

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des sciences et de la technologie  
Département : Génie des procédés  
Laboratoire de rattachement : Laboratoire de Génie Électrique de Guelma- LGEG

THÈSE  
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
DOCTORAT EN 3<sup>ème</sup> CYCLE

Domaine : Génie des matériaux      Filière : Génie des procédés  
Spécialité : Génie des procédés

Présentée par  
Nabti Zineb

*Intitulée*

**Synthèse et Caractérisation des Nanocomposites à Base de Graphène et Oxyde de Manganèse pour Application en Supercondensateur**

Soutenue le : 23/06/2020

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr Lemzadmi Ahcene	Prof	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Président
Mr Bordjiba Tarik	Prof	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Rapporteur
Mr Satha Hamid	Prof	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Examineur
Mr Otmani Amara	Prof	Univ. 20 Août- 1955-Skikda	Examineur
Mr Chettibi Mohamed	Prof	Univ. Badji Mokhtar-Annaba	Examineur

Année Universitaire : 2019/2020



## **Remerciements**

---

Je tiens à remercier, et en premier lieu, Dieu pour toutes ces bénédictions qu'il m'a offertes.

Je voudrais, aussi, remercier, mon directeur de thèse Monsieur **TARIK BORDJIBA**, Professeur à l'Université 8 Mai 1945 de Guelma, qui m'a encadré tout au long de cette thèse. Je le remercie aussi pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je tiens aussi à remercier Monsieur **AHCENE LEMZADMI**, Directeur du laboratoire de Génie Électrique de l'Université 8 Mai 1945 de Guelma (LGEG), de l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son laboratoire. Je le remercie aussi pour qui m'a fait l'honneur d'être le président du jury de cette thèse. J'adresse, également, tous mes remerciements à Monsieur **SATHA HAMID**, Directeur du laboratoire des Silicates, Polymères et des Nanocomposites (LSPN) de l'Université 8 Mai 1945 de Guelma, Monsieur **OTMANI AMARA**, Professeur à l'Université de 20 Août-1955-Skikda, ainsi qu'à Monsieur **CHETTIBI MOHAMED**, Professeur à l'Université de Badji Mokhtar-Annaba, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger mon travail.

J'aimerais exprimer ma gratitude au **Dr. A. Boudjema**, Directrice de la division chimie de l'environnement au niveau du centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimique (CRAPC), et aux **Pr. Siaj** et **Pr. Sujittra Poorahong** du Département de chimie, Université du Québec à Montréal qui m'ont aidé à faire quelques caractérisations.

Mes remerciements vont aussi aux personnels de recherches du laboratoire LGEG en particulier, Monsieur **DAFRI Mourad**, ingénieur du laboratoire, pour son aide et ses services administratifs et pratiques

Je pense à mon mari qui m'a aidé par sa présence, sa confiance, son soutien, sa patience au long de mon parcours de la recherche scientifique. Je tiens également à remercier les membres de ma famille qui m'ont toujours soutenu dans ce choix de faire des études et d'aller jusqu'au bout en faisant un doctorat, particulièrement mes parents, mes frères, mes sœurs et mes enfants. Danc « merci à vous »

Enfin, Je souhaite également remercier mes amis et collègues qui m'ont apporté leur support moral et intellectuel tout au long de ma démarche. Un grand merci à Wahida, Samira, Ayda, Sara, Chaima, Sihem.....

## ملخص

الهدف من هذه الاطروحة هو تطوير فئة جديدة من المواد متناهية الصغر على أساس الجرافين وأكسيد المنغنيز. تم تحضير هذه المواد بنجاح بواسطة طريقة ترسيب كيميائية بسيطة وفعالة وقابلة للتطوير. يتم تطبيقها كأقطاب دون لاصق عالية الأداء للأجيال القادمة من المكثفات الفائقة. اجريت الخصائص الفيزيوكيميائية مثل الجهر الالكتروني المسح، دراسة البلورات بالأشعة السينية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء باستخدام تحويل فورييه، مطيافية رامان والكهروكيميائية مثل قياس الجهد الدوري وتفريغ الشحنة وطيفي المعاوقة الكهروكيميائية من أجل تقييم أدائها وتوضيح العلاقة بين خواص هيكلها وأدائها الكهروكيميائية.

تم تصنيع الجرافين عالي الجودة (G) (3 أو 4 طبقات) من خلال طريقة بسيطة وسريعة وغير مكلفة تعتمد على التقشير الكهروكيميائية لقضبان الجرافيت وترسيبه على ألياف الكربون (MFC) باستخدام التقطير التدريجي في درجة حرارة حرارة تصل إلى 150 درجة مئوية لتشكيل القطب (G-MFC).

وضح الخصائص الكهروكيميائية لهذا المركب تنفيذها في وسط فيرو سيانيد البوتاسيوم أن نقل الإلكترونات من الركيزة يتحسن من خلال ترسيب الجرافين. وبالتالي فإن السطح الناشط الكترونيا لألياف الكربون المرسب عليها الجرافين أكبر من ألياف الكربون دون جرافين كما يوفر إدخال الجرافين جسور موصلة للنقل الإلكتروني. في الوسط المائي تنتج ألياف الكربون المرسب عليها الجرافين العديد من التأثيرات المفيدة مثل: (1) استجابة السيرة الذاتية لقطب الالياف الكربونية المرسب عليها الجرافين أكبر بـ 22 مرة من استجابة قطب الألياف الكربونية دون جرافين ذي مساحة هندسية مكافئة لنفس سرعة المسح (2) سطح الوصول للأيونات المنحل بالكهرباء من قطب الالياف الكربونية المرسب عليها الجرافين أكبر من تلك الموجودة في قطب الألياف الكربونية دون جرافين ويعزى ذلك إلى ان السطح الخاص للجرافين كبير جدا (3) الاستقرار ممتازة المطبق خلال 1000 دورة حيث ان أدائها الولي لا يتدهور. بعد ذلك ، قمنا بتطوير مفهوم جديد يستند إلى الترسيب المباشر لأكسيد المنغنيز على الركيزة (G-MFC) من خلال طريقة بسيطة تسمى الصب الإسقاطي عند درجة حرارة 150 درجة مئوية لتشكيل القطب (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-G-MFC) من أجل مقارنة الأداء تم إيداع أكسيد المنغنيز مباشرة على (MFC) في نفس ظروف لتشكيل القطب (MFC-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) تشير نتائج تقنيات التوصيف المختلفة إلى أن الجرافين و أكسيد المنغنيز تم خلقهما وترسبهما بنجاح على ركائز مع درجة نقاوة عالية لعينة أكسيد المنغنيز المخلوق.

تشير دراسة البلورات بالأشعة السينية التي تم الحصول عليها من القطبين (Mn3O4-MFC) و (Mn3O4-G-MFC) إلى أن متوسط حجم البلورات لجسيمات أكسيد المنغنيز يقدر بـ 49 نانومتر للقطب (Mn3O4-MFC) و 115 نانومتر للقطب (Mn3O4-G-MFC) مما يدل على أن جسيمة أكسيد المنغنيز للقطب (Mn3O4-MFC) أكثر بلورية من جسيمة أكسيد المنغنيز للقطب (Mn3O4-G-MFC). من ناحية أخرى أظهرت الخصائص الكهروكيميائية الأداء المتميز لمركب الحديد المتناهي الصغر (Mn3O4-G-MFC) حيث تصل سعاتها المحددة إلى 414 فـهـرـهـايت / جـرام، وهي أعلى بخمسة أضعاف من السعة التي تم الحصول عليها من القطب (Mn3O4-MFC) التي تصل إلى 83 فـهـرـهـايت / جـرام وتـجـدر الإـشـارة إلى أن هذه القيمة مرتفعة جدًا مقارنةً بالمواد الأخرى المعتمدة على الجرافين وأكسيد المنغنيز المذكورة في الأدبيات. بالإضافة إلى ذلك، فإن إدخال الجرافين في مصفوفة أكسيد المنغنيز يسمح بتحسين في مقاومة التلامس بين المادة الفعالة وجامع التيار، والتوصيل الإلكتروني للقطب، والاستقرار الكهروكيميائية أثناء الدران المتكرر للشحن والتفريغ، واستقرار القدرة عند سرعة المسح الضوئي العالية. كما أدى مزيج الجرافين وأكسيد المنغنيز باستخدام الترسيب المباشر إلى تأثير تآزري فعال بين هاتين المادتين وتشير تقنيات التخليق جيدة الأداء و السهلة إلى أن القطب المركب النانوي المطور من شأنه أن يبشر بالخير باعتباره مادة أقطاب للمكثفات الفائقة عالية الأداء.

تم اقتراح الجمع بين المادتين (الجرافين وأكسيد المنغنيز) لتطوير القطب (Mn3O4-G-MFC) وذلك من أجل الجمع بين مزايا الاثنین وتطوير قطب كهربائي بدون رابط مع الموصلية الإلكترونية العالية وقدرة كبيرة تستخدم في المكثفات الفائقة.

تمت دراسة و اختبار القطب المطورة الجديدة (Mn3O4-G-MFC) الذي يمتلك أفضل أداء في نموذج أولي ثنائي القطب المتماثل في وسط مائي من أجل تقييم إمكانات هذا القطب في مجال تخزين الطاقة واستغلال الفعلي لخصائص مواد القطب. فطالما أنها جيدة الاوصاف الكهروكيميائية المنفذة تجعل من الممكن تصور جهاز ذو القطبين المتماثلين (Mn3O4-G-MFC//Mn3O4-G-MFC) يتميز بما يلي: (1) سلوك تكاثري مثالي وقابل للانعكاس (2) سعة عالية جدًا وأكثر استقرارًا (3) كثافة طاقة تقدر بـ 35 واط / ساعة للكيلوغرام الواحد وكثافة طاقة تبلغ 1.3 كيلو واط / كغ كما أنها تقع في نطاق المكثفات الفائقة بين السعات والبطاريات.

الكلمات المفتاحية: تخزين الطاقة، أكاسيد المنغنيز، المكثفات الفائقة في الوسط المائي، مواد الأقطاب، المواد المركبة، الجرافين.

## RÉSUMÉ

---

L'objectif de cette thèse est le développement d'une nouvelle classe de matériaux nanocomposites à base de graphène et  $Mn_3O_4$ . Ces matériaux ont été préparés avec succès par une méthode de dépôt chimique simple, efficace et évolutive. Ils sont appliqués comme des électrodes sans liants hautement performantes pour les futures générations des supercondensateurs. Les caractérisations physico-chimiques telles que MEB, DRX, IRTF, Raman et électrochimiques tel que le Voltammétrie cyclique (CV), charge-décharge à courant constant (CDG) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été menées afin d'évaluer leurs performances et d'élucider la relation entre leurs structures-propriétés et leurs performances électrochimiques. Le graphène (G) a haute qualité (3 ou 4 couches) a été synthétisé par approche simple, rapide et peu couteuse basée sur l'exfoliation électrochimique de tiges de graphite et déposée sur la microfibre de carbone (MFC) en utilisant une chute progressive de la température jusqu'à  $150\text{ }^\circ\text{C}$  pour former une électrode  $MFC - G$ . Les caractérisations électrochimiques de composite  $MFC - G$  réalisées dans un milieu ferrocyanure de potassium montre que le transfert des électrons de substrat  $MFC$  s'améliore par le dépôt de graphène. Ainsi, la surface électroactive de  $MFC-G$  est plus grande que le  $MFC$  et l'introduction du graphène fournit des ponts conducteurs pour le transfert électronique. Dans le milieu aqueux le  $MFC - G$  produit plusieurs effets bénéfiques tel que :

- (i) La réponse en CV de l'électrode  $MFC - G$  est 22 fois supérieures à celle de l'électrode  $MFC$  nu d'une zone géométrique équivalente à la même vitesse de balayage
- (ii) La surface d'accessibilité des ions électrolytes de l'électrode  $MFC - G$  est plus grande que celle de l'électrode  $MFC$ , attribuée à la très grande surface spécifique de graphène
- (iii) Une excellente stabilité durant les 1000 cycles appliqués, tel que leurs performances initiales ne dégradent pas.

Ensuite, nous avons développé un nouveau concept basé sur le dépôt rédox direct de  $Mn_3O_4$  sur substrat de  $MFC - G$  par simple méthode du drop casting à une température de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  pour former du  $MFC - G - Mn_3O_4$ . Afin de comparer ces performances, le  $Mn_3O_4$  a été déposé directement sur le  $MFC$  pour former une électrode  $MFC - Mn_3O_4$  dans des conditions similaires. Les résultats de différentes techniques de caractérisation indiquent que le graphène et le  $Mn_3O_4$  ont été synthétisés avec succès et déposés sur des substrats avec une grande pureté de la phase de l'échantillon de  $Mn_3O_4$  synthétisé. Les diffractogrammes

obtenus de  $MFC - Mn_3O_4$  et  $MFC - G - Mn_3O_4$  indiquent que La taille moyenne des cristallites ( $D_{hkl}$ ) de la particule  $Mn_3O_4$  est estimée à 49 nm pour l'échantillon  $MFC - G - Mn_3O_4$  et de 115 nm pour l'électrode  $MFC - Mn_3O_4$ , ce qui montre que la particule de  $Mn_3O_4$  pour le  $MFC - Mn_3O_4$  est plus cristallites que le  $MFC - G - Mn_3O_4$ . d'autre part, les caractérisations électrochimiques ont montré les excellentes performances du nouveau nanocomposite  $MFC - G - Mn_3O_4$  où sa capacité spécifique atteint 414 F/g, elle est cinq fois supérieure à la capacité obtenue de l'électrode  $MFC - Mn_3O_4$  qui est de 83 F/g. Il faut noter que cette valeur est très élevé comparé à celle des autres matériaux à base de graphène et  $Mn_3O_4$  reportés dans la littérature. De plus, l'introduction de graphène dans la matrice de  $Mn_3O_4$  permet une amélioration de la résistance de contact entre le matériau actif et le collecteur de courant, la conductivité électronique de l'électrode, la stabilité électrochimique durant le cyclage répétitif de charge -décharge et la capacité de rétention ou la capacité à haute vitesse de balayage. La combinaison du graphène et de  $Mn_3O_4$  en utilisant le dépôt direct a entraîné un effet synergique efficace entre les deux matériaux. Les techniques de synthèse faciles et les bonnes performances capacitives indiquent que l'électrode nanocomposite développée serait prometteuse comme un matériau d'électrode pour le supercondensateurs à haute performance. La combinaison des deux matériaux (graphène et  $Mn_3O_4$ ) a été proposé pour élaborer le matériau  $MFC - G - Mn_3O_4$  afin d'associer les avantages de l'un et l'autre et développer une électrode sans liant avec une conductivité électronique élevée et une grande capacité utilisé pour les supercondensateurs. Le nouveau matériau élaboré ( $MFC - G - Mn_3O_4$ ) qui possède la meilleure performance a été étudié et testé en dispositif dans des prototypes symétriques à deux électrodes en milieux aqueux  $Na_2SO_4$ , afin d'évaluer le potentiel de cette électrode dans le domaine du stockage d'énergie et d'exploiter réellement les propriétés des matériaux d'électrode, tant qu'il est bon. Les caractérisations électrochimiques effectuées permettent d'envisager un dispositif symétrique.  $MFC - G - Mn_3O_4 // MFC - G - Mn_3O_4$  caractérisé par :

- (i) Un comportement capacitif idéal et réversible
- (ii) Une capacitance très élevée et plus stable
- (iii) Une densité d'énergie de **35 Wh/kg** et une densité de puissance de **1,3 kW/kg** qui sont situés dans la plage des supercondensateurs entre les capacités et les batteries.

**Mots-clés :** *stockage d'énergie, oxydes de manganèse, supercondensateurs en milieux aqueux, matériaux d'électrodes, composites, graphène.*

## ABSTRACT

---

The objective of this thesis is the development of a new class of nanocomposite materials based on graphene and  $Mn_3O_4$ . These materials have been successfully prepared by a simple, efficient and scalable chemical deposition method. They are applied as high-performance non-bonding electrodes for future generations of supercapacitors. Physic-chemical characterizations such as cyclic voltammetry (CV), constant-current charge-discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), such as SEM, DRX, FTIR, Raman and electrochemicals, were conducted to evaluate their performances and to elucidate the relation between their structures-properties and their electrochemical performances. High quality graphene (3 or 4 layers) was synthesized by simple, fast and inexpensive approach based on the electrochemical exfoliation of graphite rods and deposited on the carbon microfiber using a gradual drop in temperature up to  $150^\circ C$  to form an  $MFC - G$  electrode. The electrochemical characterizations of  $MFC - G$  composite made in a potassium ferrocyanide medium shows that the transfer of the  $MFC$  substrate electrons improves by the deposition of graphene. Thus, the electroactive surface of  $MFC - G$  is larger than the  $MFC$  and the introduction of graphene provides conductive bridges for electronic transfer. In the aqueous medium  $MFC - G$  produces several beneficial effects such that:

- (i) The CV response of the  $MFC - G$  electrode is 22 times higher than that of the bare  $MFC$  electrode of a geometric area equivalent to the same scanning speed,
- (ii) The accessibility surface of the electrolyte ions of the  $MFC - G$  electrode is greater than that of the  $MFC$  electrode, ascribed to the very large specific surface area of graphene,
- (iii) Excellent stability during the 1000 cycles applied, as their initial performance does not degrade.

Then, we developed a new concept based on the direct redox deposit of  $Mn_3O_4$  on  $MFC - G$  substrate by simple drop casting method at a temperature of  $150^\circ C$  to form  $MFC - G - Mn_3O_4$ . In order to compare these performances,  $Mn_3O_4$  was deposited directly on the  $MFC$  to form an  $MFC - Mn_3O_4$  electrode under similar conditions. The results of various characterization techniques indicate that graphene and  $Mn_3O_4$  were successfully synthesized and deposited on substrates with high purity of the phase of the synthesized Mn 3 sample. The diffractograms obtained from  $MFC - Mn_3O_4$  and  $MFC - G - Mn_3O_4$  indicate that the average crystallite size ( $D_{hkl}$ ) of the particle  $Mn_3O_4$  is estimated at  $49\text{ nm}$  for the sample



$MFC - G - Mn_3O_4$  and 115 nm for the electrode  $MFC - Mn_3O_4$ , which show that the particle of  $Mn_3O_4$  for the  $MFC - Mn_3O_4$  is more crystalline than  $MFC - G - Mn_3O_4$ . On the other hand, the electrochemical characterizations showed the excellent performances of the new  $MFC - G - Mn_3O_4$  nanocomposite where its specific capacity reaches 414 F / g, it is five times higher than the capacity obtained from the  $MFC - Mn_3O_4$  which is 83 F / g. It should be noted that this value is very high compared to that of other graphene-based materials and  $Mn_3O_4$  reported in the literature. In addition, the introduction of graphene into the matrix of  $Mn_3O_4$  allows an improvement of the contact resistance between the active material and the current collector, the electronic conductivity of the electrode, the electrochemical stability during the repetitive cycling. Charge-discharge and retention capacity or high-speed scanning capability. The combination of graphene and  $Mn_3O_4$  using direct deposition resulted in an effective synergistic effect between the two materials. Easy synthesis techniques and good capacitive performance indicate that the developed nanocomposite electrode would be promising as an electrode material for high performance supercapacitors. The combination of the two materials (graphene and  $Mn_3O_4$ ) has been proposed to develop the material  $MFC - G - Mn_3O_4$  in order to combine the advantages of the one and the other and to develop an electrode without a binder with high electronic conductivity and high capacity used for supercapacitors. The new improved material ( $MFC - G - Mn_3O_4$ ), which has the best performance, was studied and tested as a device in symmetrical two-electrode systems in aqueous media  $Na_2SO_4$ , in order to evaluate the potential of this electrode in the field of energy storage and actually exploit the properties of electrode materials, as long as it is good. The electrochemical characterizations carried out make it possible to envisage a symmetric device  $MFC - G - Mn_3O_4 // MFC - G - Mn_3O_4$  characterized by:

- (i) An ideal and reversible capacitive behavior,
- (ii) A very high capacitance high and more stable
- (iii) An energy density of **35 Wh / kg** and a power density of **1, 3 kW / kg** which are in the range of supercapacitors between capacitors and batteries.

**Keywords :** *Energy storage, manganese oxides, aqueous supercapacitors, electrode materials, composites, graphene*

# Table des matières

## REMERCIEMENTS

ملخص

## RESUMÉ

## ABSTRACT

### CHAPITRE I : INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

I		
I.1	INTRODUCTION :	1
I.2	LES PSEUDOCONDENSATEURS ÉLECTROCHIMIQUES	2
I.3	CONTEXTE DE CE PROJET DE THÈSE :	4
I.4	PROBLÉMATIQUE ET STRATÉGIE	7
I.5	OBJECTIF DE LA THÈSE	8
I.6	ORGANISATION DE LA THÈSE	8

### CHAPITRE II : REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

II.1	STOCKAGE DE L'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE	11
II.1.1	LES ÉNERGIES RENOUVELABLES, UNE PRIORITÉ EN ALGÉRIE	11
II.1.2	STOCKAGE DE L'ÉLECTRICITÉ	12
II.1.2.1	CARACTÉRISTIQUES DES MOYENS DE STOCKAGE	12
II.1.2.2	TECHNOLOGIES DE STOCKAGE D'ÉNERGIE POUR APPLICATIONS ÉLECTRIQUES	14
II.2	LES SUPERCONDENSATEURS	24
II.2.1	CONTEXTE HISTORIQUE	24
II.2.2	CONSTRUCTION D'UN SUPERCONDENSATEUR CLASSIQUE	26
II.2.2.1	LE COLLECTEUR DE COURANT	27
II.2.2.2	LE SÉPARATEUR	27
II.2.2.3	L'ÉLECTRODES	27
II.2.2.4	L'ÉLECTROLYTE	27
II.2.3	CATÉGORIES DES SUPERCONDENSATEURS	28
II.2.3.1	SUPERCONDENSATEURS EDLC- MATÉRIAUX CARBONÉS POREUX	29
II.2.3.1.1	THÉORIE DE LA DOUBLE COUCHE ÉLECTRIQUE	30

II.2.3.3	PSEUDOCONDENSATEURS	38
II.2.3.4	SUPERCONDENSATEURS HYBRIDE	42
<b>II.3</b>	<b>ÉLECTRODE NANOCOMPOSITE A BASE DE <math>Mn_3O_4</math> ET GRAPHÈNE POUR SUPERCONDENSATEUR</b>	<b>43</b>
II.3.1	HAUSMANNITE $Mn_3O_4$	44
II.3.1.1	STRUCTURE DE L'HAUSMANNITE $Mn_3O_4$	44
II.3.1.2	SYNTHESE DE L'HAUSMANNITE	45
II.3.2	GRAPHÈNE	45
II.3.1.2	STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DU GRAPHÈNE	46
II.3.1.3	PROPRIÉTÉS DU GRAPHÈNE	48
II.3.1.4	SYNTHÈSE DU GRAPHÈNE	51
II.3.3	NANOCOMPOSITE $Mn_3O_4$ /GRAPHÈNE COMME MATÉRIAUX D'ÉLECTRODE POUR SUPERCONDENSATEUR : UNE REVUE DE LA LITTÉRATURE	54

## **CHAPITRE III : REVUE SUR LES MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX**

<b>III.1</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>59</b>
<b>III.2</b>	<b>CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES</b>	<b>59</b>
III.2.1	PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX	60
III.2.1	INSTRUMENTATIONS	60
III.2.1.1	LA CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE	60
III.2.1.2	LE POTENTIOSTAT /GALVANOSTAT	62
III.2.2	LA VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE	62
III.2.2.1	PRINCIPE	62
III.2.2.2	MÉCANISMES DE RÉACTION	63
III.2.3	CHARGE/DÉCHARGE GALVANOSTATIQUE (CDG)	64
III.2.3.1	PRINCIPE	65
III.2.3.2	RÉPONSE CARACTÉRISTIQUE ET LES MESURES GALVANOSTATIQUES	66
III.2.4	LA SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE (SIE)	67
III.2.4.1	PRINCIPE	67
III.2.4.2	MESURE DE L'IMPÉDANCE	69
<b>III.3</b>	<b>CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE</b>	<b>71</b>

III.3.1	MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE MEB	71
III.3.1.1	INTERACTION ÉLECTRON-MATIÈRE	72
III.3.1.2	APPAREILLAGE MEB	74
III.3.1.3	PRÉPARATION D'ÉCHANTILLON	75
III.3.2	LA DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	76
III.3.2.1	PRINCIPE	77
III.3.2.2	INSTRUMENTATION ET PRODUCTION DES RAYONS X	78
III.3.2.3	LE SPECTRE DES RAYONS X	79
III.3.3	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR)	80
III.3.3.1	PRINCIPE	80
III.3.4	SPECTROSCOPIE RAMAN	82
III.3.4.1	PRINCIPE	82
III.3.4.2	INSTRUMENTATION	83
III.3.4.3	SPECTRE RAMAN	83

## **CHAPITRE IV : PARTIE EXPÉRIMENTALE**

---

<b>IV.1</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>86</b>
<b>IV.2</b>	<b>MATÉRIELS ET MÉTHODES</b>	<b>88</b>
IV.2.1	PRODUITS CHIMIQUES	88
IV.2.2	PRINCIPES DES TECHNIQUES DE PRÉPARATION	89
IV.2.2.1	PRINCIPE DE LA MÉTHODE DROP CASTING (DÉPÔT PAR GOUTTES)	89
IV.2.2.2	PRINCIPE D'EXFOLIATION ÉLECTROCHIMIQUE	90
<b>IV.3</b>	<b>SYNTHÈSE DES ÉLECTRODES</b>	<b>91</b>
IV.3.1	ÉLABORATION D'ÉLECTRODE À BASE DE PAPIER MICROFIBRE DE CARBONE ET L'OXYDE DE MANGANÈSE (MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	91
IV.3.1.1	TRAITEMENT DU PAPIER MICROFIBRE DE CARBONE	92
IV.3.1.2	DÉPÔT DE Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	92
IV.3.2	ÉLABORATION D'ÉLECTRODE À BASE DE PAPIER MICROFIBRE DE CARBONE ET GRAPHÈNE (MFC-G)	93
IV.3.2.1	PRÉPARATION DU GRAPHÈNE	93
IV.3.2.2	DÉPÔT DU GRAPHÈNE	97

IV.3.3 ÉLABORATION DE NANOCOMPOSITES À BASE DE GRAPHÈNE ET L'OXYDE DE MANGANÈSE MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	98
<b>IV.4 MONTAGE D'UN SUPERCONDENSATEURS SYMÉTRIQUE MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> // MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>99</b>
IV.4.1 ASSEMBLAGE DE LA CELLULE SUPERCONDENSATEUR (PROTOTYPE)	99
<b>IV.5 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION :</b>	<b>101</b>
IV.5.1 CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE	101
IV.5.2 CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE	102
IV.5.2.1 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)	102
IV.5.2.2 LA DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	103
IV.5.2.3 LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR)	104
IV.5.2.4 SPECTROSCOPIE MICRO RAMAN	105
<b>CHAPITRE V : RÉSULTATS ET DISCUSSION</b>	
<b>V.1 INTRODUCTION</b>	<b>107</b>
<b>V.2 CARACTÉRISATION DE L'ÉLECTRODE MFC- Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>107</b>
V.2.1 CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE	107
V.2.1.1 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)	107
V.2.1.2 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	108
V.2.1.3 SPECTROSCOPIE MICRO RAMAN	110
V.2.1.4 SPECTROSCOPIE FTIR	111
V.2.2 CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES	112
V.2.2.1 VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE (VC)	112
V.2.2.2 CHARGE-DÉCHARGE GALVANOSTATIQUES (CDG)	114
V.2.2.3 SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE (EIS)	118
<b>V.3 CARACTÉRISATION DE L'ELECTRODE MFC-G</b>	<b>123</b>
V.3.1 QUALIFICATION DE LA QUALITÉ DE GRAPHÈNE	123
V.3.1.1 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)	124
V.3.1.2 SPECTROSCOPIE MICRO RAMAN	124
V.3.2 CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE DE MFC-G	125
V.3.2.1 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)	125
V.3.2.2 DIFFRACTION RAYONS X	126

V.3.2.3	SPECTROSCOPIE RAMAN	127
V.3.3	CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES DE MFC-G	129
V.3.3.1	ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ ÉLECTROCHIMIQUE DE MFC-G	129
V.3.3.2	CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE DANS Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M	135
<b>V.4</b>	<b>CARACTÉRISATIONS DE MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>138</b>
V.4.1	CARACTÉRISATIONS MORPHOLOGIQUE	138
V.4.1.1	MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)	138
V.4.1.2	DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	140
V.4.1.3	LA SPECTROSCOPIE RAMAN	141
V.4.2	CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES	143
V.4.2.1	VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE (VC)	143
V.4.2.2	SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE (EIS)	150
V.4.2.3	CHARGE/DÉCHARGE GALVANOSTATIQUES (CDG)	152
<b>V.5</b>	<b>CARACTÉRISATIONS DE DISPOSITIF SYMÉTRIQUE MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> // MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>155</b>
V.5.1	CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES	156
V.5.1.1	VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE (VC)	156
V.5.1.2	CHARGE/DÉCHARGE GALVANOSTATIQUES (CDG)	158
	<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES</b>	<b>164</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>171</b>

# LISTES DES FIGURES

## CHAPITRE II : REVUE DE LA LITTÉRATURE

Fig.II. 1 Programme algérien des énergies renouvelables (Objectifs d'évolution par secteur) .....	11
Fig.II. 2 Schéma d'une pile de Volta Cuivre-Zinc .....	15
Fig.II. 3 Schéma général d'une batterie.....	16
Fig.II. 4 Structure de base du condensateur .....	19
Fig.II. 5 Principe du fonctionnement d'un condensateur.....	20
Fig.II. 6 Structure d'un supercondensateur (EDLC).....	22
Fig.II. 7 Le diagramme de Ragone pour les différents dispositifs de stockage d'énergie. ....	23
Fig.II. 8 Constitution de base d'un supercondensateur .....	26
Fig.II. 9 Les différents types des supercondensateurs .....	29
Fig.II. 10 Mécanisme de stockage de charge dans un EDLC (électrode : le charbon actif poreux).....	30
Fig.II. 11 Modèle de Helmholtz .....	32
Fig.II. 12 Modèle de Gouy et Chapman.....	33
Fig.II. 13 Modèle de Stern. ....	34
Fig.II. 14 La distribution de la taille des pores dans des matériaux à base de charbon actif .....	36
Fig.II. 15 Représentation d'un nanotube monofeuillet (a) et multifeuillet (b). ....	36
Fig.II. 16 (a) Liaisons $\sigma$ d'un plan de graphène. (b) Orbitales p d'un plan de graphène.....	37
Fig.II. 17 Mécanisme de stockage pour les pseudocondensateur .....	38
Fig.II. 18 Structure spinelle de l'Hausmannite $Mn_3O_4$ .....	44
Fig.II. 19 La structure du graphite .....	47
Fig.II. 20 La structure du graphène.....	48
Fig.II. 21 (a) Dispersion électronique dans le réseau en nid d'abeilles. (b) la relation linéaire entre E et k près d'un point de Dirac. ....	49

## CHAPITRE III : REVUE SUR LES MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

Fig.III. 1 Représentation schématique d'une cellule électrochimique .....	61
Fig.III. 2 Courbe typique d'un voltammogramme cyclique .....	64
Fig.III. 3 Schéma présentant le principe des mesures de cyclage galvanostatique. ....	66
Fig.III. 4 Test CCD sur un nouvel EDLC (3 F) endommagé. ....	67
Fig.III. 5 Schéma de Principe La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	68
Fig.III. 6 Courbe de potentiel en fonction du courant.....	68
Fig.III. 7 Représentation graphique de l'impédance : Nyquist (a), Bode (b) .....	70

Fig.III. 8 L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon et le signal émis par l'échantillon ....	73
Fig.III. 9 Principe et fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.....	75
Fig.III. 10 Exemple des MEB du même échantillon dans des conditions différentes.....	76
Fig.III. 11 Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.....	78
Fig.III. 12 Schéma de principe d'un système de diffractomètre.....	79
Fig.III. 13 Le spectre des rayons X. ....	80
Fig.III. 14 Fonctionnement de l'ATR. ....	81
Fig.III. 15 Exemple de spectre FTIR.....	82
Fig.III. 16 Dispersion de la lumière par molécule. ....	83
Fig.III. 17 Les composants du microscope Raman.....	83
Fig.III. 18 Représentation du spectre Raman. ....	84

## **CHAPITRE IV : PARTIE EXPÉRIMENTALE**

Fig. IV. 1 Schéma du principe de fonctionnement du dépôt par goutte.....	90
Fig. IV. 2 Schéma typique d'exfoliation électrochimique pour préparer le graphène. ....	91
Fig. IV. 3 Schéma du principe de fonctionnement du dépôt de $Mn_3O_4$ sur MFC par drop casting. ....	93
Fig. IV. 4 Cellule d'électrolyse.....	94
Fig. IV. 5 Illustration schématique du mécanisme d'exfoliation électrochimique. ....	94
Fig. IV. 6 Le mode opératoire de préparation du graphène.....	96
Fig. IV. 7 Schéma du principe de fonctionnement du dépôt par drop casting.....	96
Fig. IV. 8 Concept de synthèse des électrodes MFC, MFC-G, MFC- $Mn_3O_4$ et MFC-G- $Mn_3O_4$ . ....	99
Fig. IV. 9 Schéma de fabrication du dispositif supercondensateur symétrique.....	100
Fig. IV. 10 Potentiostat/ Galvanosation/ FRA Bio-logic (SP-300). ....	101
Fig. IV. 11 Montage expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques lors de ce travail de thèse (analyse). ....	102
Fig. IV. 12 Photographie d'un microscope électronique à balayage. ....	103
Fig. IV. 13 Photographie d'une diffraction des rayons X. ....	104
Fig. IV. 14 Spectrophotomètre FT-IR. ....	104
Fig. IV. 15 Spectroscopie Raman. ....	105

## **CHAPITRE V : RÉSULTATS ET DISCUSSION**

Fig.V. 1 Images de microscopie électronique à balayage de MFC et MFC- $Mn_3O_4$ a différents grossissements .....	108
Fig.V. 2 Diffractogrammes de Rayons X des MFC et MFC- $Mn_3O_4$ . ....	109



Fig.V. 3 Spectre micro Raman des : MFC vierges en bleu et MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en rouge réalisé à une $\lambda = 532$ nm pour le laser.....	110
Fig.V. 4 FTIR de MFC et MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	112
Fig.V. 5 Voltammogrammes de MFC vierge et MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> à 20 mV/s dans l'électrolyte Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M.	113
Fig.V. 6 Voltammogrammes cycliques de MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dans l'électrolyte de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M à des différentes vitesses de balayage, (b) La variation de la capacité spécifique de MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en fonction d'une vitesse de balayage dans une solution aqueuse de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	114
Fig.V. 7 Courbes de charge-décharge dans une solution aqueuse de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M des électrodes MFC et MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> à un courant de 0,5 mA cm <sup>-2</sup> .....	115
Fig.V. 8 Courbes de charge / décharge galvanostatiques de l'électrode MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> à différentes densités de courant, cyclée entre - 0,1 V et 0,9 V.....	116
Fig.V. 9 La variation de la capacité spécifique de l'électrode MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en fonction du courant appliqué.....	117
Fig.V. 10 La variation de la capacité spécifique de l'électrode MFC – Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en fonction du nombre de cycles effectués à température ambiante dans une électrolyte de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M, charge et décharge à un courant de 5 A g <sup>-1</sup> . ....	118
Fig.V. 11 Diagrammes de Nyquist de MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dans l'électrolyte Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M, Enregistrés sur une gamme de fréquence 100 kHz et 100 mHz, au potentiel à circuit ouvert par rapport à Ag / AgCl. ...	119
Fig.V. 12 Circuit équivalent utilisé pour la modélisation des diagrammes d'impédance de MFC- Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	120
Fig.V. 13 Diagramme de Nyquist de MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et de la modélisation par le circuit équivalent dans un 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (b) Grossissement de diagramme de Nyquist de MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et la modélisation par le circuit équivalent dans les régions des hautes fréquences.....	121
Fig.V. 14 Représentation schématique des différentes étapes impliquées dans la préparation d'électrode composite. ....	122
Fig.V. 15 Images MEB de graphène.....	124
Fig.V. 16 Spectre Raman de poudre du graphène réalisé à une $\lambda = 532$ nm pour le laser .....	125
Fig.V. 17 Micrographie MEB de substrat MFC et graphène dispersé sur microfibre de carbone par drop casting (MFC-G).....	126
Fig.V. 18 Diffractogramme de Rayons X du MFC et MFC-G étudié.....	127
Fig.V. 19 Spectre Raman des : MFC vierges en rouge et MFC-G en bleu réalisé à une $\lambda = 532$ nm pour le laser. ....	128
Fig.V. 20 Représentation de Lewis du ferricyanure.....	129
Fig.V. 21 Voltammétrie cyclique de MFC et MFC-G dans solutions de Ferrocyanure a 20 mV/s. ....	131

Fig.V. 22 Voltammétrie cyclique (VC) des électrodes MFC et MFC-G dans une solution de contenant 1 mM $K_4Fe(CN)_6$ + 1 M KCl à différentes vitesses de balayage étaient de 1 à 50 mV/s.....	132
Fig.V. 23 Courbes des courants de pics anodique et cathodique de MFC et MFC-G en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.....	133
Fig.V. 24 Premier et 600 cycles de voltammétrie cyclique de MFC dans une solution de $K_4Fe(CN)_6$ 1 mM + 1 M KCl. La vitesse de balayage était de 20 mV/s.....	134
Fig.V. 25 Premier et 600 cycles de voltammétrie cyclique de MFC-G dans une solution de $K_4Fe(CN)_6$ 1 mM + 1 M KCl. La vitesse de balayage était de 20 mV/s.....	135
Fig.V. 26 (a) Voltammétries cycliques d'électrodes MFC et MFC-G à une vitesse de balayage de 10 mV / s, (b) Voltammétries cycliques de MFC-G en fonction de la vitesse de balayage dans une solution aqueuse de $Na_2SO_4$ 1 M. ....	136
Fig.V. 27 Courbes charge/décharge à 2 mA/cm <sup>2</sup> des électrodes MFC et MFC-G dans l'électrolyte $Na_2SO_4$ 1M. ....	137
Fig.V. 28 La variation de la capacité spécifique d'électrode MFC – G en fonction du nombre de cycles effectués à température ambiante dans une électrolyte de $Na_2SO_4$ 1 M, à un courant de charge et décharge de 2 mA/cm <sup>2</sup> .....	138
Fig.V. 29 Images MEB à différents grossissements des électrodes : (a-c) MFC, (d-f) MFC-G, (g-i) MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et (j-l) MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	139
Fig.V. 30 Diagrammes XRD des électrodes MFC, MFC-G, MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	141
Fig.V. 31 Spectre Raman des MFC-G, MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	142
Fig.V. 32 Voltammétrie cyclique des électrodes MFC-G, MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dans l'électrolyte $Na_2SO_4$ 1M à 10 mV/s.....	144
Fig.V. 33 Voltammétrie cyclique des électrodes : (a) MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et (b) MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dans l'électrolyte $Na_2SO_4$ 1M à une vitesse de balayage différente.....	146
Fig.V. 34 Variation de la capacité spécifique des électrodes MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en fonction de la vitesse de balayage comprises entre 1 et 200 mV/s. ....	147
Fig.V. 35 Représentation schématique du nombre de sites facilement accessibles dans le (a) MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et (b) MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	149
Fig.V. 36 (a) Charge voltammétrique en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage et (b) Inverse de la charge voltammétrique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage des composites caractérisés en cellule à trois électrodes dans l'électrolyte $Na_2SO_4$ 1M. .	150
Fig.V. 37 Diagrammes de Nyquist des deux électrodes MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dans l'électrolyte $Na_2SO_4$ 1M, Enregistrés sur une gamme de fréquence 100 kHz et 100 mHz, au potentiel à circuit ouvert par rapport à Ag / AgCl.....	151

Fig.V. 38 Courbe charge-décharge des électrodes MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dans une solution aqueuse de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M à un courant de 2 mA/cm <sup>2</sup> . (b) La variation de la capacité spécifique de MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en fonction du courant appliqué. ....	153
Fig.V. 39 Variation de la capacité spécifique des électrodes MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en fonction du nombre de cycles effectués à température ambiante dans une électrolyte de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M, charge et décharge à un courant de 5 A/g .....	155
Fig.V. 40 Courbe de voltammétrie cyclique pour le supercondensateur symétrique MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> //MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> avec un électrolyte Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à différentes vitesses de balayage. ....	157
Fig.V. 41 Courbe de voltammétrie cyclique pour le supercondensateur symétrique MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> //MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> avec un électrolyte Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à différentes vitesses de balayage. ....	158
Fig.V. 42 (a) Courbe charge-décharge de dispositif symétriques MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> //MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a différente courant (b) La variation de la capacité spécifique de dispositif symétriques MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> //MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en fonction du courant appliqué.....	159
Fig.V. 43 Digramme de Ragone issu des charges/décharges galvanostatiques représenté la puissance spécifique en fonction de la densité d'énergie d'une cellule symétrique MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> //MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> cyclé entre 0 et 1 V dans Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M.....	160

# LISTES DES TABLEAUX

## CHAPITRE I : INTRODUCTION GÉNÉRALE

Tableau.I. 1 Performances capacitives de certains échantillons de matériaux pseudocapacitifs	4
--	---

## CHAPITRE II : REVUE DE LA LITTÉRATURE

Tableau.II. 1 Diverses batteries primaires et leurs caractéristiques	17
Tableau.II. 2 Diverses batteries secondaires et leurs caractéristiques.	19
Tableau.II. 3 Comparaison des performances des différents dispositifs de stockage d'énergie.	24
Tableau.II. 4 Fabricants actuels des supercondensateurs pour applications à grande échelle.	26
Tableau.II. 5 Les capacités expérimentales suivant le procédé de préparation utilisé.	41
Tableau.II. 6 Résumé de la performance électrochimique rapportée dans la littérature pour les composites de Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /graphène comme matériau d'électrode de supercondensateur.	57

## CHAPITRE IV : PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tableau. IV. 1 Différents types des molécules utilisés.	89
Tableau. IV. 2 Caractéristiques techniques des Plaques fluoroplastique.	100

## CHAPITRE V: RÉSULTATS ET DISCUSSION

Tableau.V. 1 Données des spectres Raman de la Fig. V. 3 (Intensité de pic D, pic G, pic 2D en u.a et pic Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , la Position de pic D, pic G, pic 2D et de pic Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en cm <sup>-1</sup> ).	111
Tableau.V. 2 Variables obtenues par modélisation des diagrammes d'impédance.	120
Tableau.V. 3 Données des spectres Raman des : MFC vierges et MFC-G.	128
Tableau.V. 4 Données des spectres Raman des MFC-G, MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .	143
Tableau.V. 5 Les valeurs estimées de la charge voltammétrique sur la base des graphiques de la Fig. V. 36 (L'unité est C / g).	150

## LISTE D'ABRÉVIATIONS

<b>Abréviations</b>	<b>Définition du terme</b>
EDLC	Condensateurs à double couche électrique
ATR	Attenuated Total Reflection
BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
CDG	Charge/Décharge Galvanostatique
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
DLC	Capacité à Double Couche
DOE	Department Of Energy
DRX	Diffraction des rayons X
EDL	Double Couche Électrique
EnR	Énergies renouvelables
ESR	Résistance Équivalente en Série
FT-IR	Fourier Transform Infrared spectroscopy
G	Graphène
GO	Oxyde de graphène
HOPG	Graphite Pyrolytique Hautement Orienté
IR	Spectroscopie infrarouge
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LTO	$(L_4Ti_5O_{12})$
MEB	Microscopie électronique à balayage
MWCNT	Nanotubes de carbone à parois multiples
MFC	Papier microfibre en carbone
MFC	Graphène déposé sur la microfibre de carbone
MFC-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$Mn_3O_4$ déposé directement sur la microfibre en carbone <i>MFC</i>
MFC-G-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$Mn_3O_4$ déposé sur substrat <i>MFC – G</i>
NIR	Proche Infrarouge
NTCs	Nanotubes de carbone
PTFE	Fluoroplastique
R	Résistance
Redox	Réduction-oxydation
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
SOHIO	Standard Oil of Ohio
SWCNTs	Nanotubes de carbone à paroi unique
UV	Ultraviolet
VC	Voltampérométrie cyclique
Vis	Visible



**CHAPITRE I**  
**INTRODUCTION GÉNÉRALE**





### I.1 INTRODUCTION :

L'énergie joue un rôle primordial dans le développement socio-économique et même dans l'amélioration de la qualité de vie de l'être humain. Néanmoins, le système énergétique mondial est dominé par les combustibles fossiles d'origine non renouvelable, essentiellement le charbon, gaz naturel et le pétrole. Or nous savons maintenant que la combustion de ceux-ci « nous détraque le climat » alors que les besoins énergétiques continuent d'augmenter continuellement. Pour résoudre ce problème, les mouvements technologique et écologique se sont tournés vers les énergies renouvelables. À la faveur du programme de développement des énergies renouvelables 2011 – 2030, ces énergies se placent au cœur des politiques énergétique et économique menées par l'Algérie [1,2].

