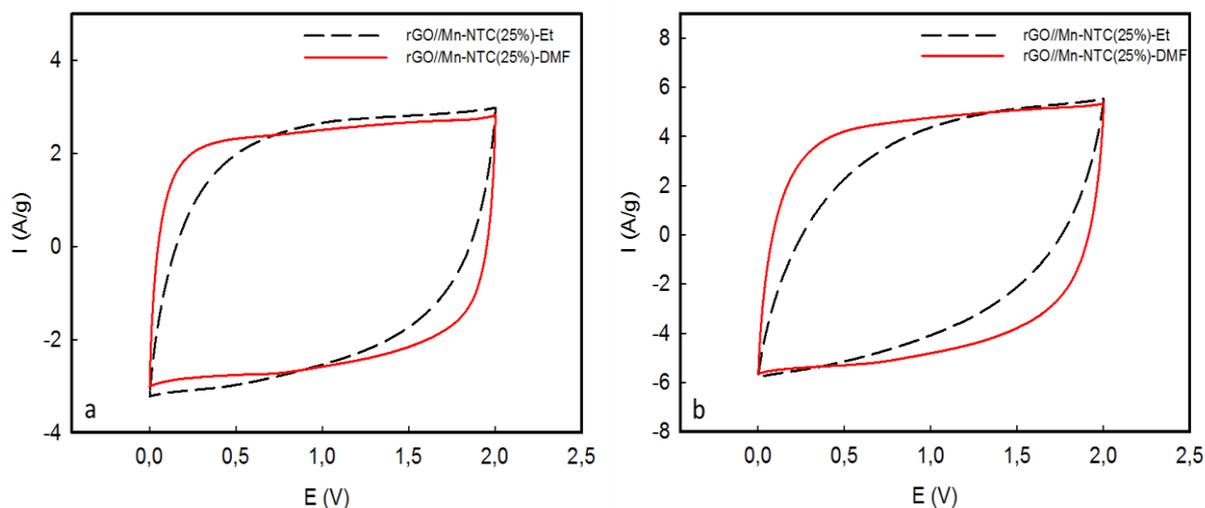


Figure 4.12: voltammogrammes à 100 mV/s (a) et 200 mV/s (b) des dispositifs asymétriques *rGO//Mn-NTC(25%)-DMF* dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M

La figure 4.12 représente les voltammogrammes à 100 mV/s et 200 mV/s des systèmes asymétriques *rGO//Mn-NTC(25%)-Et* et *rGO//Mn-NTC(25%)-DMF*. A 100 mV/s la forme quasi rectangulaire (surtout observée pour le dispositif *rGO//Mn-NTC(25%)-DMF*) indique un comportement capacitif et réversible. Lorsque la cinétique augmente (200 mV/s), ce comportement reste observable pour le dispositif *rGO//Mn-NTC(25%)-DMF* tandis que des phénomènes de résistivité électronique ainsi que des freins liés à des problèmes de diffusion des ions interviennent dans le cas du second dispositif. Cette tendance est cohérente avec celle observée dans le chapitre précédent pour les dispositifs symétriques.

Une étude de la stabilité des dispositifs a été réalisée sur plusieurs milliers de cycles en utilisant la technique de cyclage galvanostatique à un régime de courant de 1 A/g. Tous les 2000 cycles, une série de mesure (sur quelques cycles) entre 0,1 A/g et 3 A/g est réalisée afin d'observer l'évolution de la capacitance en fonction des régimes de courants. Cette évolution pour les dispositifs rGO//Mn-NTC(25%)-Et et rGO//Mn-NTC(25%)-DMF est représentée sur la figure 4.13.

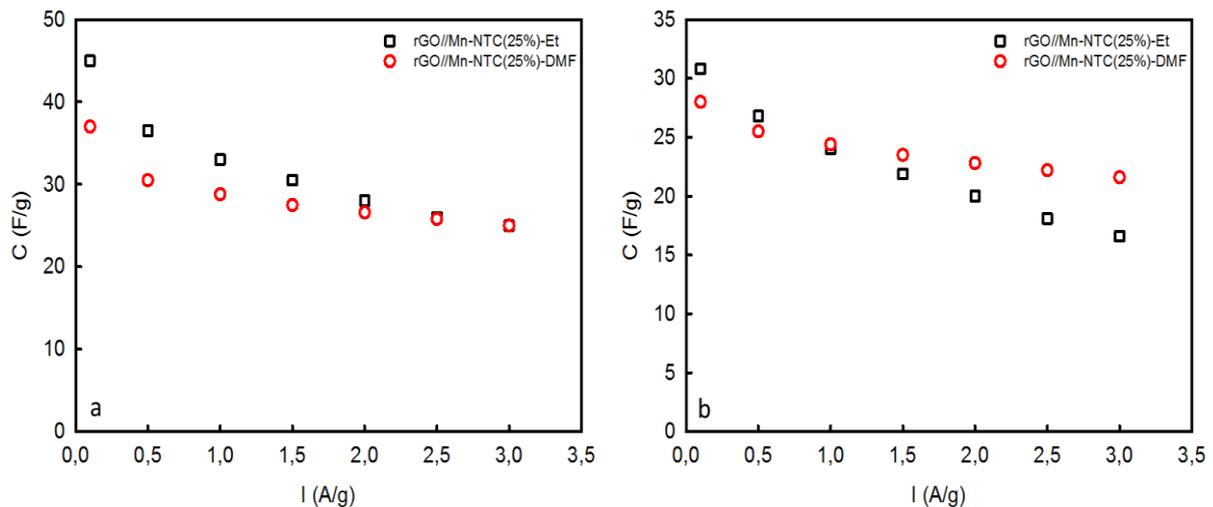


Figure 4.13 : capacitance spécifique massique en fonction des régimes de courant avant cyclage (a) et après 10000 cycles (b) des dispositifs asymétriques rGO//Mn-NTC

Avant cyclage, les capacitances massiques sont plus élevées pour le dispositif constitué de l'électrode composite Mn-NTC(25%)-Et jusqu'à des courants de 2 A/g. Au-delà les capacitances sont identiques. Ceci nous donne une première information quant à la future stabilité des dispositifs. En effet le dispositif rGO//Mn-NTC(25%)-Et semble moins bien résister à l'augmentation des régimes de courants. Ceci est confirmé sur la figure 4.13 (b). Après 10000 cycles de charge/décharge à 1 A/g, les capacitances du système rGO//Mn-NTC(25%)-Et se sont bien plus dégradées (surtout aux régimes élevés) que pour le système rGO//Mn-NTC(25%)-DMF. Ce dernier prend le dessus et semble donc beaucoup plus stable sur la durée.

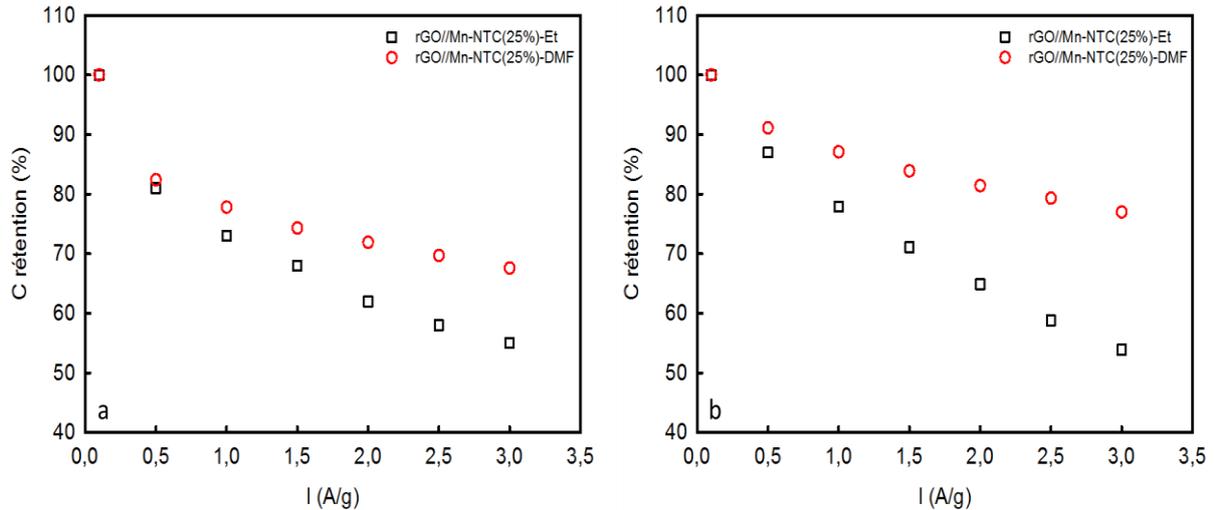


Figure 4.14 : maintien de la capacitance en fonction des régimes de courant avant cyclage (a) et après 10000 cycles (b) des dispositifs asymétriques rGO//Mn-NTC

Les résultats précédents sont confirmés sur la figure 4.14 qui représente le pourcentage de la capacitance initiale maintenue en fonction de l'augmentation des régimes de courants avant cyclage et après 10000 cycles. Que ce soit avant cyclage ou après 10000 cycles de charge/décharge, nous observons clairement un meilleur maintien de la capacitance pour le système constitué de l'électrode positive Mn-NTC(25%)-DMF. De plus, la capacitance de ce dernier semble gagner en stabilité avec le temps. En effet, après 10000 cycles de charge/décharge, 77% de la capacitance est maintenue lorsque les courants sont augmentés de 0,1 à 3 A/g (contre 67% avant cyclage). Cette tendance est en accord avec celle observée dans le chapitre précédent en dispositif symétrique. Lorsque les composites sont synthétisés dans le solvant éthanol, nous observons un enrobage inhomogène des NTC par le MnO₂. Il existe des zones comprenant des NTC seuls et d'autres constituées de « paquets » de particules de MnO₂ sans NTC, ce qui implique que les deux matériaux sont moins connectés entre eux. Cette inhomogénéité peut donc entraîner des problèmes de conductivité électronique et influencer négativement sur les propriétés électrochimiques des matériaux. Le fait que les composites Mn-NTC synthétisés avec le solvant DMF présentent un enrobage plus homogène des NTC par les particules de MnO₂ paraît donc être un aspect essentiel influençant de manière positive les performances électrochimiques des dispositifs. L'électrode composite Mn-NTC(25%) synthétisée dans le solvant DMF semble donc être la plus prometteuse.

Dans le chapitre précédent, nous avons observé l'effet du pourcentage de nanotubes de carbone au sein du matériau composite Mn-NTC. Nous avons constaté des différences au niveau des propriétés électrochimiques lors de l'utilisation de ces différents composites comme matériaux d'électrodes dans des dispositifs à trois électrodes et symétriques. Une étude en dispositif asymétrique a également été menée sur deux composites, celui contenant 25% de NTC (que nous venons de voir) et celui contenant 18% de NTC. La suite de cette étude consiste donc en une comparaison entre les deux dispositifs asymétriques suivants :

- *rGO//Mn-NTC(25%)* : le composite est synthétisé dans le solvant DMF et contient 25% de NTC.
- *rGO//Mn-NTC(18%)*: le composite est synthétisé dans le solvant DMF et contient 18% de NTC.

La figure 4.15 ci-dessous représente les voltamogrammes à 100 mV/s (a) et à 200 mV/s (b) de ces deux systèmes asymétriques.

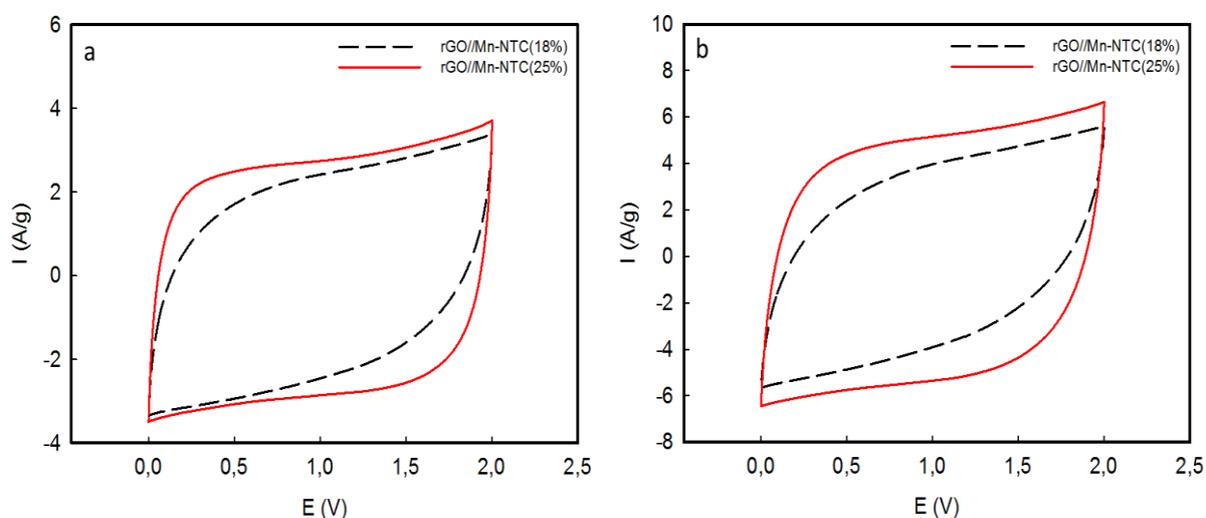


Figure 4.15: voltamogrammes à 100 mV/s (a) et 200 mV/s (b) des dispositifs asymétriques *rGO//Mn-NTC(18% et 25%)* dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M

Des différences sont à noter au niveau de la forme des voltamogrammes. La forme quasi rectangulaire du système *rGO//Mn-NTC(25%)* rend compte du comportement capacitif de ce dernier. Ceci est beaucoup moins observable pour le système *rGO//Mn-NTC(18%)*. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les NTC ne contribuaient pas à la capacitance du matériau composite mais que leur rôle était essentiellement d'améliorer

la conductivité électronique. Ceci permet donc d'expliquer la forme « plus » rectangulaire des voltamogrammes aux cinétiques élevées (où les limitations dues à la conductivité interviennent beaucoup plus) pour le système comportant l'électrode positive avec 25% de NTC. Notons également que les courants sont plus faibles pour le dispositif rGO//Mn-NTC(18%) ce qui va impliquer des capacités spécifiques plus faibles. Ceci est en accord avec les observations faites en dispositif symétrique au chapitre précédent.