La production électrique à partir de sources d'énergies renouvelables (éolienne, solaire, marine, l'hydraulique ou encore la biomasse) permet aux consommateurs de disposer d'un approvisionnement plus sûr tout en réduisant les risques pour l'environnement. Cependant, le caractère imprévisible de ces sources nécessite que des règles d'approvisionnement et de réseau soient établies pour un fonctionnement optimal du système.

Face à l'intermittence de ces énergies renouvelables, le stockage efficace de l'énergie électrique pour équilibrer la production d'énergie et la demande à différentes échelles de temps devient de plus en plus important. Plusieurs modes de stockage ont ainsi été étudiés tels que les supercondensateurs qui ont vu le jour avec le potentiel de permettre des avancées majeures dans le stockage de l'énergie.

Les supercondensateurs ont été considérés comme d'excellents candidats pour le stockage de l'énergie en raison de leur densité énergétique, longue durée de vie, densité de puissance, la capacité de charge/décharge rapide, large plage de température de fonctionnement et de leurs respects vers l'environnement. Ils sont aussi caractérisés par des performances intermédiaires entre les condensateurs et les batteries, les rendent utilisables dans diverses applications [3].

Malgré que les supercondensateurs soient toujours considérés comme un dispositif de stockage d'énergie relativement nouveau, il joue un rôle important dans la qualité de la vie moderne et l'expérience technologique.

## CHAPITRE I – INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

L'électronique, avec le développement des appareils portables, constitue le segment le plus important du marché des supercondensateurs, mais les secteurs de l'énergie et des transports devraient dépasser la croissance de l'électronique au cours des prochaines années. En fait, les supercondensateurs devraient dépasser les batteries dans les applications de véhicules hybrides et électriques en raison de leurs rendements aller-retour plus élevés [4].

Sur la base de la conception des électrodes, les recherches actuelles sur les condensateurs électrochimiques peuvent être classées en deux types selon le mécanisme de stockage : les condensateurs à double couche électrique (EDLC), les pseudocondensateurs [3,5].

- **Condensateurs à double couche électrique (EDLC) :** utilisent des électrodes de carbone ou ses dérivés avec une capacité électrostatique à double couche permettant la séparation des charges dans une double couche de Helmholtz à l'interface électrode/électrolyte [6,7].
- **Les pseudocondensateurs électrochimiques :** utilisent des électrodes en oxyde métallique ou en polymère conducteur avec une grande quantité de pseudocapacitance électrochimique en plus de la capacité à double couche. L'essence de la pseudocapacitance est d'origine faradique, impliquant des réactions redox rapides et réversibles entre l'électrolyte et des matériaux électro actifs à la surface de l'électrode [6,7].

Dans le cadre de cette thèse nous nous intéressons aux matériaux d'électrode des pseudocondensateurs, et nous allons présenter dans ce qui suit des explications plus détaillées de ce genre de supercondensateurs.

### I.2 LES PSEUDOCONDENSATEURS ÉLECTROCHIMIQUES

Grâce à ces caractéristiques exceptionnelles et une baisse continue des prix, les EDLC sont de plus en plus utilisés. Cependant, ils souffrent toutefois d'une faible densité d'énergie. Pour remédier à ce problème, les mécanismes pseudocapacitifs propres aux supercondensateurs redox rendent possible de stocker plus d'énergie que les supercondensateurs EDLC (une capacité 10 à 100 fois supérieure à celle des EDLC à base de carbone pur), avec des cycles de charge/décharge plus rapides que les technologies de batteries actuelles [6].

## CHAPITRE I – INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

La pseudocapacitance se produit lorsque des réactions d'oxydoréduction réversibles (pour assurer une charge et une décharge efficaces) se produisent à la surface d'un matériau d'électrode ou à proximité de celui-ci et sont suffisamment rapides pour que les caractéristiques électrochimiques du dispositif correspondent à celles d'un condensateur à base de carbone, mais avec des capacités nettement supérieures [7].

Étant donné que cette réaction d'oxydoréduction dépend fortement du potentiel de l'électrode, la variation de la quantité de charges résultant de cette réaction ( $dq$ ) est en relation avec la modification du potentiel de l'électrode ( $dV$ ). La dépendance de  $dq$  en  $dV$  ( $dq / dV$ ) est appelée la pseudocapacitance créée par la réaction redox [3].

Il est important de reconnaître que la pseudocapacitance dans les matériaux est une propriété relativement nouvelle. Elle a été découverte par **Conway** en 1975 [9]. Le composé de référence qui a permis à *Conway* de mettre en évidence le stockage pseudocapacitif est l'oxyde de ruthénium [7]. Il est probablement l'exemple le plus étudié. Il a suscité un grand intérêt en raison de sa capacité spécifique théorique élevée ( $\sim 1730 F/g$ ) et de sa conductivité électrique élevée, mais son potentiel de commercialisation à grande échelle est limité en raison de son coût élevé, la rareté de cet oxyde est également le principal facteur qui a orienté les chercheurs vers d'autres oxydes de métaux de transition.

Par conséquent, les recherches sur l'identification des matériaux et des caractéristiques électrochimiques susceptibles de générer une densité d'énergie élevée à des taux de charge-décharge plus rapides sont toujours en cours.

En général, la pseudocapacitance la plus courante provient de réactions d'oxydoréduction sur des matériaux à base d'oxydes métalliques et de polymères conducteurs qui présentent une combinaison de réactions de protonation et d'absorption dans la matrice polymère [3]. À ce jour, les oxydes de métaux de transition ont montré un comportement pseudocapacitif avec une capacité spécifique élevée. Les métaux de transition possèdent plusieurs états d'oxydation et c'est cette propriété qui leur confère une préférence pour une application capacitive [8].

Plusieurs exemples de pseudocapacitance élevée présentés dans le tableau. I. 1.

## CHAPITRE I – INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Tableau.I. 1 Performances capacitives de certains échantillons de matériaux pseudocapacitifs [7].

Matériau	Plage de voltage (V)	Capacitance (F/g)
<i>NiO</i>	0,7	100 – 3000
<i>RuO<sub>2</sub></i>	1,4	350 – 1500
<i>MnO<sub>2</sub></i>	0,9	150 – 700
<i>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	0,9	75
<i>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	0,8	170
<u>Polyaniline</u> (PANI)	0,8	115 – 1000
Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT)	0,8	60 – 250
polypyrrole (PPy)	0,8	150 – 420

### I.3 CONTEXTE DE CE PROJET DE THÈSE :

Comme nous avons déjà mentionné ci-dessus, les supercondensateurs sont des systèmes de stockage électrochimiques prometteurs. Ils peuvent stocker davantage d'énergie que les condensateurs diélectriques et délivrer une puissance supérieure à celle des batteries. Cependant, la densité d'énergie relativement faible dans les supercondensateurs est la principale limitation de leur utilisation comme source d'énergie principale pour remplacer les batteries. L'une des approches les plus intensives pour surmonter l'obstacle de la faible densité d'énergie consiste à développer de nouveaux matériaux d'électrode pour supercondensateurs.

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

Une électrode performante doit répondre aux critères suivants [6,7] :

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

## CHAPITRE I – INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Les matériaux les plus populaires utilisés comme matériaux d'électrodes sont le carbone, les oxydes de métaux et les polymères conducteurs.

**LES MATÉRIAUX CARBONÉS :** tels que le charbon actif, les nanotubes de carbone (Carbon Nanotubes, NTCs), les nanotubes de carbone à parois multiples (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNT), les nanotubes de carbone à paroi unique (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs) et le graphène sont généralement utilisés comme électrodes pour EDLC car ils présentent un comportement capacitif.

Depuis son premier isolement en 2004 par Novoselov et Geim, le graphène devient un excellent candidat en tant que composé dans des matériaux nanocomposites pour de nombreuses applications. Récemment, il a été proposé que le graphène puisse être utilisé comme matériau pour les applications de supercondensateur.

Le graphène a suscité un vif intérêt pour le stockage d'énergie électrochimique en raison de ses propriétés physiques et chimiques uniques, notamment [11] :

- Conductivité électrique supérieure au carbone graphitique ;
- Surface spécifique élevée - la surface spécifique théorique du graphène monocouche est de  $2620 \text{ m}^2/\text{g}$  ;
- Un rapport surface / volume élevé, qui fournit davantage de sites actifs pour l'adsorption d'ions et/ou les réactions électrochimiques ;
- Une épaisseur ultramince qui réduit évidemment la distance de diffusion des ions ;
- Une flexibilité structurelle qui ouvre la voie à la construction d'électrodes flexibles ;
- Stabilité thermique et chimique garantissant son utilisation dans des environnements difficiles ;
- Des groupes fonctionnels de surface abondants qui le rendent hydrophile dans les électrolytes aqueux et fournissent des sites de liaison avec d'autres atomes ou groupes fonctionnels ;
- Une large fenêtre électrochimique essentielle pour augmenter la densité d'énergie, qui est proportionnelle au carré de la tension de fenêtre.

Au cours de la dernière décennie, l'attention a été portée sur les matériaux à haute teneur en surface spécifique théorique à base de graphène, notamment le graphène exfolié électrochimiquement [11], et en particulier les préparations et les traitements à base d'oxyde de graphène (GO) [11,12], qui sont ensuite utilisés l'oxyde de graphène (*rGO*) et *rGO* dopé.

## CHAPITRE I – INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Les matériaux à base de graphène, définis comme ayant une proportion plus élevée de carbones liés  $sp^2$  que  $sp^3$ , présentent de fortes perspectives comme électrodes. Il a été démontré que les électrodes construites à partir de ces matériaux ne nécessitent ni additif de conductivité ni liant [12]. Il est intéressant de noter qu'il existe déjà une littérature importante sur les matériaux d'électrodes à base de graphène dont les performances dépassent de loin les références commerciales existantes.

**LES POLYMÈRES CONDUCTEURS ET LES OXYDES MÉTALLIQUES**: en particulier les oxydes de métaux de transition qui ont une capacité spécifique élevée et une faible résistance, sont des matériaux rédox. Par conséquent, ils sont utilisés comme matériau d'électrode pour pseudocondensateur.

Parmi les oxydes de métaux de transition, les oxydes de manganèse ( $Mn_xO_y$ ) dotés de différentes structures cristallographiques sont considérés comme un matériau actif prometteur pour les supercondensateurs en raison de son faible coût, de son abondance naturelle, de sa sécurité environnementale et de sa capacité théorique élevée. Lee et Goodenough [13], ont examiné, pour la première fois en 1999, le comportement pseudocapacitif du  $MnO_2$ . Le grand intérêt de  $MnO_2$  en tant que matériau d'électrode dans l'industrie des supercondensateurs est dû à sa capacité théorique et à sa capacité, son abondance naturelle, son faible coût et sa faible toxicité [14].

Il convient de noter que la plupart des études sur l'oxyde de manganèse entant qu'une électrode de supercondensateur sont basé sur le  $MnO_2$ . Cependant, les autres variétés d'oxydes de manganèse sont moins étudiées en tant que matériau d'électrode actif pour les supercondensateurs, notamment, l'hausmannite ( $Mn_3O_4$ ) en raison de ses propriétés isolantes intrinsèques. À la température ambiante,  $Mn_3O_4$  est caractérisé par une structure de spinelle normale dans laquelle  $Mn^{+3}$  héberge des sites octaédriques et  $Mn^{+2}$  héberge des sites tétraédriques.

Récemment, certaines études ont indiqué le développement des composites à base du graphène et le  $Mn_3O_4$  pour les dispositifs de stockage d'énergie. Raj et ses collaborateurs [15] ont rapporté la préparation de nanocomposites à base de nanoparticules de graphène et de  $Mn_3O_4$  en utilisant des ultrasons assistés à température ambiante, le matériau obtenu présente une capacité spécifique de  $312 F g^{-1}$  en présence de  $1 M$  de  $Na_2SO_4$ .

## CHAPITRE I – INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Subramani et al ont déclaré que le dépôt chimique de  $Mn_3O_4$  sur de l'oxyde de graphène réduit à température ambiante montre une capacité spécifique de  $131 F g^{-1}$  dans une solution de  $Na_2SO_4$  1 M [16].

Xiong et ses collègues ont signalé la synthèse d'électrode composite à base d'oxyde de graphène réduit et le  $Mn_3O_4$  en utilisant un procédé d'oxydation à l'air avec l'aide d'un tensioactif anionique. L'électrode obtenue présente une capacité volumétrique de  $52,2 F/cm^3$  avec une longue stabilité au cyclisme [17].

### I.4 PROBLÉMATIQUE ET STRATÉGIE

Bien que, les oxydes de manganèse fournissent une pseudocapacité supérieure par les biais de réactions redox par rapport au stockage de charges de surface de matériaux carbonés, ils présentent également des lacunes. On peut citer les inconvénients suivants [6,18] :

- De point de vue pratique, la capacité spécifique des électrodes à base d'oxyde de manganèse est plus faible, ces oxydes montrent seulement une capacité spécifique d'un cinquième ou un sixième de sa valeur théorique cela est due à la conductivité électronique pauvre et la forte densité de l'oxyde de manganèse.
- Le changement de structure induit par une variation de volume importante rompt la stabilité des matériaux d'électrode, entraînant une perte de capacité rapide pendant les processus de charge / décharge ;

À cet effet, et malgré les progrès importants réalisés dans les performances capacitatives des matériaux relativement nouveaux pour les électrodes, à base de l'incorporation de  $Mn_3O_4$  et le graphène lors d'études récentes ; Cependant, il reste encore des défis à relever pour commercialiser davantage ces matériaux, notamment afin d'atteindre de la spécificité théorique, évaluée à environ  $1400 F/g$  [19]. En outre, la plupart des travaux ont signalé un processus de synthèse complexe qui peut être mis à l'échelle et transféré au processus industriel.

À l'heure actuelle, les principaux obstacles à une adoption généralisée du supercondensateur proviennent de leur densité d'énergie relativement faible et de leur coût élevé perçu. Dans ce contexte, les travaux menés durant cette thèse sont dans le but d'attaquer ces défis et surmonter la limitation pratique. Pour cela nous avons mis au point trois différentes stratégies :

## CHAPITRE I – INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

La synthèse d'électrode d'oxyde de manganèse sur un substrat conducteur électrique (microfibre de carbone) par la méthode de DROP CASTING. Pour cette approche, nous avons préparé des nanocomposites contenant l'oxyde de manganèse déposé sur un substrat conducteur microfibre de carbone par la méthode simple dite du drop casting qui présente une facilité de mise en place et un matériel peu coûteux.

La synthèse d'électrode à base de graphène sur un substrat conducteur électrique (microfibre de carbone) par la méthode de DROP CASTING en utilisant la méthode d'exfoliation électrochimique d'une tige de graphite pour l'obtention de graphène suivi par l'utilisation de la méthode de drop casting pour déposer le graphène directement sur le substrat conducteur de papier microfibre de carbone.

La synthèse des nanocomposites à base de graphène et d'oxyde de manganèse sur un substrat conducteur électrique (microfibre de carbone) par la méthode de DROP CASTING

### I.5 OBJECTIF DE LA THÈSE

Ce travail présente la recherche sur les supercondensateurs, y compris la théorie de base des supercondensateurs, une revue des conceptions antérieures de supercondensateurs basée sur différents matériaux, ainsi qu'une description des méthodes de caractérisation utilisées pour évaluer les supercondensateurs.

L'objectif de cette thèse de recherche est de développer des supercondensateurs présentant simultanément une densité de puissance et une densité d'énergie élevées, à un faible coût de production en mettant en œuvre un nouveau matériau d'électrode basé sur la combinaison des matériaux en carbone notamment le graphène et l'hausmannite ( $Mn_3O_4$ ), avec des capacités spécifiques élevées, un prix peu élevé et une abondance naturelle.

### I.6 ORGANISATION DE LA THÈSE DE DOCTORAT

Le premier chapitre est une introduction générale qui est dédiée à des généralités en relation avec le sujet de la thèse, le contexte de ce projet, la problématique et la stratégie adoptée, l'objectif de la thèse et l'organisation du manuscrit.

Le deuxième chapitre de cette thèse présente une synthèse bibliographique qui introduit dans sa première partie le stockage en tant qu'élément très important afin de bien



## CHAPITRE I – INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

exploiter la production électrique à partir de sources d'énergies renouvelables. Nous présentons, également, un aperçu sur les différents dispositifs de stockage (condensateur, batterie et le supercondensateur). Sa deuxième partie décrit le principe de fonctionnement global d'un supercondensateur, puis les constituants de ce système seront détaillés. Les différents types de supercondensateurs existants (classés en trois catégories majeures) seront abordés, en mettant particulièrement l'accent sur les différents matériaux d'électrodes utilisés ou en développement. Les troisième et quatrième partie seront consacrées respectivement à la présentation du graphène et l'hausmannite ( $Mn_3O_4$ ).

Le troisième chapitre s'intéressera aux différentes méthodes de caractérisation électrochimique et morphologique mises en œuvre au cinquième chapitre, en particulier :

- La voltampérométrie cyclique (VC)
- La charge/décharge galvanostatique (CDG)
- La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)
- La microscopie électronique à balayage (MEB)
- La diffraction des rayons X (DRX)
- La spectroscopie infrarouge (IR)
- La spectroscopie Raman

Au quatrième chapitre la partie expérimentale sera présentée. Cette partie présentera les conditions expérimentales appliquées dans cette étude et définira l'appareillage utilisé et en décrira les principes essentiels de fonctionnement. Elle résumera, également, toutes les procédures utilisées dans la synthèse de graphène et les nouvelles électrodes élaborées à base de  $Mn_3O_4$  et de papier de carbone. L'évaluation électrochimique du nouveau matériau élaboré ( $MFC - G - Mn_3O_4$ ) sera étudiée en dispositif dans un système symétrique à deux électrodes.

L'objet de cinquième chapitre sera la présentation des résultats des caractérisations structurales et électrochimique ainsi qu'une étude de stabilité des matériaux nanocomposites à base de graphène et d'oxyde de manganèse par méthode simple dite du **Drop Casting** qui présente une facilité de mise en place et un matériel peu coûteux. Les caractérisations électrochimiques seront effectuées dans un milieu aqueux ( $Na_2SO_4$ ) à une température ambiante et sous pression atmosphérique, Afin d'étudier les performances des électrodes synthétisées.

## CHAPITRE I – INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Les résultats des caractérisations structurales et électrochimiques de graphène déposé sur la microfibre en carbone en milieu aqueux seront exposés au cinquième chapitre ainsi que Les résultats électrochimiques de graphène déposé sur la microfibre en carbone dans un milieu ferrocyanure de potassium  $[Fe(CN)_6]^{-3}[Fe(CN)_6]^{-4}$  pour valider le bon contact électrique entre le graphène et le substrat *MFC* (papier microfibre de carbone) et l'efficacité de nos protocoles de synthèse d'électrode carbonée *MFC – G* . Nous presentrons ensuite les résultats des caractérisations structurales et électrochimiques de  $Mn_3O_4$  déposé sur substrat de *MFC – G* par simple méthode du drop casting et les résultats des caractérisations morphologiques et électrochimiques de  $Mn_3O_4$  déposé directement sur le *MFC* pour former une électrode *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* dans des conditions similaires .

La dernière partie de notre travail sera consacré à l'élaboration de supercondensateur symétrique (un prototype) à partir des électrodes synthétisées dans les chapitres précédents en milieux aqueux  $1M Na_2SO_4$ .

L'intérêt de ces dispositifs est d'améliorer les densités d'énergie tout en maintenant des densités de puissance élevées. Les dispositifs symétriques principalement étudiés seront ceux constitués d'électrodes réalisées à base des « meilleurs » matériaux en milieux aqueux que nous aurons validés dans les chapitres précédents.

Enfin, la conclusion générale mettra en lumière les principaux résultats obtenus durant ces travaux de thèse ainsi que les perspectives envisagées.

**CHAPITRE II**  
**REVUE DE LA LITTÉRATURE**

### II.1 STOCKAGE DE L'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE

#### II.1.1 LES ÉNERGIES RENOUVELABLES, UNE PRIORITÉ EN ALGÉRIE.

Dès le XIXe siècle, la révolution industrielle a accéléré le besoin en électricité. Au fil des années, les usages de l'électricité se multiplient grâce à son universalité et sa plasticité pour améliorer la performance de l'industrie, la qualité des transports, le confort des habitats et rendre possible le développement des technologies de l'information. Cette complexité entraîne des besoins énergétiques croissants en termes de puissance, d'autonomie et de durée de vie.

À cet effet, les énergies renouvelables (EnR) ont progressé à un rythme sans précédent au cours de la dernière décennie et ont toujours dépassé les attentes, de nouveaux records étant établis chaque année et un nombre croissant de pays s'engageant dans leurs transitions énergétiques respectives [1,20]. Ces énergies vertes proviennent de sources naturelles telles que la lumière du soleil, le vent, la pluie, les marées, les plantes, les algues et la chaleur géothermique. Ces ressources énergétiques sont renouvelables, ce qui signifie qu'elles sont naturellement reconstituées. En revanche, les combustibles fossiles constituent une ressource limitée dont le développement nécessite des millions d'années et continuera de diminuer avec l'utilisation [21]. Les sources d'énergies renouvelables ont également un impact beaucoup moins important sur l'environnement que les combustibles fossiles, qui produisent des polluants tels que les gaz à effet de serre, contribuant ainsi au changement climatique [20].

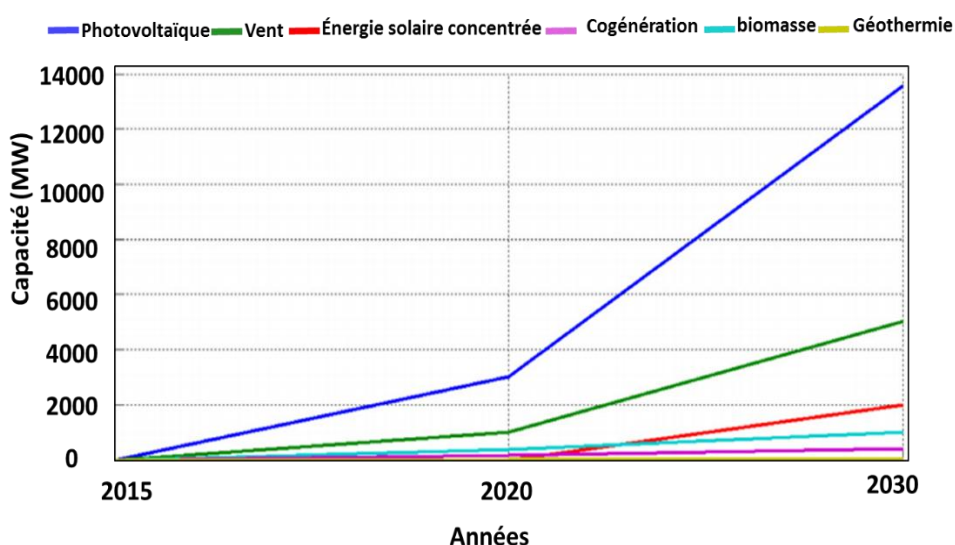


Fig.II. 1 Programme algérien des énergies renouvelables (Objectifs d'évolution par secteur) [20]

L'Algérie amorce une dynamique d'énergie verte en lançant un programme ambitieux de développement des énergies renouvelables. A la faveur de ce programme, les énergies renouvelables se placent au cœur des politiques énergétiques et économiques menées par l'Algérie : d'ici 2030, environ 40% de la production d'électricité destinée à la consommation nationale sera d'origine renouvelable (Fig. II. 1) [20].

### II.1.2 STOCKAGE DE L'ÉLECTRICITÉ

Bien évidemment, l'énergie verte présente des avantages non négligeables, notamment environnementaux et économiques. Cependant, elle n'est pas parfaite. Même si elles sont de plus en plus prévisibles, ces sources d'énergie ne seront jamais programmables. Ainsi, le stockage offre un moyen de gérer le rapport entre l'énergie produite et la demande des consommateurs en aplanissant les pics et les creux d'approvisionnement.

L'électricité est le secteur dont la demande d'énergie va augmenter le plus rapidement au niveau mondial. Dans la course à l'efficacité, les appareils électroniques doivent être de plus en plus rapides, petits, performants et regroupés de multiples fonctionnalités. Cette complexité entraîne des besoins énergétiques croissants en termes de puissance, d'autonomie et de durée de vie. ***De ce fait, la question du stockage de l'électricité a mobilisé les scientifiques depuis déjà deux siècles et reste encore l'une des clés de l'évolution du système*** énergétiques [23].

#### II.1.2.1 CARACTÉRISTIQUES DES MOYENS DE STOCKAGE

Les technologies de stockage d'énergie sont aujourd'hui utilisées dans de nombreuses applications pratiques, notamment l'électronique portable, les véhicules électriques hybrides et les équipements militaires. Le dispositif de stockage doit répondre aux besoins des applications. Ainsi, ils existent des paramètres qui définissent ces périphériques de stockage et qui seront retenus comme des critères de comparaison. Les caractéristiques les plus pertinents sont les suivants [1,6] :

##### II.1.2.1.1 CAPACITE DE STOCKAGE

Elle est définie comme la quantité d'énergie disponible dans le dispositif de stockage à la fin du cycle de charge. La décharge est souvent incomplète et, par conséquent, la capacité de stockage est définie sur la base de l'énergie totale stockée,  $W_{st}$ , qui est supérieure à l'énergie utile à un point de fonctionnement particulier,  $W_{ut}$ .

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

### II.1.2.1.2 ÉNERGIE DISPONIBLE

Elle est déterminée par les dimensions du système générateur-moteur utilisé dans le processus de conversion de l'énergie stockée. La puissance disponible est généralement exprimée en valeur moyenne. De plus, une valeur de crête,  $P_{max}$ , est souvent utilisée pour représenter la puissance maximale dans les cycles de charge et de décharge. De plus, l'énergie fournie dans la décharge, ou profondeur de décharge, est le rapport entre l'énergie libérée et la quantité d'énergie pouvant être stockée. Cette valeur est généralement indiquée en pourcentage.

### II.1.2.1.3 TAUX DE TRANSMISSION DE PUISSANCE

Le stockage d'énergie est un processus lent qui doit ensuite libérer rapidement de l'énergie à la demande. La puissance de sortie, ou décharge, peut être un facteur limitant appelé taux de transmission de la puissance. Ce débit détermine le temps nécessaire pour extraire l'énergie stockée. La puissance doit être disponible pour la livraison pendant les heures de pointe, c'est-à-dire que la quantité d'énergie utilisée, si elle est significative, est représentative d'une conception du système non optimale ou d'une limite fondamentale de l'appareil de stockage.

### II.1.2.1.4 TEMPS DE DÉCHARGE

Il s'agit de la durée maximale de décharge en puissance,  $\tau(s) = W_{st}/P_{max}$ . Cela dépend de la profondeur de décharge et des conditions de fonctionnement du système, à puissance constante ou non.

### II.1.2.1.5 EFFICACITÉ

C'est le rapport entre l'énergie libérée et l'énergie stockée,  $\eta = W_{ut}/W_{st}$ . Cette définition est souvent simplifiée à l'excès car elle est basée sur un seul point d'opération. Pour que le système de stockage soit vraiment compétitif, il doit avoir une bonne efficacité globale. Cela signifie que, pour un fonctionnement optimal, la chaîne de transfert de puissance doit avoir des pertes limitées en termes de transfert d'énergie et d'autodécharge.

### II.1.2.1.6 DURABILITÉ (CAPACITÉ DE CYCLE)

Il s'agit du nombre de fois que l'unité de stockage peut libérer le niveau d'énergie pour lequel elle a été conçue après chaque recharge, exprimée en nombre maximum de cycles  $N$  (un cycle correspond à une charge et à une décharge).

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

### II.1.2.2 TECHNOLOGIES DE STOCKAGE D'ÉNERGIE POUR APPLICATIONS ÉLECTRIQUES

#### II.1.2.2.1 MÉCANISMES DU STOCKAGE

Des efforts importants ont été déployés pour comprendre en profondeur et de manière exhaustive les processus de stockage d'énergie afin de développer des dispositifs de stockage polyvalents et d'améliorer leurs performances. En général les systèmes de stockage reposent sur deux modes de stockage des charges [6,7] :

En électrochimie, il existe une distinction nette entre ces processus de stockage. Alors, il semble important de définir au préalable ces deux notions, qui sont à la base des distinctions existantes entre les différents systèmes de stockage de l'énergie [3, 6].

##### a) Processus non-faradique

Dans un processus non-faradique l'accumulation de charge est accomplie de façon électrostatique par la présence de charges positives et négatives qui n'implique pas une réaction chimique mais un réarrangement de charges ainsi qu'un processus d'adsorption d'ions à l'interface en question. Le fait qu'il soit un phénomène de surface ainsi que l'absence de réactions chimiques lui confère deux caractéristiques : rapidité et réversibilité.

##### b) Processus faradique

Dans un processus faradique, le processus de stockage de charge est accompli par le transfert électronique qui produit un changement de l'état d'oxydation d'un matériau électroactif (ex : oxyde métallique) en suivant la loi de Faraday. Les processus faradiques impliquent des réactions d'oxydo/réduction réversibles au cœur de l'espèce électroactive (électrode) ce qui met en place de transformations chimiques et par conséquent de grandes énergies spécifiques. Le courant ainsi généré (faradique), est affecté principalement par les vitesses de transport de réactifs ou de masse dans la solution et de transfert d'électrons à l'interface électrode/électrolyte où le transport le plus lent déterminera la vitesse de flux de courant ; donc une puissance spécifique limitée. En plus, les matériaux d'électrodes intervenantes subissent une transformation lors du cyclage ce qui les mettent plus à risque de subir des dégradations et d'avoir une durée de vie limitée.

L'efficacité de ces deux modes de stockage de l'énergie électrique, qui sont généralement des processus plus réversibles, est généralement bien supérieure à celle des systèmes de combustion de carburant, qui sont limités par les considérations thermodynamiques.

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

### II.1.2.2.2 ÉLÉMENTS DE STOCKAGE

Les moyens de stocker l'énergie électrique sont divers et variés et peuvent être classés dans différentes catégories en fonction de leurs performances (capacité de stockage, énergie/puissance, stabilité ...) et de leurs caractéristiques.

On recense aujourd'hui trois grands types de systèmes permettant de stocker réversiblement l'énergie électrique : les condensateurs diélectriques, les batteries et les supercondensateurs (qui sont situés techniquement entre les deux en termes d'énergie et de puissance) [25].

#### a) La batterie :

Depuis la création de la pile Volta en 1801 par **Alessandro Volta** et le premier accumulateur au plomb en 1859 mis au point par **Gaston Planté**, d'énormes progrès ont été réalisés dans le domaine des batteries [26, 27].

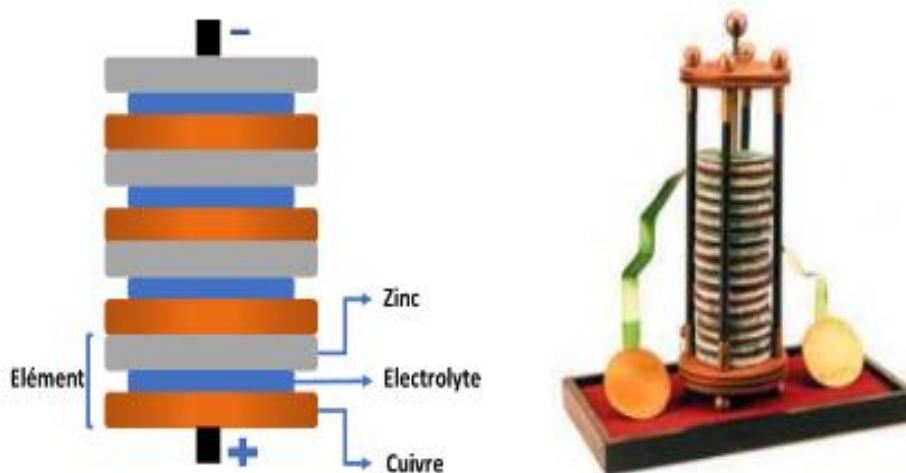


Fig.II. 2 Schéma d'une pile de Volta Cuivre-Zinc

Aujourd'hui, on peut trouver les batteries dans presque tous les véhicules à moteur (automobiles, bateaux, avions), tous les types d'équipements électroniques portables (téléphones portables, ordinateurs, radios portables), les bâtiments (comme alimentations de secours), les outils sans fil, les lampes de poche, détecteurs de fumée, stimulateurs cardiaques, instruments biomédicaux, montres-bracelets, appareils auditifs, etc. [27,28].

La batterie est un dispositif électrochimique capable de stocker de l'énergie électrique sous forme d'énergie grâce à des réactions d'oxydo-réduction. Chaque réaction



## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

d'oxydation et de réduction est associée au potentiel de cellule standard  $E^0$ , qui peut être calculé à partir des informations thermodynamiques comme suit [26, 27] :

$$E^0 = \frac{-\Delta G_0}{zF} \quad (\text{II.1})$$

Où,  $\Delta G_0$  est l'énergie libre standard de Gibbs,  $z$  est le nombre d'électrons échangés et  $F$  est le constant de faraday.

Les batteries sont composées de plus d'une cellule électrochimique. La cellule électrochimique est l'unité de base à partir de laquelle les batteries sont construites. Une cellule contient une électrode positive (cathode) où se déroule la réduction des métaux, une électrode négative (anode) pour l'oxydation des métaux, ces électrodes sont imprégnées par un électrolyte conducteur pour permettre la circulation des ions [27]. Le séparateur sert à éviter au maximum les courts-circuits dans la batterie. Les cellules peuvent être connectées électriquement les unes aux autres pour former l'ensemble appelé batterie (Fig. II. 3) [29].

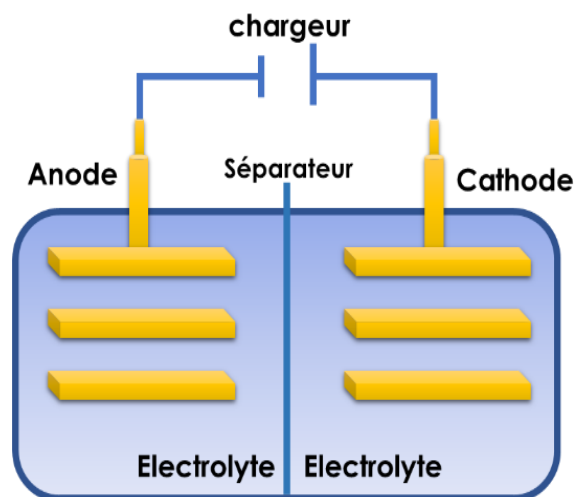


Fig.II. 3 Schéma général d'une batterie.

On peut aussi distinguer deux familles des batteries : primaires (non rechargeables) et secondaires (rechargeables) en fonction de leur capacité de recharge électrique [27].

### ✓ Batteries primaires

Dans les batteries primaires, les réactions des électrodes ne sont pas réversibles, c'est-à-dire que l'application de l'énergie externe ne reconstruira pas les électrodes, par conséquent, les cellules ne sont pas rechargeables. Après la décharge, ils sont jetés. Les batteries primaires sont pratiques pour les applications qui consomment de l'énergie

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

occasionnellement, mais elles peuvent coûter cher lorsqu'elles sont utilisées continuellement. Le prix est un autre problème lorsque les packs sont remplacés après chaque mission, quelle que soit la durée d'utilisation [27,30].

Certaines des principales batteries primaires sont [26,30] :

- **Batterie Zinc - Carbone** : Elles ont un voltage nominal de 1,5 V par cellule. Leur avantage est qu'elles sont bon marché mais elles ont tendance à perdre environ 15% de leur capacité par année.
- **Batteries à l'alcaline et manganèse** : Elles ont un voltage nominal de 1,5 V par cellule. Elles sont considérablement plus chères que les batteries carbone/zinc, mais elles ont 3 fois la capacité de celles-là et perdent normalement seulement environ 7% de leur capacité par année.
- **Batteries au lithium** : Elles sont très populaires en raison de leur haute voltage nominal (3 V) et de leur densité d'énergie élevée, elles perdent en général moins de 2% de leur capacité par année. Ces batteries au lithium utilisent une feuille de lithium comme anode, différents matériaux actifs de cathode tels que  $CuO$ ,  $CuS$ ,  $CF$ ,  $MnO_2$ , etc. avec des électrolytes organiques conducteurs d'ions lithium.

Sur le plan commercial, les matériaux d'électrode positive les plus largement adoptés sont  $CF$  et  $MnO_2$  [26].

Le tableau. II. 1 résume les différents types de batteries primaires et leurs caractéristiques [29].

Tableau.II. 1 Diverses batteries primaires et leurs caractéristiques

Systeme	Cathode	Anode	Voltage nominale (V)	Energie spécifiques (Wh/kg)	Densité d'énergie (Wh/l)
Zinc - Carbon	$MnO_2$	$Zn$	1,55	65	100
Alcaline et manganèse	$MnO_2$	$Zn$	1,50	95	220
Lithium manganèse dioxyde	$MnO_2$	$Li$	3,60	200	400

### ✓ Batteries secondaires

Pour les batteries secondaires, les réactions des électrodes sont réversibles et les batteries peuvent donc être rechargeables. Ainsi, les batteries rechargeables servent de source d'énergie ainsi que de systèmes de stockage d'énergie [30,31,34].

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

Plusieurs types de batteries secondaires sont utilisés pour le stockage d'énergie. Tous sont constitués de cellules électrochimiques, bien qu'aucun type de cellule ne soit adapté à toutes les applications. Les plus importantes sont brièvement décrites dans cette section.

- **Les batteries d'acide/plomb** : Elles sont le type le plus ancien (inventées en 1859) et connues parmi les batteries rechargeables disponibles [26,31]. La technologie des batteries plomb-acide n'est pas compliquée et les coûts de fabrication sont bas (les cellules d'acide/plomb sont faites d'une série de plaques en plomb immergées dans l'acide sulfurique) ; toutefois, ces batteries sont lentes à charger, ne peuvent pas être complètement déchargées et ont un nombre limité de cycles de charge / décharge, en raison de leur faible rapport poids / énergie et de leur faible rapport énergie / volume. Le plomb et l'acide sulfurique utilisés sont également très toxiques et génèrent des risques environnementaux, ce qui peut être particulièrement ironique lorsqu'ils sont utilisés pour accompagner des sources d'énergie propres telles que les systèmes photovoltaïques [27,30].
- **Les batteries au nickel cadmium** : Ils sont composés d'une électrode positive avec de l'oxyhydroxyde de nickel comme matériau actif et d'une électrode négative composée de cadmium métallique. Ceux-ci sont séparés par un diviseur en nylon. L'électrolyte, qui ne subit aucun changement significatif au cours du fonctionnement, est de l'hydroxyde de potassium aqueux [31]. Pendant la décharge, l'oxyhydroxyde de nickel se combine avec de l'eau et produit de l'hydroxyde de nickel et un ion hydroxyde. L'hydroxyde de cadmium est produit à l'électrode négative. Pour charger la batterie, le processus peut être inversé. Cependant, pendant la charge, de l'oxygène peut être produit à l'électrode positive et de l'hydrogène peut être produit à l'électrode négative. En conséquence, une certaine quantité d'eau et d'addition d'eau sont nécessaires, mais beaucoup moins que celles requises pour une batterie plomb-acide. Il existe deux types des batteries nickel-cadmium, la batterie scellée et la batterie ventilée [30,31]. Récemment, les piles au nickel-cadmium sont devenues populaires comme un stockage pour la production d'énergie solaire car elles peuvent supporter des températures élevées [31].
- **Les batteries lithium-ion** : Les batteries lithium-ion ont pénétré de manière significative sur les marchés de l'électronique portable et sont en train de passer à des applications pour véhicules hybrides et électriques. Il existe trois types de batteries lithium-ion à usage commercial, telles que le cobalt, le manganèse et le phosphate. Lorsque les batteries lithium-ion

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

sont utilisées pour des applications à grande échelle, elles servent à la régulation et à la gestion de l'énergie et sont utilisées pendant quelques minutes de fonctionnement. Elles offrent au moins deux fois la capacité des batteries au nickel métal-hybride [32].

Il est à noter qu'ils existent d'autres types de batteries qu'il serait impossible de les citer en détail dans ce rapport, des exemples sont les batteries zinc-brome, les batteries redox vanadium, les batteries sodium-soufre et les batteries à flux.

Les différents types de batteries primaires et leurs caractéristiques sont présentés dans le tableau. II. 2 [29] :

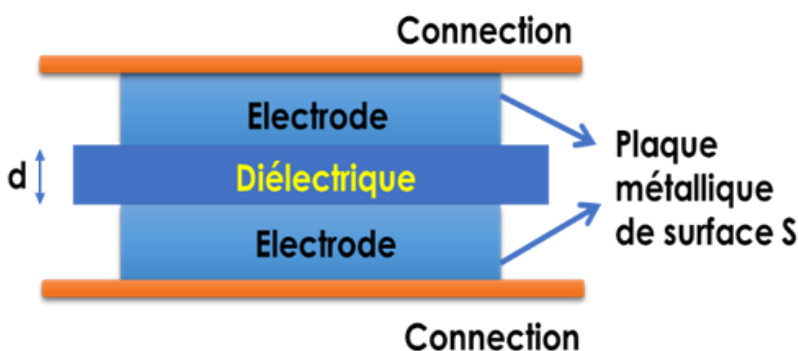
**Tableau.II. 2 Diverses batteries secondaires et leurs caractéristiques.**

Systeme	Cathode	Anode	Voltage nominale (V)	Energie spécifiques (Wh/kg)	Densité d'énergie (Wh/l)
Acide/plomb	$PbO_2$	$Pb$	2	35	80
$Ni - Cd$	$NiOOH$	$Cd$	1,2	50	100
Lithium-ion	$LiCoO_2$	$Li$	3,7	165	420

### b) Le condensateur

Le premier condensateur fut réalisé par le hollandais **Pieter van Musschenbroek** (1692 – 1761) qui en découvrit les propriétés presque par hasard en même temps que l'allemand Georg von Kleist (1700 – 1748), au cours de ses expériences sur l'électricité [7,35].

Le condensateur est utilisé dans tous les ig, grand public, compte tenu de leur grande puissance spécifique et leur densité d'énergie relativement faible. La Fig. II. 4 présente la structure de base du condensateur. Il est constitué de deux armatures conductrices séparées par une constante diélectrique absolue du matériau ( $\epsilon$ ) [3,35].



**Fig.II. 4 Structure de base du condensateur**

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

### ✓ Grandeurs caractéristiques

Les condensateurs se caractérisent par de nombreuses grandeurs physiques qui définissent et limitent ses domaines d'application. Par exemple [36] :

#### ▪ **La capacité électrique :**

Elle se détermine essentiellement en fonction de la géométrie des armatures et de la nature du ou des isolants ; sa valeur est souvent :

$$C[F] = \varepsilon S/d \quad (II.2)$$

Où,  $S$  est la surface des armatures en regard (en mètre carré :  $m^2$ ),  $d$  est la distance entre les armatures (en mètre :  $m$ ), et  $\varepsilon$  la permittivité du diélectrique (en Farad/Mètre :  $Fm^{-1}$ ).

#### ▪ **L'énergie stockée :** qui est donnée par :

$$W_c[J] = CU^2/2 \quad (II.3)$$

Avec  $U$  est la tension aux bornes du condensateur.

### ✓ Charge et décharge du condensateur

Lorsqu'un condensateur est connecté à un circuit avec une source de courant continu, une charge positive s'accumule rapidement sur une plaque, tandis qu'une charge négative correspondante s'accumule sur l'autre plaque, et une différence de potentiel due à cette charge est établie entre les deux plaques Fig. II. 5. La charge réelle  $Q$  (Coulombs) sur les plaques du condensateur peut être calculée comme suit [27,37] :

$$Q = C \times U \quad (II.4)$$

Où :  $C$  est la capacité, en Farads ( $F$ ) et  $U$  est la tension, en Volts ( $V$ )

La décharge du condensateur peut facilement être observée. Il suffit de retirer le condensateur et de le brancher par exemple, aux bornes d'une résistance [37].

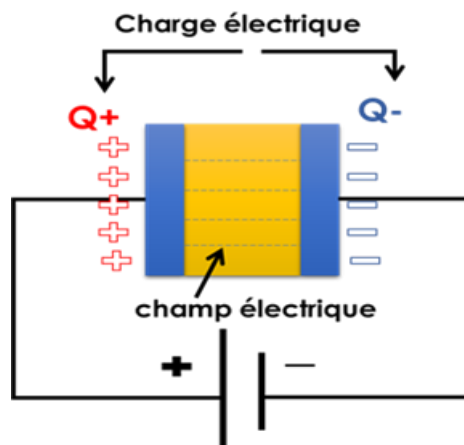


Fig.II. 5 Principe du fonctionnement d'un condensateur

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

### ✓ TYPES DES CONDENSATEURS

Les performances électriques des condensateurs dépendent de la nature du diélectrique et de la structure électrode-isolant-électrode. Ces considérations permettent de les classer en trois grandes familles [3, 38] :

#### ▪ **Les condensateurs céramiques :**

Ils sont des composants très répandus dans les appareils et dans tous les domaines. Ils sont constitués de couches alternées de métal et de céramique, le matériau céramique jouant le rôle de diélectrique. Conventionnellement, l'argent-Palladium ( $Ag - Pd$ ) est utilisé comme matériau d'électrode et le titanate de baryum ( $BaTiO_3$ ) est utilisé comme céramique diélectrique. Les autres matériaux céramiques identifiés et utilisés sont  $CaZrO_3$ ,  $MgTiO_3$ ,  $SrTiO_3$  etc. [3,38].

#### ▪ **Les condensateurs à film (condensateurs en plastique) :**

Ils sont les types de condensateurs les plus couramment disponibles, constitués d'une famille relativement grande de condensateurs, la différence étant dans les propriétés des diélectriques utilisés, tels que le polyester (Mylar), le polystyrène, le polypropylène, le polycarbonate, le papier métallisé, le téflon, etc. Les condensateurs à film sont disponibles dans des capacités allant de  $5 pF$  à  $100 \mu F$ . On atteint aujourd'hui, avec le polypropylène aluminisé environ  $0,3 Wh/litre$  [3].

#### ▪ **Les condensateurs électrolytiques :**

Ils sont les types de condensateurs qui utilisent un électrolyte (un électrolyte est une substance contenant des ions mobiles) [3]. Un électrolyte est un liquide ou un gel contenant une concentration élevée d'ions. Presque tous les condensateurs électrolytiques sont polarisés, ce qui signifie que la tension sur la borne positive doit toujours être supérieure à la tension sur la borne négative [3]. De nombreux chercheurs tentent d'améliorer les performances de ces condensateurs électrolytiques en modifiant l'électrode ou l'électrolyte. La technologie électrolytique est limitée en tension ( $600 V$ ), en énergie unitaire ( $600 J$ ) ainsi qu'en puissance de décharge ( $10 mA/\mu F$  à  $40^\circ C$ ), l'énergie volumique maximale vaut environ  $600 J/litre$ .

### c) LE SUPERCONDENSATEUR

Il est important de garder à l'esprit les différences fondamentales entre les condensateurs et les batteries, tant dans leurs matériaux / structures que dans les différents mécanismes physico-chimiques impliqués dans leur fonctionnement, ce qui affecte les performances en termes d'énergie et de puissance [6,27,42].

Depuis 1950, les chercheurs ont développé des condensateurs avec des électrodes en charbon actif afin de remplir le fossé entre les batteries et le condensateur conventionnel en permettant d'obtenir des densités de puissance ( $\sim 10 - 20 \text{ kW.kg}^{-1}$ ) et d'énergie ( $\sim 5 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ) positionnées de façon intermédiaire entre ces deux technologies [3,6,42].

#### ✓ Structure de base d'un supercondensateur

Un supercondensateur se compose de deux collecteurs de courant, deux électrodes carbonées poreuses immergées dans un électrolyte (reliant ioniquement les deux électrodes). Un séparateur poreux est placé entre les deux électrodes (Fig. II. 6) [6,7].

Lorsque l'on applique une tension entre deux électrodes immergées dans une solution électrolytique, une double couche électrique se forme à l'interface séparant les deux corps [5].

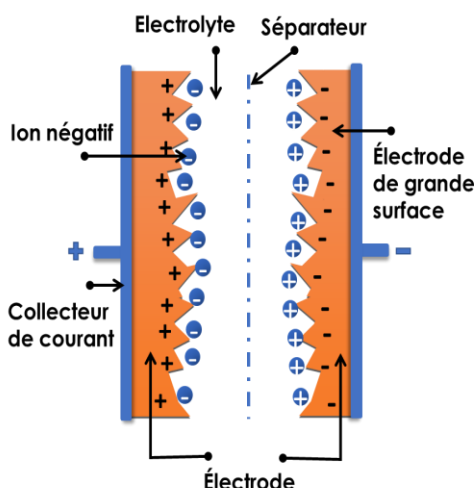


Fig.II. 6 Structure d'un supercondensateur (EDLC).

#### ✓ Types des supercondensateurs

Dans cette section, nous allons présenter brièvement les différents types des supercondensateurs. La structure, le mécanisme et les performances des types des supercondensateurs sont décrits en détail subséquemment dans le prochain chapitre.

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

Les variations dans le mécanisme de stockage conduisent à trois classifications différentes pour les supercondensateurs [3,6,7] :

Il convient aussi de noter que le choix du matériau de l'électrode revêt une importance primordiale dans les supercondensateurs, car il en détermine les propriétés électriques. Il existe différentes technologies d'électrodes, elles peuvent être [7,27,43] :

- **Les matériaux au carbone** : Depuis le début de la fabrication des supercondensateurs, ils ont été utilisés en raison de leur grande surface.
- **Les oxydes de métaux** : qui offrent des options attrayantes en tant que matériau d'électrode en raison de leur capacité spécifique élevée et de leur faible résistance, facilitant la construction de supercondensateurs à haute énergie et de puissance.
- **Les polymères conducteurs** : Dans ce cas, le procédé de réduction-oxydation est utilisé pour stocker et libérer une charge.

### d) COMPARAISON DES DISPOSITIFS DE STOCKAGE D'ÉNERGIE

Comme le montre la Fig. II. 7, le diagramme de Ragone est un graphique standard permettant de comparer les performances de stockage d'énergie de divers dispositifs telles que les batteries, les condensateurs classiques, et les supercondensateurs.

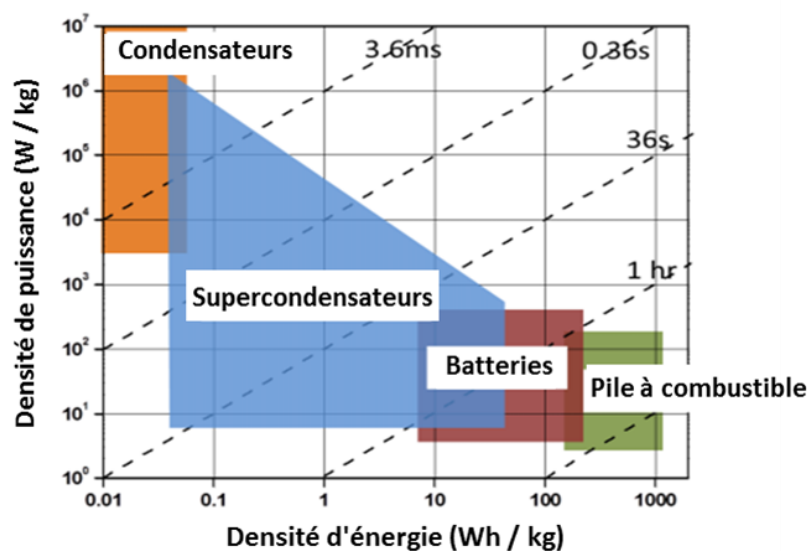


Fig.II. 7 Le diagramme de Ragone pour les différents dispositifs de stockage d'énergie.

Les valeurs de densité d'énergie (en  $Wh / kg$ ) sont tracées en fonction de la densité de puissance (en  $W / kg$ ). Il peut être complété par des lignes transversales (en secondes par exemple) qui indiquent le temps nécessaire à la charge ou la décharge des systèmes de stockage [27,44].



## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

Les lignes pointillées indiquent le temps nécessaire pour charger ou décharger l'appareil. Le graphique montre que, les supercondensateurs stockent plus de puissance qu'une batterie et plus d'énergie qu'un condensateur. Pour cette raison, il apporte des avantages significatifs dans les applications à puissance de pointe, telles que le freinage par récupération, l'accélération des véhicules électriques et l'alimentation sans coupure [6].

Le tableau. II. 3 indique les performances détaillées pour les différents dispositifs [3].

**Tableau.II. 3 Comparaison des performances des différents dispositifs de stockage d'énergie.**

	Condensateur	Supercondensateur	Batteries
<b>Energie spécifique</b> (Wh. kg <sup>-1</sup> )	< 0,1	1 à 10	20 à 100
<b>Puissance spécifique</b> (kW. kg <sup>-1</sup> )	1 à 100	0,5 à 10	0,05 à 0,2
<b>Durée de vie (cycles)</b>	> 10 <sup>5</sup>	> 10 <sup>5</sup>	500 à 2000
<b>Durée de charge</b>	10 <sup>-6</sup> à 10 <sup>-3</sup> secondes	1 à 30 secondes	0,3 à 3 heures
<b>Durée de décharge</b>	10 <sup>-6</sup> à 10 <sup>-3</sup> secondes	1 à 30 secondes	1 à 5 heures

### II.2 LES SUPERCONDENSATEURS

Avec l'invention des supercondensateurs, un autre dispositif de stockage d'énergie important est apparu, offrant des propriétés électrochimiques élevées, une densité de puissance élevée et une bonne stabilité. Ces performances se situent entre celles des batteries (en termes d'énergie) et celles des condensateurs classiques (en termes de puissance), ce qui rend ces dispositifs avec encore un large avenir devant eux.

L'objet de cette partie est de présenter en détails la technologie supercondensateur. Nous exposerons alors :

#### II.2.1 CONTEXTE HISTORIQUE

Comme indiqué à la partie précédente de ce chapitre, les condensateurs électrostatiques et électrolytiques sont considérés comme des condensateurs de première et de deuxième génération. Ces premiers condensateurs ont été développés pour être utilisés en tant qu'éléments de circuit primaires pour contenir des charges de courant continu au microfarad ou pour filtrer les fréquences des circuits de courant alternatif [3]. Avec l'évolution

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

rapide des matériaux, la troisième génération appelée supercondensateur a été inventée [3,6].

Alors que l'idée que des charges pouvaient s'accumuler sur les solides était connue depuis l'antiquité (le mot grec désignant l'ambre à électron remonte à l'époque grecque), le premier brevet pour un condensateur électrochimique n'a été déposé qu'en 1957 par General Electric [7,46]. Ce condensateur était constitué d'électrodes de carbone poreuses utilisant le mécanisme de capacité à double couche pour la charge. Avec d'autres modifications, le premier supercondensateur pratique a été mis au point par SOHIO (Standard Oil of Ohio) en utilisant une pâte de carbone trempée dans un électrolyte comme décrit dans un brevet de 1970. En 1978, NEC (Nippon Electric Company) a finalement introduit (sous licence de SOHIO) les premiers condensateurs sous le nom de « supercondensateur » et son application a été utilisée pour fournir une alimentation de secours permettant de conserver la mémoire de l'ordinateur [7]. La croissance rapide de l'électronique mobile et des véhicules à énergies alternatives a créé un besoin en dispositifs de stockage d'énergie électrochimiques avancés avec des capacités de puissance élevées. Ce besoin a conduit à une recherche et à un développement substantiel de supercondensateurs. Au début des années 90, le département d'énergie des États-Unis (Department of Energy : DOE) a fortement plaidé pour le financement de la recherche sur les batteries et les supercondensateurs, afin de sensibiliser la communauté internationale au potentiel des supercondensateurs. Depuis lors, Les supercondensateurs ont évolué à travers plusieurs générations de conceptions basées sur le développement des matériaux d'électrode, de composites, d'hybridation et d'électrolytes appropriés pour améliorer les performances et réduire les coûts [6].

Des grands efforts ont été consacrés à la recherche et au développement de supercondensateurs afin d'améliorer les performances, notamment en augmentant leur densité énergétique. Pour cela, des supercondensateurs plus avancés, appelés pseudocondensateurs, dans lesquels les matériaux électroactifs sont composés de particules de carbone pour former des matériaux d'électrode composites, ont été développés. La réaction électrochimique du matériau électroactif dans un pseudocondensateur a lieu à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte via des mécanismes d'adsorption, d'intercalation ou de réduction-oxydation (redox) [3]. De cette manière, la capacité de l'électrode et la densité d'énergie peuvent être augmentées de manière significative.

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

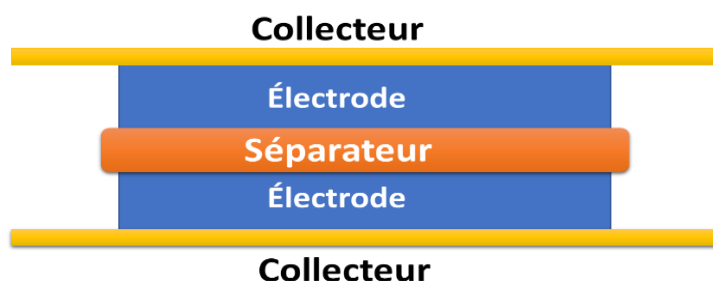
Le tableau. II. 4 présente une liste actualisée des fabricants des supercondensateurs d'échelle des services publics [47].

**Tableau.II. 4 Fabricants actuels des supercondensateurs pour applications à grande échelle.**

Société	Nom de dispositif	Pays	Plage de tension (V)	Capacitance (F)
AVX	Bestcap	USA	3,5 – 12	0,022 – 0,56
Cap XX	Super Capacitor	Australie	2,25 – 4,5	0,09 – 2,8
COPPER	Pwoer stor	USA	2,5 – 5	0,47 – 50
ELNA	Dyna cap	USA	2,5 – 6,8	0,033 – 100
ESMA	Capacitor modules	Russie	12 – 52	100 – 8000
EPCOS	Ultra-capacitor	USA	2,3 – 2,5	5 – 5000
Evans	Capattery	USA	5,5 – 11	0,01 – 1,5
Kold Ban	Kapower	USA	12	1000
Maxwell	boostcap	USA	2,5	1,6 – 2600
NEC	supercapacitor	Japan	3,5 – 12	0,01 – 6,5
Nesscap	EDLC	Corée du Sud	2,7	10 – 5000
Panasonic	Gold capacitor	Japan	2,3 – 5,5	0,1 – 2000

### II.2.2 CONSTRUCTION D'UN SUPERCONDENSATEUR CLASSIQUE

Le supercondensateur peut être considéré comme deux électrodes poreuses déposées sur une feuille métallique (collecteurs de courant), avec un séparateur intercalé, le tout étant imprégné par un électrolyte organique ou aqueux (Fig. II. 8). Le séparateur est une membrane isolante et poreuse caractérisée par une haute conductivité ionique et une grande résistance électronique [6,27].



**Fig.II. 8 Constitution de base d'un supercondensateur**

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

### II.2.2.1 LE COLLECTEUR DE COURANT

Les collecteurs de courant assurent la collecte des électrons. Ils sont le lien entre l'électrode et le circuit électrique externe. Le matériau choisi pour les construire doit être un bon conducteur électronique afin de minimiser la résistance interne du supercondensateur. L'aluminium est un matériau couramment utilisé comme collecteur de courant. Ce dernier est choisi pour sa conductivité électronique élevée, sa stabilité de surface ainsi que sa faible masse volumique [27].

### II.2.2.2 LE SÉPARATEUR

Le séparateur est un isolant électronique afin d'éviter les courts-circuits et poreux afin de faciliter le transfert ionique de l'électrolyte vers les électrodes. Il doit être aussi le plus fin possible pour diminuer la résistance série du système. Les membranes les plus utilisées sont des séparateurs formés d'une monocouche de polyéthylène, de polypropylène ou encore de triples couches polypropylène/polyéthylène/polypropylène [27].

### II.2.2.3 L'ÉLECTRODES

Le stockage de charges à double couche est un processus de surface et les caractéristiques de surface de l'électrode influencent grandement la capacité de supercondensateurs. Alors, la sélection des matériaux joue un rôle important dans la détermination des propriétés électriques d'un supercondensateur. Il existe trois catégories principales pour les matériaux d'électrode de supercondensateur **que nous allons présenter ultérieurement dans ce chapitre**. Ceux-ci sont ; (i) à base de carbone avec une surface spécifique élevée, par exemple le charbon actif, le nanotube de carbone et le graphène, (ii) des oxydes de métaux de transition tels que  $RuO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $NiO$ ,  $Co_3O_4$ ,  $IrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $V_2O_5$  et  $MoO_2$ , et (iii) des matériaux polymères conducteurs par exemple le polypyrrole, la polyaniline et le polythiophène [46].

Une électrode performante doit répondre aux critères suivants [5,13 ,49] :

### II.2.2.4 L'ÉLECTROLYTE

L'électrolyte, qui réside entre les deux électrodes et le séparateur, est également l'un des composants des supercondensateurs les plus importants. Les fabricants de supercondensateurs essaient toujours de satisfaire au besoin d'un électrolyte qui réponde aux contraintes liées à la conductivité, la concentration, la nature des ions ainsi que la stabilité

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

électrochimique et thermique. Le choix de leur matériau est une étape tout aussi importante que le choix du matériau pour les électrodes.

Les électrolytes liquides conventionnels utilisés dans un supercondensateur peuvent être classés en trois types [27] :

✓ **Les électrolytes organiques :**

Elles sont les plus utilisés dans les supercondensateurs commerciaux en raison de la tension de dissociation élevée. Les supercondensateurs qui utilisent des électrolytes organiques peuvent atteindre des valeurs de tension normales de  $2V$  à  $2,5V$ . Néanmoins, la plupart des électrolytes organiques présentent comme inconvénients la résistance électrique élevée ce qui limite la densité de puissance. Parmi les électrolytes organiques, l'acétonitrile et le carbonate de propylène (PC), le tétrafluoroborate de triéthylméthylammonium (TEMABF<sub>4</sub>) sont les solvants les plus couramment utilisés.

✓ **Les électrolytes aqueux :**

Tels que  $H_2SO_4$ ,  $KOH$ ,  $KCl$  et  $Na_2SO_4$ , présentent comme avantages : une faible résistance et des fortes concentrations ioniques par rapport aux électrolytes organiques. Elles ont des tensions de rupture autour de  $1V$  mais ont une conductivité supérieure à celle des électrolytes organiques.

✓ **Les liquides ioniques :**

Ils sont une classe de sels organiques avec des propriétés électrolytiques souhaitables telles qu'une conductivité ionique élevée, une faible pression de vapeur, une ininflammabilité, une fenêtre électrochimique large et une stabilité thermique élevée. G. Yushin [5]. a rapporté qu'un EDLC symétrique préparé par un électrolyte liquide ionique EMImBF<sub>4</sub> présentait une capacité spécifique élevée de  $300 F/g$  à la fenêtre de tension de  $2,2 V$ .

En général, les exigences pour un électrolyte idéal sont les suivantes :

1. Une large fenêtre de potentiel ;
2. Une conductivité ionique élevée ;
3. Une stabilité chimique et électrochimique élevée ;
4. Une large plage de températures de fonctionnement ;
5. Respectueux de l'environnement ;

### II.2.3 CATÉGORIES DES SUPERCONDENSATEURS

Les bases des supercondensateurs ont été examinées et discutées par de nombreuses revues. Le supercondensateur est un terme général désignant différents types

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

de condensateurs électrochimiques. Alors, Il est extrêmement important d'utiliser la bonne terminologie pour distinguer les différents types. Comme indiqué brièvement au-dessus, une distinction est faite entre les EDLC, les pseudocondensateurs et les condensateurs hybrides. Les différences entre ces types 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 (Fig. II. 9) [47].

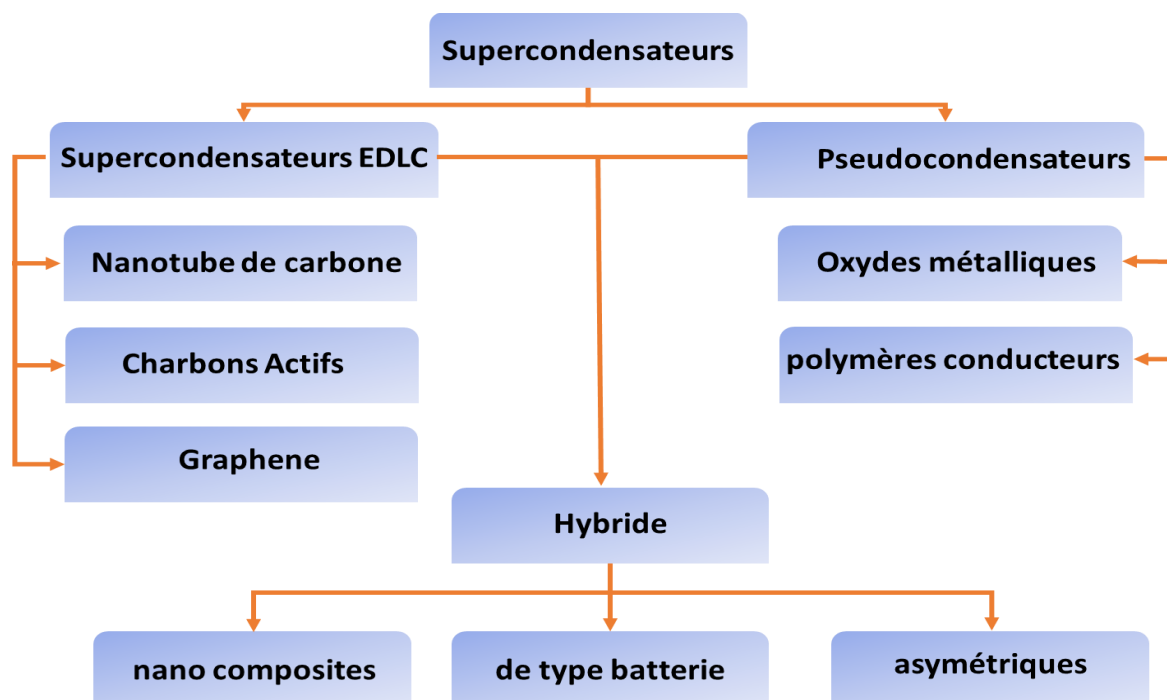


Fig.II. 9 Les différents types des supercondensateurs [47]

### II.2.3.1 SUPERCONDENSATEURS EDLC- MATÉRIAUX CARBONÉS POREUX :

Les supercondensateurs EDLCs ont été décrit pour la première fois par Rightmire [3]. Ils sont la première génération de supercondensateurs dans lesquels le stockage de charge s'effectue par distribution des ions d'électrolyte au voisinage de la surface de chaque électrode, sous l'influence électrostatique de la tension appliquée. Il se crée ainsi aux interfaces une zone de charge d'espace, appelée double couche électrique d'épaisseur limitée à quelques nanomètres, et dans laquelle règne un champ électrique relativement intense. Bien que ce type stocke l'énergie de manière purement électrostatique, la capacité spécifique ( $Fg^{-1}$ ) augmente considérablement en tirant parti des avantages de la grande porosité et de la grande surface spécifique ( $m^2g^{-1}$ ) des matériaux d'électrode actifs, par exemple, le charbon actif [6,7].

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

### II.2.3.1.1 THÉORIE DE LA DOUBLE COUCHE ÉLECTRIQUE

Le concept de stockage de l'énergie électrique dans la double couche électrique formée à l'interface entre une électrode et une solution électrolytique est connu depuis la fin des années 1800 [6]. Ce concept est étudié par les chimistes depuis le 19<sup>ème</sup> siècle, lorsque *von Helmholtz* a développé et modélisé pour la première fois le concept de double couche dans les enquêtes sur les suspensions colloïdales [57, 58].

La double couche électrique constitue actuellement la principale direction suivie dans le développement des supercondensateurs. Ainsi, une analyse de la nature et la structure de cette couche double électrique s'impose, pour la compréhension du fonctionnement des supercondensateurs [6, 7].

#### a) PRINCIPE

À l'équilibre thermodynamique, les anions et les cations d'un électrolyte "libre" (soumis à aucune force extérieure) sont répartis de manière homogène. Cette homogénéité va être brisée lors de la polarisation des électrodes suite à l'application d'une différence de potentiel. L'électrode négative possédera un excès d'électron  $qe$  et inversement pour l'électrode positive qui aura un déficit de charge  $-qe$ . Ces charges libres dans les électrodes vont venir se positionner dans la région proche de l'interface électrode/électrolyte et donc créer un champ électrostatique. Celui-ci va imposer une réorganisation des ions dans l'électrolyte afin d'obtenir l'électro neutralité. Il va donc se créer à chaque interface un excès d'ions de charge opposée et de taille similaire à celles présentes dans l'électrode : c'est la "double couche électrique" [7].

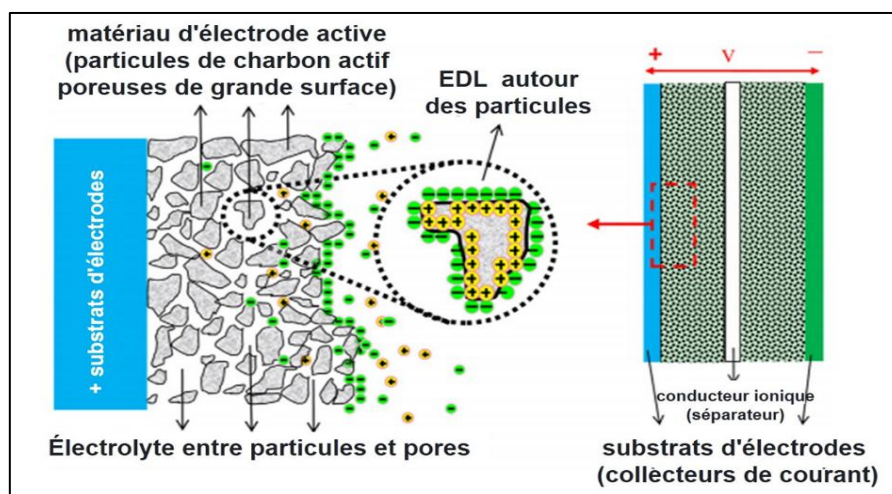


Fig.II. 10 Mécanisme de stockage de charge dans un EDLC (électrode : le charbon actif poreux) [42]

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

La Fig. II. 10 illustre les ions déplacés dans l'électrolyte dans les pores interconnectés de l'électrode et les charges d'équilibrage sur les surfaces des parois des pores qui sont formées entre les particules de charbon actif [59, 61].

Le stockage de charge dans les EDLCs est hautement réversible, ce qui leur permet d'obtenir des stabilités de cycle très élevées. Les EDLCs fonctionnent généralement avec des caractéristiques de performance stables pour un grand nombre de cycles de charge-décharge, atteignant parfois  $10^6$  cycles [43].

### b) MODÈLES DE LA DOUBLE COUCHE ÉLECTRIQUE

Le modèle à double couche est utilisé pour visualiser l'environnement ionique au voisinage d'une surface chargée. Il peut s'agir d'un métal sous potentiel ou de la présence de groupes ioniques à la surface d'un diélectrique. Il est plus facile de comprendre ce modèle comme une séquence d'étapes qui auraient lieu près de la surface si ses ions neutralisants étaient éliminés subitement.

Historiquement, la modélisation théorique du phénomène de double-couche électrique a été donnée par Helmholtz (1879) d'une façon plus simple, puis complétés par les travaux de physicien français Georges Gouy (1910). Elle a été ensuite modifiée par Chapman (1913), Stern (1924) et Grahame (1948) [57].

Dans cette section, nous exposons, les trois principales approches physiques de la couche double électrique, à savoir :

#### ✓ Modèle de Helmholtz

Helmholtz, physiologiste et physicien allemand du 19<sup>ème</sup> siècle, a découvert le phénomène EDL pour la première fois et l'a décrit avec un modèle simple, considérant le concept de séparation des charges à l'interface entre une électrode métallique et une solution électrolytique [5, 57].

L'électrode contient une densité de charge ( $\sigma_M$ ) résultant d'un excès ( $\sigma_M$ ) ou d'un déficit ( $-\sigma_M$ ) d'électrons à la surface de l'électrode. La charge de l'électrode est équilibrée par la redistribution des ions dans la solution par une quantité égale mais chargée de manière opposée. Le résultat est deux couches de charge opposée à l'interface électrode/électrolyte, séparées par une distance atomique  $l = d/2$  d'environ 2 à 3 Å, l'une de nature électronique côté électrode, l'autre de nature ionique et de signe opposé côté électrolyte (Fig. II. 11) [19].



## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

Le potentiel dans la couche de Helmholtz est décrit par l'équation de Poisson en 1D, qui relie le potentiel à la distribution de charge [5, 60] :

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \quad (\text{II.5})$$

Où  $\varphi$  est le potentiel électrique,  $\rho$  est la densité de charge,  $x$  est la distance de l'électrode,  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\varepsilon_r$  est la permittivité relative du milieu.

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{II.6})$$

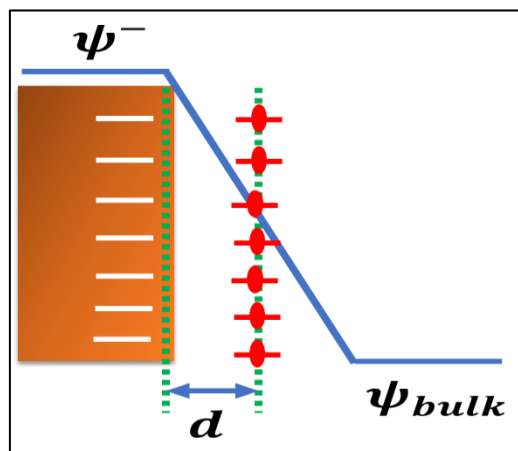


Fig.II. 11 Modèle de Helmholtz

Ce comportement est comparable au problème classique d'un condensateur à plaques parallèles, c'est-à-dire que l'EDL est capable de stocker une charge électrique. Par conséquent, la capacité double couche par unité de surface est donnée par [5,43, 60] :

$$C_H = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{l} \quad (\text{II.7})$$

Un défaut est inhérent au modèle de Helmholtz. Il est devenu évident que les ions du côté solution de la double couche ne resteraient pas dans un réseau compact statique, mais seraient soumis aux effets de la fluctuation thermique selon le principe de Boltzmann [5].

### ✓ Modèle de Gouy et Chapman

Gouy et Chapman ont été les premiers à examiner le mouvement thermique des ions près d'une surface chargée (Fig. II. 12). Ce modèle comporte une couche diffuse de charges en solution qui correspond à une distribution de Boltzmann [5, 60] :

$$n_i = n_i^0 \exp\left(\frac{-z_i e \varphi}{kT}\right) \quad (II.8)$$

où

- $n_i^0$  est la concentration de l'ion  $i$  dans la masse,
- $e$  est la charge unitaire,
- $z_i$  est la charge de l'ion  $i$ ,
- $k$  est la constante de Boltzmann,
- $T$  est température absolue.

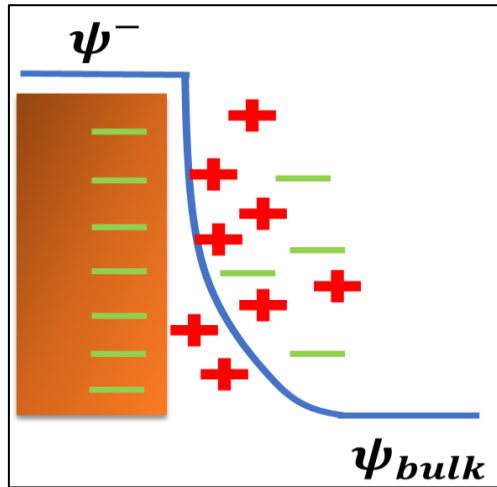


Fig.II. 12 Modèle de Gouy et Chapman.

La densité de charge totale par unité de volume pour toutes les espèces ioniques est la somme de tous les ions [60] :

$$\rho(x) = \sum_i n_i e z_i = \sum_i n_i^0 e z_i \exp\left(\frac{-z_i e \varphi}{kT}\right) \quad (II.9)$$

Gouy et Chapman ont présenté un modèle mathématique basé sur l'application combinée de l'équation de Boltzmann et de l'équation de Poisson [6, 60] :

L'équation de Poisson pour relier le potentiel à la densité de charge ; L'équation de Boltzmann a été utilisée pour déterminer la distribution des ions. Les ions étaient considérés comme des charges ponctuelles sans volume

Combinant Eq. (II.6) et Eq. (II.9) conduit à l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \sum_i n_i^0 z_i \exp\left(\frac{-z_i e \varphi}{kT}\right) \quad (II.10)$$

La capacité différentielle est donnée par :

$$C_{G-C} = \left( \frac{2z^2 e^2 n_i^0 \epsilon_r \epsilon_0}{kT} \right)^{1/2} \cosh \left( \frac{ze\phi_0}{2kT} \right) \quad (\text{II.11})$$

Le modèle de Gouy-Chapman est une approche de type champ continu comprenant des ions ponctuels en équilibre thermodynamique et en négligeant les corrélations statistiques. Pour les électrolytes à faible concentration, cette théorie a permis de prédire des profils ioniques proches de surfaces planes et faiblement incurvées ainsi que les forces résultantes. Cependant, il est connu de surestimer les concentrations fortement ioniques à proximité de surfaces chargées. En particulier, cette lacune de la théorie Poisson-Boltzmann est prononcée pour les surfaces fortement chargées et les ions multivalents.

✓ **Modèle de Stern**

Le problème sérieux de modèle de Gouy-Chapman est la surestimation de la capacité à double couche. De plus, le modèle ne prend pas en compte la structure déformée par effet stérique et force d'hydratation ou problème de chevauchement apparaissant dans les nanopores [57]. En 1924, Stern a combiné les deux modèles précédents en adaptant la couche compacte d'ions utilisée par Helmholtz à côté de la couche diffuse de Gouy Chapman s'étendant dans la solution en vrac. Il a pris en compte le fait que les ions ont une taille finie et que, par conséquent, l'approche la plus proche de OHP vers l'électrode variera avec le rayon ionique (Fig. II. 13).

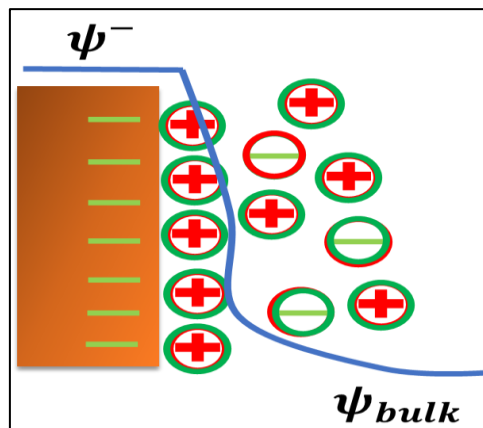


Fig.II. 13 Modèle de Stern.

En termes mathématiques, la capacité différentielle de la double couche  $C_s$  est équivalente à deux condensateurs en série [57] :

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{G-C}} \quad (\text{II.12})$$

### c) MATÉRIAUX D'ÉLECTRODES EDLCS

Les EDLCS sont en développement depuis plus de 30 ans, mais ce n'est que dans les dix dernières années que les mécanismes de stockage de l'énergie dans les électrodes en film de carbone ont été approfondis. Les EDLCS se distinguent principalement par la forme de carbone qu'ils utilisent comme matériau d'électrode (qui ont généralement une surface plus élevée, un coût inférieur et des techniques de fabrication mieux établies que les autres matériaux.). Les atomes de carbone nanostructurés, tels que le charbon actif, les NTC et le graphène, représentent les matériaux de choix pour l'électrode en raison de leur grande surface, de leur porosité, de leur stabilité sur une large fenêtre de potentiel, ainsi qu'intrinsèquement faible résistance électrique [7].

Nous allons présenter un aperçu sur les différentes structures de carbone utilisées dans les EDLCS.

#### ✓ Charbons Actifs

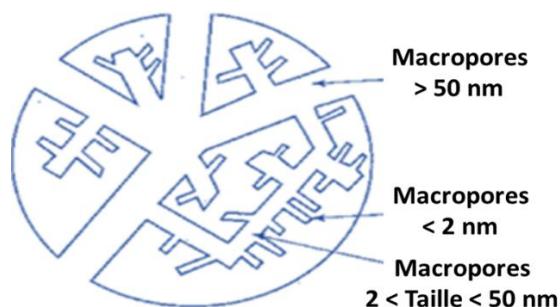
Le matériau d'électrode le plus utilisé est le charbon actif, en raison de sa grande surface, de ses propriétés électriques et de son coût modéré. Le charbon actif peut être produit par une activation physique ou chimique à partir de divers types de matériaux carbonés (par exemple le bois, la noix de houille, etc.) [43, 57]. Selon les méthodes d'activation et les précurseurs de carbone utilisés, le charbon actif possède de nombreuses propriétés physicochimiques avec des surfaces développées pouvant aller jusqu'à  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ses supercondensateurs peuvent varier sur une large plage de  $40 - 220 \text{ F g}^{-1}$ , en fonction du type d'électrolyte utilisé et de la façon dont il est traité [5].

La plupart des dispositifs commerciaux actuels utilisent des électrodes à base de charbon actif dans des électrolytes organiques d'une tension de fonctionnement jusqu'à  $2,7 \text{ V}$ . Les électrolytes utilisés dans ce type de réacteur ont une capacité de charbon actif d'environ  $100 \text{ F/g}$  et  $50 \text{ F/cm}^3$ ; dans les électrolytes aqueux, il peut être augmenté jusqu'à  $200 \text{ F/g}$  mais la tension de la cellule est limitée à  $0,9 \text{ V}$  [43].

La structure poreuse du charbon actif obtenue à l'aide de processus d'activation présentait une large distribution de tailles de pores composée de micropores ( $< 2 \text{ nm}$ ), de mésopores ( $2-50 \text{ nm}$ ) et de macropores ( $> 50 \text{ nm}$ ) [40]. Pratiquement, la distribution de la taille des pores dans la plupart des matériaux à base de charbon actif n'est pas optimale en raison d'un mauvais contrôle de la taille des pores dans le processus d'activation. Il en résulte

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

que la grande surface du carbone ne peut pas être pleinement exploitée pour former la double couche [62].

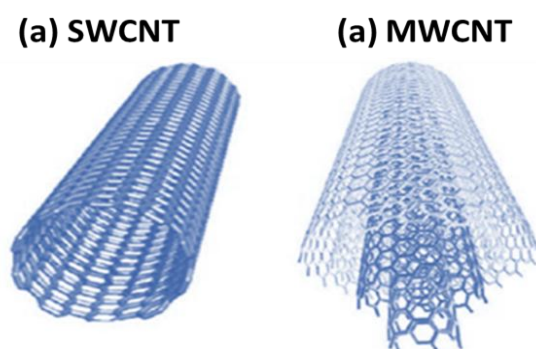


**Fig.II. 14 La distribution de la taille des pores dans des matériaux à base de carbone actif [63]**

La distribution de la taille des pores des électrodes de carbone actif est un domaine de recherche majeur dans la conception EDLC. Dans ce contexte, les recherches suggèrent une relation empirique entre la distribution des tailles de pores, la densité d'énergie et la densité de puissance du dispositif.

### ✓ Nanotubes de carbone

Les EDLCs ont été identifiés comme une application potentiellement prometteuse pour les nanotubes de carbone (*NTC*), en raison de la bonne conductivité électronique et de leur grande surface spécifique facilement accessible. De plus, ils offrent un bon support pour les matériaux actifs en raison de leur grande résilience mécanique et de leur réseau tubulaire ouvert [64,65]. Les *NTC* sont produits à partir de la décomposition catalytique des hydrocarbures. Selon les paramètres de synthèse (le nombre de couches), les nanotubes de carbone peuvent être classés en deux types principaux, à savoir les nanotubes de carbone à paroi unique (*SWCNT*) et nanotubes de carbone à parois multiples (*MWCNT*), combinant à la fois une surface externe entièrement accessible et une conductivité électrique très élevée [67].