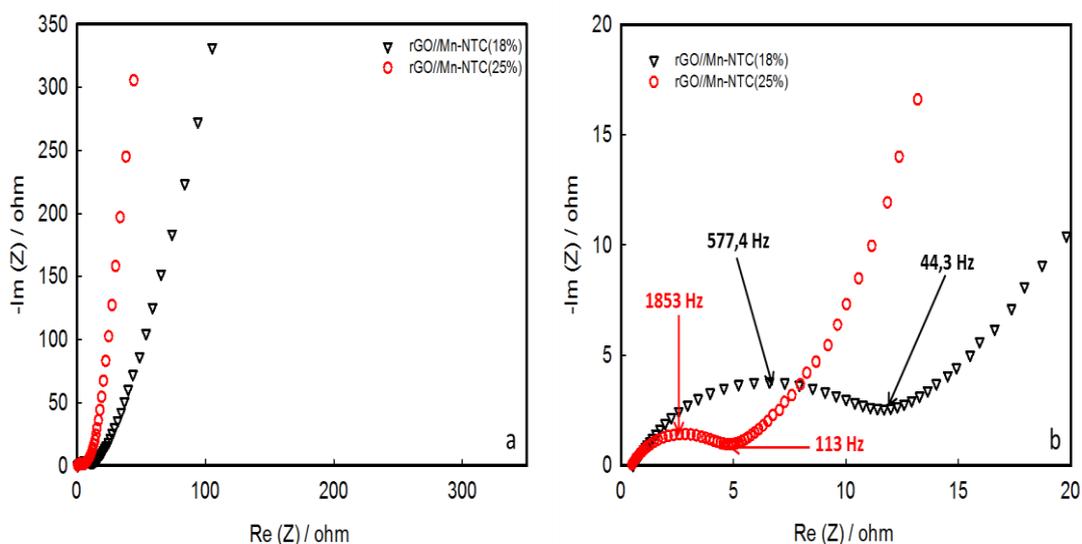


Figure 4.16: diagrammes de Nyquist à Voc des dispositifs rGO//Mn-NTC(18%) et rGO//Mn-NTC(25%) dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M.

Les spectres d'impédances des deux dispositifs sont exposés sur la figure 4.16. L'allure générale des deux diagrammes est similaire. Dans les deux cas, ils sont formés d'un demi-cercle, d'une droite dont la pente se situe aux alentours de 45° et enfin d'une droite plus ou moins verticale par rapport à l'axe de la partie imaginaire de l'impédance. Aux fréquences élevées, la réponse correspond essentiellement à la résistance de l'électrolyte. Le demi-cercle correspond au transfert de charge en parallèle avec une capacitance à l'interface électrode/électrolyte (capacitance de double couche). La droite aux alentours de 45° , située aux fréquences intermédiaires peut être liée à la diffusion des ions de l'électrolyte à la surface et au sein du matériau d'électrode (impédance de « Warburg »). Enfin, aux basses fréquences, la droite est liée aux phénomènes de charge/décharge des systèmes réversibles (nous pouvons l'assimiler à la capacitance du dispositif). Plus cette droite est parallèle à l'axe de l'impédance imaginaire, plus le

système se rapproche d'un comportement capacitif. Nous remarquons ici que le diamètre du demi-cercle est plus de deux fois supérieur pour le dispositif rGO//Mn-NTC(18%). Cela signifie que la résistance à l'interface électrode/électrolyte augmente pour ce dernier. Le transfert de charge sera donc limité. Dans le domaine des basses fréquences, la droite est plus verticale pour le système rGO//Mn-NTC(25%), ce qui peut laisser supposer une capacitance spécifique plus élevée pour ce système. Ces observations semblent donc en accord avec ce que nous observons sur les voltamogrammes (figure 4.15).

La constante de temps nous donnant accès à des informations sur la puissance développée par les dispositifs peut être déduite de la courbe C'' en fonction des fréquences exposée sur la figure 4.17.

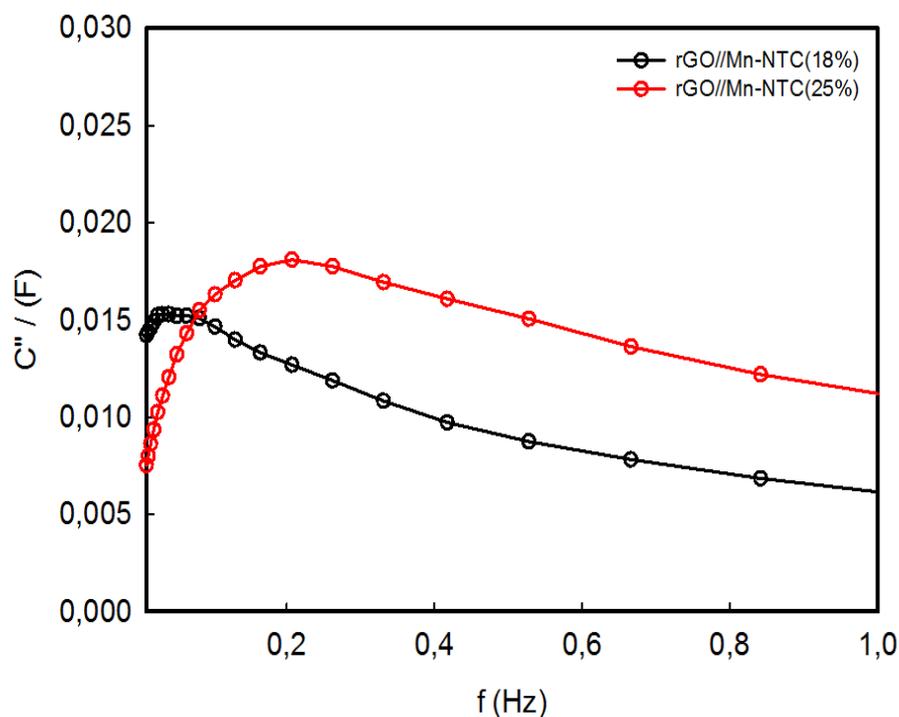


Figure 4.17: partie imaginaire C'' de la capacitance complexe en fonction de la fréquence des systèmes rGO//Mn-NTC(18% et 25%).

Les constantes de temps τ déterminées d'après ces courbes sont de 5s pour le dispositif rGO//Mn-NTC(18%) et de 0,77s pour le dispositif rGO//Mn-NTC(25%). D'après les commentaires fait précédemment sur ce genre d'étude, il devrait donc présenter des

densités de puissances supérieures à celles développées par le dispositif *rGO//Mn-NTC(18%)*.

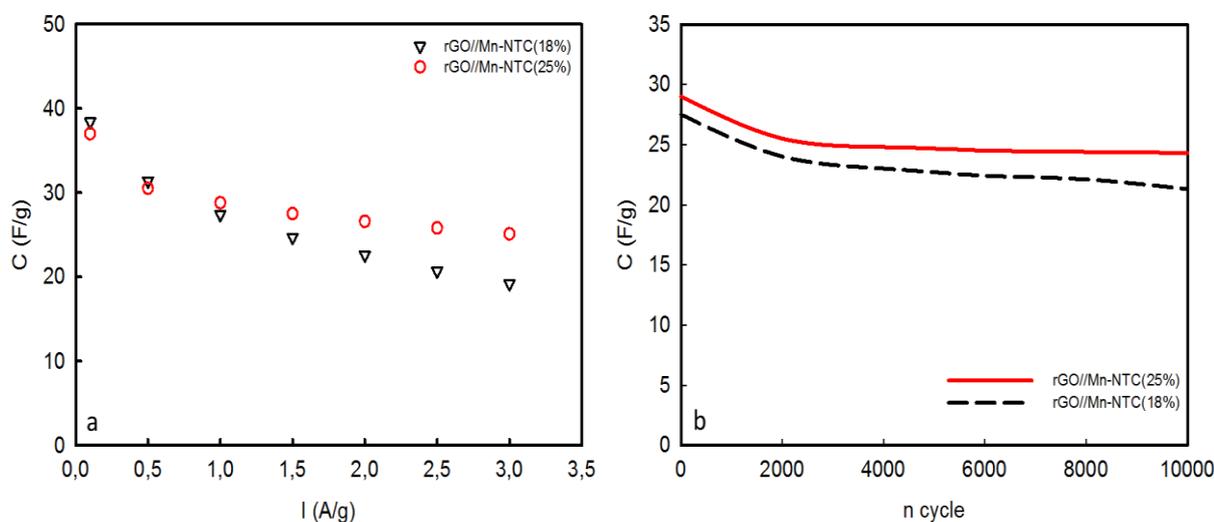


Figure 4.18: capacitances spécifiques en fonction de la densité de courant (a) et capacitances spécifiques en fonction du nombre de cycles à un régime de 1 A/g (b) des systèmes *rGO//Mn-NTC(18%)* et *rGO//Mn-NTC(25%)*

La figure 4.18 (a) représente l'évolution de la capacitance spécifique des dispositifs *rGO//Mn-NTC(18%)* et *rGO//Mn-NTC(25%)* en fonction de la densité de courant appliquée lors des cycles de charge/décharge. Pour les deux dispositifs, la capacitance chute quand les régimes de courant augmentent. Ceci est analogue à ce que nous pouvons observer en voltammétrie cyclique. De manière générale, l'augmentation des cinétiques ou des régimes de courants entraîne une augmentation des phénomènes de résistivité au niveau de l'électrolyte et des matériaux d'électrodes. Cependant, nous constatons que la capacitance du dispositif *rGO//Mn-NTC(25%)* chute moins que celle du dispositif *rGO//Mn-NTC(18%)*. Ceci est en accord avec ce qui a été observé précédemment sur les voltamogrammes et en impédance.

Le système constitué de l'électrode positive contenant 25% de NTC est plus stable. Cette tendance est confirmée par la figure 4.18 (b) qui représente l'évolution de la capacitance spécifique massique des deux dispositifs sur 10000 cycles de charge/décharge effectués à un régime de 1 A/g.

A l'instar des observations faites en systèmes symétriques dans le chapitre précédent, il semblerait que les systèmes asymétriques constitués de l'électrode positive Mn-

NTC(25%) soient les plus encourageants en terme de performances électrochimiques. L'incorporation de 25% de NTC avec le MnO₂ semble être un optimum pour l'utilisation de ce matériau composite comme électrode de supercondensateur.

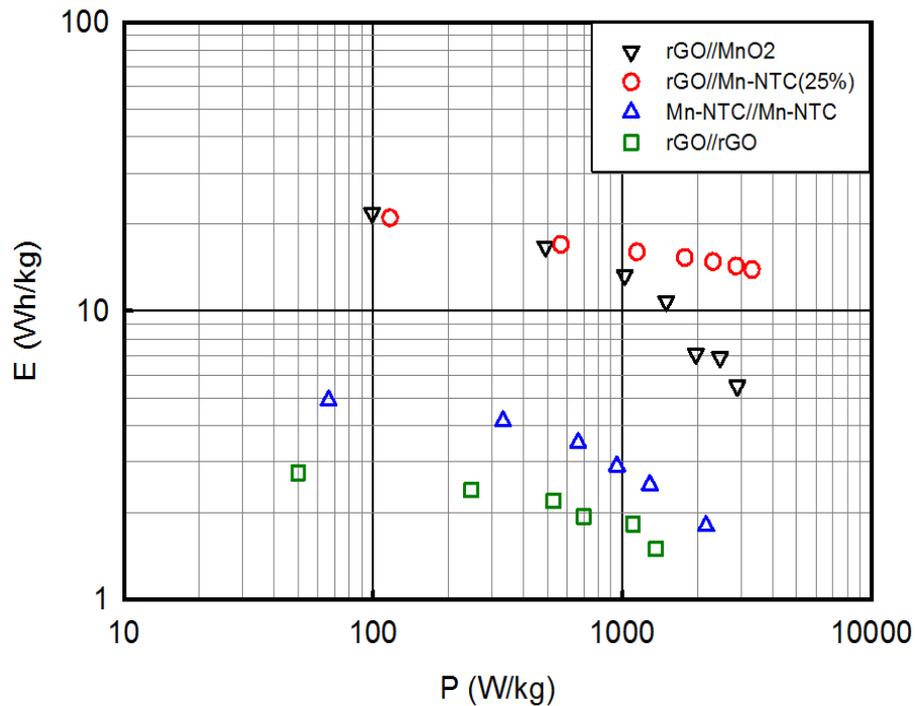


Figure 4.19: diagramme de Ragone des systèmes asymétriques rGO//MnO₂ et rGO//Mn-NTC(25%).

Le diagramme de Ragone (figure 4.19) met en jeu les densités d'énergie des dispositifs en fonction de leurs densités de puissance. L'objectif du dispositif est de posséder le meilleur compromis densité d'énergie élevée/densité de puissance élevée. Aux puissances élevées (autour de 3000 W/kg) le dispositif rGO//Mn-NTC(25%) développe une énergie spécifique autour de 14 Wh/kg contre environ 5 Wh/kg pour le système rGO//MnO₂. A puissances identiques les énergies sont donc quasiment multipliées par trois pour le système constitué de l'électrode composite Mn-NTC. Ces résultats montrent clairement l'apport bénéfique du composite par rapport au MnO₂ seul. Les dispositifs symétriques rGO//rGO et Mn-NTC//Mn-NTC ont également été rajoutés sur le diagramme de Ragone. Le gain en énergie apporté par les dispositifs asymétriques est clairement observable. Par exemple à une densité de puissance de 1000 W/kg il est en moyenne multiplié par un facteur six par rapport aux dispositifs symétriques. Des exemples de la littérature sur des dispositifs du même type montrent des énergies et puissances du même ordre voir inférieures à celles que nous obtenons [45,55–57].