**Fig.II. 15 Représentation d'un nanotube monofeuillet (a) et multifeuillet (b).**

### ✓ Graphène

Le graphène, un matériau carboné bidimensionnel, depuis la démonstration de son isolement facile par l'exfoliation du graphite en 2004 par Novoselov, Geim et ses collaborateurs (du de l'université de Manchester et prix Nobel de physique en 2010 suite à cette découverte), a suscité un intérêt considérable de la part de la communauté scientifique [67]. Il a récemment fait l'objet des recherches intéressantes dans les applications de stockage d'énergie en raison de ses caractéristiques remarquables (**que nous allons présenter ultérieurement**) : excellente stabilité chimique, conductivité électrique élevée et ses propriétés mécaniques supérieures [17, 68].

La synthèse du graphène fait référence à tout procédé de fabrication du graphène, en fonction de la taille, de la pureté et de la cristallinité souhaitées du produit final. Les approches de synthèse du graphène courantes comprennent l'exfoliation mécanique à partir d'un substrat de graphite Pyrolytique Hautement Orienté (HOPG), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la réduction de l'oxyde de graphène par chauffage [68, 69].

Le graphène est composé d'une couche unique d'atomes de carbone organisés dans une structure en nid d'abeilles [69].

La structure cristallographique du graphène est constituée d'une cellule unitaire hexagonale avec 2 atomes de carbone. Chaque atome de carbone dans le graphène est lié de façon covalente à trois autres atomes à travers des liaisons  $\sigma$  (chevauchement frontal) d'orbitales hybrides  $sp^2$  (Fig. II. 16 b), ces liaisons sont très fortes [68].

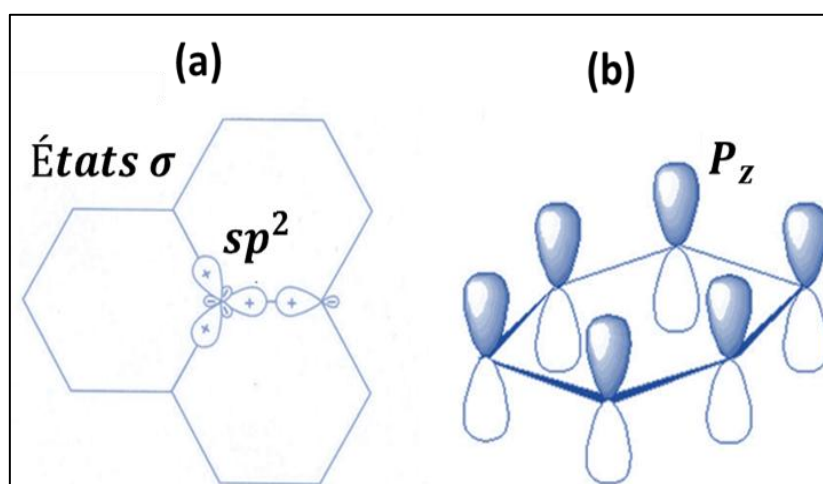


Fig.II. 16 (a) Liaisons  $\sigma$  d'un plan de graphène. (b) Orbitales p d'un plan de graphène

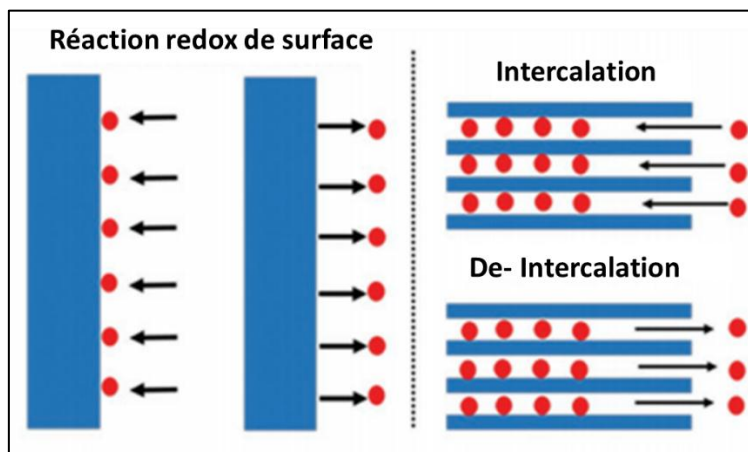
## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

### II.2.3.2 PSEUDOCONDENSATEURS

Avec la croissance rapide de l'électronique mobile et des véhicules hybrides, la recherche a développé les pseudo-supercondensateurs ou supercondensateurs faradiques [6]. Afin d'augmenter leur capacité, certains matériaux redox actifs électrochimiques peuvent être utilisés pour fabriquer des matériaux d'électrode pour supercondensateur. Contrairement aux EDLC, qui stockent une charge électrostatiquement, les pseudocondensateurs stockent les charges de manière faradique par le transfert de charge entre une électrode et un électrolyte. Ces processus faradiques peuvent donner une capacité 10 à 100 fois supérieure à celle des EDLC à base de carbone pur [6, 7].

La réaction redox dans une couche d'électrode doit être électrochimiquement réversible ou semi-réversible pour assurer une charge et une décharge efficaces. Si la couche d'électrode est entièrement composée d'un matériau actif électrochimique réversible, l'électrode se comportera comme une batterie rechargeable [7].

Outre la réversibilité des matériaux pseudocapacitifs des supercondensateurs, leur voie de réaction redox doit se situer dans une plage de potentiel pratique. Alors, la gamme de réversibilité et de potentiel de réaction, ainsi que les coûts des matériaux, sont des limitations communes à l'utilité du comportement pseudocapacitif.



**Fig.II. 17 Mécanisme de stockage pour les pseudocondensateur [56]**

La pseudocapacitance la plus courante provient de réactions d'oxydo-réduction sur des matériaux à base d'oxydes métalliques et des polymères conducteurs qui présentent une combinaison de réactions de protonation et d'absorption dans la matrice polymère. Toutefois, dans une couche d'électrode pseudocondensatrice contenant à la fois un matériau

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

électrochimiquement inerte tel que le charbon actif et une substance électrochimiquement active telle qu'un matériau redox [6].

### ✓ Les polymères conducteurs :

Les polymères conducteurs électroniques dopés  $\pi$ , tels que le polypyrrole, le polythiophène, la polyaniline, changent leur conductance électronique en fonction du potentiel d'électrode, c'est-à-dire du degré d'oxydation, ce qui améliore la pseudocapacité et la capacité à double couche (DLC) [7]. Ces matériaux sont utilisés comme matière active d'électrode dans les pseudocondensateurs en raison de leurs : coût relativement bas, capacité spécifique (de l'ordre de 200  $F/g$  et pouvant atteindre 400  $F/g$ ) et conductivité relativement élevée comparée à ce que l'on a avec des composés carbonés de type charbon actif. Cependant, de nombreux problèmes restent à résoudre, eu égard notamment à la stabilité en température, ainsi qu'à une puissance et une cyclabilité limitées [7].

Li et al [70] ont fabriqué des films de polyaniline sur de l'acier inoxydable en utilisant un procédé d'électropolymérisation.

Kim et al [71] ont déposé des couches minces de polypyrrole d'une épaisseur de 5 à 10  $nm$  sur des fibres de carbone en utilisant une polymérisation chimique in situ. L'épaisseur du polypyrrole pourrait être facilement contrôlée par la variation de la concentration de pyrrole en solution. Il a été montré que les supercondensateurs du polypyrrole testés dans une solution de  $KOH$  6  $M$  étaient respectivement de 588 et 550  $F/g$  à des vitesses de balayage de 30 et 200  $mV/s$ .

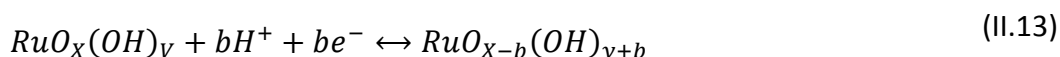
### ✓ Les oxydes métalliques conducteurs électroniques

Les oxydes de métaux de transition sont considérés comme la prochaine génération de matériaux d'électrodes utilisés dans la recherche et l'application de pseudocapacitance. Les matériaux à base d'oxydes sont connus pour présenter un grand nombre d'états d'oxydation à des potentiels spécifiques ce qui permet le développement d'une capacité maximale (plus le nombre d'états d'oxydation est élevé plus le nombre de réactions redox possibles est grand et donc plus la charge stockée sera importante) [3,6]. Un autre avantage des oxydes de métaux cristallins est que leurs conductivités relativement élevées permettent la propagation de charges le long des structures de réseau de couches superficielles minces.



- **L'oxyde de ruthénium ( $RuO_2$ )**

L'oxyde de ruthénium est l'un des matériaux les plus étudiés pour les pseudocondensateurs en raison de sa capacité spécifique élevée, de sa conductivité élevée, de sa longue durée de vie, de sa grande fenêtre tension et de ses réactions redox hautement réversibles. La réaction redox rapide de  $RuO_2$  suit le mécanisme suivant et contient trois états d'oxydation ( $0 \leq b \leq 2$ ) dans une fenêtre de potentiel de 1,2 V [6,7] :



Malheureusement, bien que ce matériau d'électrode de  $RuO_2$  puisse donner des performances exceptionnelles, sa toxicité, son coût élevé et sa rareté limitent son application pratique dans les supercondensateurs. À cet égard, la recherche et le développement ont déplacé leurs ressources vers des alternatives moins toxiques et moins coûteuses. Ces dernières années, de nombreux oxydes de métaux de transition ont été étudiés comme matériau d'électrode [43].

- **Oxydes de manganèse  $Mn_xO_y$**

Les oxydes de manganèse ( $Mn_xO_y$ ) sont considérés comme des matériaux les plus prometteurs pour les systèmes de stockage d'énergie, notamment les batteries et les supercondensateurs. Les oxydes de manganèse présentent une classe de matériaux écologiques comparés aux autres oxydes de métaux, nocifs uniquement par inhalation excessive ou imbibage [71]. En raison de la valence variable des cations de manganèse, la chimie de ses composés est très riche.

Il existe de nombreuses variétés d'oxydes de manganèse ayant  $Mn$  dans différents états d'oxydation tels que  $Mn^{+2}$ ,  $Mn^{+3}$  et  $Mn^{+4}$ , ce qui en fait des matériaux d'électrode prometteur pour le dispositif de stockage. Les différents états d'oxydation du manganèse entraînent la formation de  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  et  $Mn_3O_4$  [72].

Parmi ceux-ci, l'hausmannite ( $Mn_3O_4$ ), utilisé dans notre contribution, a particulièrement attiré l'attention de la recherche en raison de ses caractéristiques structurales distinctes associées à des propriétés physicochimiques fascinantes qui présentent un grand intérêt pour les applications de stockage [16].

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

Les travaux de recherche sur le  $Mn_3O_4$  sont limités par rapport aux autres oxydes de manganèse et ont donc suscité beaucoup d'attention dans des différents domaines de recherches. La structure et les propriétés de ce composé inorganique seront détaillées ultérieurement dans ce chapitre.

- **L'oxyde de nickel  $NiO$**

L'oxyde de nickel  $NiO$  est un autre candidat alternatif pour les applications de stockage d'énergie en solution alcaline en raison de son faible coût, de sa faible toxicité et de sa capacité spécifique élevée (théoriquement est de  $3750 Fg^{-1}$ ). Le mécanisme de charge de  $NiO$  dans les électrolytes de  $KOH$  pourrait être présenté comme suit [7] :



Il convient également de noter que le procédé de préparation peut affecter de manière significative les performances électrochimiques du  $NiO$ . Le tableau II.5 montre les données des capacités expérimentales suivant le procédé de préparation utilisé..

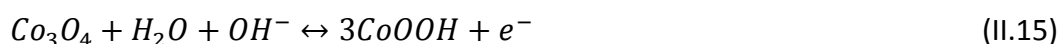
**Tableau.II. 5 Les capacités expérimentales suivant le procédé de préparation utilisé.**

Procédé de préparation	Capacité spécifique maximale
Un procédé chimique	167 F/g
Une technique sol-gel	250 F/g
Recuit à 250 ° C	696 F/g

- **L'oxyde de cobalt  $Co_3O_4$**

L'oxyde de cobalt  $Co_3O_4$  est un autre potentiel candidat pour les électrodes des pseudocondensateur, en raison de son excellent comportement redox réversible, de sa conductivité élevée, de sa grande surface et de sa bonne stabilité chimique.

Le mécanisme de charge de  $Co_3O_4$  en tant que matériau d'électrode de pseudocondensateurs est le suivant :



Il est à noter que pour augmenter la densité d'énergie, qui est très dépendante de la surface spécifique et de la porosité du matériau d'électrode, il est nécessaire de préparer des particules de très petite taille.

### II.2.3.3 SUPERCONDENSATEURS HYBRIDE

Les condensateurs hybrides tentent d'exploiter les avantages relatifs et d'atténuer les inconvénients relatifs des EDLC et des pseudocondensateurs afin d'obtenir de meilleures performances. Utilisant à la fois des processus faradiques et non faradiques pour stocker la charge, les condensateurs hybrides ont atteint des densités d'énergie et de puissance supérieures à celles des EDLC, sans les sacrifices en termes de stabilité du cycle et de coût abordable, qui ont limité le succès des pseudocondensateurs.

Les recherches ont porté sur trois types différents de condensateurs hybrides, différenciés par leur configuration d'électrodes : composite, asymétrique et de type batterie [74].

#### ✓ Les nano composites

Les électrodes composites intègrent un matériau à base de carbone avec des matériaux en oxyde métallique ou en polymère conducteur, ce qui offre à la fois un mécanisme de stockage des charges physiques et chimiques dans une seule électrode. Le principal avantage de cette technique est l'élargissement de la capacité pour améliorer la densité d'énergie.

Il convient de noter que pour avoir un couplage optimal, il faut que maximiser la capacité à double couche et la pseudocapacitance de la couche d'électrode. Pour ce faire, les électrodes composites semblent plus efficaces lorsqu'on utilise du carbone à grande surface spécifique pour augmenter la masse de dépôt du composant pseudocapacitif.

En supposant que les particules de matériau redox et / ou les sites de réaction soient uniformément répartis dans la couche d'électrode et que l'oxydant (*Ox*) et le réducteur (*Red*) soient insolubles dans l'électrolyte, le processus d'oxydo-réduction peut être exprimé par [6,7] :



Où  $n$  est le numéro de transfert d'électrons global impliqué dans cette réaction.

Un intérêt significatif a été généré pour la fabrication d'électrodes composites à matériaux pseudo-capacitifs-nanotubes de carbone (*NTC*). L'utilisation des *NTC* en tant qu'additifs présente les avantages de leur grande surface et de leur conductivité électrique.

### ✓ Hybrides asymétriques

Les hybrides asymétriques combinent des processus faradiques et non faradiques en couplant une électrode EDLC à une électrode pseudocondensatrice. En particulier, le couplage d'une électrode négative à charbon actif avec une électrode positive en polymère conducteur a fait l'objet de beaucoup d'attention. Les condensateurs hybrides asymétriques qui couplent ces deux électrodes permettent d'obtenir des densités d'énergie et de puissance supérieures à celles des EDLC. En outre, ils ont une meilleure stabilité de cycle que les pseudocondensateurs [7, 74].

### ✓ Hybrides de type batterie

Comme les hybrides asymétriques, les hybrides de type batterie couplent deux électrodes différentes ; Cependant, les hybrides de type batterie couplent une électrode de supercondensateur à une électrode de batterie [3]. Cette configuration spécialisée reflète la demande de supercondensateurs à énergie plus élevée et de batteries de puissance plus élevée, combinant les caractéristiques énergétiques des batteries avec la puissance, la durée de vie du cycle et les temps de recharge des supercondensateurs. Les recherches ont principalement porté sur l'utilisation d'hydroxyde de nickel, de dioxyde de plomb et de LTO ( $L_4Ti_5O_{12}$ ) comme électrode et de charbon actif pour l'autre [3,7].

## II.3 ÉLECTRODE NANOCOMPOSITE A BASE DE $Mn_3O_4$ ET GRAPHÈNE POUR SUPERCONDENSATEUR

Comme nous l'avons déjà vu dans la section (II.2.3.1.2) les pseudocondensateurs présentent une capacité spécifique beaucoup plus grande par rapport aux EDLC, car la capacité a lieu à la fois aux interfaces et dans la masse des matériaux d'électrode. Un nombre important de recherches ont été menées sur les stratégies cibles des matériaux de pseudocondensateurs pour améliorer les performances électrochimiques de ces dispositifs, ce qui est souvent obtenu par la formation de matériaux composites. Parmi eux, les composites à base d'oxydes de manganèse et de matériaux carbonés nanostructurés présentent un grand potentiel de performance de capacité. Ainsi, un aperçu théorique est abordé dans les deux parties suivantes consacrées respectivement au matériel nanométrique l'hausmannite et au graphène en tant que matériaux d'électrodes pour supercondensateurs.

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

### II.3.1 HAUSMANNITE $Mn_3O_4$ :

Ces dernières années, le matériel nanométrique l'hausmannite ( $Mn_3O_4$ ) avec de grandes surfaces spécifiques a suscité l'intérêt de ses applications technologiques telles que l'insertion dans des batteries au lithium ionique, des procédés électrochimiques, des supercondensateurs, des catalyseurs pour des applications environnementales, etc [16].

#### II.3.1.1 STRUCTURE DE L'HAUSMANNITE $Mn_3O_4$

Les matériaux à structure spinelle ont d'importantes applications technologiques, telles que les matériaux électriques et d'autres dispositifs électroniques. La structure spinelle présente la formule  $AB_2O_4$  où les cations  $A^{+2}$  et  $B^{+3}$  occupent des sites tétraédriques et octaédriques, respectivement [16,77].

L'hausmannite ( $Mn_3O_4$ ), identifié comme le cinquième oxyde de manganèse le plus abondant dans les sols, contenant des atomes manganèse divalents et trivalents. Sa formule peut être décrite par  $Mn^{+2}Mn_2^{+3}O_4$ . C'est un matériau de structure spinelle normale dont les sites tétraédriques sont occupés par le cation  $Mn^{+2}$  et les sites octaédriques par les cations  $Mn^{+3}$ .

La structure cristalline tétragonale de  $Mn_3O_4$  a été montrée à la Fig. II. 18. Cette structure a des paramètres de réseau  $a = b = 5,7474 \text{ \AA}$  et  $c = 9,457 \text{ \AA}$  dans un arrangement tétragonal avec le groupe d'espaces  $I41/amd$  [78,79].

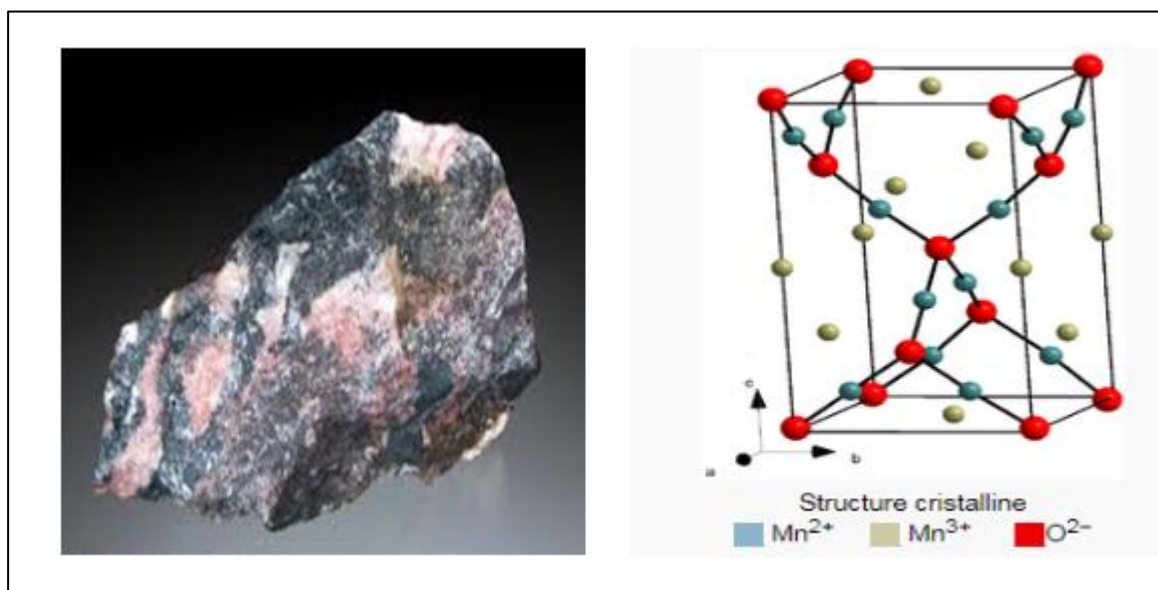


Fig.II. 18 Structure spinelle de l'hausmannite  $Mn_3O_4$

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

### II.3.1.2 SYNTHÈSE DE L'HAUSMANNITE

Les matériaux nanocristallins ont une grande surface spécifique et plus de sites actifs qu'à l'échelle micro. Il est donc nécessaire d'explorer des méthodes de synthèse optimales pour obtenir des structures poreuses hautement cristallines avec une grande surface spécifique. La morphologie du matériau qui détermine le comportement capacitif dépend également de la méthode de synthèse. La préparation de nanostructures de  $Mn_3O_4$  pures est un défi de taille en raison des multiples valences des ions  $Mn$  [80,82].

La préparation de  $Mn_3O_4$  avec une méthode efficace, peu coûteuse et sûre est hautement souhaitable. Les différentes méthodes largement employées pour préparer  $Mn_3O_4$  sont les suivantes : Sol-gel, drop-casting, hydrothermale/solvothermale, électrodéposition, etc [82].

Les propriétés électrochimiques sont largement influencées par la morphologie, la surface, la taille et la distribution des pores, le volume, la fonctionnalité de la surface et la conductivité.

La capacité spécifique théorique de  $Mn_3O_4$  est de  $937 \text{ mA h / g}^{-1}$ , mais sa conductivité est faible ( $\sim 10^{-7} - 10^{-8} \text{ S/cm}$ ), ce qui en limite la stabilité, la capacité et la vitesse. Il est donc nécessaire d'améliorer sa conductivité électrique et de maximiser l'utilisation de l'oxyde de manganèse en modifiant les nanostructures et en augmentant la surface spécifique au moyen de diverses méthodes et de l'incorporation de matériaux conducteurs comme le graphène [78].

### II.3.2 GRAPHÈNE

Cette partie est consacrée pour donner une compréhension générale de ce qu'est le graphène, ses propriétés, ainsi que des méthodes de synthèse et les applications du graphène. Comme il a été indiqué précédemment, les nanomatériaux contenant du carbone ont été largement utilisés en électrochimie analytique et industrielle, où ils ont surpassé dans de nombreux domaines les métaux nobles traditionnels. Cette diversité et ce succès découlent en grande partie du polymorphisme structural du carbone, de la stabilité chimique, d'un faible coût, de grandes fenêtres à potentiel, d'une électrochimie relativement inerte, d'une chimie de surface riche et d'activités électro-catalytiques pour diverses réactions d'oxydo-réduction [68].

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

Parmi ces matériaux, le graphène devient un matériau de grand intérêt en raison de ses propriétés remarquables (physiques, chimiques et électriques). Depuis son premier isolement en 2004 par Novoselov et Geim, les chercheurs ont exploré leur potentiel dans une grande variété d'applications, telles que dispositifs émettant de la lumière, écrans tactiles, photodétecteurs, lasers ultrarapides, capteurs, nano-composites, supercondensateurs, etc. [3, 83].

### II.3.2.1 STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DU GRAPHÈNE

#### II.3.2.1.1 GRAPHITE

Afin de comprendre la structure atomique du graphène, il est utile de commencer par comprendre les particularités du carbone élémentaire ainsi que ses allotropes tridimensionnels (3D). Le carbone est un élément unique en ce que sa structure électronique unique permet à l'hybridation de créer des réseaux  $sp^3$ ,  $sp^2$  et  $sp$ , par conséquent, de former des allotropes stables plus connus que tout autre élément [68].

La forme de carbone allotropique la plus répandue est **le graphite**, un minéral naturel abondant, connu depuis l'Antiquité avec le diamant. Il se trouve naturellement dans les roches métamorphiques de différentes régions du globe, notamment en Amérique du Sud, en Asie et dans certaines régions de l'Amérique du Nord. Ce minéral est formé à la suite de la réduction des composés carbonés sédimentaires au cours du métamorphisme [68].

Le graphite adopte une structure covalente très différente de celle du diamant à laquelle correspondent des propriétés physiques différentes. Cette structure est constituée de couches planes d'atomes de carbone formant un maillage hexagonal. Un cristal de graphite est constitué de ces couches d'atomes de carbone empilées parallèlement les unes aux autres, et séparés d'environ 0,335 nm (Fig. II. 19).

La force des liaisons chimiques dans le graphite est similaire à celle du diamant. Cependant, la structure en réseau des atomes de carbone contribue à la différence de dureté de ces deux composés. Les atomes de carbone dans chaque couche de graphite contiennent des liaisons intermoléculaires plus faibles. Cela permet aux couches de glisser les unes sur les autres, faisant du graphite un matériau souple et malléable [68].

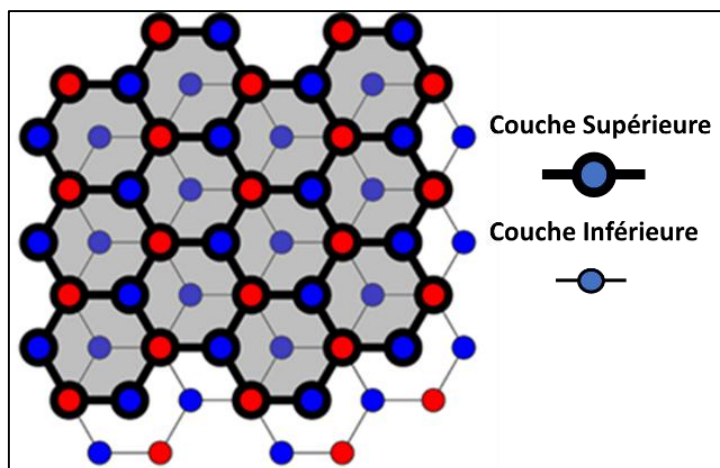


Fig.II. 19 La structure du graphite

### II.3.2.1.2 GRAPHÈNE

Comme nous avons déjà vu, la structure du graphite est constituée de feuillets hexagonaux non compacts. Ces feuillets sont nommés **graphène**. Une seule couche d'atomes de carbone disposés dans une structure en nid d'abeille forme une seule feuille de graphène. Plusieurs feuilles empilées les unes sur les autres sont considérées comme du graphène multicouche, jusqu'à ce que le matériau devienne graphite (habituellement sur environ 30 couches) [83].

Le graphène est, alors, composé d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ , organisés en un réseau en nid d'abeilles strictement bidimensionnel ( $2D$ ). La distance entre deux atomes de carbone adjacents est d'environ  $1,42 \text{ \AA}$ . Chaque atome de carbone est fortement lié par des liaisons covalentes de type sigma pour ses 3 électrons  $sp^2$ , et des liaisons covalentes de type  $\pi$  pour son autre électron  $p$ . Ces liaisons  $\pi$  sont des liaisons conjuguées avec les trois atomes voisins, les électrons  $\pi$  sont très mobiles ce qui explique la grande conductivité électrique et thermique ainsi que la couleur noire du graphite. Entre les feuillets, les liaisons sont faibles de type liaison de van der Waals, ce qui explique le clivage et la faible dureté (Fig. II. 20).

La disposition des atomes dans le graphène est la même que dans les fullerènes, les nanotubes de carbone (*NTC*) et le graphite. Ainsi, le graphène peut être considéré comme le matériau de construction  $2D$  de tous les allotropes de carbone à réseau graphitique.



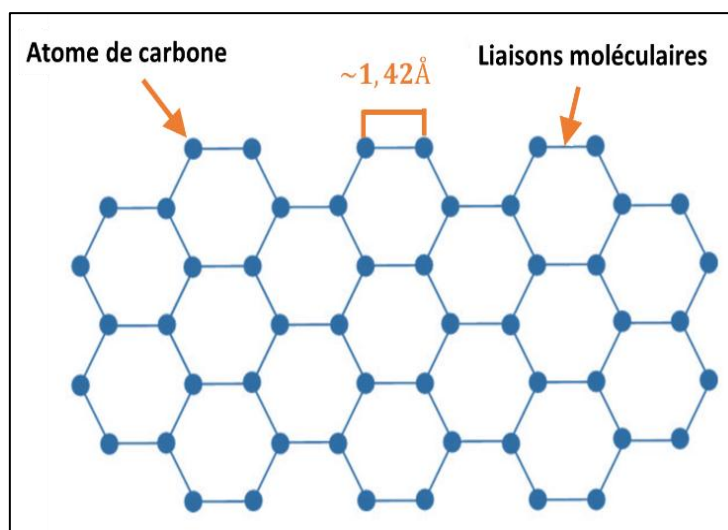


Fig.II. 20 La structure du graphène.

### II.3.2.2 PROPRIÉTÉS DU GRAPHÈNE

Tout en étant relativement proche du graphite ou des nanotubes, le graphène possède des propriétés assez singulières. Il a attiré l'attention en raison de ses propriétés uniques, à savoir sa mobilité, sa conductivité thermique élevée, et sa résistance mécanique. Dans cette section nous présentons brièvement les propriétés exceptionnelles du graphène qui ont l'imposé de trouver rapidement son chemin dans une variété d'applications [83].

#### II.3.2.2.1 PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES ET ÉLECTRIQUES

Les propriétés électroniques exceptionnelles du graphène présentent un très grand intérêt, autant pour la recherche fondamentale que pour les applications techniques et industrielles. Ces propriétés électroniques sont expliquées par la haute mobilité de ses électrons, qui excède largement celle des électrons du silicium, matériau de base dans l'électronique d'aujourd'hui [84].

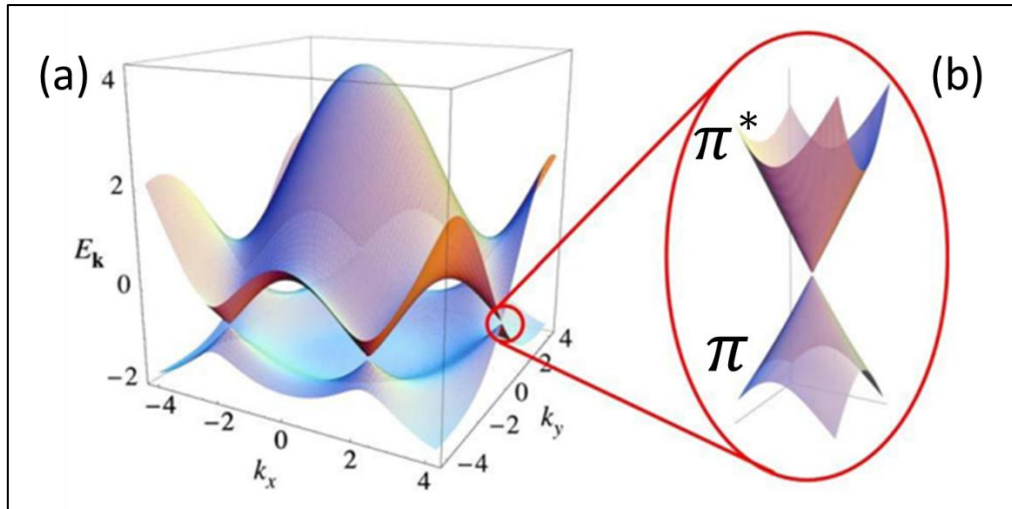
Pour comprendre ce caractère inhabituel des électrons dans le graphène, il faut étudier leur relation de dispersion, c'est-à-dire l'énergie d'un électron en fonction de son impulsion.

Le calcul de la structure de bande de graphène par le modèle des liaisons fortes révèle qu'il est un semi-métal, c'est-à-dire que la Bande de Conduction (*BC*) et la Bande de Valence (*BV*) se touchent en certains points de même énergie de la zone de Brillouin, appelés **points de Dirac**. Ce calcul montre également que les porteurs de charges

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

dans ce matériau ont une relation de dispersion linéaire, et qu'ils se comportent comme des Fermions de Dirac de vitesse  $v_F = 10^6 \text{ m s}^{-1}$  au voisinage des points de Dirac.

La Fig. II. 21 montre la dispersion d'énergie dans le réseau en nid d'abeilles.



**Fig.II. 21 (a) Dispersion électronique dans le réseau en nid d'abeilles [85]. (b) la relation linéaire entre  $E$  et  $k$  près d'un point de Dirac.**

Les bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  du graphène ont des structures asymétriques. Les deux bandes ne sont connectées qu'aux six coins de la première zone de Brillouin du réseau alvéolaire. Les électrons et les trous près de ces angles se comportent comme des particules relativistes décrites par l'équation de Dirac pour les particules à spin 1/2. Les électrons et les trous sont appelés fermions de Dirac et les six coins sont appelés points de Dirac. Le niveau de graphène de Fermi croise les points de Dirac. Pour les fermions de Dirac,  $E$  est linéaire avec  $k$  tel que décrit par [85] :

$$E = \hbar v_F \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \quad (\text{II.17})$$

Où  $k_x$  et  $k_y$  sont des vecteurs de réseau dans le réseau réciproque de graphène et  $\hbar = 1,0546 \times 10^{-34} \text{ J s}$  est la constante de Planck réduite.

Bien que la densité de porteurs de charge du graphène soit presque nulle au niveau de Fermi, il présentait toujours une conductivité de l'ordre de  $4e^2 / h$  sans dopage. Comme pour les NTC, la conductance électrique dans le graphène est également obtenue par transport balistique à une échelle inférieure au micron. En conséquence, les électrons peuvent parcourir de longues distances sans se disperser, ce qui entraîne une grande mobilité des porteurs de charge. Dans des conditions extrêmes, la mobilité des porteurs de charge dans le graphène

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

est supérieure à  $15\,000\text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$  et peut être augmentée à  $200\,000\text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$  en réduisant au minimum la diffusion d'impuretés [89]. Les valeurs de mobilité dépendent peu de la température. Le graphène présente également un effet de champ électrique ambipolaire remarquable. Ses porteurs de charge peuvent être accordés d'électrons à des trous dans des concentrations atteignant  $10^{13}\text{ cm}^{-2}$  lors du dopage.

### II.3.2.2.2 PROPRIÉTÉS OPTIQUES :

En tant que monocouche atomique, le graphène a une opacité relativement élevée. Il peut absorber une assez grande quantité de lumière blanche de 2,3% dans toute la plage visible. L'absorption de la lumière du graphène peut être attribuée à l'excitation électronique près des points de Dirac l'absorption de la lumière est indépendante de l'énergie des photons dans le visible. Théoriquement, la transmittance du graphène est déterminée uniquement par la constante de structure fine  $\alpha = e^2 / c$ , qui est une constante universelle décrivant le couplage entre électrons lumineux et relativistes (fermions de Dirac). La transmittance du graphène monocouche dans le visible est donnée par [67] :

$$T = (1 + 0.5\pi\alpha)^{-2} = 97.7\% \quad (I.18)$$

### II.3.2.2.3 PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES :

Une autre des propriétés remarquables du graphène est sa force inhérente. En raison de la solidité de ses liaisons carbone, le graphène est le matériau le plus résistant jamais découvert. Le module de Young et la résistance à la rupture du graphène vierge sont estimés à  $1\text{ TPa}$  et  $130\text{ GPa}$  respectivement [69]. Le graphène a également une grande rigidité en tant que matériau monocouche atomique. Sa constante de ressort est comprise entre  $1$  et  $5\text{ N / m}$  [69].

Le graphène est non seulement extraordinairement résistant, mais il est également très léger, à  $0,77\text{ mg/m}^2$ . Ce qui le rend particulièrement spécial, c'est que le graphène contient également des propriétés élastiques, étant capable de conserver sa taille initiale après déformation.

### II.3.2.2.4 PROPRIÉTÉS THERMIQUES

Le transport thermique dans le graphène est un domaine de recherche en plein essor, grâce à ses extraordinaires propriétés de conductivité thermique et à son potentiel d'utilisation dans les applications de gestion thermique.

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

Le graphène est considéré comme un excellent conducteur thermique et plusieurs études ont montré que son potentiel de conduction thermique était illimité en fonction de la taille de l'échantillon. La conductivité thermique mesurée du graphène est comprise entre 3000 et 6000  $W/mK$  à la température ambiante, chiffre exceptionnel par rapport à la conductivité thermique du graphite pyrolytique d'environ 2000  $W/mK$  à la température ambiante [69, 84].

Parmi les applications potentielles de la gestion thermique basée sur le graphène, on peut citer l'électronique, qui pourrait grandement tirer parti de la capacité du graphène à dissiper la chaleur et à optimiser le fonctionnement de l'électronique [48].

### II.3.2.3 SYNTHÈSE DU GRAPHÈNE :

De nombreuses méthodes de synthèse du graphène ont été développées sur une courte période. Ils peuvent être divisés en deux catégories principales : l'approche descendante (Top-down) et l'approche ascendante (Bottom-up) [49].

Cette partie porte sur les techniques de synthèse du graphène les plus remarquables.

#### II.3.2.3.1 L'APPROCHE DESCENDANTE "TOP DOWN" :

Cette approche implique la formation du graphène à partir de la séparation des feuillets de graphite notamment en utilisant des techniques telles que l'exfoliation mécanique ainsi que chimique [86].

##### ✓ Exfoliation mécanique du graphite

Des feuilles de graphène monocouche ont d'abord été exfoliées à partir de graphite en vrac par la méthode de clivage micromécanique simple. Dans cette méthode, le graphite (graphite naturel ou graphite pyrolytique très ordonné) est frotté contre un substrat solide tel que le  $SiO_2$  en laissant adhérer de nombreux flocons minces. Bien que la plupart des flocons soient des nanofeuilles de graphite multicouche, des monocouches de graphène font également partie des produits [67, 86]. Cette méthode permet d'obtenir des feuilles de graphène dont les dimensions latérales dépassent 100  $\mu m$ .

##### ✓ Intercalation en graphite

Le graphite peut également être réduit en graphène par intercalation. Différentes espèces chimiques peuvent être insérées entre les espaces intercalaires en graphite pour produire des composés d'intercalation en graphite (CIG). En raison de la présence de ces

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

intercalants entre les couches de graphite, la distance qui les sépare augmente. Cela modifie également les propriétés du graphène, car l'augmentation de la distance entre les couches affecte le couplage électronique entre les couches de graphène.

### ✓ Tranchage de nanotubes

Les nanotubes de carbone ont également été utilisés comme précurseurs du graphène. Des nanorubans de graphène d'une taille de quelques microns peuvent être obtenus par cette approche. De telles méthodes offrent un graphène à haut rendement et de bonne qualité. Théoriquement, les nanotubes de carbone pourraient être découpés pour former des feuilles de graphène 2D [87].

### ✓ Méthode de pyrolyse

La pyrolyse offre une facilité de processus et peut être augmentée pour la production. Cependant, le rendement est faible et le produit final contient des impuretés. Dans cette méthode, un rapport molaire 1: 1 de sodium (2 g) et d'éthanol (5 ml) est chauffé dans un réacteur hermétique à 220 ° C pendant 72 heures pour obtenir le précurseur de graphène : produit solvothermal solide. Il est ensuite rapidement pyrolysé et le produit restant lavé à l'eau désionisée (100 mL). Le solide en suspension est ensuite filtré sous vide et séché dans une étuve à vide à 100 ° C pendant 24 heures. Cette méthode de réaction solvothermale peut fournir un rendement en graphène d'environ 0,1 g pour 1 ml d'éthanol, donnant typiquement 0,5 g par réaction [88,89].

### ✓ Réduction de l'oxyde de graphène (OG)

Un dérivé important du graphite est l'oxyde de graphite, qui peut être préparé en oxydant le graphite avec des mélanges d'oxydants forts à une température élevée [69, 86].

La réduction d'oxyde de graphène (OG) est l'une des techniques les plus prometteuses pour la synthèse à grande échelle du graphène à faible coût. De nombreuses approches, y compris le recuit à haute température dans un environnement sans oxygène, la réduction du plasma à l'hydrogène [86, 88], la réduction électrochimique et la réduction chimique [69, 88], peuvent être utilisées pour réduire l'OG. Parmi ces approches, la réduction chimique est la plupart du temps pratique et impose le moins d'exigences aux installations.

L'oxyde de graphite contient une quantité considérable de groupes fonctionnels, tels que les groupes époxyde, hydroxyle, carbonyle et carboxyle. Ces groupes fonctionnels

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

augmentent la distance entre les couches de graphite et affaiblissent les interactions interplanaires de van der waals. Ainsi, l'oxyde de graphite peut être facilement exfolié en nanofeuilles monocouches appelées oxyde de graphène (OG). Contrairement au graphène, le OG a une très grande solubilité dans l'eau en raison de la présence de groupes fonctionnels hydrophiles.

### ✓ Exfoliation électrochimique

Parvez et al [90] ont rapporté une méthode intéressante d'exfoliation de graphène à partir de graphite en utilisant une méthode électrochimique. Cette méthode, utilisée dans cette thèse, sera présentée en détail dans le chapitre suivant.

### ✓ Sonication

Cette méthode est un excellent exemple de l'approche descendante de la synthèse du graphène puisque, dans cette méthode, l'énergie ultrasonore est utilisée pour séparer des couches de graphène empilées ensemble dans un précurseur. Mais cette méthode nécessite une grande quantité d'énergie, car la sonication est la seule source d'énergie et peut poser problème tout en développant cette méthode [92].

### II.3.2.3.2 L'APPROCHE ASCENDANTE "BOTTOM UP" :

Cette approche se produit par la formation d'un réseau atome par atome jusqu'à l'obtention de feuillets de taille désirée [86].

### ✓ Croissance épitaxiale sur carbure de silicium (SiC)

Dans cette méthode, le graphène est obtenu par traitement thermique de carbure de silicium (*SiC*) à 1100°C. Cette méthode conduit à l'obtention d'un graphène épitaxial, alors que la taille des flocons de graphène reste dépendante de la taille des tranches de *SiC*. La surface de *SiC* influence l'épaisseur, la mobilité et la densité de porteurs du graphène obtenu dans ce système, comme observé en recherche [93].

### ✓ Déposition

De nombreuses méthodes ont été rapportées pour la synthèse de graphène basée sur le dépôt, principalement en raison de sa praticité et de sa facilité d'extensibilité [53]. Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) donnent des films minces de graphène [53]. En raison de la grande taille de ces films, ils sont adaptés à une utilisation dans des applications telles que les écrans tactiles, les fenêtres intelligentes, les cellules solaires et les

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

écrans LCD flexibles. Les méthodes CVD permettent la croissance de films de graphène de grande surface de bonne qualité. La plupart des techniques de CVD sont évolutives mais ne sont pas viables financièrement [94].

### II.3.3 NANOCOMPOSITE $Mn_3O_4$ /GRAPHÈNE COMME MATÉRIAUX D'ÉLECTRODE POUR SUPERCONDENSATEUR : UNE REVUE DE LA LITTÉRATURE

Cette partie de ce chapitre vise à servir de revue de la littérature sur les articles traitant l'utilisation du Nanocomposite  $Mn_3O_4$ /graphène comme matériaux d'électrode pour supercondensateur.

B.Wang et al [59] ont préparé un composite  $Mn_3O_4$ /graphène et ont obtenu une capacité de  $256 F/g$  et  $175 F/g$  dans  $6 M$  de  $KOH$  et  $1 M$  de  $Na_2SO_4$ , respectivement, à une vitesse de balayage de  $5 mV/s$ . Cette capacité élevée a été attribuée à l'augmentation de la surface spécifique et aux groupes fonctionnels liés à la surface de nanofeuilles de graphène contribuant à la pseudocapacitance globale. Raj et ses collaborateurs [15] ont rapporté la préparation de nanocomposites à base de graphène et de nanoparticules de  $Mn_3O_4$  en utilisant des ultrasons assistés à température ambiante. Les performances électrochimiques ont été mesurées en dispositif à trois électrodes contenant une plaque en acier inoxydable recouvert par le composite de graphène et  $Mn_3O_4$  comme électrode de travail, une feuille de platine comme contre-électrode et  $Ag/AgCl$  comme électrode de référence dans un électrolyte aqueux de  $Na_2SO_4$   $1M$ . Le nanocomposite à base de graphène et de nanoparticules de  $Mn_3O_4$  a atteint une capacitance maximale de  $312 F/g$  qui était environ trois fois supérieure à celle du  $Mn_3O_4$  vierge ( $113 F/g$ ) à la même densité de courant de  $0,5 mA/cm^2$  dans la plage de potentiel de  $-0,1$  à  $+0,9 V$  avec un maintien de  $76\%$  de capacitance au bout de  $1000$  cycles de charge/décharge à une densité de courant de  $5 mA/cm^2$  [15]. Subramani et al a déclaré que le nanocomposite d'oxyde de graphène (RGO) réduit en  $Mn_3O_4$  a été préparés par décomposition chimique du complexe d'hexacyanoferrate de manganèse ( $MnHCF$ ) directement sur la surface du graphène sans aucun traitement thermique (à température ambiante). Les caractérisations électrochimiques ont été réalisées en système à trois électrodes dans un électrolyte aqueux de  $Na_2SO_4$   $1M$ . Ce nanocomposite montre une capacité spécifique de  $131 F/g$  a été atteinte à une densité de courant de  $0,5 A/g$ . Les auteurs ont obtenu un maintien d'environ  $99\%$  de la capacitance après  $500$  cycles de charge/décharge à une densité de courant de  $5 A/g$  [16]. Xue et ses collègues ont

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

rapporté la synthèse d'électrode composite d'oxyde de graphène- $Mn_3O_4$  réduit par l'utilisation d'un processus d'oxydation de l'air à l'aide d'un tensioactif anionique, les auteurs ont ensuite fabriqué un dispositif asymétrique à deux électrodes à partir de ces composites. Le supercondensateur résultant présente une capacité volumétrique de  $52,2 F/cm^3$  à un régime de courant de  $0,2 A/m^3$  dans un électrolyte aqueux de  $Na_2SO_4 1M$  avec une longue stabilité de cycle [17]. Chen et al synthétisé composite graphène- $Mn_3O_4$  dopé à l'azote en utilisant le procédé hydrothermal pour les batteries lithium-ion, ce matériau présente l'excellente capacité réversible de  $1208,4 mAh/g$  après 150 cycles à une densité de courant de  $88 mA/g$  [95].

Jeong Woo Lee et al ont développé un nanocomposite à base de graphène et  $Mn_3O_4$  synthétisé à partir de  $KMnO_4$  en utilisant de l'éthylène glycol comme agent réducteur par un simple procédé d'hydrothermal. Une capacité spécifique de  $114 F/g$  a été atteinte pour les matériaux nanocomposite a une vitesse de balayage  $5 mV/s$  [96]. L'électrolyte utilisé est  $Na_2SO_4 1M$ . Des composites  $Mn_3O_4$ /graphène ont été synthétisés par Dewei Wang et al via un traitement hydrothermale. Les caractérisations électrochimiques ont été réalisées en système à trois électrodes dans un électrolyte aqueux de  $KOH 2M$ . Une capacitance de  $236 F/g$  a été atteinte à un courant de  $1 A/g$  avec une fenêtre de potentiel de  $-0,5$  à  $0,4 V$  pour le composite  $Mn_3O_4$ /graphène [97].

Shuhua Yang et al ont été synthétisés des nanohybrides de graphène dopé à l'azote et de  $Mn_3O_4$  ultrafines par une stratégie en une seule étape dans des conditions hydrothermales pour une application prometteuse comme matériaux de supercondensateurs. Le dopage des atomes de N dans le réseau de graphène et l'ancrage des nanoparticules de  $Mn_3O_4$  sur des feuilles de graphène ont été réalisés de manière concomitante au cours du processus sous l'aide d'aniline. L'électrolyte utilisé pour mesurer la performance électrochimique du condensateur est une solution de  $Na_2SO_4 0,5 M$  avec du  $NaHCO_3 5 mM$  pour une meilleure stabilité des composites dans une plage de potentiel de  $0$  à  $1 V$  (vs  $Ag / AgCl$ ). Une capacitance maximale de  $205 F/g$  a été obtenue à  $1 A/g$  avec une excellente stabilité électrochimique [97]. Guizhen Jin et al ont été synthétisé Un composite  $Mn_3O_4$ /graphène via un processus de polyol avec un traitement de recuit thermique ultérieur.

Les propriétés électrochimiques du composite pour l'électrode de supercondensateur ont été étudiées dans une solution aqueuse de  $Na_2SO_4 1 M$ . Les



## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

---

composites obtenus ont délivré une capacitance spécifique massique allant jusqu'à  $270,6 F/g$  (avec plus de 90% de celle-ci maintenue au bout de 1500 cycles) en dispositif à trois électrodes à une densité de courant de  $2 A/g$  [98]. Li Li et al ont été fabriqué l'hydrogel de  $Mn_3O_4$  et oxyde de graphène réduit avec des réseaux tridimensionnels (3D) par voie hydrothermale. Les résultats des tests ont indiqué que l'hydrogel avec 6,9% de  $Mn_3O_4$  a atteint une capacité spécifique de  $148 F/g$  à une densité de courant de  $1 A/g$ , et a montré une excellente stabilité de cyclage sans décroissance après 1200 cycles. De plus, sa capacité spécifique pouvait conserver 70% même à  $20 A/g$  par rapport à celle à  $1 A/g$  et la fenêtre de fonctionnement atteignait  $1,8 V$  dans un électrolyte neutre  $1MNa_2SO_4$  [99].

Malgré les progrès importants réalisés dans les performances capacitatives du  $Mn_3O_4$  dans des études récentes, il est encore loin d'atteindre la capacité spécifique théorique évaluée à environ  $1400 F/g$  [19]. De plus, la plupart des travaux ont fait état d'un processus de synthèse complexe, difficilement évolutif et transférable au processus industriel.

Pour conclure, le tableau. II. 6 recense quelques synthèses des composites de  $Mn_3O_4$ /graphène comme matériau d'électrode de supercondensateur accompagnées de leurs caractéristiques électrochimiques.

Ce tableau 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 graphène et  $Mn_3O_4$ .

Le chapitre suivant sera consacré à la compréhension des techniques mises en œuvre durant le cadre de ce travail de recherche pour caractériser les compositions morphologies et les performances électrochimiques des électrodes des supercondensateur développés.

## CHAPITRE II – REVUE DE LA LITTÉRATURE

Tableau.II. 6 Résumé de la performance électrochimique rapportée dans la littérature pour les composites de  $Mn_3O_4$ /graphène comme matériau d'électrode de supercondensateur.

Technique de synthèse	Nature de la Composite $Mn_3O_4$ /graphène	Collecteur du courant	Conditions d'essai	Capacité (F/g) + Electrolyte	Ref (Année)
Hydrothermal	Poudre	feuille d'acier	CDG (1 A/g)	236 2 M KOH	[100] (2010)
Hydrothermal auto-assemblage	hydrogel	flocon de carbone	CDG (1 A/g)	148 1M $Na_2SO_4$	[101] (2010)
Hydrothermal	graphène dopé à l'azote- $Mn_3O_4$ nanohybrids	mousse de nickel	CDG (1 A/g)	206 0,5 M $Na_2SO_4$	[102] (2010)
Solvothermal	Poudre	acier inoxydable	CDG (0,1 A/g)	147 1M $Na_2SO_4$	[96] (2012)
Hydrothermal	Poudre	grille de nickel	CDG (0,1 A/g)	171 1M $Na_2SO_4$	[97] (2012)
Bain d'huile avec recuit	Graphene- $Mn_3O_4$ composite	acier inoxydable	VC (5 mV/s)  CDG (0,2 A/g)	293 1M $Na_2SO_4$ 263 1M $Na_2SO_4$	[99] (2013)
Traitement par ultrasons et traitement thermique	Poudre	feuille de platine	VC (5mV/s)	175 1M $Na_2SO_4$ 256 2 M KOH	[103] (2014)
Ultrasonication	Poudre	plaque en acier inoxydable	CDG (0,5 mA/cm <sup>2</sup> )	312 1M $Na_2SO_4$	[104] (2014)
Décomposition chimique	Poudre	maille en acier inoxydable	CDG (0,5 A/g)	131 1M $Na_2SO_4$	[15] (2015)
Hydrothermal		mousse de nickel	CDG (2 A/g)	258,6 2 M KOH 170,6 1M $Na_2SO_4$	[98] (2015)
Hydrothermal		mousse de nickel	VC (10 mV/s)	317 1M $Na_2SO_4$	[105] (2016)

### II.4 CONCLUSION

Ce chapitre a mis l'accent sur l'importance de stockage de l'électricité qui peut être considéré comme l'un des enjeux clés de la transition énergétique mondiale avec l'augmentation des sources d'énergie renouvelables.

Une brève présentation des différents dispositifs du stockage a été donnée, en particulier les accumulateurs, les condensateurs et les supercondensateurs. Ces derniers apparaissent comme des composants intermédiaires en termes de propriétés énergétiques. Le supercondensateur est connu pour sa capacité à stocker et délivrer rapidement un courant très élevé (forte puissance).

Nous avons, ensuite, donné une présentation exhaustive des éléments constitutifs du supercondensateur ainsi qu'un aperçu sur ses différents types et leur principe de fonctionnement. Sur la base de la conception des électrodes, les recherches actuelles peuvent être classées en trois types selon le mécanisme de stockage : les condensateurs à double couche électrique (EDLC), pseudocondensateurs et les supercondensateurs hybrides

Cette partie bibliographique dresse ensuite un état de l'art de matériaux d'électrode. Étant donné que le choix de la matière active joue un rôle prépondérant sur les performances du dispositif final. Le choix de ce matériau induit le mécanisme de stockage de l'énergie mise en jeu dans la cellule. Les matériaux les plus populaires utilisés comme matériaux d'électrodes sont le carbone, les oxydes de métaux et les polymères conducteurs.

Par la suite, les matériaux étudiés dans le cadre de ce travail (le graphène et le  $Mn_3O_4$ ) ont été décrits aussi.

## **CHAPITRE III**

# **REVUE SUR LES MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX**

### **III.1 INTRODUCTION**

Les nanomatériaux présentent un potentiel énorme en matière d'administration de différents secteurs, notamment le stockage d'énergie. En raison de leurs excellentes propriétés, les nanomatériaux ont suscité un intérêt considérable ces dernières années [106].

Les outils de caractérisation constituent, aujourd'hui, l'un des aspects importants dans les recherches basées sur les matériaux. Différentes techniques sont disponibles pour différents domaines permettant d'étudier les propriétés physico-chimiques des matériaux [107].

Ce chapitre se concentre sur les techniques mises en œuvre durant ces travaux de thèse pour caractériser les compositions morphologies et les performances électrochimiques des électrodes des supercondensateur développés. La présente partie comprend deux aspects importants de la caractérisation, à savoir l'analyse électrochimique et la structure des matériaux et la morphologie.

### **III.2 CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES**

La caractérisation électrochimique est réalisée pour étudier les phénomènes interfaciaux en basant sur le concept de modification continue des potentiels appliqués à l'interface électrode-solution et du courant mesuré résultant avec une instrumentation au coût relativement faible. Les réactions électrochimiques intervenant lors de la caractérisation électrochimique sont responsables des différents phénomènes qui se produisent dans la cellule [107].

Les méthodes électrochimiques sont utilisées dans divers domaines pour diverses applications. Les applications les plus courantes des techniques de caractérisation électrochimique sont les supercondensateurs, les batteries, les études de capteurs, les études de corrosion, etc. Les tests électrochimiques peuvent être effectués sur les matériaux préparés (les électrodes souhaitées) ainsi que sur système complet exemple : les piles boutons. En effet, la cellule électrochimique est l'exigence de base pour les tests électrochimiques [108].

Cette partie a pour but de présenter les techniques utilisées de notre travail : la Voltammétrie Cyclique (VC), la Charge/Décharge Galvanostatique (CDG) et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).

### III.2.1 PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX

Les techniques de caractérisation électrochimiques de base sont utilisées pour l'analyse de paramètres électrochimiques [109]. Dans une expérience électrochimique, quatre paramètres principaux sont généralement mesurés :

✓ **Le potentiel (E) :**

Il est défini comme quantité d'énergie ou de forces électriques dans un système. Son unité de base est volt (V). Une augmentation d'E indique la disponibilité de plus d'énergie pour la réaction.

✓ **Le courant (I)**

Il est la mesure de flux d'électron dans une réaction. L'unité de base de courant est des ampères ou des ampères de (A).

✓ **La charge (Q)**

Il indique le nombre d'électrons utilisés selon l'équivalent et son unité de base est le coulomb (C).

✓ **Le temps (t)**

Il indique la durée de l'expérience. Il est exprimé en le deuxième (s).

### III.2.1 INSTRUMENTATIONS

Les techniques de caractérisation électrochimique étudiées sont effectuées à l'aide d'un poste de travail électrochimique/analyseur électrochimique qui est permet de mettre en œuvre toutes les méthodes de caractérisation électrochimique. Cette unité est base d'un système électroanalytique moderne constitue d'une cellule électrochimique, un potentiostat/galvanostat et un ordinateur [7, 110].

#### III.2.1.1 LA CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE

La cellule d'électrolyse typique comprend une électrode de travail, une contre-électrode, une électrode de référence et une solution électrolyte. La solution électrolytique a pour but de fournir des ions aux électrodes pendant l'oxydation et la réduction. Une représentation schématique d'une cellule d'électrolyse est présentée à la Fig. III. 1 [111, 112].

Le matériau de la cellule (verre, téflon, polyéthylène) est choisi pour minimiser la réaction avec l'échantillon. Dans la plupart des cas, l'électrode de référence doit être aussi proche que possible de l'électrode de travail ; dans certains cas, pour éviter toute

contamination, il peut être nécessaire de placer l'électrode de référence dans un compartiment séparé [113].

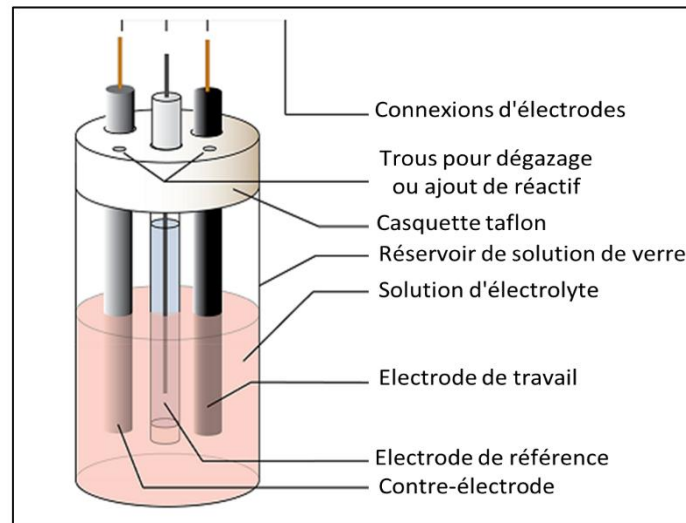


Fig.III. 1 Représentation schématique d'une cellule électrochimique

### ✓ L'électrode de travail :

C'est sur laquelle se déroulent les phénomènes électrochimiques (réduction ou oxydation) à l'étude. Son potentiel varie linéairement avec le temps. Il est de géométries et de matériaux divers, allant des petites gouttes de mercure aux disques plats en platine. Les autres matériaux d'électrode couramment utilisés sont l'or, le platine et le carbone vitreux [112, 114].

### ✓ L'électrode de référence :

Il est, typiquement en Ag/AgCl ou en calomel. Il doit fournir une demi-réaction réversible avec le comportement Nernstien. Son seul rôle est de servir de référence dans la mesure et le contrôle du potentiel de l'électrode de travail [110].

### ✓ La contre-électrode :

Il conduit l'électricité de la source de signal à l'électrode de travail pour équilibrer le courant observé [110, 112].

### ✓ La solution électrolyte :

C'est le mélange d'un solvant et de l'électrolyte de support. L'électrolyte est un sel qui est dissous dans le solvant pour aider à réduire la résistance de la solution. Un bon solvant doit présenter les caractéristiques suivantes [112] :

### III.2.1.2 LE POTENTIOSTAT /GALVANOSTAT

Un potentiostat est un appareil électronique de mesure destiné à l'étude des phénomènes électrochimiques. Fondamentalement, un potentiostat contrôle la tension entre une électrode de référence et une électrode de travail. Lorsque le courant traverse une électrode de référence, l'électrode se polarise et la tension de sortie change. La contre-électrode est généralement connectée à l'électrode de travail, ce qui permet au potentiostat de générer une tension opposée qui arrête le flux de courant à travers l'électrode de référence tout en mesurant le courant qui passe entre l'électrode de travail et une contre-électrode [110,114]

Actuellement, plusieurs sociétés fabriquent des potentiostats de haute qualité qui sont rapidement convertis en un galvanostat qui contrôle le passage du courant dans l'échantillon tout en mesurant la tension de manière à pouvoir être capable d'exécuter diverses techniques voltammétriques [110].

### III.2.2 LA VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE

La voltammétrie cyclique (*Cyclic voltammetry* :CV) est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. Bien que CV soit la meilleure pour fournir des informations qualitatives sur mécanismes de réaction des électrodes, plusieurs propriétés quantitatives de la réaction de transfert de charge peuvent également être déterminées.

Cette technique présente des avantages analytiques comprenant [110 ,112] :

#### III.2.2.1 PRINCIPE

La voltammétrie cyclique consiste à faire varier linéairement un potentiel d'électrode entre deux limites à une vitesse spécifique tout en surveillant le courant qui se développe dans une cellule électrochimique. Cette tension est appliquée à une solution aqueuse contenant le composé d'intérêt. La tension est initialement donnée par [110,114] :

$$E = E_i - vt \quad (I.19)$$

où  $E_i$  est le potentiel initial,  $v$  est le taux de balayage potentiel et  $t$  est le temps après le début du balayage de tension.

Lorsque la tension atteint, à un certain moment  $\lambda$ , une certaine valeur maximale, le potentiel est inversé et le signe de  $vt$  s'inverse et  $E_i$  devient la tension maximale,  $E_\lambda$ . La



direction du balayage de potentiel est commutée et le processus peut ensuite être répété de manière périodique ou cyclique. L'équation décrivant le potentiel de l'électrode devient [114]:

$$E = E_{\lambda} - v(t - \lambda) \quad (I.20)$$

### III.2.2.2 MÉCANISMES DE RÉACTION

La voltammétrie cyclique convient parfaitement à une recherche rapide des couples rédox présents dans un système ; une fois localisé, un couple peut être caractérisé par une analyse plus minutieuse du voltammogramme cyclique [66].

Les molécules organiques subissent souvent une réaction chimique rapide avec le solvant ou un autre constituant de la solution après le processus de transfert d'électrons. Le produit de cette réaction est généralement réduit ou oxydé à un potentiel très différent. Le mécanisme peut s'écrire [7] :



Où  $Z$  est le solvant ou une autre espèce.

Considérons une réaction électrochimique se produisant au niveau d'une électrode avec l'application d'un potentiel approprié [7, 113].



La réduction ou l'oxydation d'une substance à la surface d'une électrode de travail, au potentiel appliqué approprié, entraîne le transport en masse d'un nouveau matériau à la surface de l'électrode et la génération d'un courant. Les trois processus de transport de masse possibles sont : la migration, la diffusion et la convection. Le mouvement des ions chargés en présence de champ électrique est appelé migration [7]. Le mouvement des espèces électroactives par les courants thermiques, par rotation de l'électrode ou par agitation de la solution, est appelé convection. Lorsque les espèces réactives se déplacent dans la direction de la surface de l'électrode et que les molécules de produit quittent la région interfaciale, la diffusion doit toujours être prise en compte. En général, initialement, le réactif diffuse de la solution à l'interface électrode qui constitue le transport de masse. Ensuite, le potentiel est

appliqué à la cellule, ce qui induit l'échange d'électrons entre la surface de l'électrode et les espèces en solution [7].

Les informations peuvent être extraites d'un graphique (un voltammogramme cyclique) qui est obtenu en mesurant le courant sur l'électrode de travail pendant les balayages de potentiel. Une courbe typique d'un voltammogramme cyclique pour un tel système est illustrée à la Fig. III. 2 [3,110].

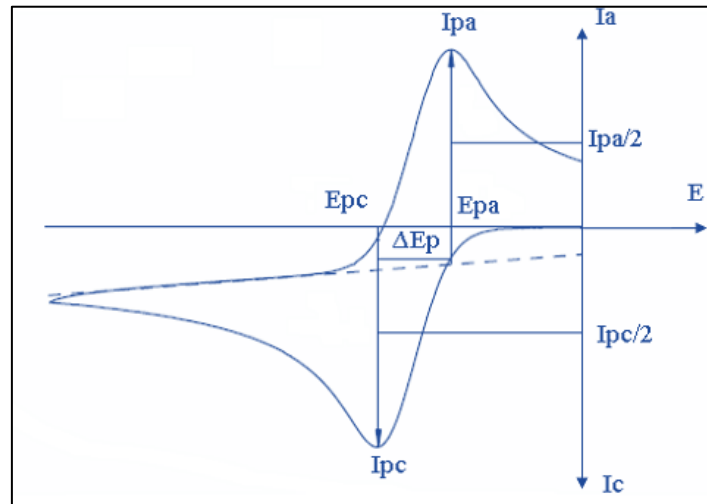


Fig.III. 2 Courbe typique d'un voltammogramme cyclique

Les grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme sont :  $I_{pc}$ ,  $I_{pa}$  : courants de pic cathodique et anodique,  $E_{pc}$ ,  $E_{pa}$  : potentiel de pic cathodique et anodique,  $E_{pc}/2$ ,  $E_{pa}/2$  : potentiel à mi-hauteur des pics cathodique et anodique,  $\Delta E_p$  ; différence de potentiel entre  $E_{pc}$  et  $E_{pa}$ .

Cette dernière représentation est un outil d'analyse puissant : les variations de pente et les valeurs de cette courbe permettent de mettre en évidence les phénomènes intervenants au cours de la voltammétrie cyclique : réactions de stockage, dégradation de l'électrolyte et toutes autres réactions rédox en général. Dans le cas des supercondensateurs, cette courbe est utile pour estimer l'efficacité de la cellule car l'aire formée par la courbe de voltammétrie est proportionnelle à la charge stockée [3,112].

### III.2.3 CHARGE/DÉCHARGE GALVANOSTATIQUE (CDG)

La Charge/Décharge Galvanostatique (CDG) indique la durabilité d'un matériau ou la stabilité d'une cellule électrochimique [3]. C'est une expérience complémentaire à la voltammétrie qui consiste à réaliser des cycles de charge/décharge. Une série de cycles est

appelée cyclage galvanostatique : il permet d'étudier l'évolution des performances dans le temps et de simuler ce que subit le supercondensateur en fonctionnement. Un supercondensateur est déclaré en fin de vie quand il a perdu plus de 20% de sa capacité initiale ou doublé sa résistance interne (ESR) [49].

### III.2.3.1 PRINCIPE

Le test CDG est généralement exécuté plusieurs fois en imposant des courants constants à partir du galvanostat pendant un temps donné, faisant varier le potentiel de l'électrode de travail entre des valeurs prédéfinies [49]. Dès qu'une borne de potentiel est atteinte le courant est inversé jusqu'à ce que l'autre borne soit atteinte et ainsi de suite. Ceci est fait dans une fenêtre potentielle spécifique pour quelques milliers de cycles (un cycle est une boucle répétitive de charge et de décharge)

Le test CDG sert essentiellement à vérifier la stabilité du cycle, ce qui confirme la stabilité d'un matériau pendant un grand nombre de cycles. Le taux de charge et de décharge affecte de nombreux paramètres. La capacité est l'un de ces paramètres qui est affecté par le taux de charge ou de décharge. Par conséquent, le taux de charge et de décharge joue un rôle crucial dans la performance des condensateurs à double couche électrochimiques (EDLC) et autres. Les taux de charge rapides entraînent une valeur inférieure de la capacité de l'appareil et une densité d'énergie inférieure. Par conséquent, un taux de charge plus lent est préféré à un taux plus rapide [115].

La charge (capacité) de chaque cycle est mesurée et la capacité  $C$ , en farads ( $F$ ), est calculée par :

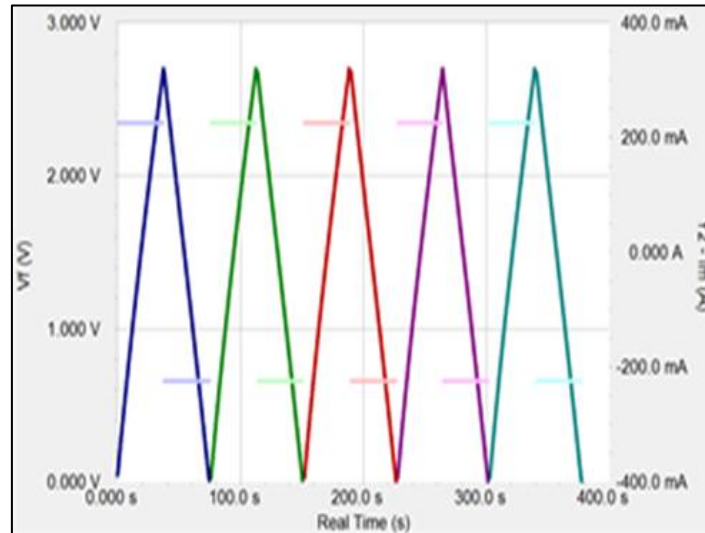
$$C = \frac{Q}{V} \quad (\text{III.25})$$

où  $Q$  est la charge en coulombs et  $V$  la fenêtre de tension. Les deux sont tracés en fonction du numéro de cycle. Cette courbe s'appelle la courbe de capacité.

En pratique, la charge est communément appelée capacité. Habituellement, la capacité est exprimée en ampère-heure ( $Ah$ ), où  $1 Ah = 3\,600 \text{ coulombs}$ .

### III.2.3.2 RÉPONSE CARACTÉRISTIQUE ET LES MESURES GALVANOSTATIQUES

La réponse en tension à un créneau d'intensité d'un supercondensateur purement capacitif idéal est linéaire (Fig. III. 3). Lors du cyclage, sa réponse est donc une succession de triangles "symétriques" dont les valeurs absolues des pentes sont égales [116].



**Fig.III. 3** Schéma présentant le principe des mesures de cyclage galvanostatique.

Lorsque ces derniers ne sont pas symétriques, cela indique qu'il y a des pertes dans le système entre la charge et la décharge. Cependant, si le potentiel de décomposition de l'électrolyte est atteint (mur du solvant), la réponse n'est plus linéaire, la charge n'est alors plus seulement due à la charge de la double couche électrochimique.

La Fig. III. 3 montre les données enregistrées sur un nouveau EDLC ( $3 F$ ). Cinq cycles sont représentés avec le courant et la tension tracés en fonction du temps, chaque cycle étant représenté dans une couleur différente. Ce EDLC présente un comportement presque idéal. La pente de la courbe ( $dV/dt$ ) est constante et définie par [3] :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{I}{C} \quad (\text{III.26})$$

Où  $V$  est le potentiel de la cellule en volts ( $V$ ),  $I$  est le courant de la cellule en ampères ( $A$ ) et  $Q$  est la charge en coulombs ( $C$ ) ou ampère-seconde ( $A.s$ ).

La Fig. III. 4 montre la même procédure mais sur un EDLC ( $3 F$ ) endommagé par une tension excessive. Le comportement de ce EDLC est évidemment loin d'être idéal.

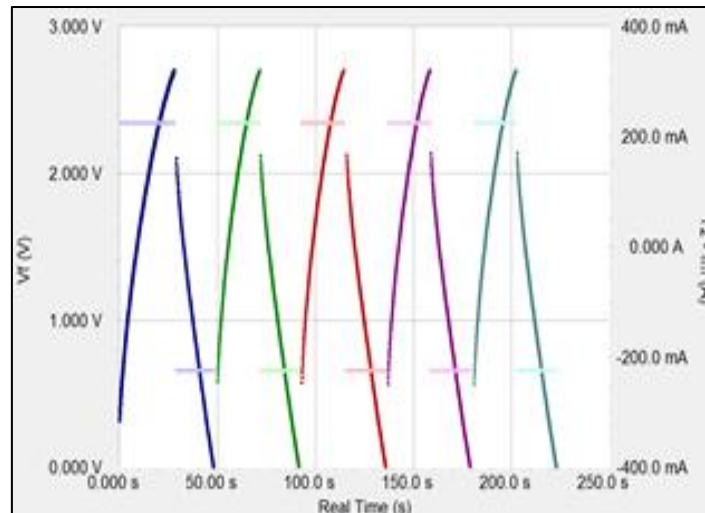


Fig.III. 4 Test CCD sur un nouvel EDLC (3 F) endommagé.

Les courbes de cyclage galvanostatique permettent de connaître cinq caractéristiques du supercondensateur étudié : la capacité ( $C$ ), la densité d'énergie ( $E$ ), la densité de puissance ( $P$ ), la résistance équivalente en série (ESR) et la stabilité au cyclage du supercondensateur.

### III.2.4 LA SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique expérimentale polyvalente utilisée pour étudier une grande variété de systèmes dans de nombreux domaines de l'électrochimie, tels que la cinétique des électrodes, les études à double couche, les batteries, la corrosion, l'électrochimie à l'état solide, la bioélectrochimie, les systèmes photovoltaïques. Elle permet l'accès à diverses informations tels les coefficients de diffusion, les constantes de vitesse de transfert d'électrons, les mécanismes d'adsorption, les résistances de transfert de charges, capacités et tailles de pores [3].

En modélisant les processus physiques impliqués, nous pouvons interpréter de manière constructive les résultats de l'expérience et évaluer l'ampleur des quantités physiques contrôlant la cellule. Nous pouvons ensuite transformer ce modèle en une application rendant la modélisation électrochimique accessible à davantage de chercheurs et d'ingénieurs. Ici, nous examinerons trois manières différentes d'analyser les EIS : les expériences, les modèles et les applications de simulation [117].

#### III.2.4.1 PRINCIPE

La spectroscopie d'impédance électrochimique est basée sur la mesure de l'impédance (la fonction de transfert expérimentale) dépendante de la fréquence du système

électrochimique d'intérêt suivi de son analyse. Ainsi, elle traduit la fonction de transfert expérimentale reliant l'intensité du courant, traversant une interface donnée, à la différence de potentiel correspondant [115].

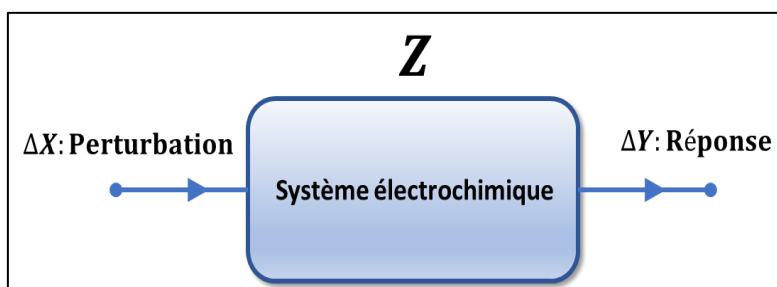


Fig.III. 5 Schéma de Principe La spectroscopie d'impédance électrochimique.

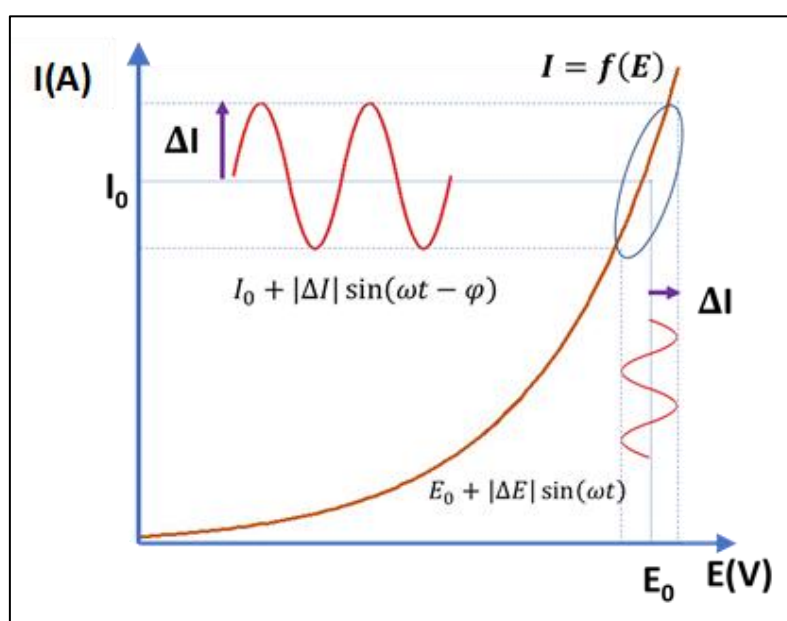


Fig.III. 6 Courbe de potentiel en fonction du courant

Considérant une cellule à 3 électrodes contenant (normalement) une solution d'électrolyte contenant la molécule à l'étude. Le principe de la majorité des expériences (SIE), consiste d'abord à polariser la cellule à une tension fixe, puis à appliquer une petite tension supplémentaire (ou occasionnellement un courant) pour perturber le système. L'entrée perturbatrice oscille harmonieusement dans le temps pour créer un courant alternatif, comme illustré dans la Fig. III. 6.

L'analyse de la réponse du système contient des informations sur l'interface, sa structure et les réactions qui s'y déroulent. Pour une impédance électrochimique, le signal perturbateur appliqué  $E(t)$  s'écrit généralement sous la forme [3, 114] :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{III.27})$$

Par ailleurs, la réponse en courant du système est de la forme :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{III.28})$$

Où  $\omega$  représente la pulsation et  $\varphi$  le déphasage entre  $I(t)$  et  $E(t)$ .

Dans la littérature, pour une fréquence donnée  $f$ , l'impédance électrochimique est définie comme le rapport complexe de la tension et du courant dans un circuit alternatif, ce qui est donnée par [117] :

$$Z(j\omega) = \frac{\Delta E(j\omega)}{\Delta I(j\omega)} \quad (\text{III.29})$$

Où  $j$  : est la composante imaginaire. Ainsi, l'impédance c'est une quantité complexe avec une magnitude et une phase, représentant des effets à la fois résistifs et capacitifs. La résistance fournit la partie réelle de l'impédance complexe, qui est en phase avec la tension appliquée, tandis que la capacité fournit la partie imaginaire de l'impédance complexe, qui est précisément déphasée par rapport à la tension appliquée [117].

### III.2.4.2 MESURE DE L'IMPÉDANCE

La réponse transitoire en courant continu des systèmes électrochimiques est généralement mesurée à l'aide de potentiostats [112, 117]. L'impédance du système peut être mesurée à l'aide de différentes techniques :

#### ✓ Représentation graphique des données

Les mesures de l'impédance en fonction de la fréquence du système électrochimique d'intérêt sont représentées dans des diagrammes de **Nyquist** et de **Bode** (Fig. III. 7) [118]. Le plan de Nyquist représente la composante imaginaire de l'impédance par rapport à la composante réelle, avec un point de données pour chaque fréquence à laquelle l'impédance a été mesurée. Dans l'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance  $Z(\omega)$  et l'ordonnée à sa partie imaginaire. Dans le cas de la représentation de Bode le module de l'impédance  $|Z|$  (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage  $\phi$  sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique [117,118].

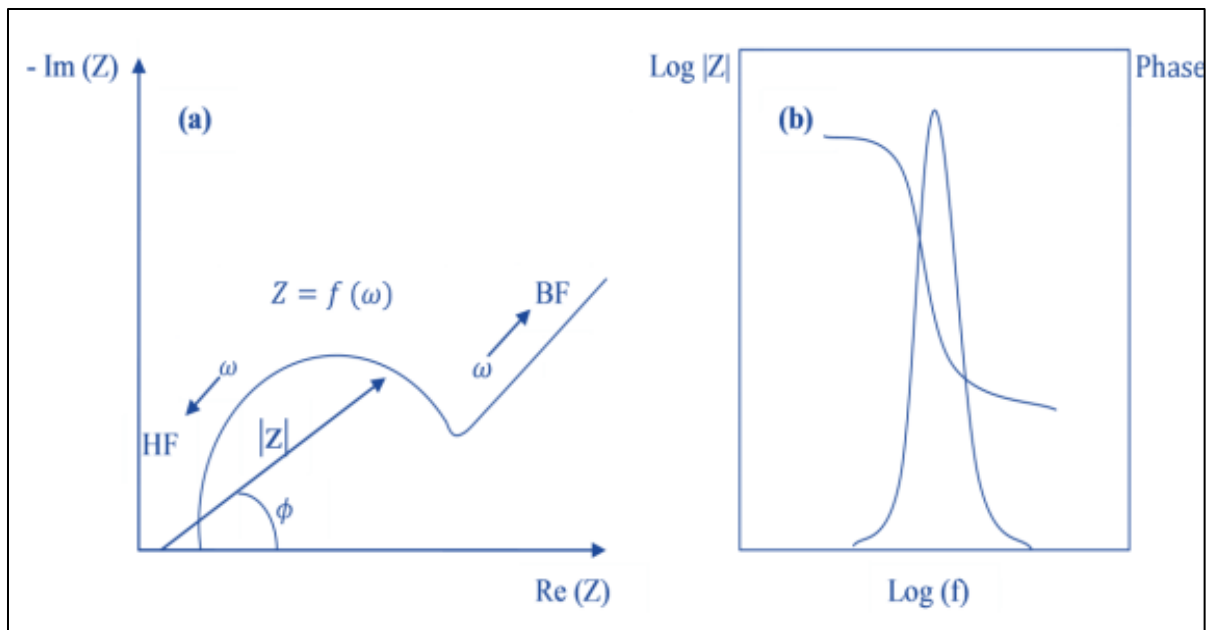


Fig.III. 7 Représentation graphique de l'impédance : Nyquist (a), Bode (b)

La représentation de Nyquist permet de voir les différentes boucles et droites du diagramme de l'impédance et la représentation de Bode complète la vision du domaine de fréquence. Autrement dit, ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires [80].

✓ **Utilisation des schémas électriques équivalents**

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent.

Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable. Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R, la capacité C ou même l'inductance L [118].



Dans ce contexte, l'**approche système** basée sur la recherche de schémas électriques équivalents est largement utilisée dans les systèmes : batteries, piles à combustible, etc. Elle est réalisée généralement grâce à des logiciels de simulation numérique.

### III.3 CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE

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.

#### III.3.1 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE MEB

Depuis son apparition, la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) s'est révélé être un puissant outil de caractérisation des matériaux. C'est une technique avancée polyvalente largement utilisée pour observer les phénomènes de surface des matériaux. Elle est capable de fournir, avec une résolution élevée, plusieurs informations qualitatives à partir de tous les types d'échantillons, notamment sa topographie, sa morphologie, sa composition et ses informations cristallographiques [7,119]. En d'autres termes, elle fournit des informations sur les caractéristiques de la surface, la texture, la forme, la taille et la disposition des particules se trouvant à la surface de l'échantillon. Le type d'éléments et de composés de l'échantillon et leurs rapports relatifs, ainsi que la disposition des atomes dans les particules monocristallines et leur degré d'ordre peuvent également être fournis. Elle est fondée principalement sur la détection des signaux émergents sous l'impact d'un faisceau d'électrons, permet d'obtenir des images avec, d'une part, un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm, et d'autre part, une grande profondeur de champ [7,120].

La microscopie MEB peut mesurer et analyser les paramètres suivants [120] :

- L'épaisseur des films et revêtements minces
- La morphologie et apparence de la surface
- La taille et répartition en taille
- La forme et dispersion des particules, fibres, nanomatériaux ou de tout autre additif dans les composites et les mélanges
- La hauteur et dimension latérale des matériaux de taille nanométrique

- La taille de la cellule et distribution de la taille dans les matériaux en mousse
- La composition chimique et analyse élémentaire de nanomatériaux et micromatériaux
- L'analyse des fractures et des défauts structurels

### III.3.1.1 INTERACTION ÉLECTRON-MATIÈRE

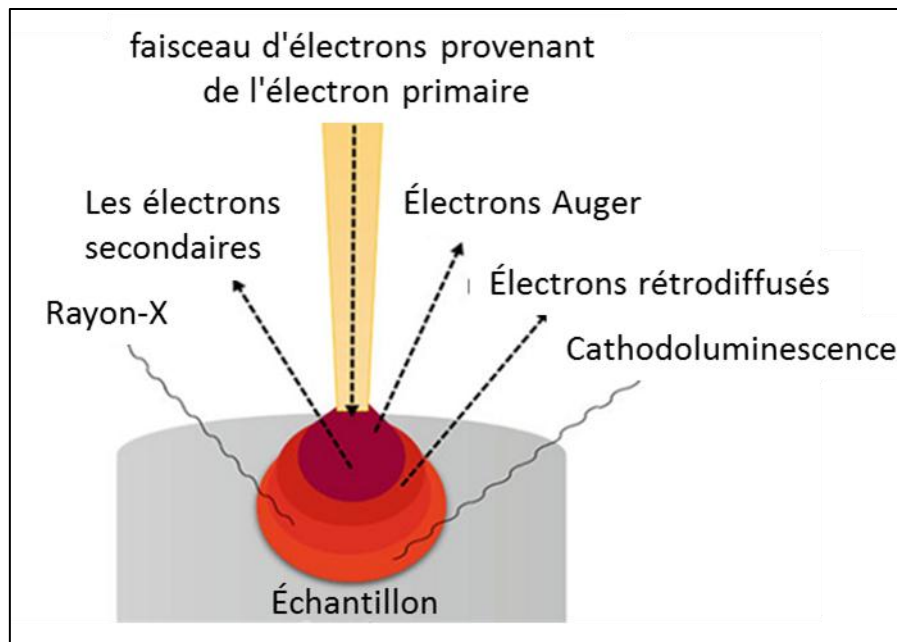
La Microscopie MEB est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière. Le terme — électronique témoigne de l'utilisation d'électrons et celui de — balayage rappelle que c'est au cours du déplacement du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon que se construit l'image de l'échantillon sur l'écran de visualisation [119,120].