Un dispositif asymétrique à base d'une électrode positive composite Mn-rGO a également été assemblé. Ce dispositif est nommé *rGO//Mn-rGO(25%)*. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'apport du rGO à la conductivité électronique du composite semble moins importante que pour les NTC. Afin de palier à ce manque de conductivité électronique nous avons décidé de mettre 30% de noir de carbone lors de la réalisation de l'électrode au lieu de 15% seulement (comme c'est le cas dans les composites avec NTC).

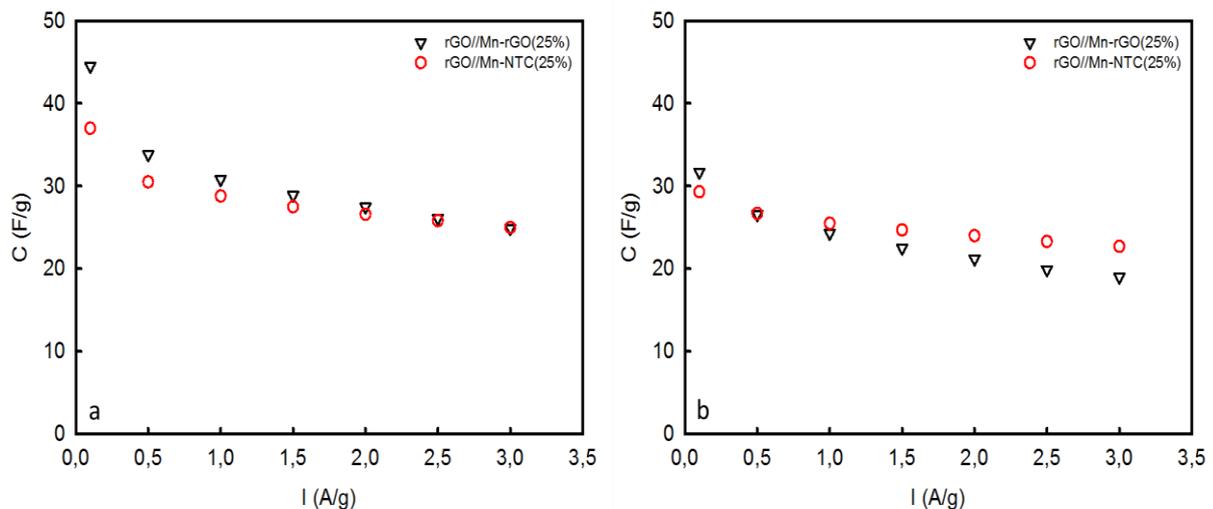


Figure 4.20: capacitance spécifique massique en fonction des densités de courant avant cyclage (a) et après 4000 cycles (b) des dispositifs asymétriques *rGO//Mn-NTC* et *rGO//Mn-rGO*

La figure 4.20 montre l'évolution de la capacitance des deux dispositifs en fonction des régimes de courants avant et après 4000 cycles de charge/décharge à un régime de 1A/g. Avant cyclage, le système *rGO//Mn-rGO(25%)* développe des capacitances supérieures au système *rGO//Mn-NTC(25%)*, surtout aux faibles densités de courant. La tendance s'inverse après 4000 cycles de charge/décharge montrant la supériorité du système *rGO//Mn-NTC(25%)* sur le long terme.

La figure 4.21 compare les voltamogrammes avant et après cyclage des dispositifs *rGO//Mn-NTC* et *rGO//Mn-rGO* à 50 mV/s et 200 mV/s.

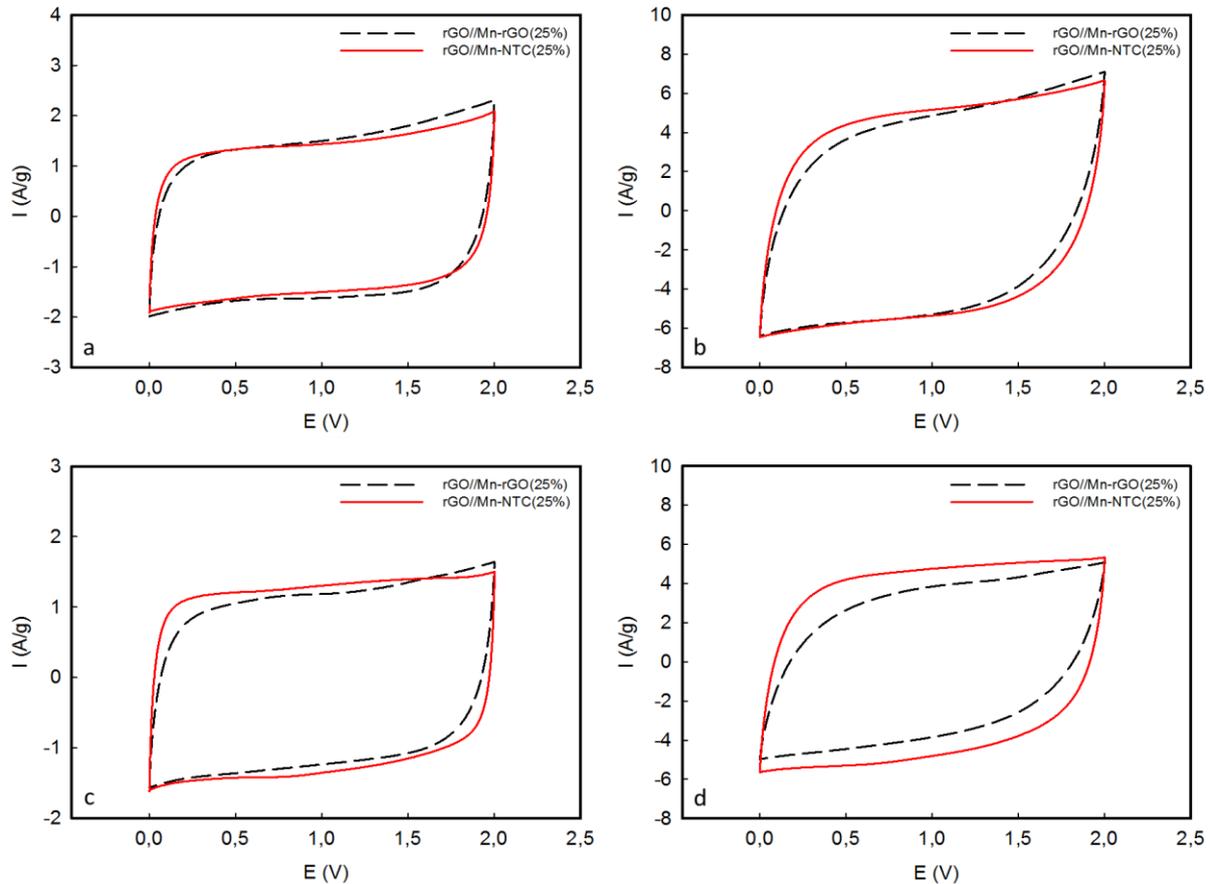


Figure 4.21: voltamogrammes des dispositifs $rGO//Mn-rGO(25\%)$ et $rGO//Mn-NTC(25\%)$. Avant cyclage : à 50 mV/s (a) et à 200 mV/s (b). Après 4000 cycles de charge/décharge : à 50 mV/s (c) et à 200 mV/s (d)

Avant cyclage (figure 4.21 (a,b)) les profils sont assez similaires. Toutefois la forme « plus » rectangulaire des voltamogrammes pour les systèmes contenant l'électrode composite Mn-NTC suppose une meilleure cinétique de stockage comparé à celui possédant l'électrode composite Mn-rGO. Ceci est confirmé lorsque nous observons ces mêmes voltamogrammes après que les systèmes aient subi 4000 cycles de charge/décharge (figure 4.21 (c,d)). En effet le dispositif $rGO//Mn-NTC$ conserve son profil rectangulaire (même à un régime élevé de 200 mV/s) alors que des phénomènes résistifs apparaissent pour le dispositif $rGO//Mn-rGO$. De plus les courants deviennent plus faibles, indiquant une chute de la capacitance spécifique pour ce dispositif. Ceci est en accord avec les résultats observés précédemment.

Le pourcentage de la capacitance initiale maintenue avant et après 4000 cycles de charge/décharge pour des régimes de courants allant de $0,1\text{ A/g}$ à 3 A/g est représenté sur la figure 4.22.

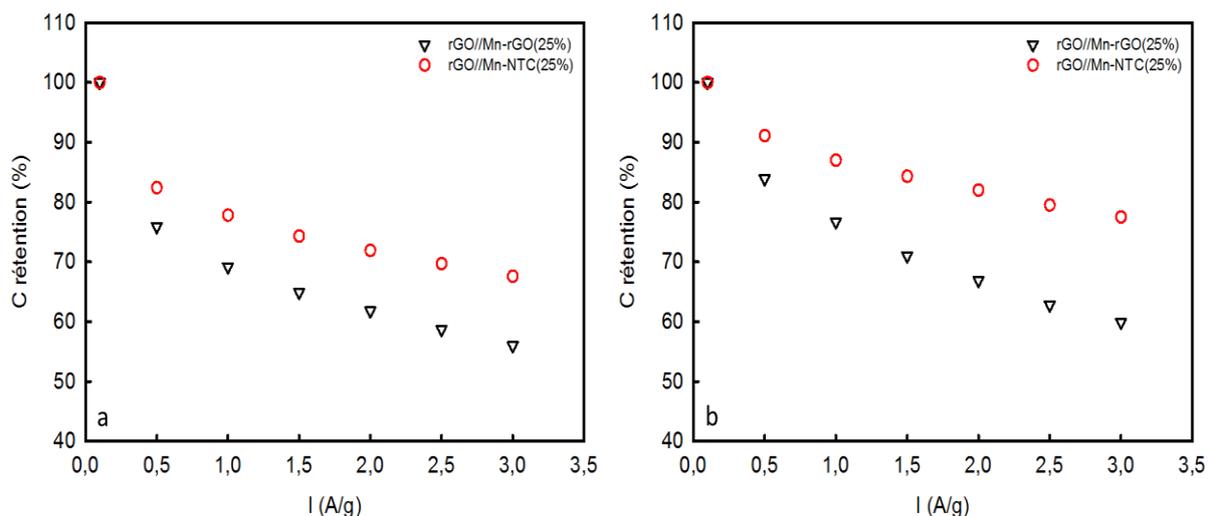


Figure 4.22: maintien de la capacitance en fonction des régimes de courant avant cyclage (a) et après 4000 cycles (b) des dispositifs asymétriques rGO//Mn-NTC et rGO//Mn-rGO

Que ce soit avant cyclage (figure 4.22 (a)) ou après 4000 cycles de charge/décharge à un régime de 1 A/g (figure 4.22 (b)), les profils montrent clairement la supériorité du dispositif asymétrique rGO//Mn-NTC par rapport au dispositif rGO//Mn-rGO. En effet, si nous regardons les résultats après cyclage par exemple, 77,5 % de la capacitance est maintenue à un régime de 3 A/g pour le dispositif à base d'une électrode composite Mn-NTC contre à peine 60 % pour celui à base d'une électrode composite Mn-rGO. De plus cet écart semble augmenter au fur et à mesure du cyclage.

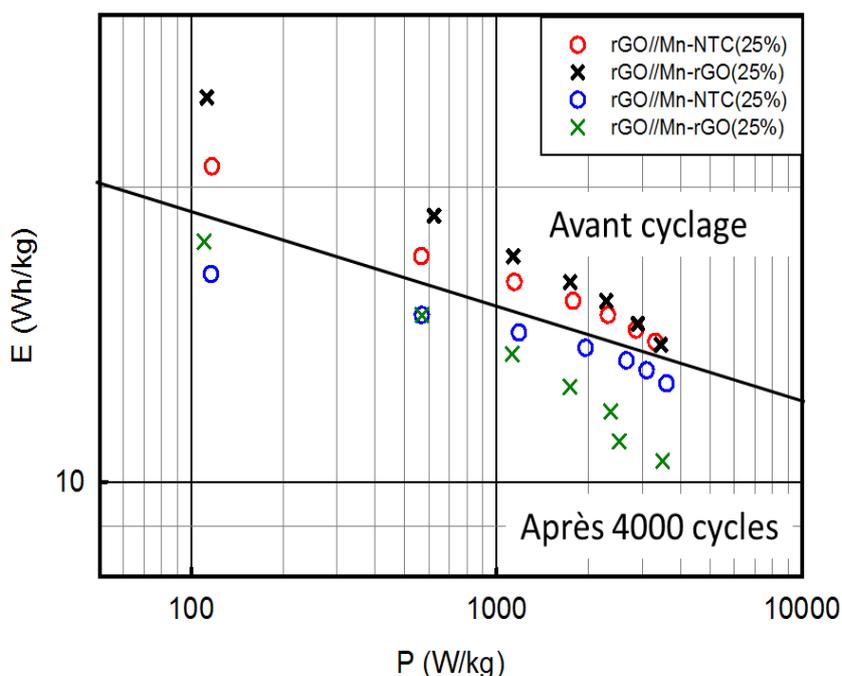


Figure 4.23: diagramme de Ragone avant cyclage et après 4000 cycles des dispositifs asymétriques rGO//Mn-NTC et rGO//Mn-rGO

Le diagramme de Ragone exposé sur la figure 4.23 confirme la tendance décrite précédemment. Avant cyclage, le système *rGO//Mn-rGO* possède des densités d'énergie et de puissance légèrement supérieures au système *rGO//Mn-NTC* et cette tendance est inversée lorsque les dispositifs ont subi plusieurs milliers de cycles. En effet le système *rGO//Mn-NTC* est plus stable sur le long terme. Malgré une quantité de noir de carbone supérieure pour le composite Mn-rGO (censée remédier aux problèmes de conductivité électronique), les performances électrochimiques du dispositif asymétrique *rGO//Mn-rGO* restent inférieures à celle du dispositif asymétrique *rGO//Mn-NTC*.

4.3. Conclusion

Ce dernier chapitre a été consacré à l'élaboration de systèmes asymétriques à base d'électrodes positives composites fonctionnant en milieux aqueux. Le but était de les comparer tout d'abord aux mêmes systèmes mais constitués d'électrodes de MnO₂. Les premières électrodes composites testées ont été celles constituées de NTC. Il s'est avéré que les dispositifs fabriqués à partir de ces électrodes ont montré de bien meilleures performances électrochimiques (capacitances, énergies, puissances) que ceux fabriqués à partir d'une électrode positive de MnO₂. En effet, après 6000 cycles de charge/décharge à 1 A/g la capacitance du dispositif *rGO//Mn-NTC(25%)* se stabilise autour de 25, 26 F/g contre 17 F/g pour le système *rGO//MnO₂*. Ceci est cohérent avec ce qui a déjà été observé dans le chapitre précédent en dispositifs symétriques, à savoir l'apport bénéfique apporté par les matériaux carbonés au sein des composites et en particulier des NTC.

Dans le chapitre précédent nous avons également mis en avant l'impact du solvant de synthèse ainsi que du pourcentage de NTC dans les composites sur les performances électrochimiques. Cet impact s'est également retrouvé dans l'élaboration des dispositifs asymétriques. Les composites Mn-NTC synthétisés dans le DMF avec un pourcentage de 25% de NTC ont montré les meilleurs résultats comme matériaux d'électrodes positives dans ces systèmes.

Enfin, une comparaison a été faite avec les composites réalisés à base de rGO. Il s'avère que les systèmes constitués des électrodes positives composites Mn-NTC(25%) présentent de meilleures performances que les systèmes constitués des électrodes Mn-

rGO(25%). Ceci se vérifie particulièrement après plusieurs milliers de cycles. Les systèmes *rGO//Mn-NTC(25%)* présentent sans conteste une plus importante stabilité électrochimique.

4.4. Bibliographie :

- [1] L. Demarconnay, E. Raymundo-Pinero, F. Béguin, A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6 V by using a neutral aqueous solution, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1275–1278.
- [2] E. Frackowiak, Carbon materials for supercapacitor application, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1774–1785.
- [3] J. Chang, Z. Gao, X. Wang, D. Wu, F. Xu, X. Wang, Y. Guo, K. Jiang, Activated porous carbon prepared from paulownia flower for high performance supercapacitor electrodes, *Electrochimica Acta.* 157 (2015) 290–298.
- [4] P. Sharma, T. Bhatti, A review on electrochemical double-layer capacitors, *Energy Convers. Manag.* 51 (2010) 2901–2912.
- [5] M. Endo, T. Maeda, T. Takeda, Y. Kim, K. Koshiba, H. Hara, M. Dresselhaus, Capacitance and pore-size distribution in aqueous and nonaqueous electrolytes using various activated carbon electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A910–A914.
- [6] L.L. Zhang, X.S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2520–2531.
- [7] A. Lewandowski, A. Olejniczak, M. Galinski, I. Stepniak, Performance of carbon–carbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes, *J. Power Sources.* 195 (2010) 5814–5819.
- [8] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.* 7 (2008) 845–854.
- [9] R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta.* 45 (2000) 2483–2498.
- [10] J.P. Zheng, The limitations of energy density of battery/double-layer capacitor asymmetric cells, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A484–A492.
- [11] M. Bichat, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, High voltage supercapacitor built with seaweed carbons in neutral aqueous electrolyte, *Carbon.* 48 (2010) 4351–4361.
- [12] Q. Gao, L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, Exploring the large voltage range of carbon/carbon supercapacitors in aqueous lithium sulfate electrolyte, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9611–9617.
- [13] K. Karthikeyan, V. Aravindan, S. Lee, I. Jang, H. Lim, G. Park, M. Yoshio, Y. Lee, A novel asymmetric hybrid supercapacitor based on $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ and activated carbon electrodes, *J. Alloys Compd.* 504 (2010) 224–227.
- [14] N. Yu, L. Gao, Electrodeposited PbO_2 thin film on Ti electrode for application in hybrid supercapacitor, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 220–222.
- [15] S. Singh, A.C. Rastogi, F. Omenya, M.S. Whittingham, A. Lal, S. Upreti, Electrochemical Performance of Lithium-Ion Hybrid Supercapacitors based on Activated Carbon and Nanoplatelet $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Insertion Electrode Synthesized by Nanoscission Technique, in: Cambridge Univ Press, 2015: p. mrsf14-1740.
- [16] A. Laforgue, P. Simon, J. Fauvarque, J. Sarrau, P. Lailler, Hybrid supercapacitors based on activated carbons and conducting polymers, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1130–A1134.
- [17] R. Ramya, R. Sivasubramanian, M. Sangaranarayanan, Conducting polymers-based electrochemical supercapacitors—progress and prospects, *Electrochimica Acta.* 101 (2013) 109–129.

- [18] T. Cottineau, M. Toupin, T. Delahaye, T. Brousse, D. Belanger, Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors, *Appl. Phys. A*. 82 (2006) 599–606.
- [19] P.-C. Chen, G. Shen, Y. Shi, H. Chen, C. Zhou, Preparation and characterization of flexible asymmetric supercapacitors based on transition-metal-oxide nanowire/single-walled carbon nanotube hybrid thin-film electrodes, *ACS Nano*. 4 (2010) 4403–4411.
- [20] V. Khomenko, E. Raymundo-Pinero, F. Béguin, Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2V in aqueous medium, *J. Power Sources*. 153 (2006) 183–190.
- [21] J.H. Park, O.O. Park, Hybrid electrochemical capacitors based on polyaniline and activated carbon electrodes, *J. Power Sources*. 111 (2002) 185–190.
- [22] V. Khomenko, E. Raymundo-Pinero, E. Frackowiak, F. Béguin, High-voltage asymmetric supercapacitors operating in aqueous electrolyte, *Appl. Phys. A*. 82 (2006) 567–573.
- [23] H. Ghenaatian, M. Mousavi, M. Rahmanifar, High performance hybrid supercapacitor based on two nanostructured conducting polymers: Self-doped polyaniline and polypyrrole nanofibers, *Electrochimica Acta*. 78 (2012) 212–222.
- [24] J.J. Cai, L.B. Kong, J. Zhang, Y.C. Luo, L. Kang, A novel polyaniline/mesoporous carbon nano-composite electrode for asymmetric supercapacitor, *Chin. Chem. Lett.* 21 (2010) 1509–1512.
- [25] C. Zhou, Y. Zhang, Y. Li, J. Liu, Construction of high-capacitance 3D CoO@ polypyrrole nanowire array electrode for aqueous asymmetric supercapacitor, *Nano Lett.* 13 (2013) 2078–2085.
- [26] G.A. Snook, G.J. Wilson, A.G. Pandolfo, Mathematical functions for optimisation of conducting polymer/activated carbon asymmetric supercapacitors, *J. Power Sources*. 186 (2009) 216–223.
- [27] J. Zhang, X. Zhao, Conducting polymers directly coated on reduced graphene oxide sheets as high-performance supercapacitor electrodes, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 5420–5426.
- [28] J. Zhang, J. Jiang, H. Li, X. Zhao, A high-performance asymmetric supercapacitor fabricated with graphene-based electrodes, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4009–4015.
- [29] L.-Q. Fan, G.-J. Liu, J.-H. Wu, L. Liu, J.-M. Lin, Y.-L. Wei, Asymmetric supercapacitor based on graphene oxide/polypyrrole composite and activated carbon electrodes, *Electrochimica Acta*. 137 (2014) 26–33.
- [30] M. Hao, Y. Chen, W. Xiong, L. Zhang, L. Wu, Y. Fu, T. Mei, J. Wang, J. Li, X. Wang, Coherent polyaniline/graphene oxides/multi-walled carbon nanotubes ternary composites for asymmetric supercapacitors, *Electrochimica Acta*. 191 (2016) 165–172.
- [31] G. Wee, H.Z. Soh, Y.L. Cheah, S.G. Mhaisalkar, M. Srinivasan, Synthesis and electrochemical properties of electrospun V₂O₅ nanofibers as supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6720–6725.
- [32] D.-W. Wang, F. Li, H.-M. Cheng, Hierarchical porous nickel oxide and carbon as electrode materials for asymmetric supercapacitor, *J. Power Sources*. 185 (2008) 1563–1568.
- [33] V.D. Patake, C.D. Lokhande, O.S. Joo, Electrodeposited ruthenium oxide thin films for supercapacitor: Effect of surface treatments, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 4192–4196.

- [34] M. Zhu, W. Meng, Y. Huang, Y. Huang, C. Zhi, Proton-insertion-enhanced pseudocapacitance based on the assembly structure of tungsten oxide, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 18901–18910.
- [35] H. Wang, Y. Liang, T. Mirfakhrai, Z. Chen, H. Casalongue, H. Dai, Advanced asymmetrical supercapacitors based on graphene hybrid materials, *Nano Res.* 4 (2011) 729–736.
- [36] A. Bello, O.O. Fashedemi, J.N. Lekitima, M. Fabiane, D. Dodoo-Arhin, K.I. Ozoemena, Y. Gogotsi, A.T.C. Johnson, N. Manyala, High-performance symmetric electrochemical capacitor based on graphene foam and nanostructured manganese oxide, *AIP Adv.* 3 (2013) 82118.
- [37] J. Zhi, S. Deng, Y. Wang, A. Hu, Highly ordered metal oxide nanorods inside mesoporous silica supported carbon nanomembranes: High performance electrode materials for symmetrical supercapacitor devices, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 8530–8536.
- [38] T. Brousse, P.-L. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger, P. Simon, Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO₂ aqueous electrochemical supercapacitor, *J. Power Sources*. 173 (2007) 633–641.
- [39] H. Gao, F. Xiao, C.B. Ching, H. Duan, High-performance asymmetric supercapacitor based on graphene hydrogel and nanostructured MnO₂, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 4 (2012) 2801–2810.
- [40] Q. Qu, L. Li, S. Tian, W. Guo, Y. Wu, R. Holze, A cheap asymmetric supercapacitor with high energy at high power: Activated carbon//K_{0.27}MnO₂·0.6H₂O, *J. Power Sources*. 195 (2010) 2789–2794.
- [41] L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, Adjustment of electrodes potential window in an asymmetric carbon/MnO₂ supercapacitor, *J. Power Sources*. 196 (2011) 580–586.
- [42] H. Jiang, C. Li, T. Sun, J. Ma, A green and high energy density asymmetric supercapacitor based on ultrathin MnO₂ nanostructures and functional mesoporous carbon nanotube electrodes, *Nanoscale*. 4 (2012) 807–812.
- [43] J. Cao, Y. Wang, Y. Zhou, J.-H. Ouyang, D. Jia, L. Guo, High voltage asymmetric supercapacitor based on MnO₂ and graphene electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 689 (2013) 201–206.
- [44] A. Mery, F. Ghamouss, C. Autret, D. Farhat, F. Tran-Van, Aqueous ultracapacitors using amorphous MnO₂ and reduced graphene oxide, *J. Power Sources*. 305 (2016) 37–45.
- [45] L. Li, Z.A. Hu, N. An, Y.Y. Yang, Z.M. Li, H.Y. Wu, Facile synthesis of MnO₂/CNTs composite for supercapacitor electrodes with long cycle stability, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 22865–22872.
- [46] J.-G. Wang, Y. Yang, Z.-H. Huang, F. Kang, A high-performance asymmetric supercapacitor based on carbon and carbon–MnO₂ nanofiber electrodes, *Carbon*. 61 (2013) 190–199.
- [47] S. Wu, W. Chen, L. Yan, Fabrication of a 3D MnO₂/graphene hydrogel for high-performance asymmetric supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 2765–2772.
- [48] Z.-S. Wu, W. Ren, D.-W. Wang, F. Li, B. Liu, H.-M. Cheng, High-energy MnO₂ nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors, *ACS Nano*. 4 (2010) 5835–5842.

- [49] J. Chen, Y. Wang, J. Cao, Y. Liu, J.-H. Ouyang, D. Jia, Y. Zhou, Flexible and solid-state asymmetric supercapacitor based on ternary graphene/MnO₂/carbon black hybrid film with high power performance, *Electrochimica Acta*. 182 (2015) 861–870.
- [50] Z. Fan, J. Yan, T. Wei, L. Zhi, G. Ning, T. Li, F. Wei, Asymmetric supercapacitors based on graphene/MnO₂ and activated carbon nanofiber electrodes with high power and energy density, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 2366–2375.
- [51] F. Su, M. Miao, Asymmetric carbon nanotube–MnO₂ two-ply yarn supercapacitors for wearable electronics, *Nanotechnology*. 25 (2014) 135401.
- [52] M.S. Hong, S.H. Lee, S.W. Kim, Use of KCl aqueous electrolyte for 2 V manganese oxide/activated carbon hybrid capacitor, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A227–A230.
- [53] Z. Lei, J. Zhang, X. Zhao, Ultrathin MnO₂ nanofibers grown on graphitic carbon spheres as high-performance asymmetric supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 153–160.
- [54] Y. Zhao, W. Ran, J. He, Y. Huang, Z. Liu, W. Liu, Y. Tang, L. Zhang, D. Gao, F. Gao, High-Performance Asymmetric Supercapacitors Based on Multilayer MnO₂/Graphene Oxide Nanoflakes and Hierarchical Porous Carbon with Enhanced Cycling Stability, *Small*. 11 (2015) 1310–1319.
- [55] D. Gromadskyi, Hydrothermal express synthesis of CNT/MnO₂, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 52 (2016) 289–299.
- [56] Rahul R Salunkhe and Heejoon Ahn and Jung Ho Kim and Yusuke Yamauchi, Rational design of coaxial structured carbon nanotube–manganese oxide (CNT–MnO₂) for energy storage application, *Nanotechnology*. 26 (2015) 204004.
- [57] R. Vinny, K. Chaitra, N. Nagaraju, N. Kathyayini, Design of MnO₂-MWCNTs Based Asymmetric Supercapacitor with Superior Electrochemical Performance and Its Application in Powering LEDs, *Trans. Indian Ceram. Soc.* (2016) 1–6.