#### ✓ Signaux détectés

S'appuyant sur les travaux de Max Knoll et Manfred von Ardenne dans les années 1930, le microscope MEB consiste en un faisceau d'électrons à haute énergie focalisé qui vient frapper la surface de l'échantillon pour générer une variété de signaux à la surface des échantillons solides. L'électron du faisceau peut interagir avec le champ de coulomb (charge électrique) du noyau et des électrons. Ces interactions sont responsables d'une multitude de types de signaux : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon (Fig. III. 8) [7].

Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires sont générés dans le volume interactif faisceau-échantillon principal et constituent les deux principaux signaux utilisés pour former des modèles topologiques à haute résolution révéler des informations de la surface sur l'échantillon [120, 121].

Cependant, les électrons secondaires sont considérés comme les électrons les plus importants, indiquant la morphologie et la topographie de l'échantillon, tandis que les électrons rétrodiffusés sont utilisés pour démontrer les contrastes de la composition des échantillons multiphasés (c'est-à-dire pour un jugement de phase rapide). De même, les rayons X sont générés par les impacts inflexibles des électrons incidents avec les électrons disponibles dans les orbitales des atomes de l'échantillon [120].



**Fig.III. 8 L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon et le signal émis par l'échantillon**

Les signaux sont rassemblés par des collecteurs d'électrons (détecteurs), qui sont ensuite manipulés par un ordinateur qui rend les détails de la surface de manière à les faire apparaître comme une photographie en noir et blanc de la surface, mais à des agrandissements pouvant atteindre cent mille fois leur taille réelle. Selon le signal détecté (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés ou rayons X), différentes informations sur l'échantillon pourraient être observées.

### ✓ La diffusion des électrons et le volume d'interaction

Les principaux facteurs influant sur la diffusion des électrons et le volume à l'intérieur de l'échantillon dans lequel des interactions se produisent sont [7] :

- La concentration en atomes de l'échantillon analysé
- Le numéro atomique du matériau examiné
- L'énergie des électrons entrants (La tension d'accélération)
- L'angle d'incidence du faisceau d'électrons

Si la concentration en atomes et le nombre atomique de l'élément sont élevés, le volume d'interaction et la diffusion seront faibles. Les matériaux ayant un numéro atomique plus élevé absorbent plus d'électrons et généreront ainsi un volume d'interaction plus faible. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillantes que d'autres, c'est le contraste de phase.

Les tensions d'accélération contrôlent les dimensions du volume d'interaction. De même, si des tensions élevées sont appliquées, des électrons à haute énergie seront générés et pénétreront plus loin dans l'échantillon et alors l'augmentation de la tension d'accélération contribue à augmenter la taille du volume d'interaction.

D'autre part, l'angle d'incidence du faisceau d'électrons joue également un rôle important dans le volume d'interaction et le processus de diffusion. Plus l'angle d'incidence est grand (plus éloigné de la normale), plus le volume d'interaction sera faible. En conséquence, il émettra une variété de signaux en raison de l'interaction du champ de Coulomb (charge électrique) des électrons entrants avec le noyau de l'échantillon et des électrons, tels que les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les photons (rayons X utilisés pour analyse) et de la lumière visible [83].

### **III.3.1.2 APPAREILLAGE MEB**

Le microscope MEB est un système électronique et optique qui comprend les composants suivants (Fig. III. 9) [120,121] :

En principe, le canon émet d'abord le faisceau d'électrons qui est maintenu dans un vide qui suit un trajet de déplacement vertical à travers des champs et des lentilles électromagnétiques. Le faisceau d'électrons est focalisé par objectif sur l'échantillon.

Ensuite, le faisceau focalisé balaie une zone spécifique de la surface de l'échantillon où le faisceau focalisé est tramé sur la surface des matériaux à l'aide de bobines de déviation, qui sont contrôlées par le générateur de balayage. Le plus gros avantage de la technologie MEB est qu'elle a une résolution bien supérieure, ce qui permet de grossir des échantillons à de nombreux niveaux avancés. Ainsi, elle offre au chercheur beaucoup plus de contrôle sur le degré de grossissement lorsque les lentilles sont remplacées par des électro-aimants. Le microscope MEB. La permutation d'un grossissement amélioré, d'une profondeur de champ plus grande, d'une résolution supérieure et d'une surveillance facile des échantillons font du MEB un des instruments les plus profondément utilisés dans les domaines de recherche de nos jours [120,121].

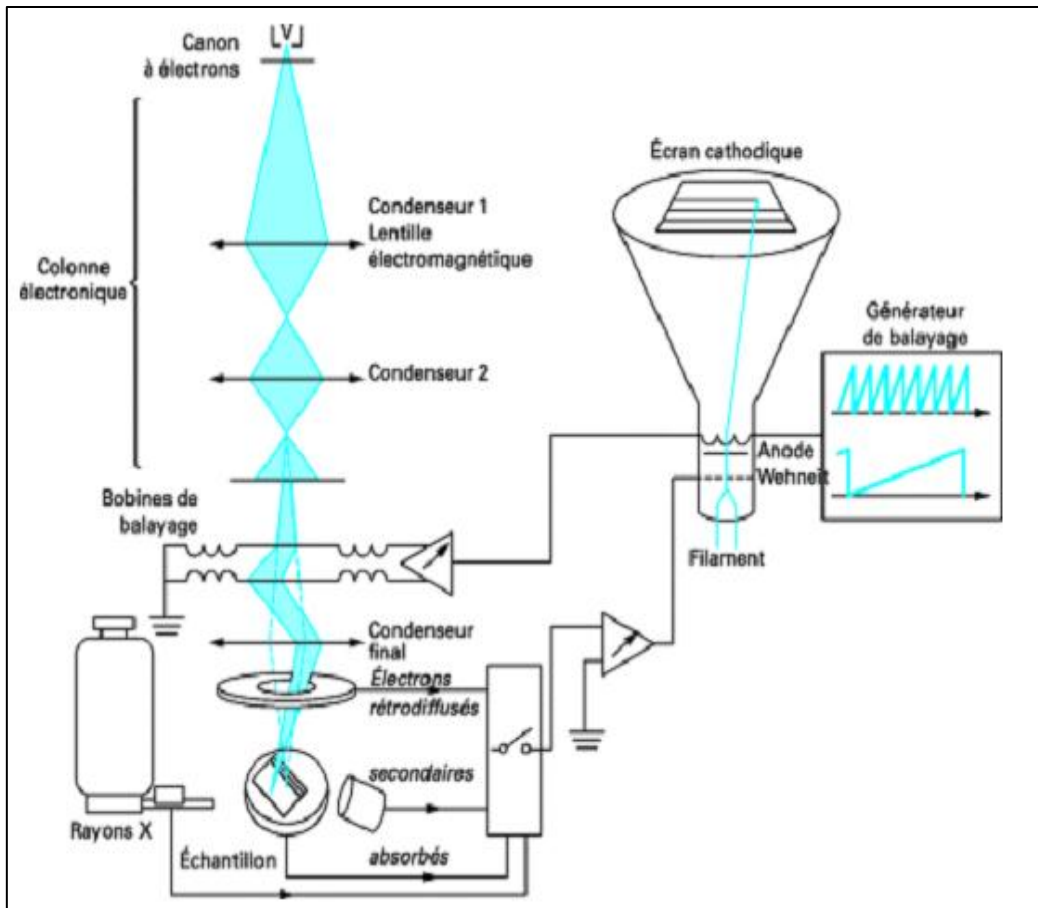


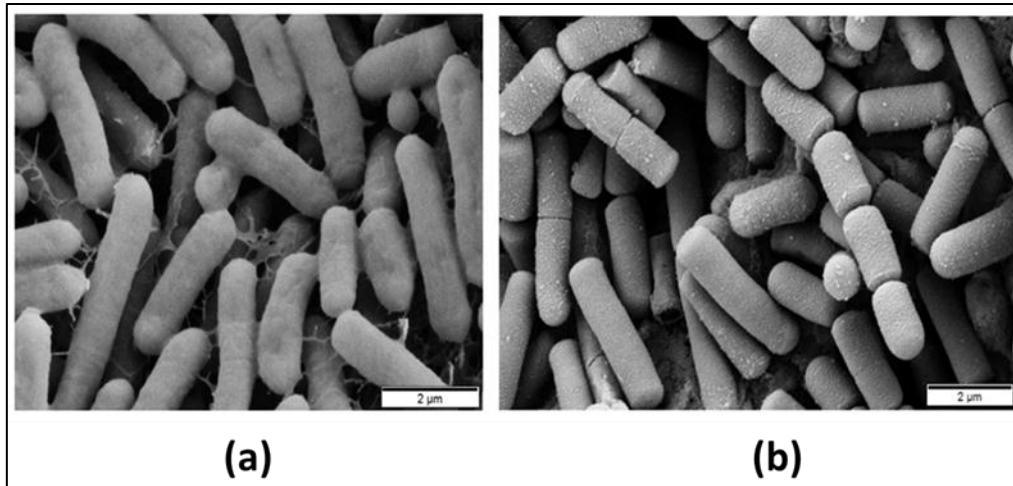
Fig.III. 9 Principe et fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.

Lorsque le faisceau d'électrons frappe le matériau, cette frappe génère un nombre important de signaux, c'est-à-dire que des électrons et des rayons X sont émis par l'échantillon. Ces signaux sont détectés par le détecteur et convertis en signaux où des images sont produites à partir des signaux.

### III.3.1.3 PRÉPARATION D'ÉCHANTILLON

Pour effectuer des analyses de qualité, précises et reproductibles et obtenir des d'images MEB acceptables avec une bonne conservation ultrastructurale, l'environnement de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage standard impose l'utilisation de techniques de préparation spécialisées des échantillons MEB. Ainsi, il n'est souvent pas possible d'utiliser un échantillon tel quel [119].

Par exemple, l'image de la Fig. III. 10 (a) peut facilement être acceptée comme une image raisonnable. Cependant, une meilleure technique de préparation des échantillons aurait produit une image comme sur la Fig. III. 10 (b).



**Fig.III. 10 Exemple des MEB du même échantillon dans des conditions différentes.**

À noter que, le mode de la phase de préparation dépend de l'information recherchée, et la nature des observations ou des caractérisations à effectuer. Idéalement, l'échantillon doit être absolument [121] :

Toutes ces conditions imposent donc un travail préalable de découpe et de polissage.

Il convient de noter également que quelque soit le type de microscope utilisé, l'observation se déroule sous vide et sous l'impact d'un faisceau d'électrons. Il en résulte une double contrainte [121] :

### III.3.2 LA DIFFRACTION DES RAYONS X (XRD)

À la suite de la découverte des rayons X par *W. Röntgen* à *Würzburg* en Allemagne en 1895, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux afin de mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro. En 1912, le physicien *Max von Laüe* a découvert que les substances cristallines agissaient comme des réseaux de diffraction tridimensionnels pour des longueurs d'onde de rayon X similaires à l'espacement des plans dans un réseau cristallin [6].

La diffraction des rayons X (XRD, abréviation de l'anglais « X-ray diffraction ») est maintenant une technique courante pour l'étude compositions chimique, la structure cristalline et la taille des particules des échantillons. La diffraction des rayons X est basée sur l'interférence constructive des rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin. Dans le travail de diffraction des rayons X, nous distinguons normalement les applications monocristallines et polycristallines ou en poudre.

L'utilisation des rayons X pour l'étude de la matière présente plusieurs avantages, notamment, leurs longueurs d'onde sont du même ordre de grandeur que les distances interatomiques.

### IV.3.2.1 PRINCIPE

Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde. L'interaction rayons X – matière peut s'expliquer par les équations de Maxwell décrivant le couplage entre les champs électrique et magnétique de l'onde incidente et les charges des électrons et du noyau d'un atome [122].

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont les énergies photoniques typiques sont comprises entre 100 eV et 100 keV. Pour les applications de diffraction, seuls des rayons X à longueur d'onde courte (rayons X durs) allant de quelques angstroms à 0,1 angström (1 keV à 120 keV) sont utilisés [121].

Étant donné que la longueur d'onde des rayons X est comparable à la taille des atomes, ils conviennent parfaitement à l'étude de la structure des atomes et des molécules dans une vaste gamme de matériaux. Les rayons X énergétiques peuvent pénétrer profondément dans les matériaux et fournir des informations sur la structure globale [121].

Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au plan suivant. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires).

Le faisceau de rayons X est appliqué sur l'échantillon avec une longueur d'onde,  $\lambda$  à différents angles  $\theta$ . Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg [123]. :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{III.30})$$

Où  $d$  est la distance inter-réticulaire

Cette loi relie la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique à l'angle de diffraction et à l'espacement du réseau dans un échantillon cristallin.

Deux ondes lumineuses ayant la même longueur d'onde et la même direction peuvent se renforcer ou s'annuler. Lorsque leur différence de phase est  $n\lambda$  ( $n$  est un entier), une interface constructive se produit et lorsqu'elles ont une différence de phase de  $n\lambda / 2$ , une interface destructive se produit. Cela donnera des motifs de diffraction en fonction de la disposition de la couche atomique de l'échantillon [123].

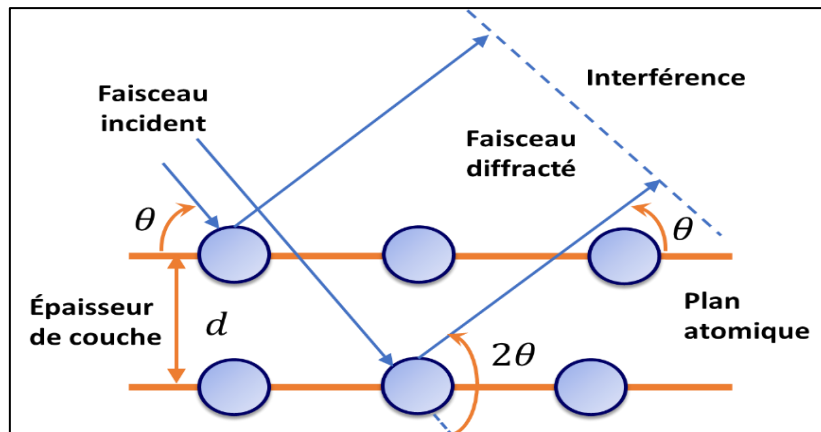


Fig.III. 11 Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.

Les interférences des rayons vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, le flux de photons sera plus ou moins important : ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

### IV.3.2.2 INSTRUMENTATION ET PRODUCTION DES RAYONS X

Le montage le plus courant d'un diffractomètre est *Bragg-Brentano*. L'échantillon se présente comme une plaquette ; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan.

Le diffractomètre Bragg-Brentano, dans sa forme la plus simple, se compose des éléments de base : un générateur de rayons X, un goniomètre, un détecteur de rayons X et une interface avec l'ordinateur (Fig. III. 12).

Les rayons X sont générés dans un tube à rayons qui est la principale source de rayons X utilisée dans les instruments. Les rayons X sont ensuite filtrés pour produire un rayonnement monochromatique, collimatés pour se concentrer et dirigés vers l'échantillon cible.

Comme le tube à rayons X est la partie la plus lourde, l'échantillon et le détecteur peuvent être tournés de  $\theta$  et  $2\theta$ , respectivement. Le tube est aligné de sorte que le faisceau divergent sur l'échantillon forme un angle avec la surface de l'anode (qui est typiquement d'environ  $6^\circ$ ) et la divergence du faisceau est contrôlée par une ou plusieurs fentes situées



après la source. En l'absence de monochromateur pré ou post-échantillon, un filtre approprié doit être inséré après la source de rayons X. L'éclairage de l'échantillon par le faisceau de rayons X est proportionnel à  $\cos\theta$  et ne s'étend pas sur l'ensemble de l'échantillon, sauf à de très faibles angles de diffusion.

La divergence du faisceau peut être contrôlée par une ou plusieurs fentes positionnées après la source.

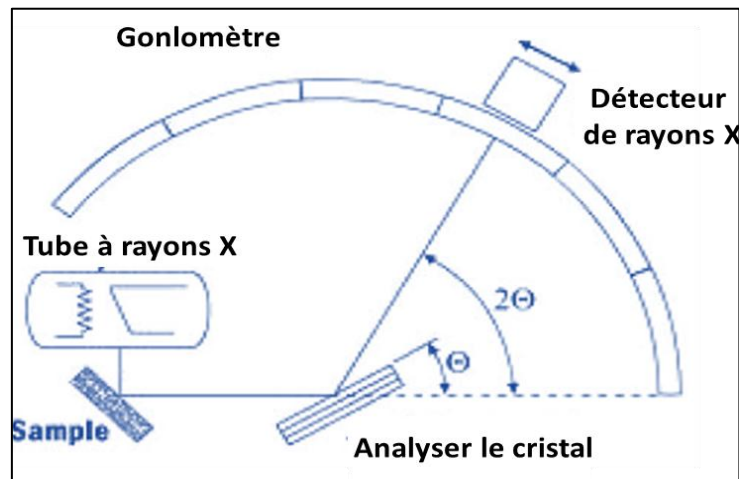


Fig.III. 12 Schéma de principe d'un système de diffractomètre.

### IV.3.2.3 LE SPECTRE DES RAYONS X

L'intensité des rayons X diffractés est enregistrée en continu lorsque l'échantillon et le détecteur pivotent selon leurs angles respectifs. Lorsque les électrons ont une énergie suffisante pour déloger les électrons de la couche interne du matériau cible, des spectres de rayons X caractéristiques sont produits [121].

Le spectre est composé d'un rayonnement continu (Bremsstrahlung) auquel se superposent des raies spécifiques à l'anode utilisée et qui sont dues au phénomène de fluorescence (Fig. III. 13) [123].

Les spectres sont composés de plusieurs composants, les plus courants étant  $K_{\alpha}$  et  $K_{\beta}$ .

$K_{\alpha}$  est composé en partie de  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$ .  $K_{\alpha 1}$  a une longueur d'onde légèrement plus courte et une intensité deux fois supérieure à celle de  $K_{\alpha 2}$ .

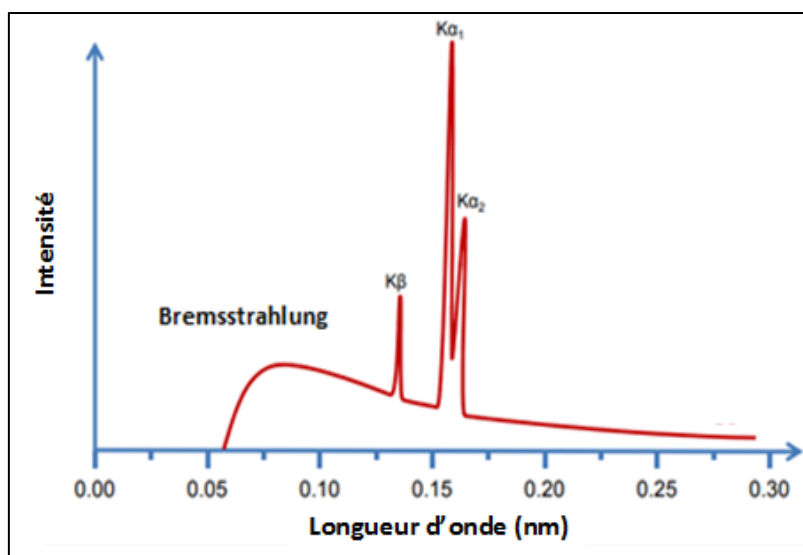


Fig.III. 13 Le spectre des rayons X.

### III.3.3 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR)

L'interaction des groupes fonctionnels des molécules chimiques avec la lumière infrarouge produit des vibrations prévisibles qui fournissent une « empreinte digitale » caractéristique des substances chimiques ou biochimiques présentes dans l'échantillon.

La mise en œuvre de cette interaction est l'objet de la spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) qui est la méthode spectroscopique la plus utilisée. Son succès et sa diffusion sont dus à diverses raisons. Elle est rapide, sensible, facile à manipuler. Les aspects importants sont l'évaluation qualitative et quantitative commode des spectres [109,112].

#### III.3.3.1 PRINCIPE

La spectroscopie infrarouge est une technique très puissante qui utilise le rayonnement électromagnétique dans la région infrarouge pour la détermination et l'identification de la structure moléculaire, ainsi que pour diverses applications quantitatives en chimie analytique.

La région IR comprend les vibrations fondamentales des atomes liés. Chaque fois que de tels atomes liés vibrent à une fréquence bien déterminée, ils absorbent de l'énergie infrarouge (ils présentent des bandes d'absorption IR) et la transmission diminue. Classiquement, trois régions principales de longueur d'onde sont utilisées dans diverses applications d'analyse basées sur le type d'interaction avec les molécules [109] :

### CHAPITRE III – REVUE SUR LES MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique [124]. La comparaison du spectre d'un composé inconnu avec des spectres stockés dans des bibliothèques spectrales ainsi que des programmes de recherche correspondants constitue une excellente possibilité pour une analyse qualitative. Aujourd'hui, ces programmes offrent des routines de recherche basées sur des spectres complets, des informations sur les composés, des structures moléculaires et des sous-structures [99,100].

Dans les régions du spectre IR où l'échantillon absorbe de l'énergie, l'onde évanescente sera atténuée. Le faisceau atténué retourne au cristal, puis à l'extrémité opposée du cristal et est dirigé vers le détecteur dans le spectromètre IR. Le détecteur enregistre le faisceau infrarouge atténué sous forme de signal d'interférogramme, qui peut ensuite être utilisé pour générer un spectre infrarouge. On obtient alors un spectre avec différents pics, ces pics correspondent alors à des modes de vibrations des molécules (Fig. III. 15) [112]. Le format standard d'un spectre IR est le facteur de transmission (ou réflectance) par rapport au nombre d'onde [ $cm^{-1}$ ]. Selon les recommandations de l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), les valeurs de l'axe des nombres d'onde diminuent vers l'extrémité droite.

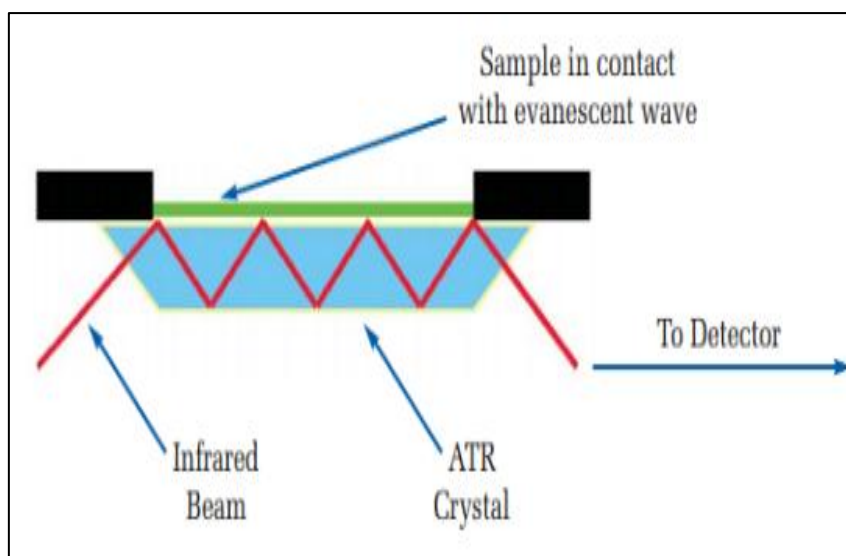


Fig.III. 14 Fonctionnement de l'ATR.

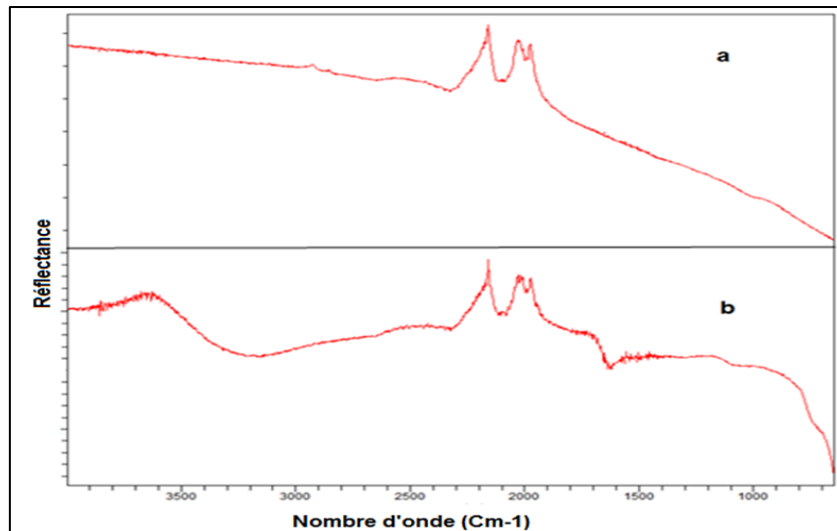


Fig.III. 15 Exemple de spectre FTIR.

### III.3.4 SPECTROSCOPIE RAMAN

#### III.3.4.1 PRINCIPE

La méthode Raman est la méthode complémentaire à la spectroscopie IR, où l'état vibratoire excité est directement approché. C'est une technique spectroscopique basée sur la diffusion inélastique de la lumière monochromatique, généralement à partir d'une source laser. La diffusion inélastique signifie que la fréquence des photons dans la lumière monochromatique change lors de l'interaction avec un échantillon [109].

Les photons de la lumière laser sont absorbés par l'échantillon puis réémis. La fréquence des photons réémis est décalée vers le haut ou vers le bas par rapport à la fréquence monochromatique d'origine, appelée **effet Raman** (L'effet Raman peut être excité dans la région ultraviolet UV, dans la région visible ou dans la région proche infrarouge NIR). Ce décalage fournit des informations sur les transitions vibratoires, rotationnelles et autres basses fréquences des molécules. La spectroscopie Raman peut être utilisée pour étudier des échantillons solides, liquides et gazeux [124].

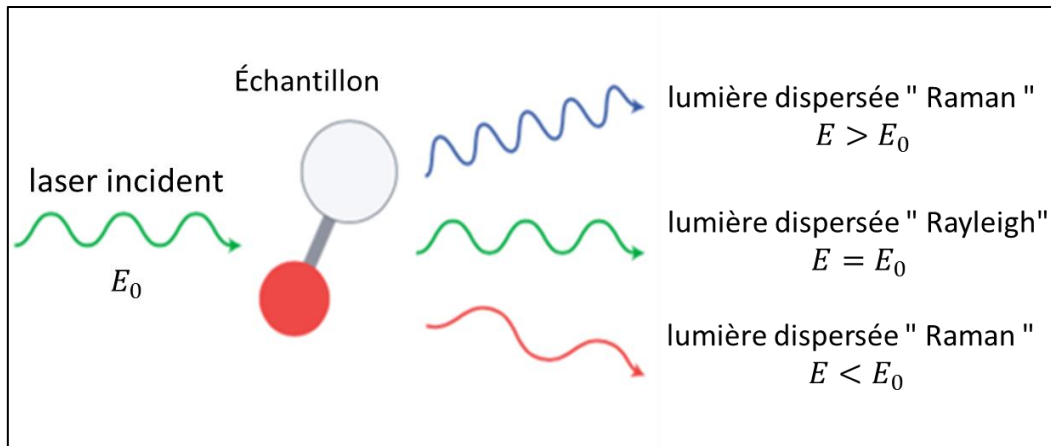


Fig.III. 16 Dispersion de la lumière par molécule.

### III.3.4.2 INSTRUMENTATION

Un système Raman est conceptuellement simple. Les spectrophotomètres Raman ont tous les mêmes composants de base et comprennent généralement les composants principaux suivants (Fig. III. 17) [124] :

Un échantillon est normalement éclairé par un faisceau laser dans la plage ultraviolette (UV), visible (Vis) ou proche infrarouge (NIR). La lumière dispersée est collectée avec une lentille et envoyée à travers un filtre interférentiel ou un spectrophotomètre pour obtenir le spectre Raman d'un échantillon [124].

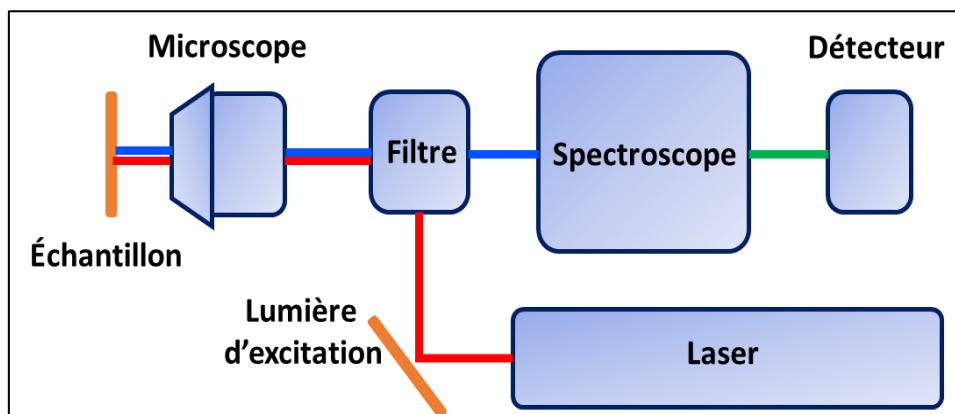


Fig.III. 17 Les composants du microscope Raman.

### III.3.4.3 SPECTRE RAMAN

La lumière diffusée par Raman contient diverses informations sur les molécules d'une substance. Si on sépare la lumière diffusée par longueur d'onde afin de les interpréter, on peut voir que la lumière diffusée Rayleigh égale à la longueur d'onde de la lumière incidente est fortement détectée et que la lumière diffusée Raman est détectée des deux côtés, comme indiqué dans la Fig. III. 18 [125]. La lumière diffusée Raman détectée du côté de la longueur

d'onde la plus courte que la lumière diffusée de Rayleigh est appelée ligne anti-Stokes, et celle détectée du côté de la longueur d'onde la plus longue est appelée ligne de Stokes. En général, les lignes de Stokes avec une intensité plus élevée sont utilisées pour l'analyse [126].

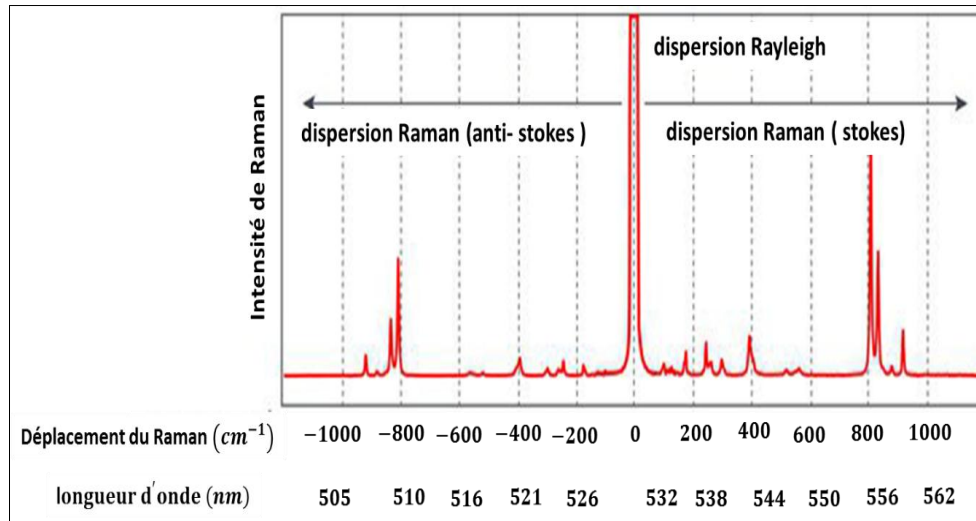


Fig.III. 18 Représentation du spectre Raman.

La différence entre les nombres d'ondes sur l'axe horizontal et l'intensité sur l'axe vertical est appelée spectre Raman. À partir de l'axe horizontal, on peut lire les informations relatives aux vibrations moléculaires, et à partir de l'axe vertical, vous pouvez lire la force de l'activité.

### III.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre pédagogique, nous avons présenté en détail les techniques de caractérisation utilisées au cours de travaux de thèse pour caractériser les compositions morphologies et les performances électrochimiques des électrodes des supercondensateur développés.

La caractérisation, lorsqu'elle est utilisée en science des matériaux, fait référence au processus large et général par lequel la structure et les propriétés d'un matériau sont sondées et mesurées.

Les techniques de caractérisation pratiquées dans ce manuscrit sont :

- La voltampérométrie cyclique (CV)
- La charge/décharge galvanostatique (CDG)
- La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

### **CHAPITRE III – REVUE SUR LES MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX**

---

- La microscopie électronique à balayage (MEB)
- La diffraction des rayons X (DRX)
- La spectroscopie infrarouge (IR)
- La spectroscopie Raman

Ces techniques de caractérisation des matériaux reposent sur différents principes physiques de base : les interactions rayonnement-matière, la thermodynamique et la mécanique.







**CHAPITRE IV**  
**PARTIE EXPÉRIMENTALE**

### IV.1 INTRODUCTION

Comme indiqué au chapitre précédent, les matériaux d'électrode typiques pour les supercondensateurs comprennent le carbone, les polymères conducteurs et les oxydes de métaux à transition. Ces derniers sont considérés comme des matériaux actifs potentiels pour les applications de supercondensateurs. Ils offrent des options attrayantes en tant que matériau d'électrode en raison de leurs : capacité spécifique élevée, faible résistance, large fenêtre de potentiel opérationnel et de leur stabilité due au cycle charge-décharge, facilitant la construction de supercondensateurs à haute énergie et de puissance [3,6,7].

L'oxyde de ruthénium ( $RuO_2$ ) a été largement étudié en tant que matériau d'électrode actif pour les supercondensateurs, par exemple, peut fournir une capacité relativement constante et appréciable de 600 à 1 000  $F/g$  dans des électrolytes acides aqueux avec une fenêtre potentielle de 1,4 V [6]. Bien que  $RuO_2$  donne une capacité spécifique élevée, il présente des inconvénients de coût élevé, en raison de sa rareté, et de nature toxique. En vue de trouver une alternative, parmi les oxydes métalliques disponibles, les oxydes de manganèse ( $Mn_xO_y$ ) dotés de différentes structures cristallographiques sont considérés comme un matériau actif prometteur pour les électrodes de condensateurs électrochimiques en raison de leur capacité spécifique théorique supérieure, de leur abondance naturelle, de leur environnement et de leur coût de production réduit [22, 127].

De plus, les électrodes à base d'oxyde de manganèse peuvent être utilisées avec des électrolytes aqueux neutres ( $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ) pour les condensateurs électrochimiques. Ces électrolytes présentent une conductivité ionique élevée, une absence d'inflammabilité, une bonne sécurité, un faible coût et un montage pratique dans l'air par rapport aux électrolytes organiques. Cependant, la capacité spécifique expérimentale de l'oxyde de manganèse est relativement faible par rapport à sa capacité spécifique théorique [127]. Ceci est dû à la faible conductivité électrique et à la morphologie dense de cet oxyde de métal de transition. De plus, l'oxyde de manganèse souffre de ses performances de cyclage.

Pour surmonter ce défi, des études intensives ont été rapportées sur les électrodes nanocomposites à base d'oxyde de manganèse et de graphène qui a des caractéristiques physiques et chimiques exceptionnelles ont fait de lui un excellent candidat en tant que composé dans des matériaux nanocomposites pour de nombreuses applications.

La plupart de ces études sont basées sur le  $MnO_2$ , tandis que les autres formes d'oxyde de manganèse ont été relativement moins étudiées à l'instar de  $Mn_3O_4$  en raison de ses propriétés isolantes intrinsèques de  $Mn_3O_4$  ( $10^{-7}$  à  $10^{-8} S / cm$ ) [128].

Certaines études ont récemment annoncé le développement de  $Mn_3O_4$  – graphène pour des dispositifs de stockage d'énergie en utilisant des différentes approches. Raj et ses collaborateurs ont rapporté la préparation de nanocomposites à base de nanoparticules de graphène et de  $Mn_3O_4$  en utilisant des ultrasons assistés à température ambiante [15]. Ce matériau présente une capacité spécifique de  $312 F / g$  en présence de  $Na_2SO_4$  1 M. Des collaborateurs de Subramani ont déclaré que lors du dépôt chimique de  $Mn_3O_4$  sur de l'oxyde de graphène réduit à la température ambiante, ce nanocomposite présente une capacité spécifique de  $131 F / g$  dans une solution de  $Na_2SO_4$  1 M. Xue et ses collaborateurs ont rapporté la synthèse réduite d'électrode composite oxyde de graphène -  $Mn_3O_4$  en utilisant un procédé d'oxydation à l'air à l'aide d'un surfactant anionique. L'électrode résultante présente une capacité volumétrique de  $52,2 F/cm^3$  avec une longue stabilité au cycle [113]. Chen et son collègue ont synthétisé le composite graphène dopé à l'azote -  $Mn_3O_4$  en utilisant le procédé hydrothermal pour batteries lithium-ion. Ce matériau montre l'excellente capacité réversible de  $1208,4 mAh/g$  après 150 cycles à une densité de courant de  $88 mA/g$ . Malgré les progrès importants réalisés en matière de performances capacitatives pour le  $Mn_3O_4$  lors d'études récentes, il est encore loin d'atteindre la capacité théorique évaluée autour de  $1400 F / g$ . En outre, la plupart des travaux ont signalé un processus de synthèse complexe, difficilement évolutif et transférable au processus industriel.

Dans ce chapitre, nous rapportons notre approche proposée basée sur le développement d'électrodes nanocomposites autonomes sans liant à base de graphène et de  $Mn_3O_4$ . La méthode de synthèse utilisée repose sur trois étapes faciles, simples, évolutives et facilement transférables à un processus industriel :

- (i) La synthèse de graphène en utilisant une exfoliation électrochimique d'une tige de graphite.
- (ii) La formation d'un substrat hiérarchique graphène – microfibre de carbone ( $MFC - G$ ) par dépôt de graphène sur la microfibre de carbone portée à la température de  $150^\circ C$  en utilisant une chute lente du graphène dispersé.

(iii) Le dépôt direct de  $Mn_3O_4$  sur un substrat hiérarchique de  $MFC - G$  à la température de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  en utilisant une réduction spontanée des ions  $MnO_4^-$  en milieu acide pour constituer l'électrode autoportante et sans liant  $MFC - G - Mn_3O_4$ .

Nous nous attacherons dans ce chapitre aux trois techniques utilisées pour construire l'électrode  $MFC - G - Mn_3O_4$ . En première partie, les notions de base sur les matériaux utilisés sont tout d'abord présentées.

### IV.2 MATÉRIELS ET MÉTHODES

Notre étude expérimentale a été réalisée au sein du Laboratoire de Génie Électrique de Guelma (LGEG) de l'Université 8 Mai 1945 Guelma.

Cette partie présente successivement les produits chimiques utilisés, les électrodes, la cellule et les différents matériels utilisés. Nous décrirons aussi les différentes méthodes mises en place au cours de notre étude.

#### IV.2.1 PRODUITS CHIMIQUES:

La plupart des produits chimiques utilisés dans cette étude ont été achetés chez SIGMA-Aldrich et ils ont été utilisés sans purification supplémentaire.

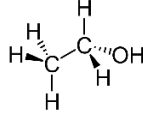
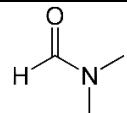
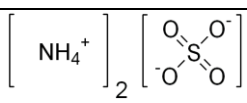
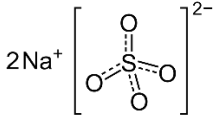
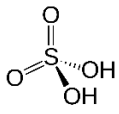
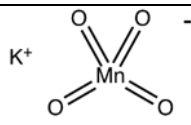
L'éthanol  $C_2H_6O$  ( $\geq 99.8\%$ ), Le N,N-diméthylformamide (DMF) de formule  $HCO - N(CH_3)_2$  ( $\geq 99.8\%$ ), le sulfate d'ammonium  $(NH_4)_2SO_4$  ( $\geq 99.0\%$ ). Le sulfate de sodium  $Na_2SO_4$  ( $\geq 99.0\%$  Fluka) a également été utilisé comme électrolyte. Ce sel présente une bonne solubilité dans l'eau et présente une bonne stabilité électrochimique sur la fenêtre de potentiel.

L'acide sulfurique concentré  $H_2SO_4$ , le permanganate de potassium  $KMnO_4$  (Aldrich,  $95 - 97\%$  et  $97\%$ ) ont été utilisés pour la synthèse de  $Mn_3O_4$ , des membranes en PTFE ont été choisies pour la filtration de graphène. Elles font  $47\text{ mm}$  de diamètre et leur porosité moyenne est de  $0,2\text{ }\mu\text{m}$ .

Le papier microfibre de carbone utilisé comme substrat d'électrode. L'eau distillée de  $18\text{ M}\Omega$  a été utilisée pour préparer les solutions. La tige de graphite (Aldrich,  $99.995\%$ ) utilisée pour la synthèse de graphène présente un diamètre  $6\text{ mm}$  et  $40\text{ mm}$  de longueur.

Les différents types des molécules utilisés sont répertoriés dans le tableau. IV. 1.

Tableau. IV. 1 Différents types des molécules utilisés.

Molécule	Formule de molécule	
L'éthanol	$C_2H_6O$	
Le n,n-diméthylformamide	$C_3H_7NO$	
Le sulfate d'ammonium	$(NH_4)_2SO_4$	
Le sulfate de sodium	$Na_2SO_4$	
L'acide sulfurique	$H_2SO_4$	
Le permanganate de potassium	$KMnO_4$	

#### IV.2.2 PRINCIPES DES TECHNIQUES DE PRÉPARATION

Nous venons de présenter, dans cette section, les différentes techniques de préparation utilisées au cours des études.

##### IV.2.2.1 PRINCIPE DE LA MÉTHODE DROP CASTING (DÉPÔT PAR GOUTTES)

Pour déposer notre matière active, nous avons utilisé une méthode simple dite du drop casting qui présente une facilité de mise en place et un matériel peu couteux [127,129].

L'impact d'une goutte de solution sur un substrat selon un processus simple appelé drop casting entraîne généralement l'étalement de la solution liquide et la formation d'un film solide mince non uniforme après l'évaporation du solvant.

La coulée en gouttes se produit généralement par le biais de la libération de grosses gouttelettes de manière contrôlée qui étend et mouille la surface lors de l'impact, bien mieux que le revêtement par pulvérisation, bien que son application soit limitée aux films et revêtements de petite surface [129].