Chapitre 5. Méthodes expérimentales et annexes

5.1. Caractérisations physico-chimiques

Différentes techniques ont été utilisées afin de caractériser les matériaux synthétisés durant ces travaux de thèse. Ainsi, des informations sur les morphologies, structures ou encore les porosités et surfaces spécifiques développées par les différentes poudres ont pu être obtenues grâce à ces analyses.

5.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique visant principalement à observer la topographie de la surface d'un échantillon en produisant des images de haute résolution. Un faisceau d'électrons primaires est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre ce faisceau et l'échantillon va générer des électrons secondaires (de faibles énergies) qui sont envoyés vers un détecteur. Cette détection d'électrons secondaires est le principal moyen employé en MEB pour la formation d'images et l'observation de la morphologie d'échantillons. Le MEB est composé d'un canon à électrons (c'est la source du faisceau électronique qui vient balayer la surface de l'échantillon), d'une colonne électronique sous vide, de lentilles électroniques pour la formation du faisceau, d'un dispositif de balayage et d'un détecteur d'électrons secondaires.

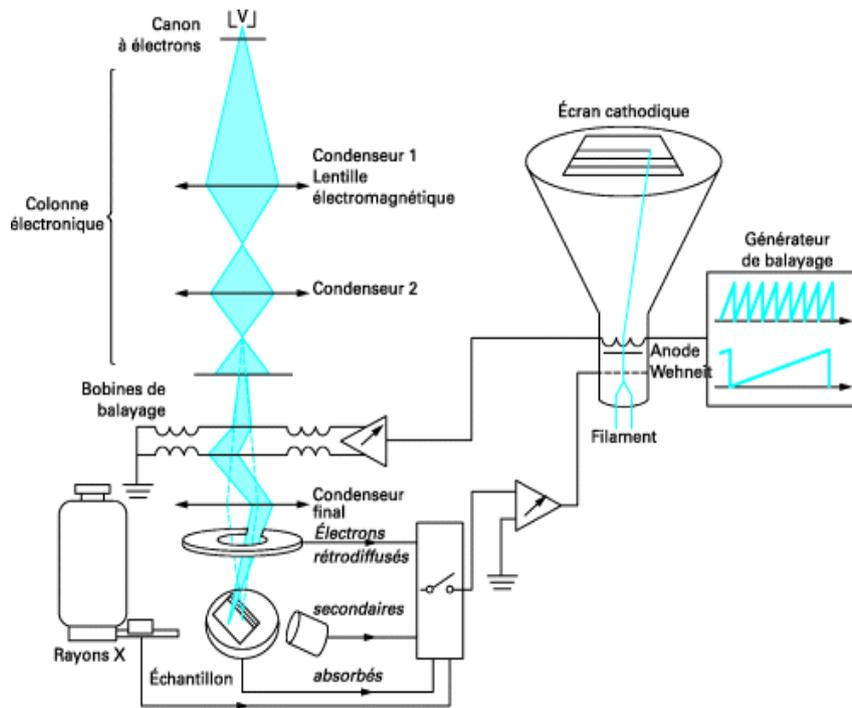


Figure 5.1 : Principe et fonctionnement d'un microscope électronique à balayage [1]

Quand le faisceau électronique pénètre dans l'échantillon, il subit différentes interactions inélastiques (provoquant une perte d'énergie du faisceau) et élastiques. Ces interactions avec la matière conduisent à des émissions diverses comme le montre la figure suivante :

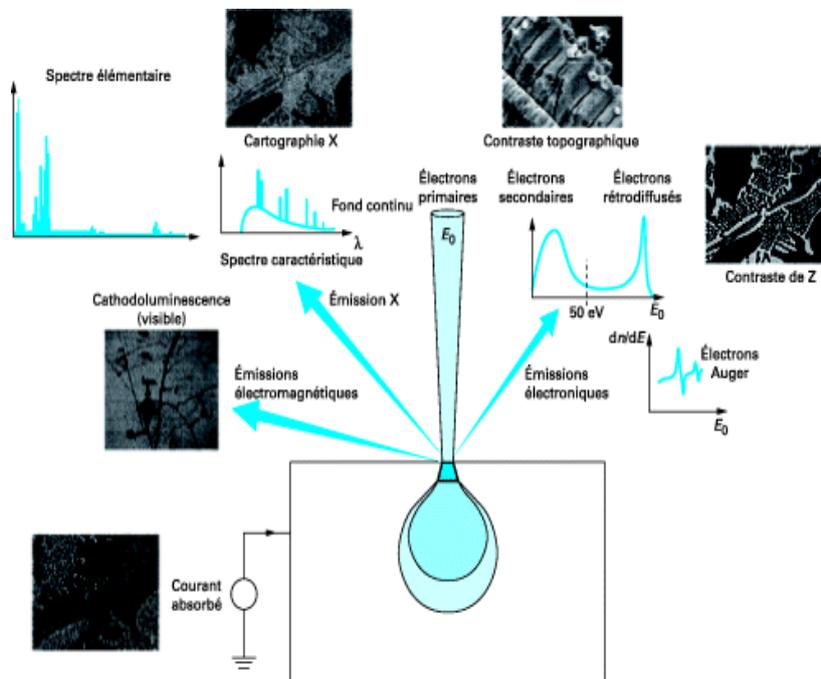


Figure 5.2 : Principales émissions liées aux interactions électrons/matière [1]

Le microscope utilisé pour ces travaux de thèse est un MEB-FEG (Gemini SEM) de marque ZEISS.

5.1.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

C'est une technique de caractérisation physico-chimique basée sur la diffraction des rayons X sur un échantillon (poudre ou électrode). Cette technique est destinée à l'analyse de composés cristallins ou partiellement cristallisés. L'échantillon (pastille ou poudre) est déposé sur un support en verre, on envoie alors un faisceau parallèle de rayons X de longueur d'onde $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ produit par une anode en cuivre. Un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. On fait également tourner l'échantillon à vitesse constante ou parfois le tube produisant les rayons X faisant ainsi varier l'angle d'incidence θ . L'analyse terminée, nous obtenons un diffractogramme représentant l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de 2θ . Ce diffractogramme est analysé avec le logiciel EVA, comportant une base de données de spectres de composés connus nous permettant ainsi de les comparés.

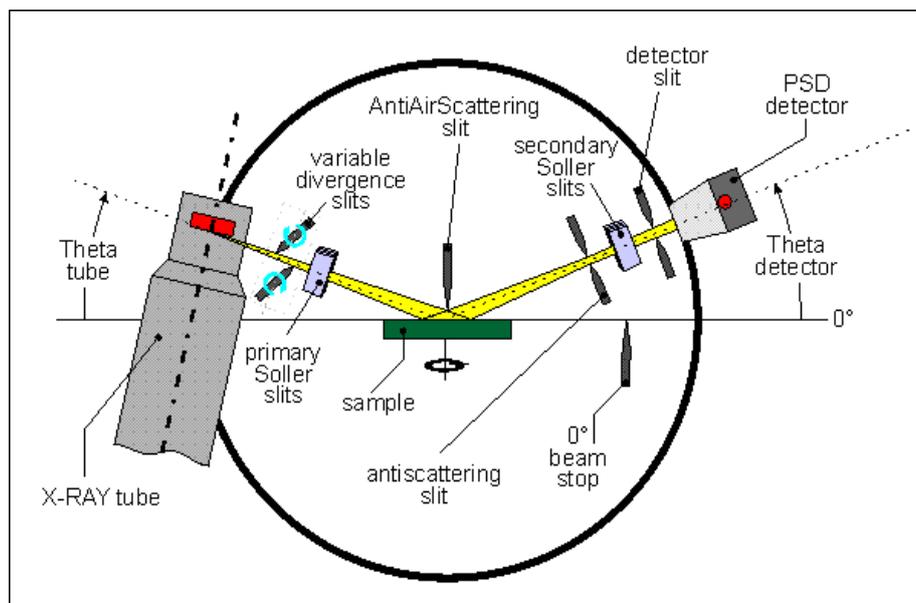


Figure 5.3 : Schéma de principe d'un diffractomètre Bruker D8

Comme pour toutes ondes électromagnétiques, l'arrivée de rayons x sur une structure cristalline va provoquer un déplacement du nuage électronique des atomes par rapport au noyau. Les électrons vont se mettre à osciller. Ces émissions vont provoquer la ré-émission d'ondes électromagnétiques de même fréquence: c'est la diffusion de Rayleigh. Chaque famille de plans de la structure cristalline va diffracter les rayons x incidents selon certaines directions. Ces rayons diffractés subissent alors des phénomènes d'interférences. Ces interférences vont être alternativement constructives ou destructives selon la direction des rayons diffractés dans l'espace. Ainsi, nous observerons un flux important de rayons X ou un flux très faible. Des pics de diffraction seront donc obtenus pour les directions où les interférences sont constructives (flux important de rayons X). Ces directions peuvent être retrouvées grâce à la loi de Bragg :

$$2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

où d est la distance interréticulaire (distance entre deux plans cristallographiques), θ est l'angle d'incidence, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X (faisceau incident). Sur un diffractogramme, si on connaît la longueur d'onde λ du faisceau incident nous pouvons déterminer la distance interréticulaire d à partir des abscisses des pics de diffraction (correspondant à 2θ). Les plans réticulaires pouvant être repérés par les indices de Miller, nous pouvons donc indexer les pics de diffraction du diffractogramme. La connaissance de la distance interréticulaire nous permettra d'identifier notre composé cristallin ou partiellement cristallisé.

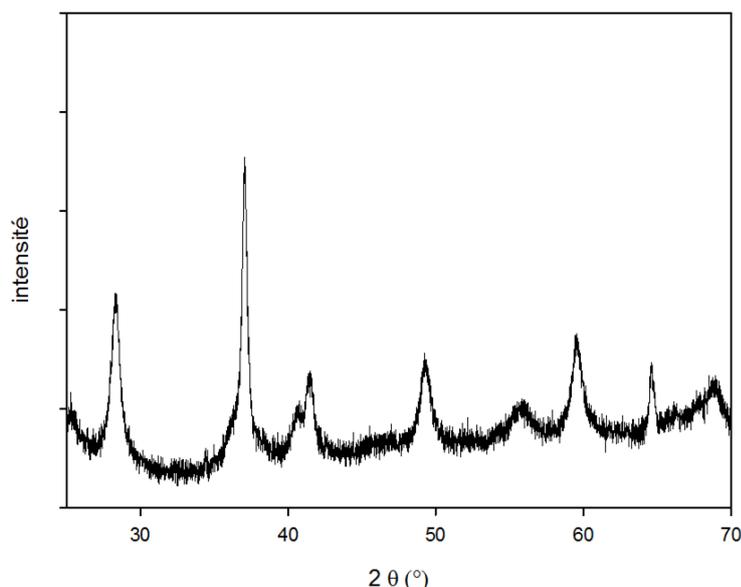


Figure 5.4 : Allure d'un diffractogramme : ici il s'agit d'un échantillon de MnO_2 ayant subi un recuit à $400^\circ C$

Les mesures de diffraction des rayons X effectuées au cours de ces travaux de thèse ont été réalisées par un diffractomètre Bruker D8 équipé d'une radiation $Cu K\alpha$ ($\lambda \approx 1,5405 \text{ \AA}$). Les données sont collectées sur une fenêtre 2θ allant de 10° à 80° (pas de $0,02^\circ$ toutes les 2 secondes).

5.1.3. Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique d'une poudre correspond à sa superficie réelle (différente de la surface apparente). Celle-ci est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les courbes d'adsorption/désorption permettent d'interpréter les résultats. Cette surface s'exprime en m^2/g . Les informations sont interprétées en général selon deux principaux modèles. Celui de Langmuir pour les adsorptions monocouches et le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) dans les autres cas. Ce modèle est une extension de la théorie de Langmuir (théorie sur l'adsorption de molécules réparties sur une monocouche) en une théorie sur les molécules réparties sur plusieurs couches. Les principales hypothèses avancées sont le fait qu'il n'existe pas d'interaction entre chaque couche d'adsorption et que la théorie de Langmuir peut être appliquée à chaque couche. Par cette méthode nous pouvons donc

déterminer la surface spécifique d'un matériau. La relation utilisée pour tracer les isothermes est la suivante :

$$\frac{1}{N \times \left(\frac{P_0}{P}\right) - 1} = \frac{1}{C N_m} + \frac{C - 1}{N_m C} \times \left(\frac{P_0}{P}\right)$$

Il est important de noter que la surface spécifique obtenue à partir des isothermes d'adsorption/désorption est une valeur relative. En effet, la détermination de ces derniers dépend clairement de l'appareillage utilisé et des conditions de mesures (notamment l'atmosphère de gaz où elles sont effectuées). La surface spécifique déterminée étant liée à ces isothermes, elle sera donc dépendante de la méthode utilisée. Les résultats et conclusions tirés de ces mesures sont donc à prendre avec précautions. Des informations sur la porosité des matériaux peuvent également être apportées par l'analyse des spectres d'adsorption/désorption.

L'appareil utilisé durant ces travaux de thèse est un ASAP (active surface area and porosity) 2020, de marque Micromeritics.

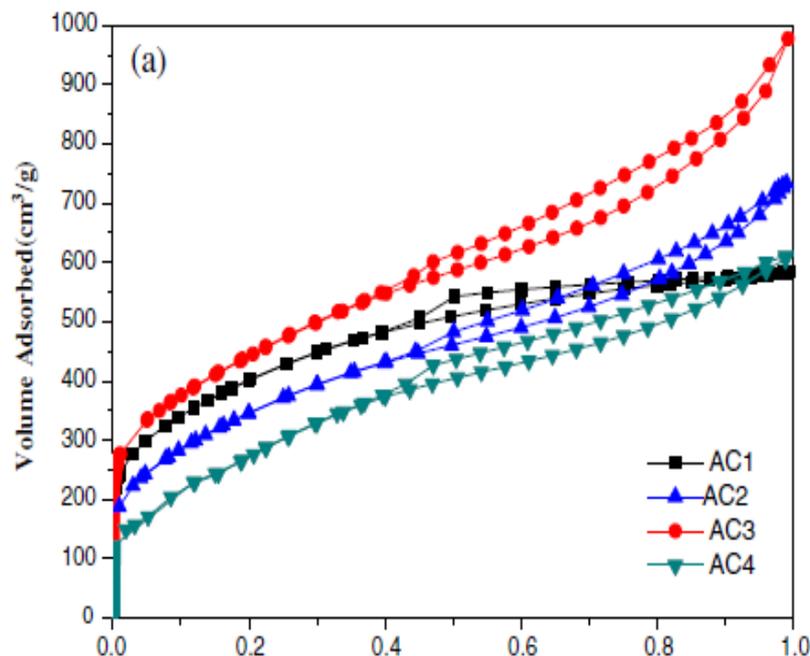


Figure 5.5 : isothermes d'adsorption de carbones actifs d'après la référence [2]

5.1.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode permettant d'observer et de caractériser la structure d'un matériau (en observant les états vibrationnels des molécules) et ce de manière non destructive. L'effet Raman résulte de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique avec les molécules de l'échantillon. Approximativement 1 photon sur 10 000 sont diffusés élastiquement par les molécules (c'est-à-dire sans changement d'énergie), on appelle cette diffusion : la diffusion Rayleigh.

Occasionnellement 1 photon sera diffusé inélastiquement (1 sur 100 000 000) avec une légère perte en énergie (on parle alors de diffusion Raman) correspondant à une transition vibrationnelle. Comme il s'agit d'un processus intrinsèquement très faible, des sources de lumière intense telles que les lasers sont nécessaires.

La diffusion Raman est observable avec des longueurs d'ondes d'excitation allant de l'UV au proche IR, en passant par le visible (plusieurs sources lasers sont disponibles selon l'appareil).

L'appareillage est constitué d'une source laser, d'une platine porte-échantillon, d'une optique de collection de la lumière diffusée, d'un système d'analyse spectrale, d'un détecteur de rayonnement très sensible et d'une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales.

Les spectres Raman de ces travaux de thèse sont obtenus par un spectromètre micro-Raman de marque Renishaw à température ambiante. La longueur d'onde de la source laser est de 514 nm.

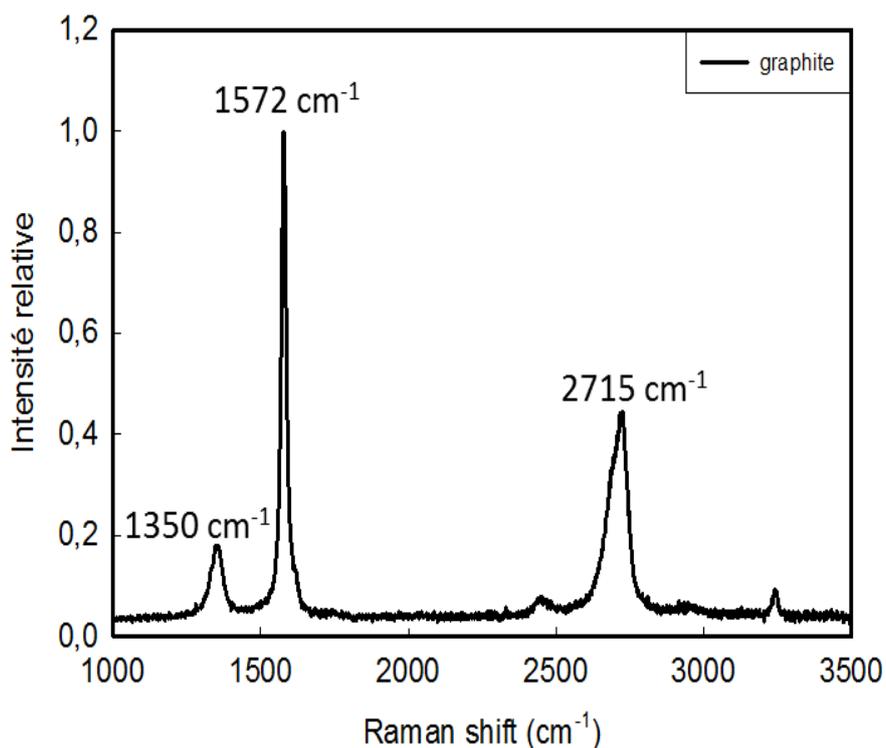


Figure 5.6 : Spectre Raman d'un échantillon de graphite

5.1.5. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permet d'obtenir entre autres les spectres d'émission et d'absorption d'un échantillon à l'état solide, liquide ou gazeux dans le domaine de l'infrarouge. Le but de la spectroscopie d'absorption en générale, est de mesurer la quantité de lumière absorbée par un échantillon à une longueur d'onde donnée. Dans le cas de la spectroscopie IRTF, un faisceau contenant de multiples fréquences de la lumière (dans le domaine de l'infrarouge) est envoyé sur l'échantillon à analyser et l'absorption est mesurée. La lumière passe par un interféromètre de Michelson (constitué de miroirs réfléchissants ou semi-réfléchissants). L'un des miroirs est déplacé par un moteur de sorte à modifier le trajet parcouru par la lumière. Lors du déplacement du miroir, l'absorption de la lumière par l'échantillon est mesurée de multiples fois (pour de multiples longueurs d'ondes). Une fois les données enregistrées, un ordinateur reprend toutes ces dernières et calcule l'absorption pour chaque longueur d'onde grâce à un algorithme mathématique : la

transformation de Fourier. Un spectre d'absorption est obtenu sur toute la gamme de fréquence étudiée.

Les spectres IR présents dans ce manuscrit ont été obtenus par un spectromètre de marque PerkinElmer. Le logiciel ayant permis d'obtenir les spectres d'absorption et de les traiter est le logiciel Spectrum.

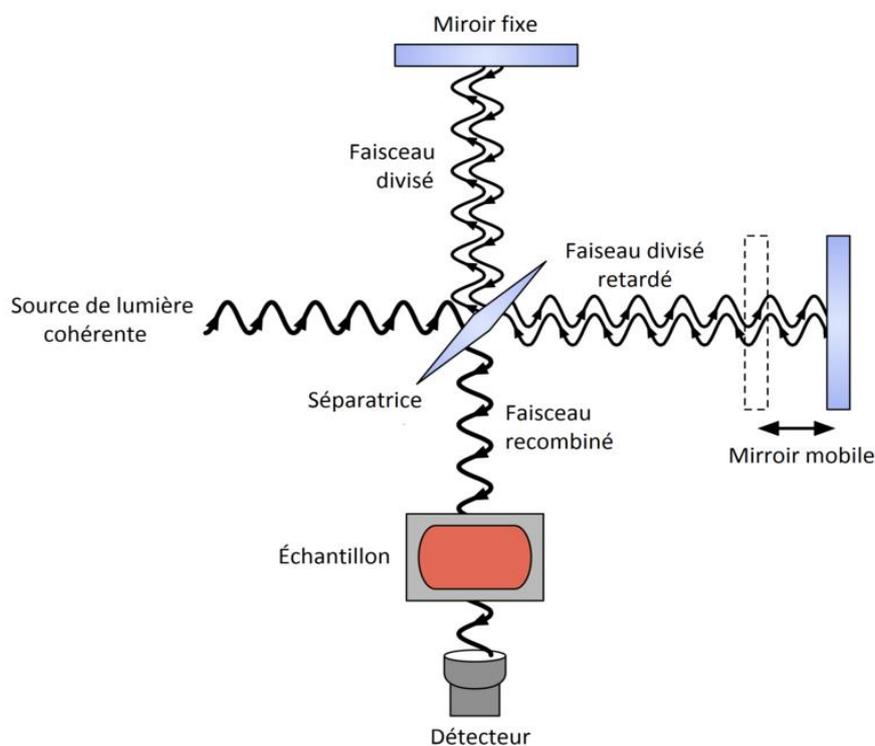


Figure 5.7 : principe de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

5.1.6. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

C'est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps pour une température donnée ou lors d'une variation de la température.

La mesure des trois paramètres que sont la masse, la température et la variation de la température doit être réalisée avec une grande précision.

Cette technique est souvent employée dans le but de déterminer les caractéristiques des matériaux (températures de dégradation, taux d'humidité absorbée par le matériau...).

L'appareil est constitué d'une enceinte étanche destinée à contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four afin de gérer la température, d'une microbalance, d'un thermocouple (pour mesurer la température) et enfin d'un ordinateur pour piloter l'ensemble de l'appareil et enregistrer les données mesurées. L'appareil dispose également d'un système de refroidissement afin de limiter les parties chaudes.

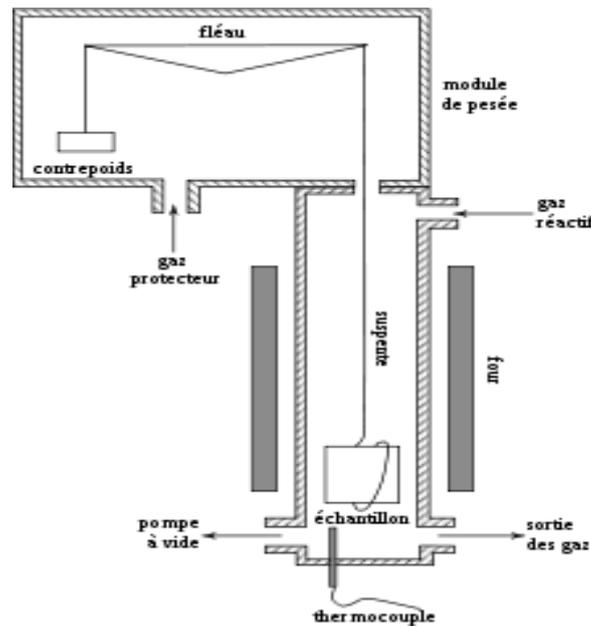


Figure 5.8 : Schéma de principe d'une ATG

5.2. Caractérisation électrochimique

5.2.1. Dispositifs de tests électrochimiques

Les électrodes sont testées selon deux types de configuration de cellule. Dans un premier temps les matériaux d'électrodes sont caractérisés en dispositif à trois électrodes (afin d'exploiter réellement les propriétés du matériau d'électrode). Ce dispositif est constitué de l'électrode de travail (le matériau testé), d'une contre-électrode en carbone activé (pour la mesure du courant) et d'une électrode de référence ECS (pour la mesure du potentiel).

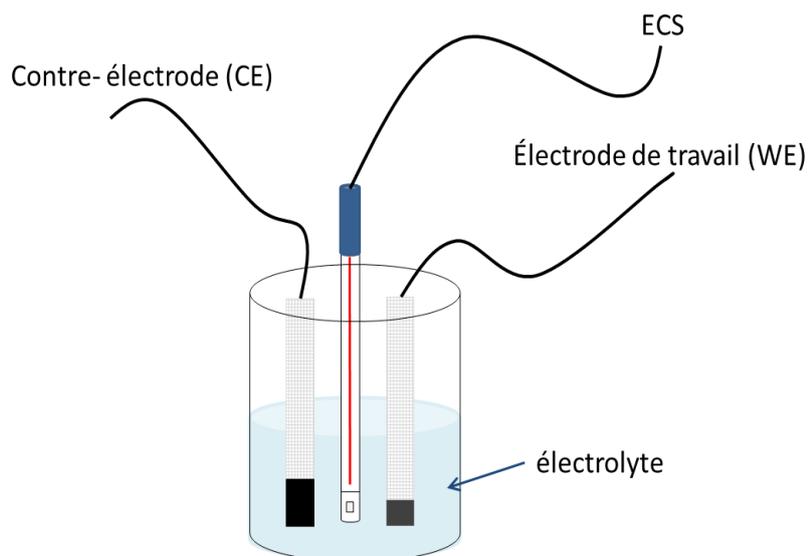


Figure 5.9 : Schéma d'un dispositif à 3 électrodes.

Dans un second temps les électrodes sont testées en dispositifs à deux électrodes (swagelock) pour être au plus près des conditions réelles d'un supercondensateur.

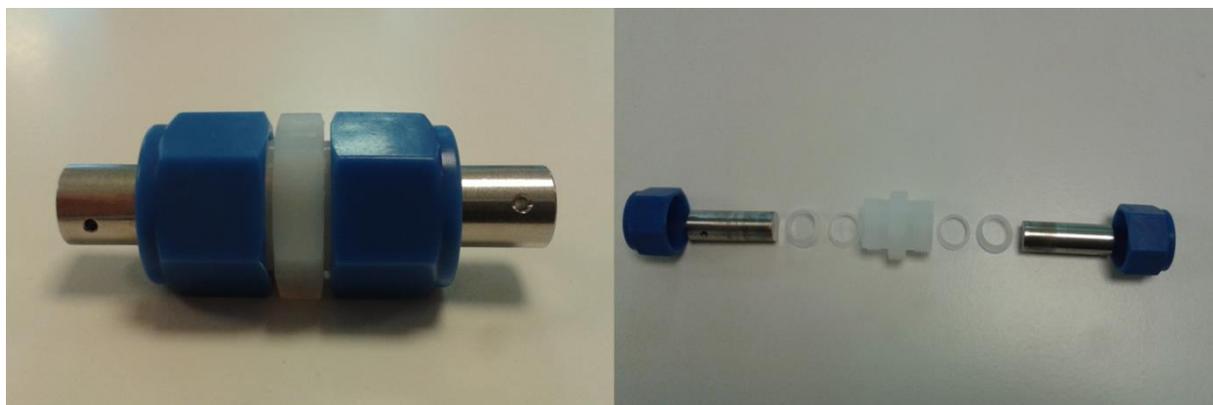


Figure 5.10: photographie d'un dispositif en deux électrodes, assemblé et désassemblé

L'électrolyte utilisé pour les mesures électrochimiques est l'électrolyte aqueux K_2SO_4 0,5 M.