La Fig. IV. 1 illustre très bien les trois étapes du dépôt par gouttes :

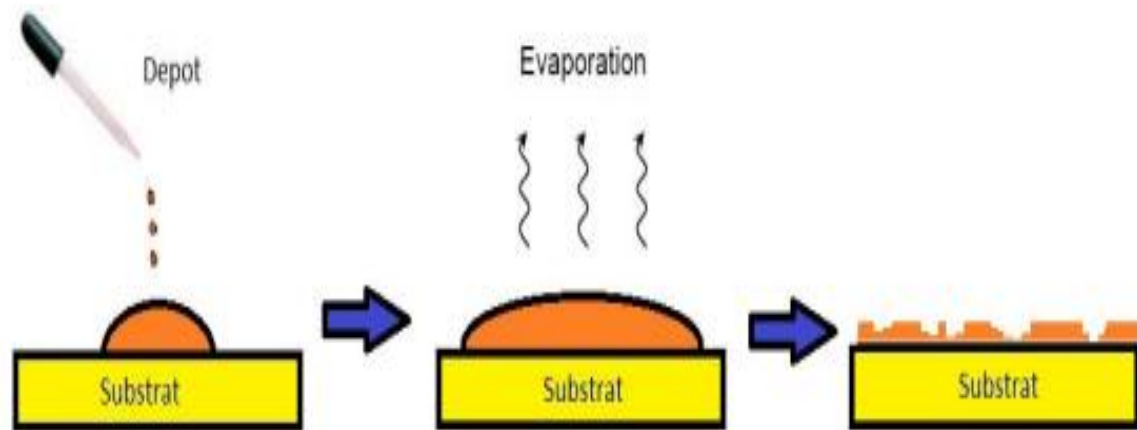


Fig. IV. 1 Schéma du principe de fonctionnement du dépôt par goutte.

### IV.2.2.2 PRINCIPE D'EXFOLIATION ÉLECTROCHIMIQUE

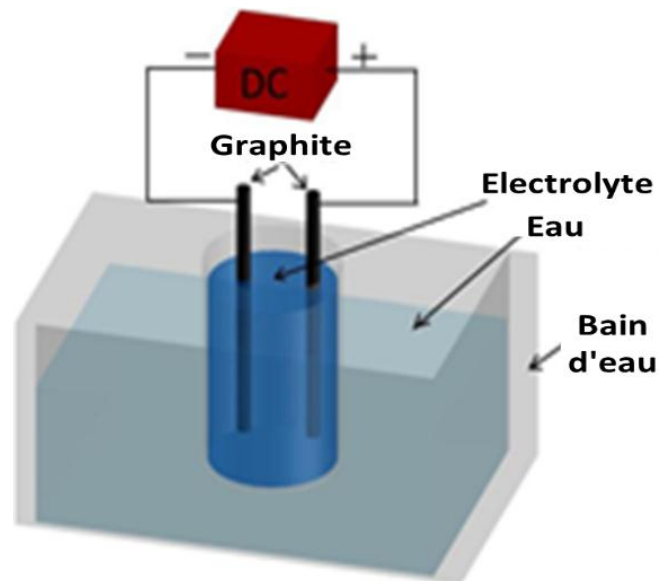
Pour concrétiser les applications de graphène, il faut fabriquer le matériau. Actuellement, de nombreuses méthodes ont été explorées afin de préparer le graphène. Nous avons utilisé l'exfoliation électrochimique. Étant donné que les faibles taux de production et les coûts élevés des techniques de dépôt micromécanique et chimique en phase vapeur les limitent pour la production commerciale de graphène, nous avons considéré dans notre travail ***l'exfoliation électrochimique du graphite*** qui offre des avantages en termes d'augmentation de la production du graphène de bonne qualité, d'aspect environnemental et de coût [83].

Cette technique de préparation est une approche descendante "Top down" impliquant la formation du graphène à partir de la séparation des feuillets de graphite.

Pratiquement, le procédé d'exfoliation électrochimique du graphite se caractérise par une simplicité de fonctionnement dans des conditions ambiantes et peut être typiquement réalisé en deux principales étapes : i) une fois soumis à un potentiel, l'électrode de graphite gonfle macroscopiquement suite à l'intercalation des molécules ou ions, issus ou non de la décomposition de l'électrolyte et, ii) les feuillets exfoliés sont ensuite détachés du solide à cause de l'évolution gazeuse, et dispersée en solution [83,84].

Après l'intercalation électrochimique et l'expansion du graphite, il peut être nécessaire de procéder à une certaine forme d'exfoliation. Dans certains cas, le processus d'exfoliation peut se produire lorsque les intercalants ou, plus généralement, les espèces co-intercalant (par exemple, l'eau) se transforment rapidement en espèces étendues (par

exemple, l'oxygène gazeux), tandis que dans d'autres cas, le graphite électrochimiquement développé doit encore être exfolié mécaniquement (par exemple, sonication).



**Fig. IV. 2 Schéma typique d'exfoliation électrochimique pour préparer le graphène.**

Se fondant sur ce qui précède, notamment l'intercalation d'ions de la solution d'électrolyte dans l'électrode de graphite, il est bien important de noter que le mécanisme exact de l'exfoliation électrochimique du graphène (donc la qualité du graphène exfolié) dépend non seulement de la polarité du potentiel, mais également des autres conditions expérimentales par exemple, l'électrolyte (qui comprend des acides tels que  $HCl$ ,  $HNO_3$  et  $H_2SO_4$  ou un sel soluble de nitrates et de sulfate.), les agents de co-intercalation présents, etc.

### IV.3 SYNTHÈSE DES ÉLECTRODES

#### IV.3.1 ÉLABORATION D'ÉLECTRODE À BASE DE PAPIER MICROFIBRE DE CARBONE ET L'OXYDE DE MANGANÈSE (MFC- $Mn_3O_4$ ) :

Ces dernières années, le  $Mn_3O_4$  est également considéré comme un matériau d'électrode potentiellement intéressant pour les supercondensateurs, en raison de son faible coût, sa morphologie stable, sa microstructure contrôlable, sa compatibilité environnementale et de sa grande capacité intrinsèque.

Bien que ce matériau actif présente des propriétés de pseudocapacitance améliorées, sa faible conductivité électronique et un contact à l'interface insuffisant peuvent réduire considérablement la capacité spécifique expérimentale et entraver leur vaste



application commerciale. Pour résoudre ces problèmes, nombreux chercheurs ont étudié, ces dernières années, les matériaux composites d'électrode  $Mn_3O_4$  avec le carbone.

Par conséquent, une approche simple et peu coûteuse a été étudiée dans cette partie de notre travail. Cette stratégie est basée sur le dépôt des films de  $Mn_3O_4$  sur le papier microfibre de carbone poreux (*MFC*) qui est l'un des matériaux les plus prometteurs en tant que support électrode. Il est largement utilisé comme additif conducteur pour les batteries au lithium et les matériaux d'électrode dans le supercondensateur. Le choix du *MFC* est motivé par [64,65] :

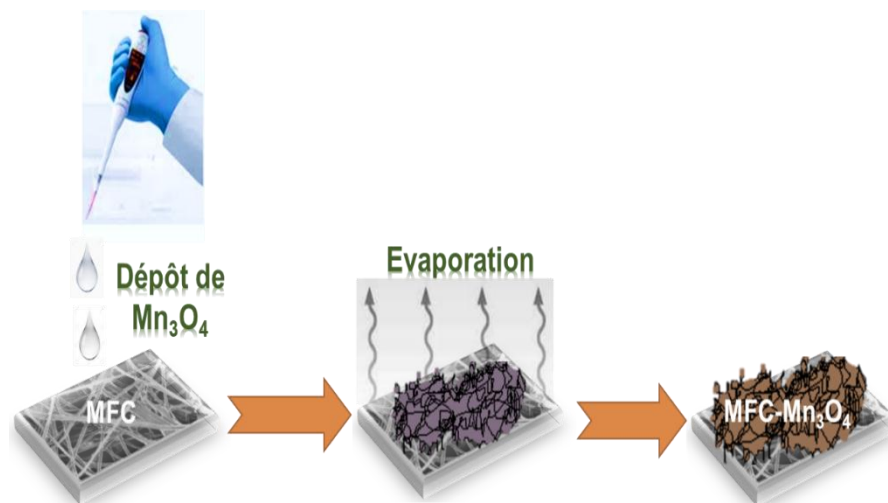
### VI.3.1.1 TRAITEMENT DU PAPIER MICROFIBRE DE CARBONE :

Le papier microfibre de carbone nécessite un traitement [65]. Pour cela le *MFC*, a été plongé dans le bain de l'acide sulfurique concentré (solution à 98% de  $H_2SO_4$ ) pendant quatre heures à  $70^\circ C$ , puis a été lavé avec de l'eau distillée et séchée à  $100^\circ C$  pendant une nuit. Le papier microfibrilles de carbone prétraité (*MFC*) a été coupée avec une zone géométrique exposée de 1 à  $2\text{ cm}^2$ [130].

### VI.3.1.2 DÉPÔT DE $Mn_3O_4$

Le processus de préparation est illustré à la Fig. IV. 3. Le dépôt de  $Mn_3O_4$  a été synthétisée en employant une méthode drop casting, en utilisant du  $KMnO_4$  comme source de manganèse. Pour cela, une solution a été fraîchement préparée par dissolution permanganate de potassium dans l'eau distillée et ajustement de l'acidité avec  $0,5\text{ M } H_2SO_4$  pour obtenir une solution finale de  $0,25\text{ M } KMnO_4$  avec  $0,5\text{ M } H_2SO_4$  de  $PH = 2$ .

Après homogénéisation de la solution à la température ambiante en l'agitant pendant quelques minutes, la solution va déposer sur la moitié de la surface totale de *MFC* (estimée à  $1\text{ cm}^2$ ).



**Fig. IV. 3 Schéma du principe de fonctionnement du dépôt de  $Mn_3O_4$  sur MFC par drop casting.**

Le reste de la surface de *MFC* est utilisé pour assurer le contact électrique hors de l'électrolyte pour les traitements électrochimiques. Le *MFC –  $Mn_3O_4$*  obtenu a été chauffé sur une plaque chauffante à  $150^{\circ}C$  jusqu'à évaporation totale et obtention d'un film brune (marron-terre) en apparence sèche. Ensuite elle est rincée abondamment à l'eau distillée jusqu'à ce que la couleur brune disparaisse complètement. Finalement, Le *MFC –  $Mn_3O_4$*  séchée dans l'étuve à  $100^{\circ}C$  pendant au moins 24 heures afin de retirer les traces d'eau.

### **IV.3.2 ÉLABORATION D'ÉLECTRODE À BASE DE PAPIER MICROFIBRE DE CARBONE ET GRAPHÈNE (MFC-G) :**

De nos jours, le graphène est le nouveau matériau miracle pour l'avenir de la science des matériaux en raison de ses caractéristiques extraordinaires telles qu'une surface spécifique élevée, une conductivité électrique, des propriétés d'adsorption exceptionnelles et une stabilité environnementale [68].

#### **IV.3.2.1 PRÉPARATION DU GRAPHÈNE**

La recherche sur le graphène est en constante progression depuis sa découverte en 2004. De plus en plus, les chercheurs s'intéressent à la production du graphène à grande échelle avec moins de défauts. Une variété de méthodes de synthèse du graphène ont été développées au cours de la dernière décennie [67,68,76 ,77].

Comme nous avons indiqué dans la section IV. 2. 2. 2 de ce chapitre, la formation du graphène est réalisée à partir de la séparation des feuillets de graphite en utilisant

d'exfoliation électrochimique qui offre des avantages en termes d'augmentation de la production, d'aspect environnemental et de coût.

Le mode opératoire de la synthèse de graphène de bonne qualité structurale de leurs parois par l'exfoliation électrochimique du graphite est le suivant :

Dans un premier temps on va rompre l'interaction de Van der Waals qui fait que le graphite existe afin de séparer les feuilles de graphène [83]. Pour cela, une cellule d'électrolyse à deux électrodes a été utilisée pour l'exfoliation électrochimique d'une tige de graphite utilisée comme électrode de travail et une feuille de platine comme cathode, la distance entre les deux électrodes était de  $2\text{ cm}$  et l'électrolyte aqueux utilisé était de  $0,1\text{ M } (NH_4)_2 SO_4$  (Fig. IV. 4). L'exfoliation électrochimique a été réalisée en appliquant une tension de  $+10\text{ V}$  sur la tige de graphite (l'anode) pendant  $20\text{ min}$  [83].

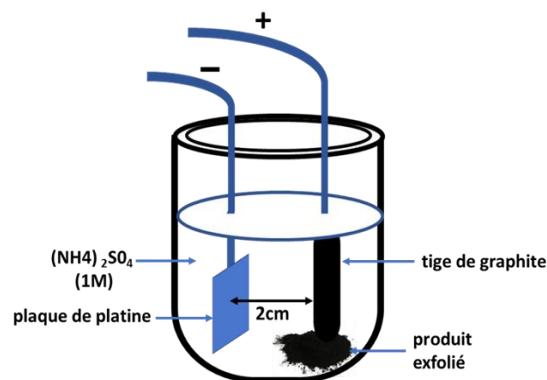


Fig. IV. 4 Cellule d'électrolyse.

Nous proposons le mécanisme d'exfoliation électrochimique décrit sur la Fig. IV. 5 :

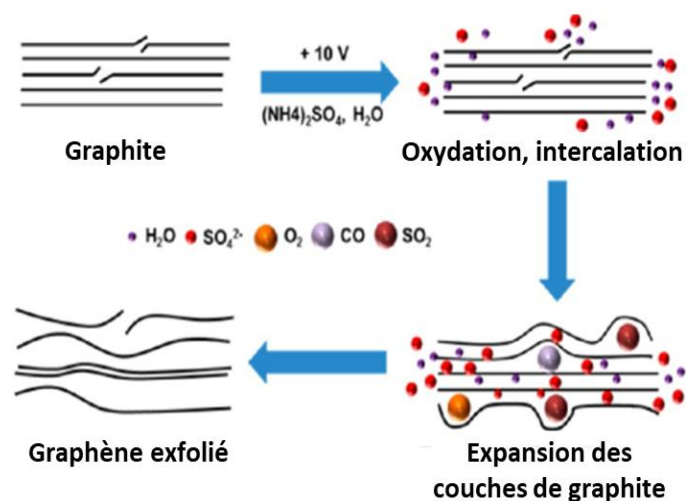


Fig. IV. 5 Illustration schématique du mécanisme d'exfoliation électrochimique [83].

Après l'exfoliation du graphite, le produit résultant a été recueilli à travers un filtre à membrane en PTFE à pores de  $0,2 \mu\text{m}$  et rincé plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée par filtration sous vide [116]. Le matériau résultant a ensuite été dispersé dans du N, N-diméthylformamide (DMF) par ultrasons pendant  $10 \text{ min}$  [83,84]. La dispersion a été conservée pendant  $48 \text{ h}$  pour sédimenter les particules de graphite non exfoliées. Après  $24 \text{ h}$  de la précipitation, on obtient une répartition des feuillets où la partie supérieure de la dispersion est le graphène et qui est plus petite et les plus fins, tandis que les plus gros et épais sont en bas de la suspension. Par la suite on prélève le graphène, noté G dans le présent travail, qui a été utilisé pour les étapes ultérieures du processus de synthèse et des caractérisations pour réaliser des dépôts et des analyses.

Le mode opératoire est résumé sur la Fig. IV. 6.

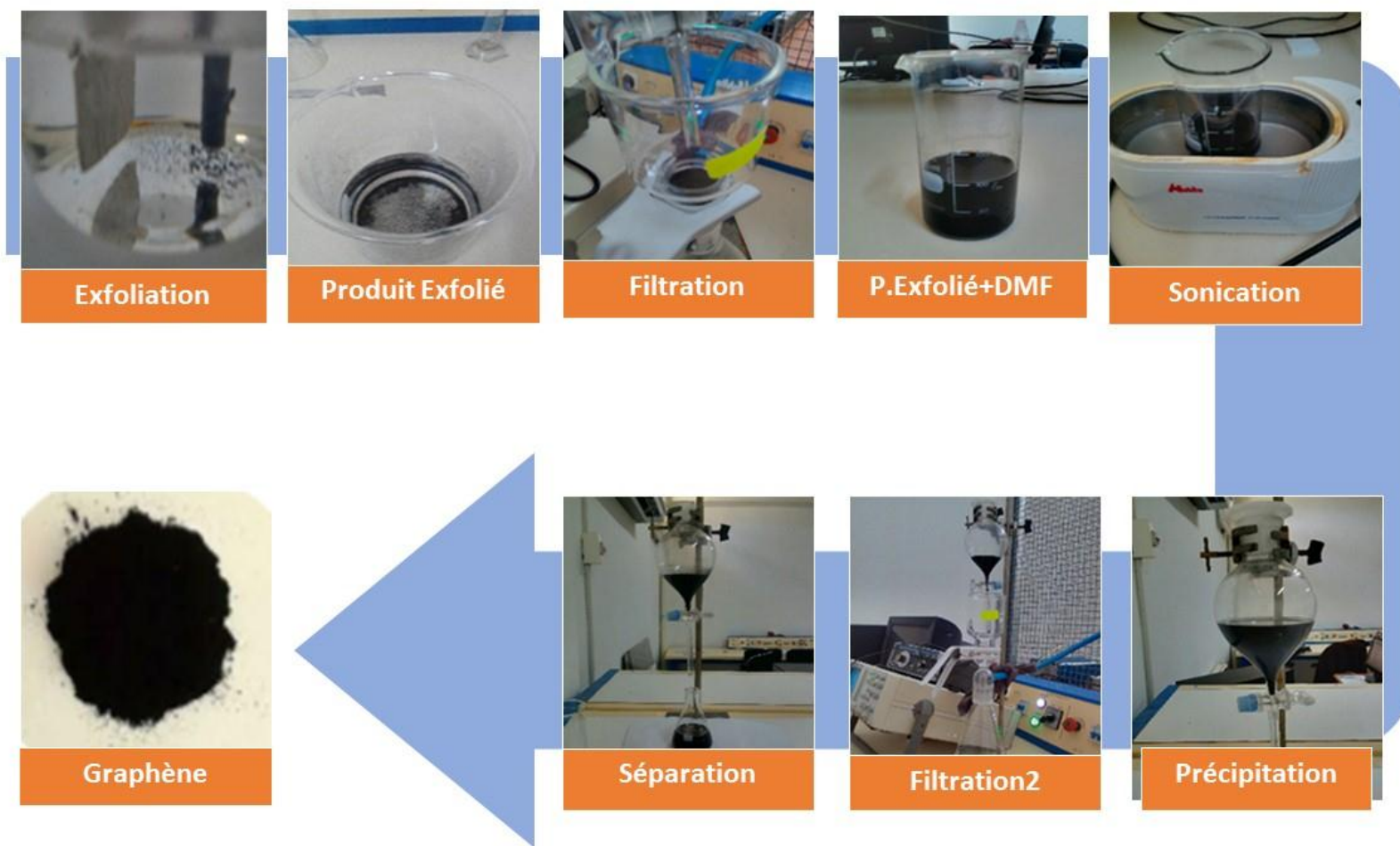


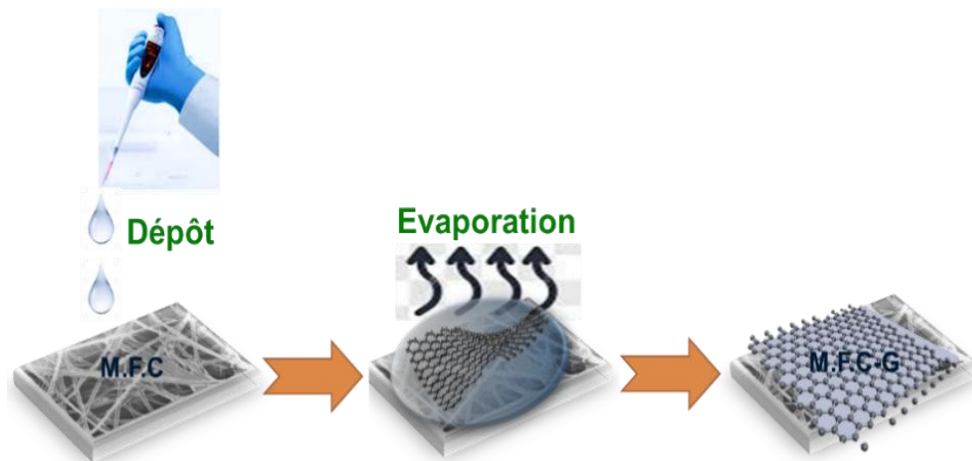
Fig. IV. 6 Le mode opératoire de préparation du graphène.

### IV.3.2.2 DÉPÔT DU GRAPHÈNE :

Nous venons de présenter la fabrication de nos feuillets de graphène et le choix de substrat, nous pouvons regarder maintenant la méthode utilisée

Pour déposer la suspension de graphène. Nous avons utilisé le drop casting (dépôt par gouttes) pour faire le dépôt la suspension de graphène sur le substrat carbonique. Cette partie est consacrée à la préparation d'électrodes de graphène sur microfibre de carbone (*MFC*). Le graphène utilisé au cours de ce travail est dispersé dans l'éthanol.

La Fig. IV. 7 illustre très bien les trois étapes du dépôt par gouttes. La première étape consiste à déposer un volume de la suspension sur la surface de notre substrat. Pour déterminer la quantité il y a deux méthodes : soit on dépose des gouttes jusqu'à recouvrement total de la surface, soit on fixe un volume déterminé de suspension.



**Fig. IV. 7 Schéma du principe de fonctionnement du dépôt par drop casting.**

La deuxième étape est d'attendre que la goutte s'étale sur toute la surface puis s'évapore à la température de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  et maintenu à cette température pendant la procédure de dépôt. Il y a donc nécessité que les solvants utilisés dans la suspension n'aient pas une température d'ébullition importante et qu'ils s'évaporent facilement (éthanol  $T_{\text{éb}} = 79\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [65,15]. En s'évaporant la suspension dépose sur le substrat toutes les particules contenues dans le volume de suspension, et former un film comme le montre la troisième étape. Ensuite, l'échantillon a été soigneusement lavé avec de l'eau désionisée et séché à une température de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant  $24\text{ h}$ . L'échantillon de microfibre carbone-graphène tel que préparé était désigné *MFC - G*.

Cette méthode présente un certain nombre d'intérêts, comme une facilité de mise en place et un matériel peu coûteux ;

### IV.3.3 ÉLABORATION DE NANOCOMPOSITES À BASE DE GRAPHÈNE ET L'OXYDE DE MANGANÈSE MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> :

Généralement, pour fabriquer des dispositifs de stockage d'énergie, une électrode sans liant avec une résistance mécanique favorable et une grande capacité est nécessaire pour fournir un composant essentiel aux supercondensateurs.

Suite aux travaux réalisés dans les parties précédentes sur *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* et *MFC – G*, nous avons cherché maintenant à améliorer les propriétés et les performances de ces électrodes.

Afin d'associer les avantages de l'un et l'autre, la combinaison des deux matériaux (graphène et *Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*) a été proposée pour élaborer le matériau *MFC – G – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. La synthèse a été élaborée afin de développer une électrode sans liant avec une conductivité électronique élevée et une grande capacité utilisée pour les supercondensateurs.

La méthode du drop casting a été utilisée pour déposer le graphène et le *Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* sur le *MFC*. Le dépôt se fait en deux étapes :

- La première étape consiste à déposer un volume de suspension de graphène dispersé dans l'éthanol sur la moitié de la surface totale de *MFC* (estimée à 1 cm<sup>2</sup>) à 150 °C. Le reste de la surface de *MFC* est utilisé pour assurer le contact électrique hors de l'électrolyte pour les mesures électrochimiques. Ensuite, le mélange est chauffé et maintenu à une température de 150°C. Enfin, l'échantillon a été soigneusement lavé avec de l'eau désionisée et séchée à une température de 100 °C pendant 24 h. L'échantillon de papier microfibre de carbone-graphène tel que préparé était désigné. *MFC – G*.
- La deuxième étape consiste à déposer un volume de solution (0,25 M *KMnO<sub>4</sub>* et 0,5 M *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*) fraîchement préparée sur la surface de *MFC – G* qui nous avons déjà préparé à la première étape, en utilisant du *KMnO<sub>4</sub>* comme source de manganèse. Le *MFC – G – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* obtenu a été chauffé et maintenu sur une plaque chauffante à une température de 150°C jusqu'à évaporation totale et obtention d'un film brun (marron-terre) en apparence sèche. Ensuite elle est rincée abondamment à l'eau distillée jusqu'à

ce que la couleur brune disparaît complètement. Finalement, Le  $MFC - G - Mn_3O_4$  séché dans l'étuve à  $100^\circ C$  pendant au moins 24 heures afin de retirer les traces d'eau.

Les différentes étapes de l'élaboration de  $MFC - G - Mn_3O_4$  sont présentées par la Fig. IV. 8.

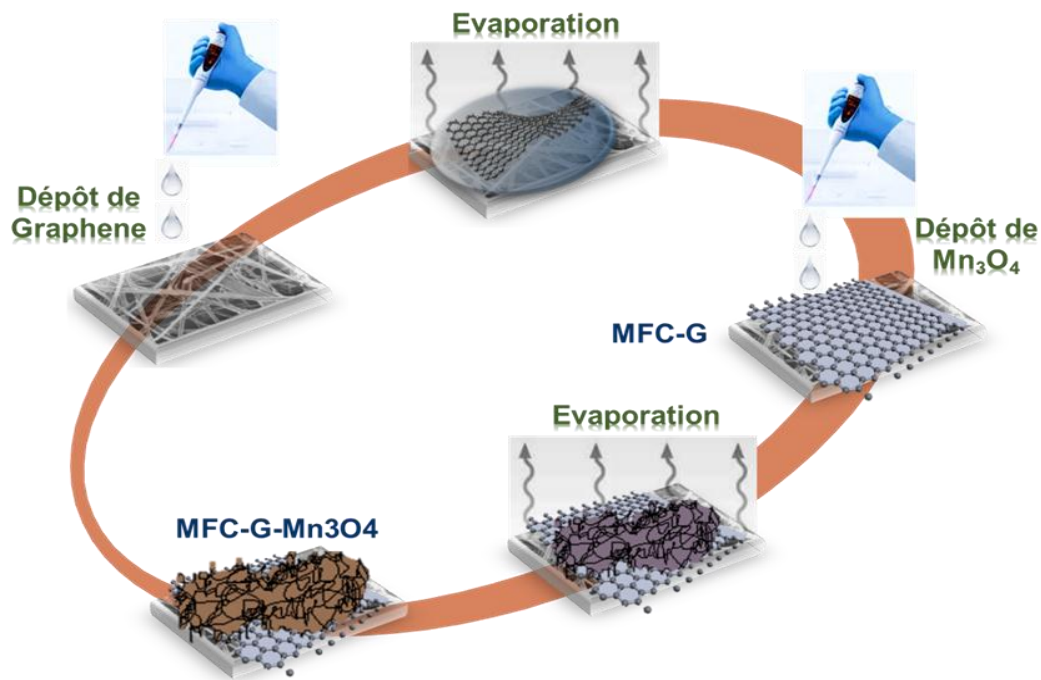


Fig. IV. 8 Concept de synthèse des électrodes MFC, MFC-G, MFC- $Mn_3O_4$  et MFC-G- $Mn_3O_4$ .

### IV.4 MONTAGE D'UN SUPERCONDENSATEURS SYMÉTRIQUE MFC-G- $Mn_3O_4$ //

#### MFC-G- $Mn_3O_4$ :

Le nouveau matériau élaboré ( $MFC - G - Mn_3O_4$ ) a été étudié électrochimiquement en dispositif dans un système symétrique 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. Un montage symétrique avec deux électrodes identiques  $MFC - G - Mn_3O_4$  a été réalisé.

#### IV.4.1 ASSEMBLAGE DE LA CELLULE SUPERCONDENSATEUR (PROTOTYPE)

Un supercondensateur est généralement constitué de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte et d'un séparateur permettant le transfert des ions tout en maintenant les électrodes isolées électriquement [6,7].



## CHAPITRE IV - PARTIE EXPÉRIMENTALE

Ainsi, les propriétés électrochimiques des matériaux d'électrodes sont évaluées dans un système de test à deux électrodes. Ce système est constitué par une paire d'électrodes  $MFC - G - Mn_3O_4 // MFC - G - Mn_3O_4$  utilisés comme des électrodes positives et négatives pour construire la configuration symétrique de type sandwich similaire à ceux qui pourraient être commercialisés.

Le schéma de fabrication du dispositif du type symétrique utilisant les composites  $MFC - G - Mn_3O_4$  en tant que matériaux d'électrode est présenté dans la Fig. IV. 9.

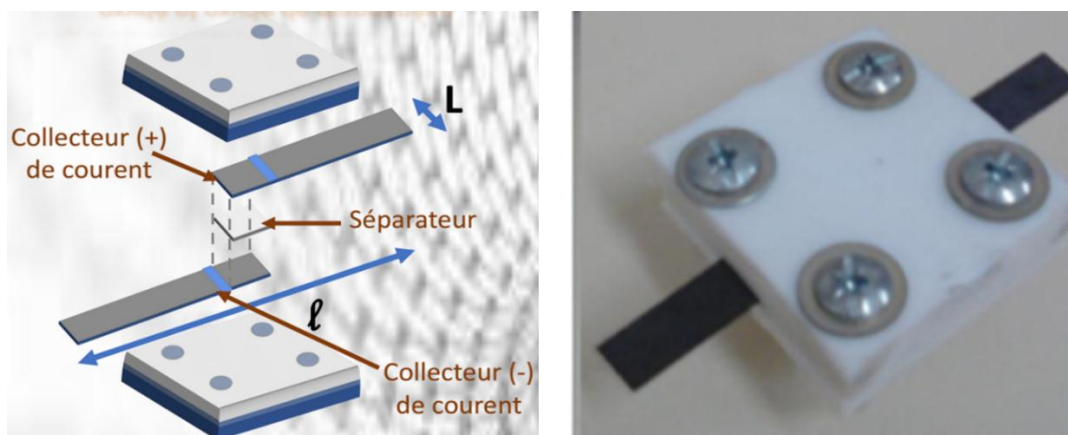


Fig. IV. 9 Schéma de fabrication du dispositif supercondensateur symétrique.

Les deux électrodes sont séparées par un séparateur poreux imbibé d'électrolyte  $1M Na_2SO_4$  pour empêcher le raccourcissement électrique au cours de l'évaluation du test et placées sous pression entre deux **Plaques (couvercles) en fluoroplastique (PTFE)**. Les caractéristiques des plaques PTFE sont données par le Tableau. IV. 2 :

Tableau. IV. 2 Caractéristiques techniques des Plaques fluoroplastique.

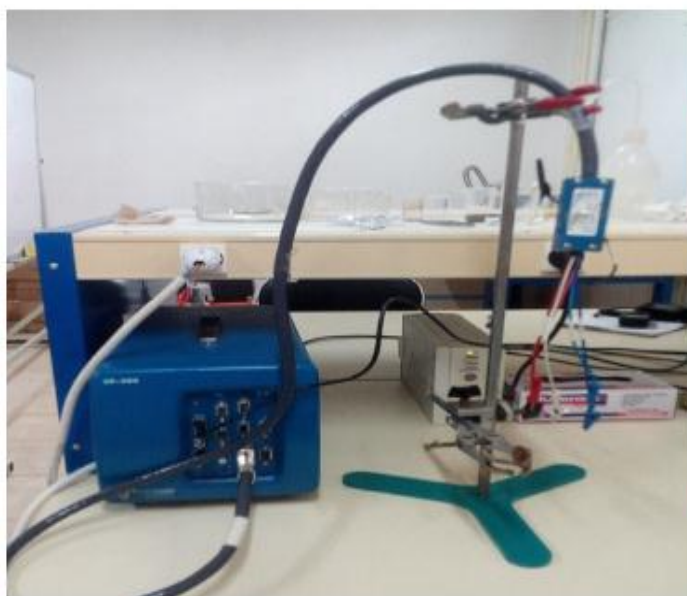
Attribut	Valeur
Couleur	Opaque
Longueur	50mm
Largeur	50mm
Épaisseur	10mm
Matériau	PTFE
Densité	$2.18 \rightarrow 2.21 g/cm^3$
Résistance à la traction	25 MPa
Indice d'inflammabilité	UL 94 V - 0
Absorption d'eau	0.3%
Température d'utilisation maximum	+260°C
Allongement	50%

### IV.5 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION :

Les compositions, morphologies et performances électrochimiques des électrodes obtenues ont été étudiées à l'aide des caractérisations suivantes :

#### IV.5.1 CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE

Le dispositif utilisé pour effectuer les mesures électrochimiques est représenté sur Fig. IV. 10. Les techniques électrochimiques (voltampérométrie cyclique VC, spectroscopie d'impédance électrochimique SIE et la charge/décharge galvanostatiques CDG), sont réalisées dans notre travail à partir d'un Potentiostat/ Galvanosation/ FRA Bio-logic (SP-300). Il est contrôlé depuis un ordinateur sous Windows en utilisant le logiciel EC-Lab® qui permet de sélectionner la technique électrochimique, les paramètres désirés et le traitement des données.



#### Les spécifications de base :

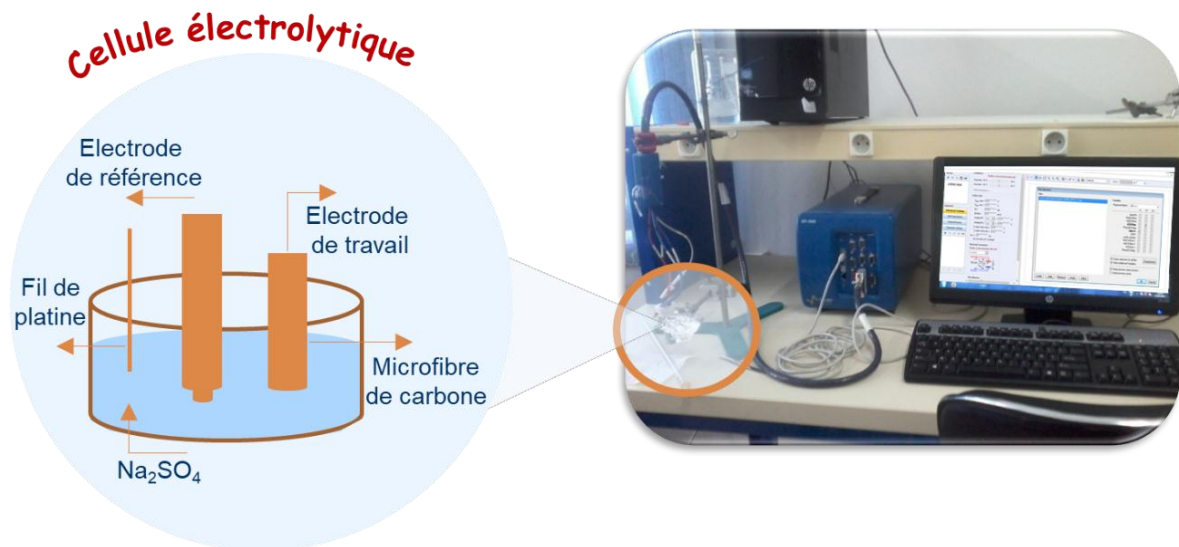
- Mode flottant
- Filtrage analogique
- Carte d'étalonnage intégrée
- Largeurs de bande de stabilité.
- FRA intégré à une plage de

**Fig. IV. 10 Potentiostat/ Galvanosation/ FRA Bio-logic (SP-300).**

L'ensemble des mesures électrochimiques ont été effectuées successivement avec la même cellule électrochimique en verre à trois électrodes plongées d'électrolyse contenant la solution 1M de  $Na_2SO_4$  (force ionique élevée). Un schéma et une photographie du montage et de la cellule électrochimique utilisés pour effectuer les mesures électrochimiques sont présentés sur la Fig. IV. 11.

L'électrode de travail est une électrode de  $MFC$ ,  $MFC - G$ ,  $MFC - Mn_3O_4$  ou une  $MFC - G - Mn_3O_4$  de  $1\text{ cm}^2$ . L'électrode de référence est une électrode en argent/chlorure d'argent  $Ag/AgCl$ , Ce capteur est prérempli de  $(KCl) = 3\text{ mol/L}$  comme électrolyte de

référence et électrolyte intermédiaire. Le contre-électrode (électrode auxiliaire) est constituée d'un fil de platine de forme spirale. Tous les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode de référence  $Ag/AgCl$ .



**Fig. IV. 11 Montage expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques lors de ce travail de thèse (analyse).**

Pour valider le bon contact électrique entre le graphène et le substrat *MFC* (papier microfibre de carbone) et l'efficacité de nos protocoles de synthèse d'électrode carbonée *MFC - G*, une caractérisation supplémentaire est effectuée en utilisant l'électrolyte  $1\text{ mM}$  de  $K_4[Fe(CN)_6]$  et de  $0,1\text{ M}$  de  $KCl$ .

Toutes les caractérisations électrochimiques ont été effectuées à température ambiante et sous pression atmosphérique.

### IV.5.2 CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE

Différentes techniques ont été utilisées afin de caractériser les matériaux synthétisés durant ces travaux de de recherche. 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.

#### IV.5.2.1 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)

Dans notre travail, les caractérisations morphologiques de nos échantillons ont été effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant un appareil JEOL (JSM7600F) (SEM à pression variable) avec une tension d'accélération de  $4\text{ kV}$  et une distance de travail de  $6,1\text{ mm}$  en mode d'imagerie électronique secondaire (Fig. IV. 12) de l'Université

du Québec à Montréal au Canada. Le JSM7600F est un microscope électronique à balayage à émission de champ qui grossit jusqu'à un million de fois pour la visualisation et l'imagerie d'objets de taille nanométrique.



**Fig. IV. 12 Photographie d'un microscope électronique à balayage.**

### IV.5.2.2 LA DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Dans notre travail, DRX a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre (Bruker D8 Advance) avec rayonnement  $Cu K\alpha$  ( $\lambda = 1,54182 \text{ \AA}$ ) à température ambiante (Fig. IV. 13) du centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques (CRAPC) Algérie.

Cet appareil est un diffractomètre de poudre à haut débit et à accès complet. Un changeur d'échantillons robotisé est disponible, permettant d'exécuter des mesures en série automatisées sur différents échantillons. Le *D8 Advance* fonctionne sur une source de Cu standard pouvant être commutée entre une focalisation linéaire et ponctuelle, et acquiert des données avec un détecteur à bande Si dispersif en énergie (Lynxeye XE) permettant une discrimination énergétique en raison de la fluorescence de l'échantillon. L'optique Twin-Twin intégrée permet un changement d'optique rapide, convivial et reproductible pour différentes configurations instrumentales.

Cela permet d'effectuer régulièrement la diffraction des poudres en réflexion et en transmission, ainsi que la diffraction à l'incidence rasante sur des films minces. Les mesures de transmission peuvent être effectuées entre la température ambiante et environ 1000 K.



**Fig. IV. 13** Diffractomètre des rayons X.

### IV.5.2.3 LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR)

La machine que nous avons utilisé pour nos analyses est le spectromètre Agilent Cary 630 de type FT-IR (Fourier Transform Infrared spectroscopy) illustrée dans la Fig. IV. 14 de l'Université 8 Mai 1945 Guelma.



**Fig. IV. 14** Spectrophotomètre FT-IR.

Il fournit des informations quantitatives et qualitatives de qualité supérieure pour l'analyse de routine des solides, des liquides et des gaz. Il est, également, doté d'optiques alignées en permanence pour simplifier la disponibilité.

Deux modes d'analyse sont possibles sur cette machine, ainsi nous avons le mode de transmission et le mode de réflexion. Dans notre cas, nous avons utilisé le mode de réflexion ATR (*Attenuated Total Reflection*) pour obtenir nos spectres infrarouges.

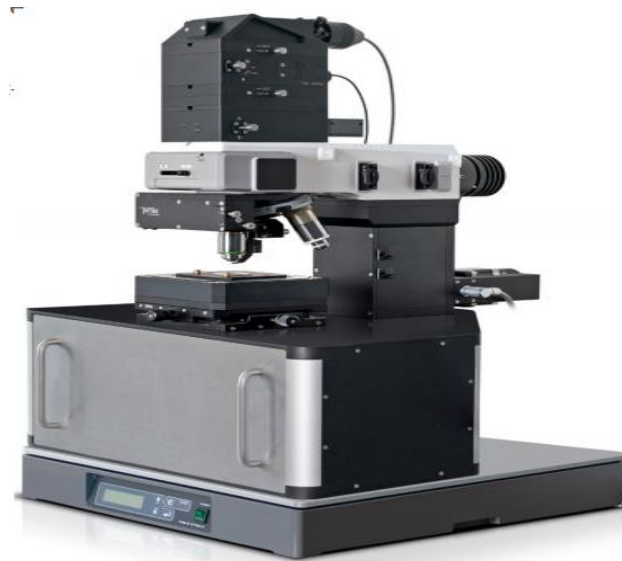
Un accessoire ATR fonctionne en mesurant les changements qui se produisent dans un faisceau IR réfléchi de manière interne lorsque le faisceau entre en contact avec un

échantillon. Un faisceau infrarouge est dirigé sur un cristal optiquement dense avec un indice de réfraction élevé à un certain angle. Cette réflectance interne crée une onde évanescente qui s'étend au-delà de la surface du cristal dans l'échantillon maintenu en contact avec le cristal.

### IV.5.2.4 SPECTROSCOPIE MICRO RAMAN

Les spectres micro Raman des échantillons (les tracés de l'intensité Raman par rapport à décalage Raman) ont été enregistrés avec un microscope Raman Ramocal alpha 300 *R* avec un spectromètre WITec UHTS 300 en utilisant un laser à 532 *nm* de l'Université du Québec à Montréal au Canada. La déconvolution de la bande spectrale Raman a été réalisée à l'aide du logiciel WiRE 3.3.

Nos échantillons sont normalement éclairés par un faisceau laser dans la plage ultraviolette (UV), visible (Vis) ou proche infrarouge (NIR). La lumière dispersée est collectée avec une lentille et envoyée à travers un filtre interférentiel ou un spectrophotomètre pour obtenir le spectre Raman d'un échantillon.



**Fig. IV. 15 Spectroscopie Raman.**

## IV.6 CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre les conditions expérimentales appliquées dans cette étude et l'appareillage utilisé en décrivant les principes essentiels de fonctionnement. Toutes les procédures utilisées pour la synthèse de graphène et les nouvelles électrodes nanocomposites autonomes sans liant à base de graphène et de  $Mn_3O_4$  ont été résumé.

L'évaluation électrochimique du nouveau matériau élaboré (MFC – G –  $Mn_3O_4$ ) a été étudiée en dispositif dans un système symétrique à deux électrodes de type sandwich similaire fonctionnant en milieux aqueux ( $1M Na_2SO_4$ ).

Nous avons, également, rapporté notre approche proposée basée sur le développement d'électrodes nanocomposites autonomes sans liant à base de graphène et de  $Mn_3O_4$ . La méthode de synthèse utilisée repose sur trois étapes faciles, simples, évolutives et facilement transférables à un processus industriel.





**CHAPITRE V**  
**RÉSULTATS ET DISCUSSION**



### V.1 INTRODUCTION

Les résultats présentés dans ce chapitre ont pour but d'explorer le comportement des différents matériaux synthétisés au cours de notre travail en tant que matériau d'électrode pour les supercondensateurs et d'étudier leurs performances électrochimiques et morphologiques. Pour cela, plusieurs techniques des caractérisations morphologiques et électrochimiques, citées aux chapitres précédents, sont exploitées.