Les mesures électrochimiques sont réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat de marque Bio-Logic (modèles MPG-2 et VMP 3) piloté par le logiciel EC Lab.

5.2.2. Voltammétrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (ou voltammétrie cyclique) est une technique de mesure électrochimique potentiodynamique. Typiquement, on effectue un balayage linéaire de potentiel entre deux bornes E1 et E2, cette vitesse de balayage étant généralement exprimée en mV/s, et on mesure le courant pour chaque valeur de potentiel appliqué. En faisant varier le potentiel des électrodes étudiées un courant est produit suite aux réactions électrochimiques se déroulant à ces dernières, on parle alors d'un courant faradique. En l'absence d'un courant faradique seule l'accumulation des ions chargés sur la surface des électrodes polarisées produit un courant que l'on nomme capacitif. La voltammétrie cyclique nous permet en particulier de savoir où se situent les potentiels d'oxydation et de réduction des espèces présentes dans les électrolytes étudiés, de définir les limites électrochimiques des électrolytes et électrodes utilisés (fenêtre électrochimique) ainsi que de déterminer la capacitance spécifique (massique ou surfacique) des matériaux.

Les résultats sont représentés sous forme d'un voltamogramme cyclique.

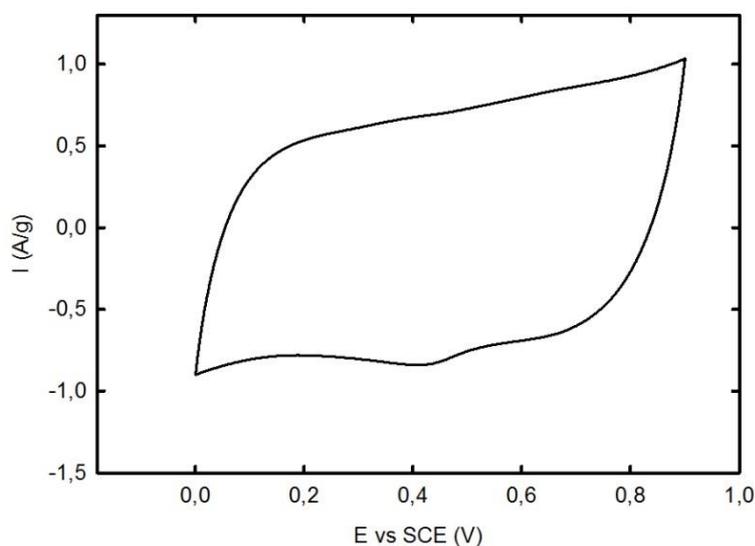


Figure 5.11 : Représentation d'un voltamogramme cyclique de MnO_2 à une vitesse de balayage de 10 mV/s dans l'électrolyte K_2SO_4 0,5M

5.2.3. Cyclage galvanostatique

Le cyclage galvanostatique consiste à suivre l'évolution du potentiel aux bornes du système étudié en lui imposant un courant constant d'intensité I . la mesure est réalisée en mode dynamique, c'est-à-dire qu'on ne laisse pas le temps au matériau d'électrode de revenir à l'équilibre thermodynamique.

En appliquant un courant de décharge négatif jusqu'à une limite basse de potentiel (fixée par l'étude en voltammétrie cyclique par exemple) et inversement un courant de charge jusqu'à une limite haute de potentiel (fixée de la même manière), nous pouvons ainsi accéder à la quantité de charge transférée lors de la charge et de la décharge du dispositif et donc à la capacité spécifique massique du dispositif électrochimique (batteries, supercondensateurs...). En effet d'après la loi de Faraday, nous avons :

$$Q = \int I(t). dt = It$$

Pour accéder à la capacité spécifique massique du dispositif électrochimique durant la charge ou la décharge il suffit de diviser par la masse de matière active de l'électrode. Nous avons donc :

$$Q = (I. t)/m$$

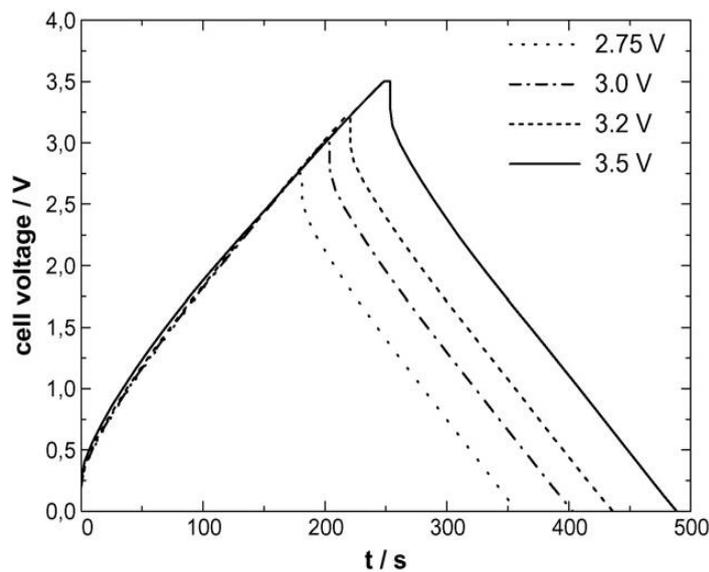


Figure 5.12: Représentation d'une courbe électrochimique en mode galvanostatique d'un dispositif symétrique carbone activé/carbone activé dans l'électrolyte $\text{PYR}_{14} \text{TFSI}$ d'après la référence[3]

5.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique, aussi nommée impédance complexe, consiste en la mesure de l'impédance d'un système électrochimique polarisé en fonction de la fréquence du signal appliqué. Si les cyclages classiques effectués à potentiel constant, courant constant, rampe de potentiel constante, etc., permettent de déterminer la plupart des paramètres électrochimiques d'une cellule, la spectroscopie d'impédance reste une technique de choix pour affiner la connaissance du système et, en particulier, pour bâtir un modèle de circuit électrique équivalent. Dans une expérience de spectroscopie d'impédance usuelle, une tension électrique alternative $U(t) = U_0 \sin \omega t$ est appliquée aux électrodes avec une faible amplitude (typiquement 5 ou 10 mV) et en variant la fréquence du signal (généralement de 1 MHz à 1 mHz). Pour chaque fréquence nous enregistrons l'impédance Z (qui est donc la mesure de l'opposition/résistance d'un circuit électrique au passage d'un courant sinusoïdal). Le résultat obtenu est un spectre d'impédance qui nous permet de déterminer en particulier la résistance série de la cellule (résistance de l'électrolyte principalement) R_s et celle de transfert de charge R_{tc} entre électrolyte et électrode. Il met également en évidence la droite de Warburg (droite autour de 45°), qui nous permet d'évaluer la plus ou moins bonne diffusion des ions de l'électrolyte dans la porosité du matériau d'électrode (selon l'inclinaison de cette droite). Ce spectre d'impédance est un diagramme de Nyquist représentant l'évolution de la partie imaginaire de l'impédance Z'' en fonction de sa partie réelle Z' sachant que ($Z = Z' + j Z''$) et que ($Z = 1/R$).

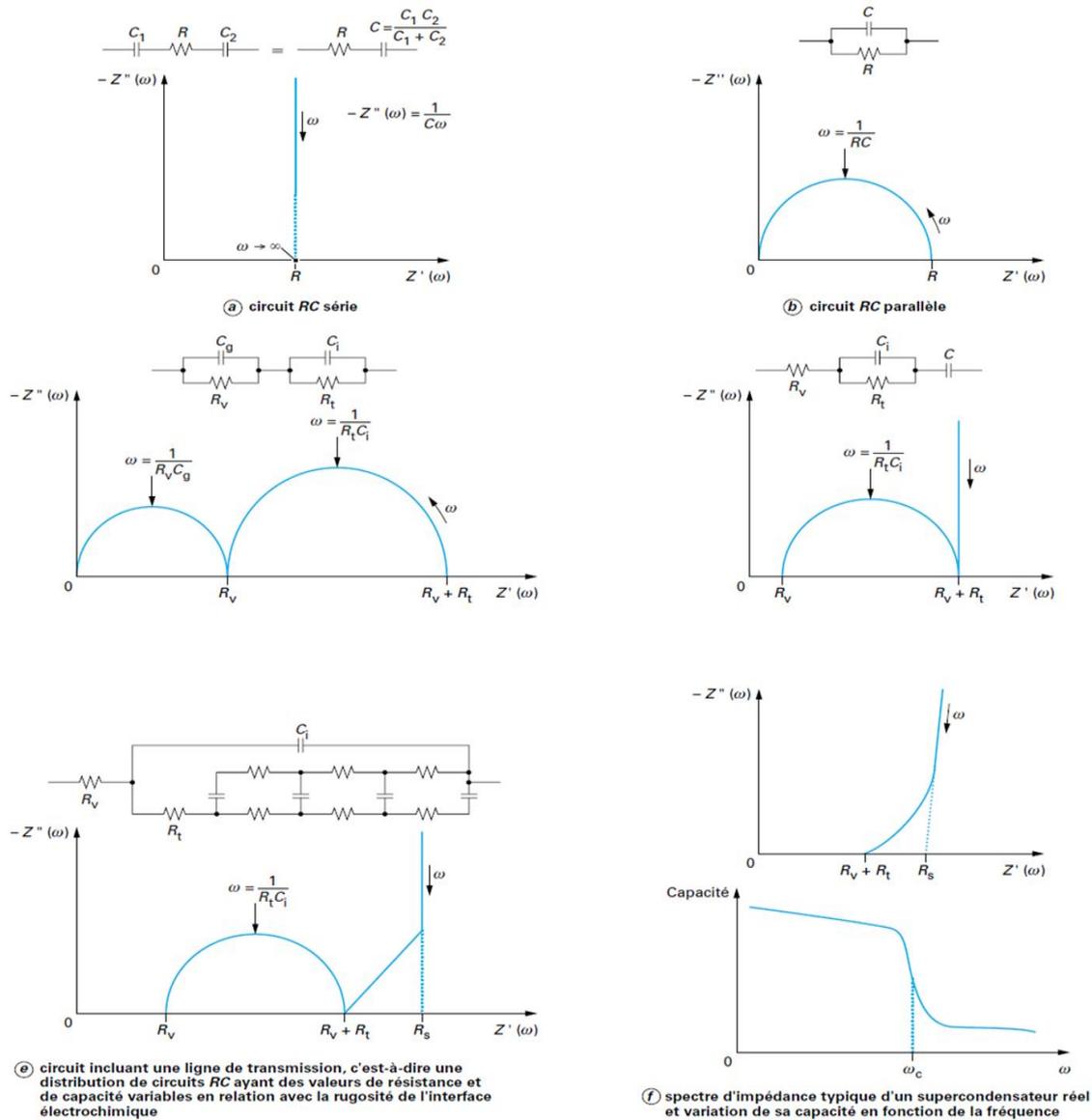


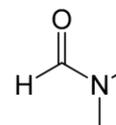
Figure 5.13 : Spectres d'impédances de différents circuits équivalents d'après la référence [1]

Les mesures d'impédance sont réalisées au potentiel à circuit ouvert (Voc) entre 500 kHz et 10 mHz avec un signal d'amplitude de 10 mV.

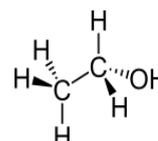
5.3. Annexes :

Solvants de synthèse des oxydes de manganèse:

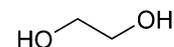
➤ N,N-diméthylformamide (DMF) :



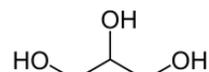
➤ Ethanol:



➤ Éthylène glycol:



➤ Glycérol :



ATG des composites Mn-NTC:

Quelques composites Mn-NTC ont été soumis à des analyses thermogravimétriques afin d'évaluer le pourcentage de NTC au sein du composite et de comparer ce dernier à celui déterminé par pesée.

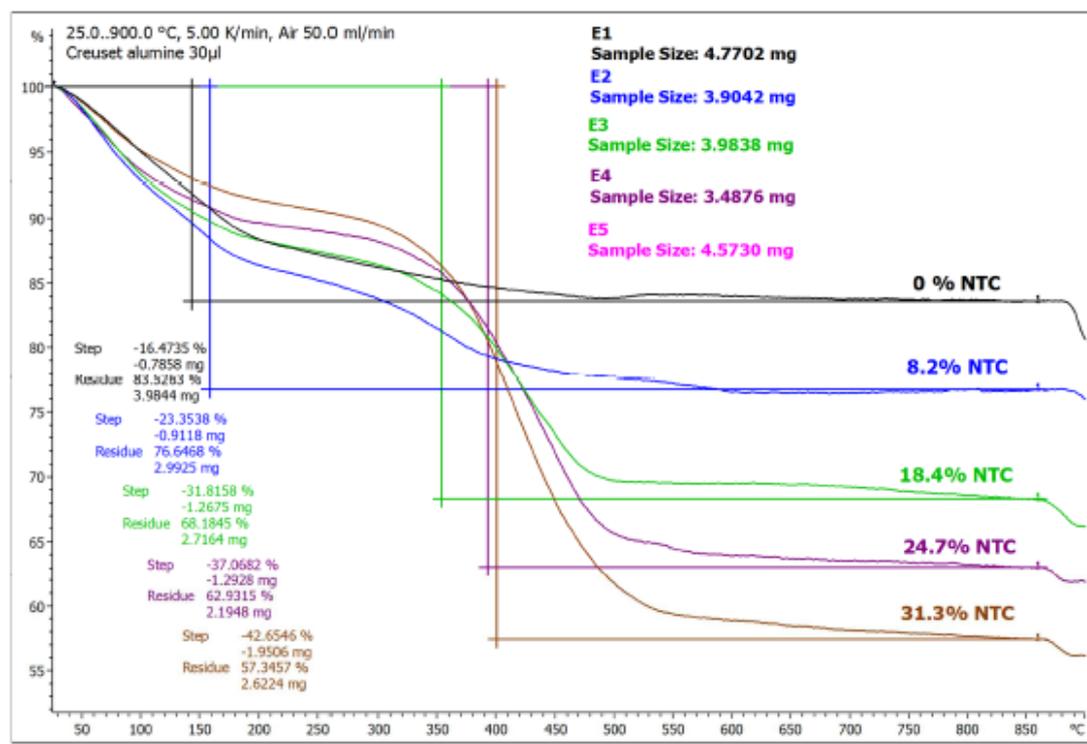


Figure 5.14 : profils ATG réalisés sur quelques-uns des composites Mn-NTC

Les profils thermiques obtenus pour chaque échantillon présentent une nette différence au niveau du résidu. Partant de l'hypothèse que la seule différence entre les échantillons est le % de NTC, la variation de résidu est donc due à cette variation de NTC.

Les pourcentages de 8%, 18% et 25% de NTC déterminées par pesées sont donc confirmés par les ATG ci-dessus. En se basant sur cette correspondance au niveau des deux méthodes de détermination des pourcentages de NTC au sein des composites nous avons évalué les pourcentages des autres composites via la méthode par pesée.

5.4. Bibliographie :

- [1] www.techniques-ingenieur.fr,
- [2] M. Chen, X. Kang, T. Wumaier, J. Dou, B. Gao, Y. Han, G. Xu, Z. Liu, L. Zhang, Preparation of activated carbon from cotton stalk and its application in supercapacitor, *J. Solid State Electrochem.* 17 (2013) 1005–1012.
- [3] A. Balducci, R. Dugas, P.-L. Taberna, P. Simon, D. Plee, M. Mastragostino, S. Passerini, High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte, *J. Power Sources.* 165 (2007) 922–927.

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de thèse était d'étudier les oxydes de manganèse et leurs composites avec des nanotubes de carbone ou du graphène afin de réaliser des électrodes pour supercondensateurs en milieux aqueux. Le but était également d'optimiser les performances capacitatives de ces matériaux en faisant varier les compositions et les conditions de synthèse. Les matériaux ont été caractérisés d'un point de vue physicochimique ainsi qu'électrochimique. Enfin, des supercondensateurs symétriques et asymétriques en milieux aqueux ont été étudiés afin d'évaluer le potentiel de ces électrodes dans le domaine du stockage d'énergie.

La première synthèse d'oxyde que nous avons nommé synthèse « classique » est une synthèse réalisée à partir d'un mélange eau/ KMnO_4 /agent réducteur. Lors de cette synthèse l'utilisation de différents solvants classiques comme agents réducteurs (éthanol, éthylène glycol, glycérol et DMF) a été explorée. Il s'avère que selon le solvant utilisé, les morphologies et les propriétés physico-chimiques de l'oxyde sont modifiées. Les analyses par DRX ont montré le caractère amorphe des poudres obtenues après synthèse à température ambiante. Les oxydes de manganèse obtenus à partir des solvants de synthèse Glycérol et éthylène glycol possèdent les surfaces totales les plus développées ($339 \text{ m}^2/\text{g}$ pour Mn-Gly et $356 \text{ m}^2/\text{g}$ pour Mn-EG). Nous avons montré que les propriétés électrochimiques de ces matériaux suivent globalement l'évolution des surfaces spécifiques. L'échantillon le plus capacitif est Mn-Gly ($C = 177 \text{ F/g}$ à 2 mV/s). Un recuit de ces échantillons à 400°C a également été réalisé. Outre un changement des morphologies, une importante chute des capacitances spécifiques massiques est observée pour tous les échantillons (attribuée à la cristallisation des poudres).

Un deuxième type de synthèse sous l'action des micro-ondes a par ailleurs été étudié. Si une chute des capacitances spécifiques est observée pour les échantillons synthétisés par μonde à température ambiante, nous avons mis en évidence qu'à une température de 80°C (température modérée) et 1 mn d'irradiation, les capacitances spécifiques des matériaux sont optimales (177 F/g à 2 mV/s pour Mn-Gly) et sont également en accord avec une augmentation de la surface spécifique ($468 \text{ m}^2/\text{g}$ pour Mn-Gly).

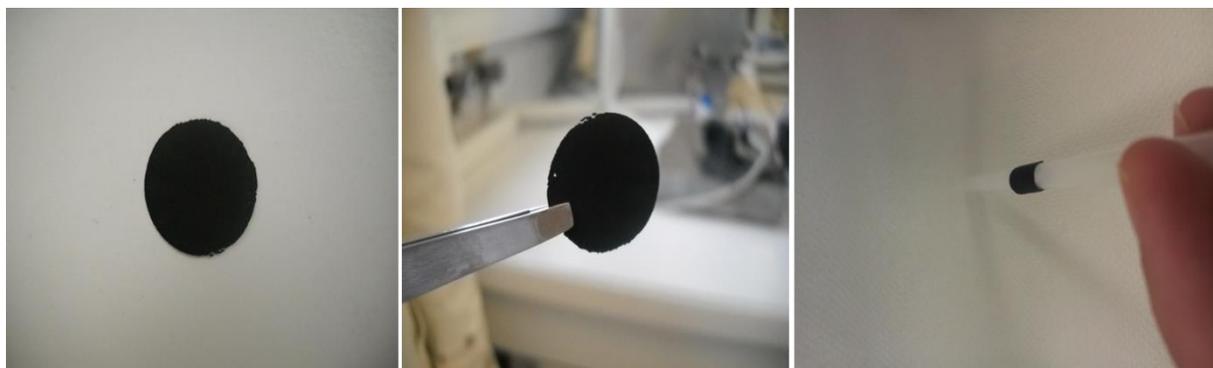
Le troisième chapitre est dédié à l'étude de composites à base d'oxydes de manganèse et de matériaux carbonés nanostructurés (NTC et rGO). Ces composites sont synthétisés chimiquement en dispersant les NTC ou les rGO dans le mélange solvant/réducteur

(DMF ou éthanol) et en ajoutant ensuite du KMnO_4 pour former des particules d'oxydes de manganèse à la surface des matériaux carbonés. Nous avons montré que le DMF est un solvant de choix comparé à l'éthanol car les dispersions obtenues sont plus homogènes et permettent un meilleur enrobage des NTC par les particules de MnO_2 . De plus, les composites obtenus à partir du DMF présentent des surfaces spécifiques plus élevées ($279 \text{ m}^2/\text{g}$ contre $103 \text{ m}^2/\text{g}$ pour celui synthétisé dans l'éthanol). Ceci a des conséquences directes sur les performances électrochimiques des composites. Le composite synthétisé dans le DMF possède en effet les capacités spécifiques les plus élevées et les plus stables lorsque les régimes augmentent (il conserve 68% de sa capacité initiale à 50 mV/s contre 40% pour le composite synthétisé dans l'éthanol). La dernière partie du travail est consacrée à l'étude d'optimisation du pourcentage de NTC au sein de ces composites. Nous avons ainsi montré que l'optimum en termes de capacité est atteint pour le composite contenant 25% de NTC. Le supercondensateur symétrique constitué d'électrodes Mn-NTC(25%) possède effectivement les densités d'énergie et de puissance les plus élevées (environ $1,8 \text{ Wh/kg}$ pour une puissance de 1000 W/kg). Nous avons ensuite modifié la méthode de synthèse de ce composite en utilisant les ultrasons d'une part et les micro-ondes d'une autre part. L'étude indique une amélioration des capacités spécifiques d'environ 30% pour la synthèse « ultrasons », sachant que des études de répétabilité restent à effectuer afin de conclure précisément quant à l'avantage de ce type de synthèse. Des composites à base de rGO ont également été synthétisés. Une fois de plus il a été mis en avant l'avantage du DMF, ce dernier améliorant également la dispersion du rGO. Au niveau des performances électrochimiques, les dispositifs constitués des électrodes Mn-rGO possèdent des capacités spécifiques massiques légèrement supérieures aux composites Mn-NTC pour les faibles cinétiques (jusqu'à 10 mV/s). Au-delà, la tendance s'inverse. Les composites Mn-NTC sont plus stables et leurs capacités diminuent moins lorsque les cinétiques augmentent (environ 60% de maintien de la capacité initiale lorsqu'une vitesse de balayage de 100 mV/s est appliquée contre 45% pour Mn-rGO).

Le dernier chapitre de la thèse s'articule autour de la réalisation de systèmes asymétriques constitués d'une électrode négative de rGO et d'une électrode positive Mn-NTC ou Mn-rGO. Nous montrons que l'amélioration des performances des systèmes asymétriques (en termes d'énergies et de puissances) sont clairement observées par rapport aux systèmes symétriques. Les dispositifs possédant les électrodes Mn-

NTC(25%) synthétisées dans le DMF semblent les plus prometteurs, ce qui suit la tendance observé tout au long de ce manuscrit. Les dispositifs à base d'électrodes composites Mn-rGO ne rivalisent pas avec ceux constitués des électrodes Mn-NTC. Après quelques milliers de cycles les performances des systèmes rGO//Mn-rGO chutent considérablement (10,5 Wh/kg à une puissance de 3 kW/kg) par rapport à celles des systèmes rGO//Mn-NTC (13 Wh/kg à la même densité de puissance). Ces résultats sont attribués à une plus forte conductivité électronique des NTC ainsi qu'à une meilleure structuration des composites via les NTC.

Ces études ont permis de mettre en avant l'intérêt des composites à base d'oxydes de manganèse et de matériaux carbonés nanostructurés. Plus particulièrement, les composites à base de nanotubes de carbones semblent prometteurs. Nous noterons également l'importance d'optimiser les pourcentages de matériau carboné au sein des composites afin de maximiser les performances électrochimiques des dispositifs. Il serait également intéressant d'évaluer la viscosité des solvants de synthèse pour observer son rôle sur les propriétés des matériaux (oxydes et composites). Nous avons également mené des travaux préliminaires (qui n'apparaissent pas dans ce manuscrit) sur la fabrication de films autosupportés de nanotubes de carbone.



Photographies d'un film flexible autosupporté de NTC et de celui-ci enroulé autour d'une tige en verre

Ces films sont obtenus par filtration sur une membrane microporeuse d'une dispersion de NTC en milieu aqueux. Ils s'avèrent être flexibles et peuvent se plier et s'enrouler sans casser. Un procédé similaire pourrait être appliqué pour la réalisation de films autosupportés de composites NTC-MnO₂. Par ailleurs, ces films de NTC pourraient aussi servir de substrats permettant le dépôt électrochimique des particules de MnO₂ (d'autres oxydes comme NiO, ZnO.... peuvent aussi être envisagés) pour de futures utilisations dans des dispositifs flexibles.

Adrien MERY

Oxydes de manganèse et ses composites à base de nanotubes de carbone ou de graphène pour la réalisation de supercondensateurs

Résumé

Les travaux réalisés dans cette thèse ont porté sur la synthèse d'oxydes de manganèse et leur association dans des composites avec des matériaux carbonés (Nanotubes de Carbone, NTC, Oxydes de Graphène réduits, rGO). Ces matériaux ont ensuite été étudiés comme matériaux d'électrodes de supercondensateurs fonctionnant en milieux aqueux. Les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques ont été menées afin d'évaluer leurs performances et d'élucider la relation entre leurs structures-propriétés et leurs performances électrochimiques. Nous avons montré une influence importante de la nature du solvant de synthèse sur la morphologie et les performances des oxydes de manganèse. De plus, il s'est avéré que la réalisation de composites MnO_2 -NTC ou MnO_2 -rGO conduit à une nette amélioration des performances électrochimiques. Plusieurs compositions de composites ont été étudiées afin de réaliser un matériau d'électrode de supercondensateur optimisé. Les matériaux ont été étudiés dans des supercondensateurs symétriques et asymétriques en milieux aqueux. Dans la configuration asymétrique le graphène a été utilisé comme électrode négative. Les résultats montrent que les supercondensateurs asymétriques optimisés peuvent fonctionner à une tension de 2V sans perte significative des performances (capacité, énergie) lors d'un cyclage galvanostatique sur plusieurs milliers de cycles.

Mots-clés : stockage d'énergie, oxydes de manganèse, supercondensateurs asymétriques en milieux aqueux, matériaux d'électrodes, composites, oxydes de graphène réduits, nanotubes de carbone

Abstract

This thesis was focused on the synthesis of manganese oxides (MnO_2) and their composites with carbon based materials (carbon nanotube CNT, reduced graphene oxide rGO). The prepared materials have been studied and used as electrodes in aqueous supercapacitors. Our results clearly showed that the properties (morphologies, specific surface, thermal and structural properties) and the electrochemical performances of the MnO_2 are strongly linked to both the synthesis way and the nature of the precursors used. Furthermore, using MnO_2 for the preparation of MnO_2 -CNT and MnO_2 -rGO composites has allowed us to drastically improve the electrochemical performances of the materials. Indeed, 2 V asymmetric aqueous supercapacitors using such composites as electrodes showed a drastic improvement of the storage performances of the devices (capacity and energy).

Keywords : Energy storage, manganese oxides aqueous asymmetric supercapacitors, electrode materials, composites, reduced graphene oxide, carbon nanotubes