La plupart des caractérisations ont été réalisées au Laboratoire de Génie Électrique de Guelma (LGEG) en collaboration avec le département de chimie de l'Université du Québec à Montréal au Canada. Seules les analyses de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées au centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques (CRAPC) Algérie.

### V.2 CARACTÉRISATION DE L'ÉLECTRODE MFC- $Mn_3O_4$

#### V.2.1 CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE

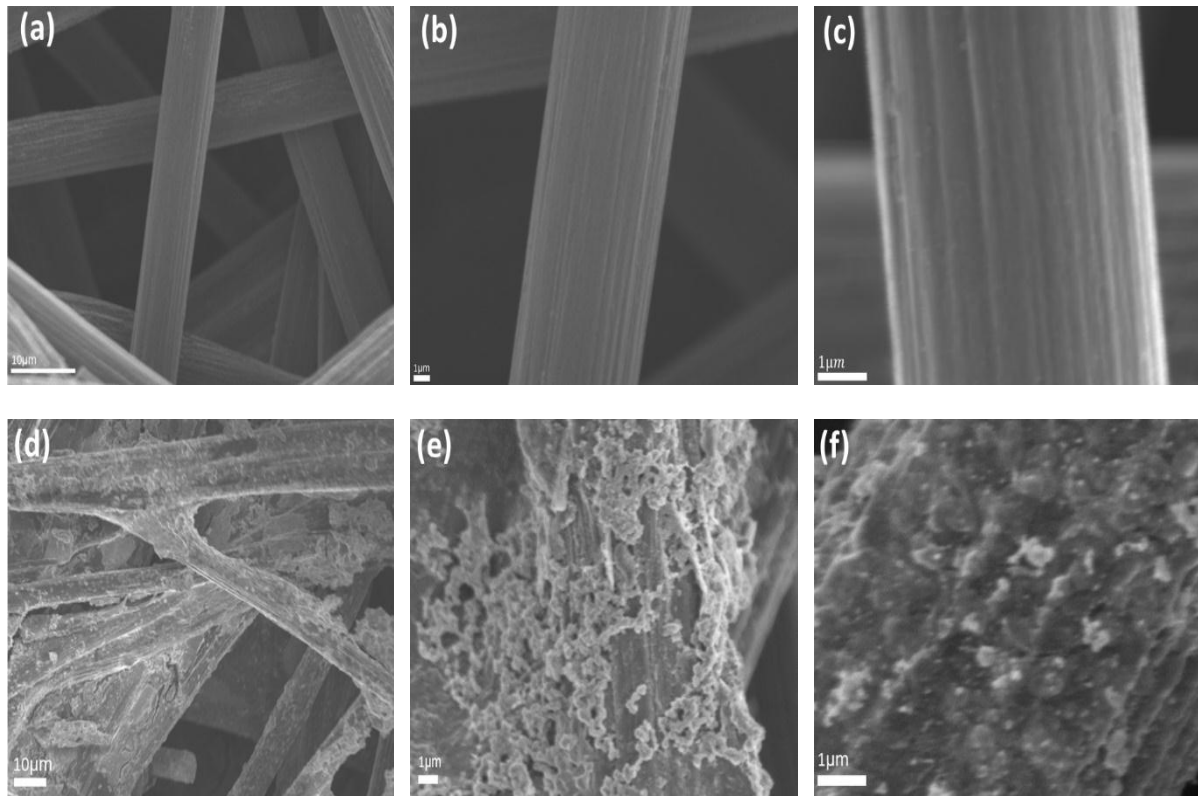
Nous avons utilisé différentes techniques des caractérisations :

##### V.2.1.1 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB) :

Une comparaison entre les caractéristiques structurales du papier *MFC* et de *MFC –  $Mn_3O_4$*  a été effectué en utilisant le MEB afin de confirmer que le  $Mn_3O_4$  est déposé sur le *MFC*.

La Fig. V. 1 (a, b et c) présente une image MEB de *MFC*. À faible grossissement, on remarque que le papier microfibre de carbone nu constitué d'un réseau tridimensionnel hautement poreux de microfibres de carbone. En revanche, en zoomant sur l'image *MFC* une seule fibre, nous pouvons constater que la surface de chaque microfibre de carbone est propre, lisse et libre de toute agrégation, chacune fibre est de  $5\mu m$  de diamètre.

La Fig. V. 1 (d, e, f) présente les images MEB des électrodes *MFC* après le dépôt de  $Mn_3O_4$ . Les images confirment la présence de  $Mn_3O_4$  qui est déposé sous forme de nano / microparticules sur les microfibres de carbone. La quasi-totalité des *MFC* sont recouvertes de  $Mn_3O_4$ .



**Fig.V. 1** Images de microscopie électronique à balayage de MFC et MFC- $Mn_3O_4$  a différents grossissements

À fort grossissement, nous estimons l'épaisseur du dépôt de  $Mn_3O_4$  à environ  $1,6 \mu m$ . Cette observation est intéressante, car elle permet, non seulement de mettre en évidence la présence de  $Mn_3O_4$  mais aussi d'avoir une idée de la quantité déposée sur la microfibre de carbone. Nous pouvons, également, voir sur les images MEB de  $MFC - Mn_3O_4$  que le  $Mn_3O_4$  est déposé sous forme de nano / microparticules sur les microfibrilles de carbone avec des tailles comprises entre 30 et 50 nm.

### V.2.1.2 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) :

Les diagrammes de diffraction des rayons X de  $MFC$  et  $MFC - Mn_3O_4$  sont présentés à la Fig. V. 2. Les diagrammes DRX du substrat  $MFC$  sont caractérisés par différents pics qui peuvent être intrinsèques à la microfibre de carbone reçu du constructeur, notons que la position du pic correspond au graphite rapporté [131]. En revanche, Les diagrammes DRX de l'électrode  $MFC - Mn_3O_4$  sont caractérisés par tous les pics détectés dans le cas du substrat  $MFC$  et par des autres pics de faibles intensités qui caractérisé la phase de  $Mn_3O_4$ .

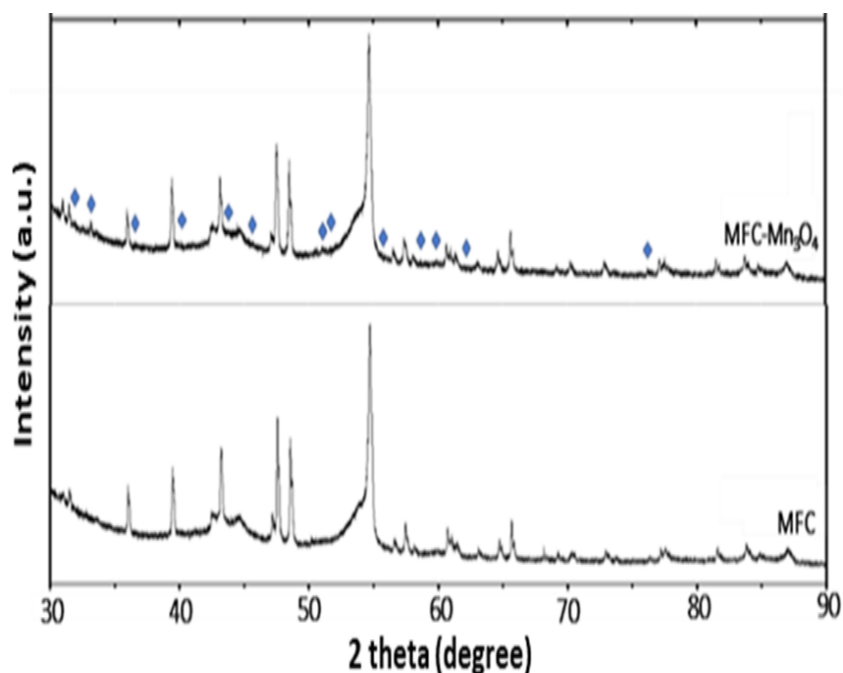


Fig.V. 2 Diffractogrammes de Rayons X des MFC et MFC- $Mn_3O_4$ .

Les positions des pics de diffractions ont été obtenues ont des valeurs  $2\theta$  de  $31,84^\circ$ ,  $33,07^\circ$ ,  $36,57^\circ$ ,  $37,26^\circ$ ,  $43,74^\circ$ ,  $51,91^\circ$ ,  $55,94^\circ$ ,  $55,94^\circ$ ,  $59,94^\circ$  et  $62,16^\circ$ , correspondant aux plans cristallins (200), (103), (211), (004), (220), (105), (303), (321), (224) et (400), respectivement [132,133]. Tous les pics de diffractions sont bien indexés et correspondent à la structure tétragonale de nanoparticules de  $Mn_3O_4$ , en accord avec la carte 24 – 0734 du JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) [132].

Les constantes de réseau obtenues à partir des données DRX sont  $a = 5,85 \text{ \AA}$  et  $c = 9,5 \text{ \AA}$ , et elles correspondent également aux valeurs rapportées du  $Mn_3O_4$  [132]. De plus, rien n'indique l'existence d'un autre état d'oxydation du manganèse, ce qui montre la grande pureté de la phase de l'échantillon de  $Mn_3O_4$  synthétisé.

Nous constatons que les résultats obtenus pour  $Mn_3O_4$  sont en très bon accord avec ceux que publiés par B. Raj et al [132].

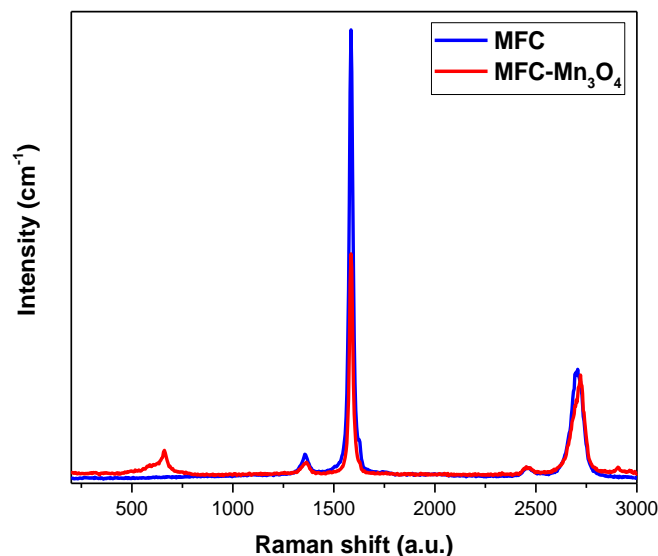
À partir des diffractogrammes obtenus de  $MFC - Mn_3O_4$  et de la relation de Scherrer, il est possible de calculer la taille moyenne des cristallites. D'après cette formule (on note que plus les cristallites sont petites plus les raies sont larges) on trouve que la taille de cristallite moyenne de la particule  $Mn_3O_4$  est estimée à  $115 \text{ nm}$ .

$$D_{(hkl)} \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \tag{V.31}$$

### V.2.1.3 SPECTROSCOPIE MICRO RAMAN :

Pour compléter les résultats obtenus par MEB et DRX, des analyses par spectroscopie micro Raman ont été utilisées pour comprendre les structures carbonées de la microfibre de carbone et pour confirmer l'existence de la phase  $Mn_3O_4$  (phase majoritaire) déjà détectée par diffraction des rayons X.

La Fig. V. 3 montre la superposition des spectres Raman obtenus de *MFC* et *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* dans la gamme de fréquences comprise entre  $200\text{ cm}^{-1}$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Les deux spectres Raman présentent dans la même région ( $200 - 3500\text{ cm}^{-1}$ ), trois principaux pics qui se chevauchent dont les intensités maximales se situent à  $1357,61$  ,  $1584,9$ ,  $2707\text{ cm}^{-1}$  pour le *MFC* et à  $1355$ ,  $1584$ ,  $2720\text{ cm}^{-1}$  pour *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. Ces pics sont attribués respectivement aux bandes *D*, *G* et *2D*.



**Fig.V. 3 Spectre micro Raman des : MFC vierges en bleu et MFC-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en rouge réalisé à une  $\lambda = 532\text{ nm}$  pour le laser.**

Le rapport *D/G*, qui permet de caractériser la quantité de défauts dans le matériau est calculé à partir des intensités des pics *D* et *G* des spectres présentés par la Fig.V.3.

Les différentes valeurs des pics d'intensités et de positions sont répertoriées dans le tableau V.1.

Trois observations principales peuvent être tirées de ces spectres :

1. Un léger déplacement des bandes selon les échantillons
2. Une légère différence au niveau du rapport  $D/G$
3. La présence de petits pics de défauts en plus du pic qui a appaissent clairement située vers  $653\text{ cm}^{-1}$  pour le spectre de  $MFC - Mn_3O_4$ . C'est attribué aux vibrations spécifiques du  $Mn_3O_4$  cristallin pur [134,135].

**Tableau.V. 1 Données des spectres Raman de la Fig. V. 3 (Intensité de pic D, pic G, pic 2D en u.a et pic  $Mn_3O_4$ , la Position de pic D, pic G, pic 2D et de pic  $Mn_3O_4$  en  $cm^{-1}$ ).**

	Bande D		G		2D		ID/I G	I2D/ IG	Pic1 $Mn_3O_4$	
	P	I	P	I	P	I	P	I	P	I
<b>MFC</b>	1357,6 1	17,73	1584, 9	420,3 3	2707	101,1 8	0.04	0,24	/	/
<b>MFC- <math>Mn_3O_4</math></b>	1357,6 1	160	1584	2372	2720	322	0.06	0,13	65 3	21 3

*NB: P: Position - I: Intensité*

#### V.2.1.4 SPECTROSCOPIE FTIR :

Les électrodes  $MFC$  et  $MFC - Mn_3O_4$  ont été analysées par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), une méthode simple et efficace permettant d'indiquer la présence de  $Mn_3O_4$ . Les spectres FTIR des  $MFC$  et  $Mn_3O_4$  déposés sur  $MFC$  dans la gamme comprise entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $500\text{ cm}^{-1}$  sont représentés sur la Fig. V. 4. Les trois bandes à  $2300$ ,  $2050$  et  $1950\text{ cm}^{-1}$  observée pour les deux spectres ( $MFC$  et  $MFC - Mn_3O_4$ ) peuvent être attribuées aux groupes fonctionnels  $-CH - CH_2$  et  $-CH_3$  [16]. De plus, trois d'autres bandes d'absorption sont existées pour le spectre de  $MFC - Mn_3O_4$ . La grande bande d'absorption observée entre  $3600$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspond à la présence de vibrations d'élongation d'hydroxyle (présence de molécule d'eau). Le faible pic d'absorption observé autour de  $1629\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'adsorption d'humidité à la surface de l'échantillon et un petit pic à  $1372\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de flexion  $OH$  combinées à des atomes de  $Mn$  [136,137,138]. La bande observée de  $600$  à  $500\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués aux modes de couplage entre les modes d'élongation de  $Mn - O$  des sites octaédriques et tétraédrique, cela confirme le succès de dépôt du  $Mn_3O_4$  sur  $MFC$  [138,139,140].

Toutes les analyses physico-chimiques d'électrode *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* synthétisé confirme le succès de dépôt du *Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* sur *MFC* par la méthode de DROP CASTING. À l'aide de la méthode de diffraction des rayons X, nous avons démontré que tous les pics des diffractions sont bien indexés et correspondent à la structure tétragonale de nanoparticules de *Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*, en accord avec la carte 24 – 0734 du JCPDS. De plus, rien n'indique l'existence d'un autre état d'oxydation du manganèse, ce qui montre la grande pureté de la phase de l'échantillon de *Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* synthétisé et on trouve, ainsi que la taille de cristallite moyenne de la particule *Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* est estimée à 115 nm.

Les analyses par la spectroscopie Raman confirment, également, l'existence de la phase *Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* (phase majoritaire) déjà détectée par diffraction des rayons X.

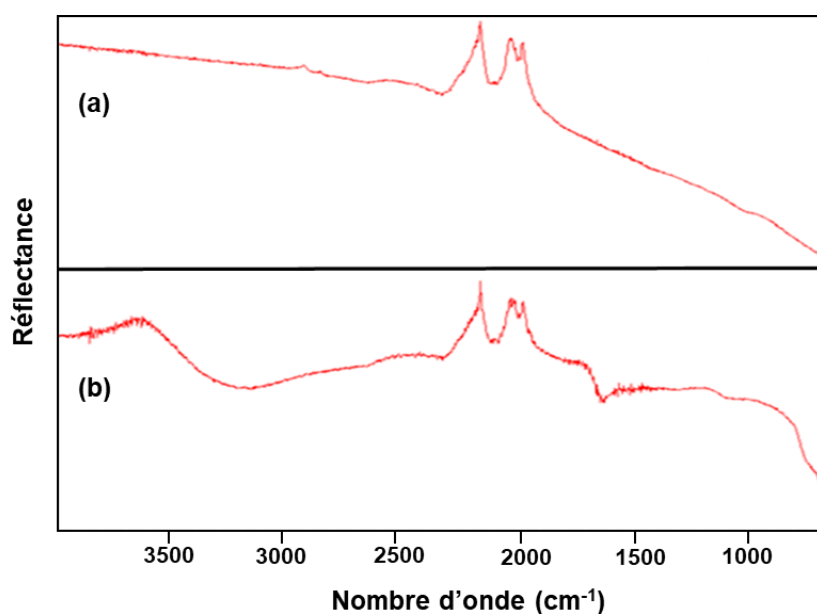


Fig.V. 4 FTIR de MFC et MFC-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

### V.2.2 CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES

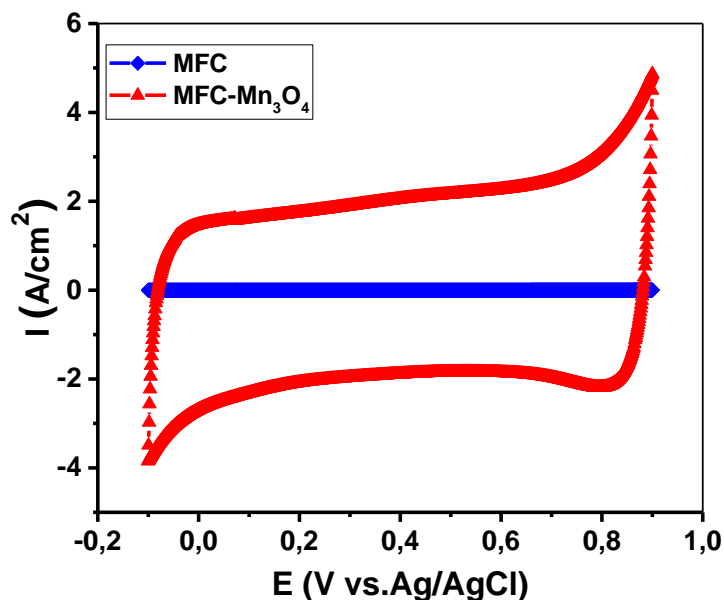
Après avoir terminé l'analyse des propriétés morphologiques des électrodes *MFC* et *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*, nous passons dans cette partie à l'analyse électrochimique.

#### V.2.2.1 VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE (VC) :

Les mesures électrochimiques des électrodes de carbone *MFC* et *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* sont effectuées dans un électrolyte aqueux neutre 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à la température ambiante. Les voltamogrammes ont été enregistrés à travers une fenêtre de potentiel allant du –0,1 à 0,9 V par rapport Ag /AgCl.



La Fig. V. 5 présente une comparaison entre les voltammogrammes cycliques des électrodes *MFC* et de *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* enregistrées dans les mêmes conditions expérimentales. Les signaux obtenus nous montrent, dans un premier temps, que le *MFC* possède des courants extrêmement faibles, tandis que les courants sont plus élevés pour l'électrode *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. En outre le voltammétrie cyclique de l'électrode *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* présente une forme presque rectangulaire à travers la fenêtre de potentiel étudiée 1000 mV sans pics redox évidents sur la Fig. V. 5. Ce qui est une indication du bon comportement capacitif d'électrode étudiée, provoqué par l'introduction de *Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. Ce qui est une autre confirmation du dépôt de *Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* sur la microfibre de carbone.



**Fig.V. 5 Voltammogrammes de MFC vierge et MFC-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à 20 mV/s dans l'électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M.**

La Fig. V. 6. (a) montre l'effet des vitesses de balayage (1, 5, 10, 20, 50, 100 et 200 mV/s) sur la réponse de voltammétrie cyclique de l'électrode *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*.

Lorsque les cinétiques augmentent jusqu'au 200 mV/s, Les voltammogrammes perdent un peu leur forme, mais restent toujours quasi rectangulaires. Il est bien connu que la forme du voltammétrie cyclique d'un supercondensateur doit être rectangulaire sur une large plage de vitesses de balayage, ce qui indique qu'il existe des résistances de contact faibles et un comportement capacitif idéal.

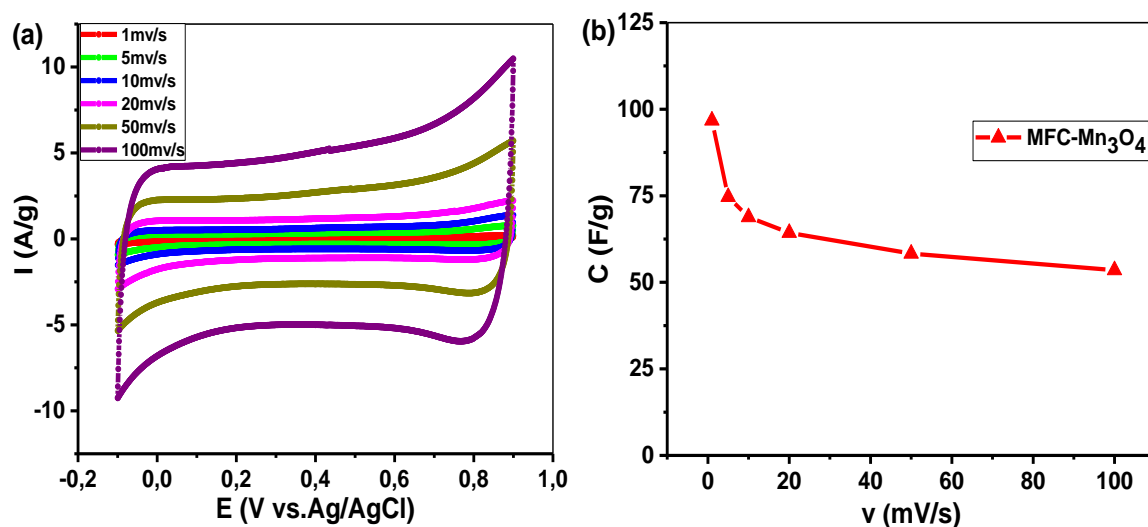
La Fig. V. 6 (b) représente l'évolution de la capacité spécifique de *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* en fonction de la vitesse de balayage. Les valeurs de la capacité spécifique *C* (F/g) ont été

calculées en intégrant la courbe de voltammogramme cyclique montrés dans la Fig. V. 6 (a) pour obtenir la charge  $Q$ , puis en divisant cette charge par la masse de matière active  $m$  et la fenêtre électrochimique  $\Delta E$ , en utilisant la formule suivante [64,141, 142] :

$$C = Q/(\Delta E * m) \quad (V. 2)$$

La capacité spécifique de l'électrode est de  $96 \text{ F/g}$ , ce qui montre les performances élevées de cette électrode. Cela est attribué aux :

L'influence de la vitesse de balayage sur la capacité spécifique est observée tel que nous constatons que le taux de chute de la capacité spécifique est d'environ 55.29 % entre  $1 \text{ mV/s}$  et  $200 \text{ mV/s}$ . Tel qu'attendu, les valeurs les plus hautes de capacitance spécifique sont toujours obtenues en utilisant de vitesses de balayage plus basses. En effet, au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente, les sites actifs du matériau sont moins accessibles et les transitions redox d'oxyde de manganèse ne peuvent pas avoir lieu sur toute l'épaisseur du film à cause de la cinétique élevée des ions de l'électrolyte.



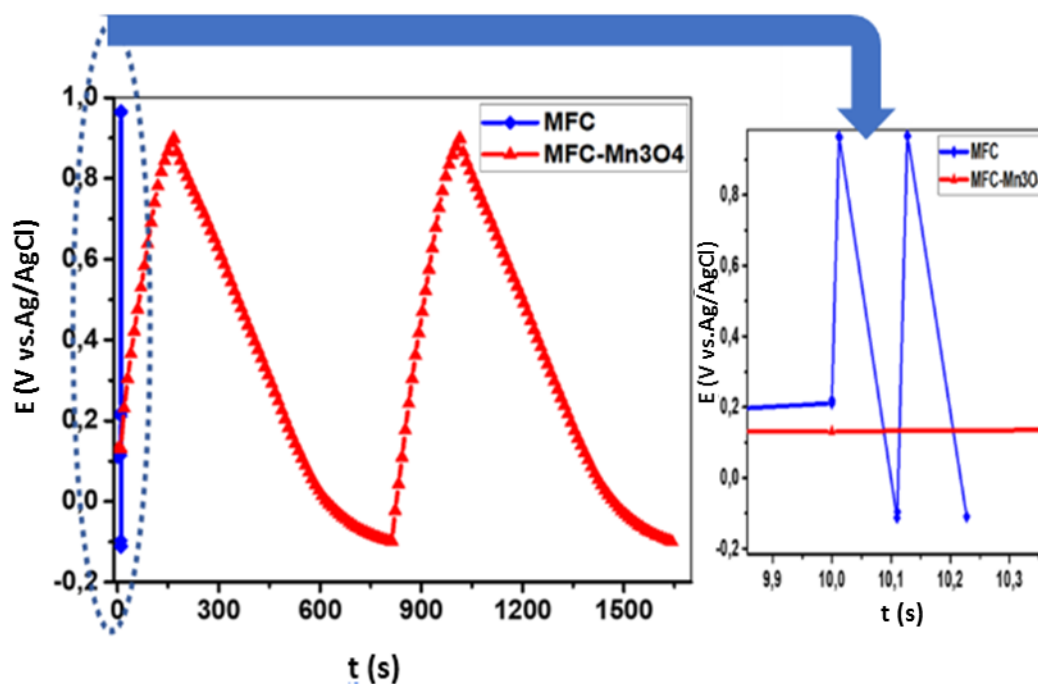
**Fig.V. 6 Voltammogrammes cycliques de MFC-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dans l'électrolyte de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M à des différentes vitesses de balayage, (b) La variation de la capacité spécifique de MFC-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction d'une vitesse de balayage dans une solution aqueuse de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

### V.2.2.2 CHARGE-DÉCHARGE GALVANOSTATIQUES (CDG) :

En utilisant la technique de caractérisation CDG, une comparaison entre les courbes de charge/décharge des électrodes *MFC* et *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* à une densité de courant  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  dans l'électrolyte  $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  est présentée sur la Fig. V. 7.

De manière générale les deux électrodes présentent une forme typique triangulaire avec une bonne symétrie et une pente linéaire. Le comportement capacitif est plus visible pour l'échantillon  $MFC - Mn_3O_4$ . Ceci peut se vérifier en observant le temps de décharge. En effet, le  $MFC$  se décharge plus rapidement que le  $MFC - Mn_3O_4$  ce qui impliquera une capacité spécifique plus élevée pour ce dernier. Ce résultat est en accord avec les résultats de voltammogramme cyclique (Fig. V. 5).

La performance électrochimique de l'électrode  $MFC - Mn_3O_4$  a été ensuite étudiée par la technique CDG. La Fig. V. 8 montre les courbes de charge / décharge à différentes densités de courant de 0,5 à 3  $mA / cm^2$ . On peut observer que les courbes de décharge sont symétriques avec leurs contreparties de charge correspondantes, ce qui indique une réversibilité supérieure et un bon rendement de Coulomb.



**Fig.V. 7** Courbes de charge-décharge dans une solution aqueuse de  $Na_2SO_4$  1 M des électrodes  $MFC$  et  $MFC-Mn_3O_4$  à un courant de  $0,5 mA cm^{-2}$ .

Ces courbes de décharge sont approximativement droites après une faible chute de tension, qui reflète la résistance en série équivalente des électrodes, c'est-à-dire la résistance ionique de l'électrolyte, la résistance intrinsèque de l'électrode hybride et la résistance de contact de l'interface entre électrode et électrolyte.

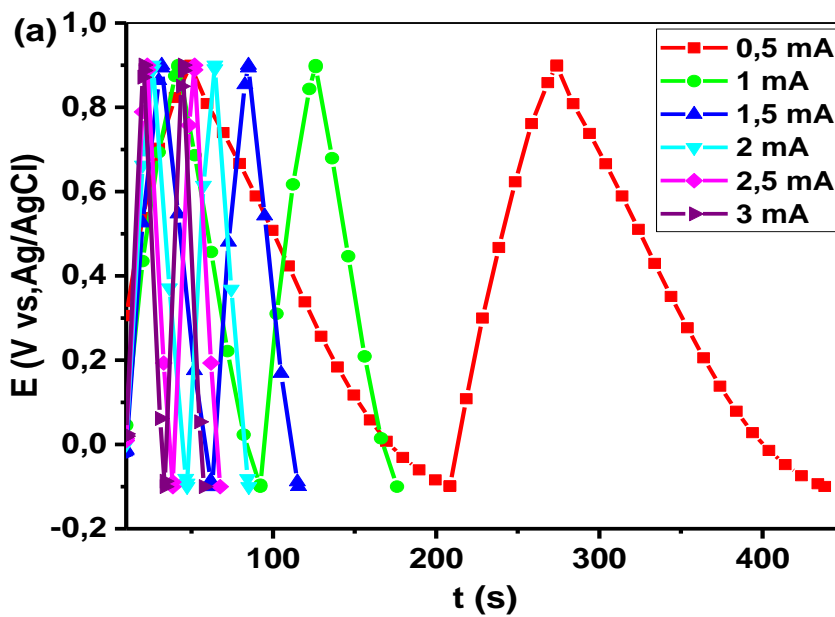


Fig.V. 8 Courbes de charge / décharge galvanostatiques de l'électrode MFC- $Mn_3O_4$  à différentes densités de courant, cyclée entre - 0,1 V et 0,9 V.

La capacité spécifique obtenue à partir des courbes de décharge est calculée selon l'équation suivante [141,143,144] :

$$C = \frac{I * \Delta t}{\Delta V * m} \quad (V.3)$$

Où  $I$  (mA) est le courant appliqué,  $\Delta t$  (s) est le temps de décharge,  $\Delta V$  (V) est la plage de potentiel de balayage et  $m$  (g) est la matière active de l'électrode.

Comme le montre la Fig. V. 9, la capacité spécifique de  $MFC - Mn_3O_4$  diminue nettement au fur et à mesure que la densité de courant augmente, pour une densité de courant faible de  $0,5 \text{ mA} / \text{cm}^2$  ( $125 \text{ F/g}$ ) à  $2 \text{ mA} / \text{cm}^2$  ( $69 \text{ F/g}$ ). Alors que la densité de courant continue d'augmenter jusqu'à  $3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ , la capacité spécifique chute très peu et reste stable. Il convient de noter que l'électrode a maintenu une rétention de 51.2 % de sa capacité spécifique initiale mesurée à un taux élevé de  $3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ . Les valeurs de la capacité sont en bon accord avec la valeur obtenue précédemment par voltammétrie cyclique.

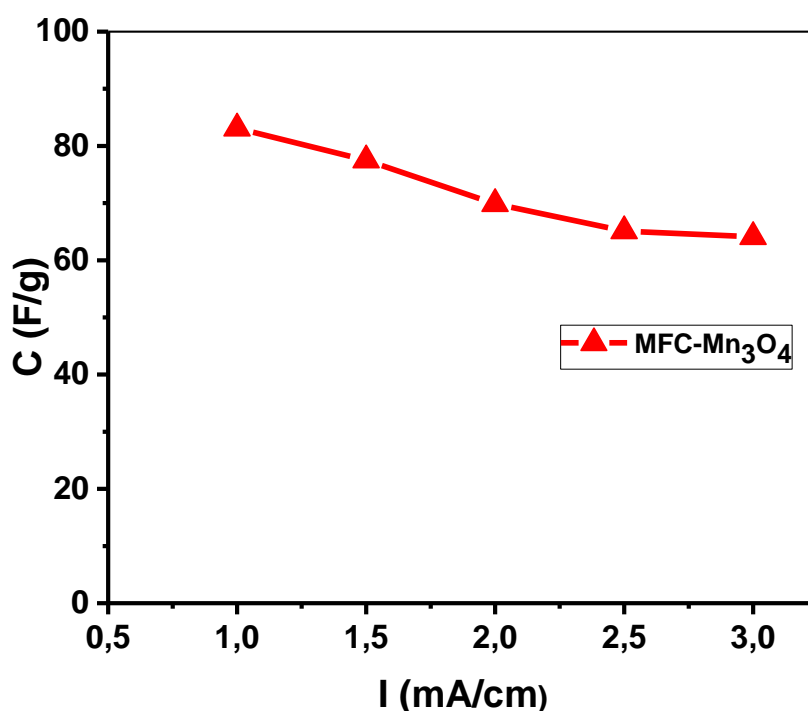


Fig.V. 9 La variation de la capacité spécifique de l'électrode MFC- $Mn_3O_4$  en fonction du courant appliqué.

En plus de la capacité spécifiée élevée, la bonne stabilité électrochimique est une caractéristique importante des supraconducteurs à haute performance. La stabilité électrochimique d'électrode  $MFC - Mn_3O_4$  a été également étudiée par un test de CDG effectué à une densité de courant de  $5 A/g$  et un potentiel compris entre  $-0,1$  et  $0,9 V$  vs.  $Ag / AgCl$  à température ambiante.

La Fig. V. 10 présente l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles de charge-décharge. Les résultats nous montrent clairement que le nombre de cycles a un effet sur les performances électrochimiques d'électrode  $MFC - Mn_3O_4$ . Plus le nombre de cyclage est élevé plus les capacités spécifiques diminuent. La rétention de capacité spécifique diminue d'environ 35.5% de la valeur initiale sur les 300 premiers cycles, tout en restant relativement stable et chute très peu pendant les 700 derniers cycles. De plus, après 1000 cycles de charge/décharge, 55.9 % de la capacitance est maintenue correspond à une perte de 41 % par rapport à la capacité initiale. Ce qui est une indication de la mauvaise stabilité électrochimique d'électrode étudiée  $MFC - Mn_3O_4$ .

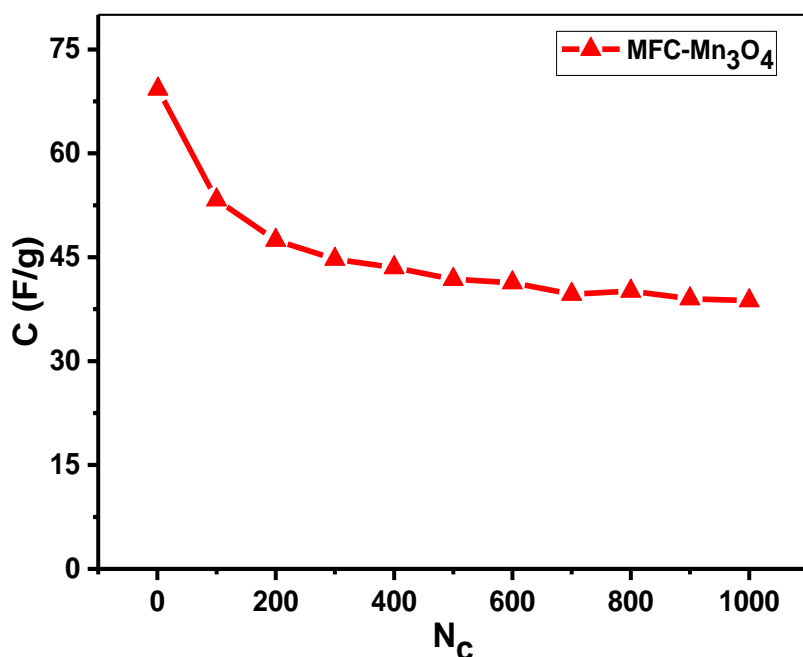
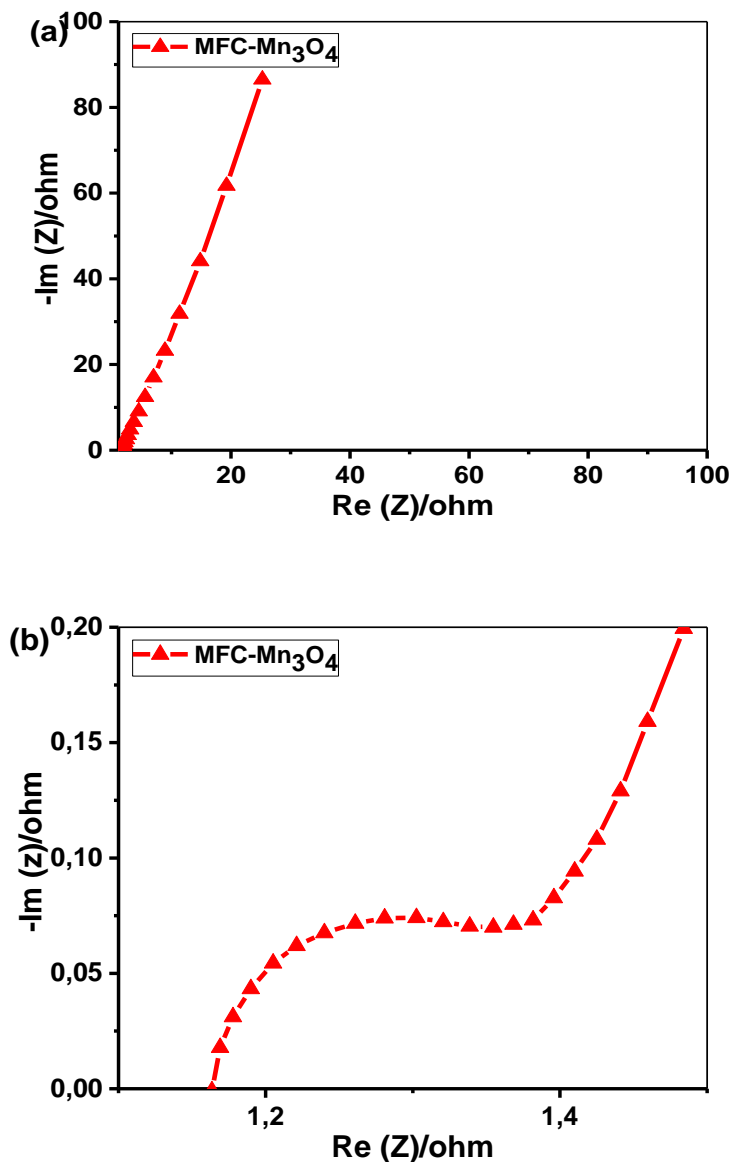


Fig.V. 10 La variation de la capacité spécifique de l'électrode MFC –  $Mn_3O_4$  en fonction du nombre de cycles effectués à température ambiante dans une électrolyte de  $Na_2SO_4$  1 M, charge et décharge à un courant de  $5 A g^{-1}$ .

### V.2.2.3 SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE (EIS) :

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique a été effectuée pour caractériser et mieux comprendre les propriétés électrochimiques d'électrode  $MFC - Mn_3O_4$ . Le diagramme d'impédance a été enregistré sur une gamme de fréquences comprise entre  $100 kHz$  et  $10 mHz$ . Les spectres d'impédances de  $Mn_3O_4$  déposé sur la  $MFC$ , qui représentent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance ( $-Im(Z)$ ) en fonction de la partie réelle ( $Re(Z)$ ), a été exposé sur la Fig. V. 11. Ils peuvent être divisés en :

- Un demi-cercle dans la région des hautes et moyennes fréquences. D'après l'agrandissement de cette zone (Fig. V. 11.b), on constate un demi-cercle de grand diamètre observé entre  $1,16$  et  $1,35 ohms$  qui est attribué à la résistance de transfert de charge et son diamètre réduit est dû aux phénomènes pseudocapacitif du  $Mn_3O_4$  qui favorise le comportement capacitif de l'électrode. On note que le voltammogramme cyclique de cette électrode a montré un comportement capacitif qui se traduit par la forme rectangulaire et la valeur élevée du courant électrique enregistré (Fig. V. 5).



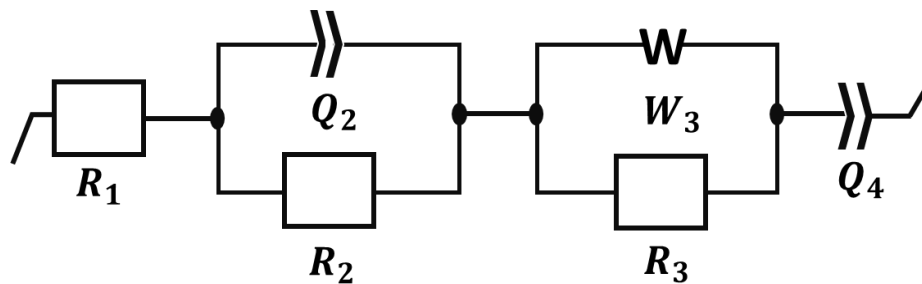
**Fig.V. 11. Diagrammes de Nyquist de MFC-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dans l'électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, Enregistrés sur une gamme de fréquence 100 kHz et 100 mHz, au potentiel à circuit ouvert par rapport à Ag / AgCl.**

- Dans la gamme des basses fréquences, une ligne droite avec une pente de 45 ° définissant à l'impédance semi-infinie de Warburg qui traduit la pénétration des ions dans l'épaisseur de la structure poreuse de l'électrode [131,132] ;
- Aux très basses fréquences, une ligne verticale due à l'accumulation d'ions au bas des pores de l'électrode. La ligne presque verticale. La remontée capacitive, soit la montée brusque de l'impédance imaginaire à basse fréquence, est observée, car le système est en comportement capacitif, ce qui confirme les résultats de la voltammétrie cyclique de cette électrode. Dans le cas idéal et suivant des calculs théoriques la remontée capacitive devrait

être une droite  $90^\circ$  par rapport à l'axe des abscisses, mais elle est déviée pour le résultat expérimental obtenu. Cette observation s'explique par la nature poreuse du dépôt qui engendre un coefficient de pénétration du signal alternatif différent dépendamment de la taille des pores pour une même fréquence.

La réponse du système aux variations de fréquence imposées peut être représentée par un circuit électrique équivalent qui implique différentes contributions correspondant aux différentes plages de fréquence. Ainsi, le circuit envisagé prend en compte les basses fréquences, la résistance de l'électrolyte  $R_1$ , l'impédance faradique qui englobe la résistance de transfert de charge à l'interface électrolyte/matériau d'électrode  $R_2$  la capacité de la double couche à la surface de l'électrode  $Q_2$ , l'impédance de Warburg  $W_3$ , la résistance à la diffusion des ions dans les pores du matériau d'électrode  $R_3$ , la capacitance totale du matériau  $Q_4$ .

Le circuit électrique équivalent ( $R_1 + Q_2/R_2 + W_3/R_3 + Q_4$ ) qui a donné le meilleur ajustement avec les courbes expérimentales est représenté sur la Fig. V 12.



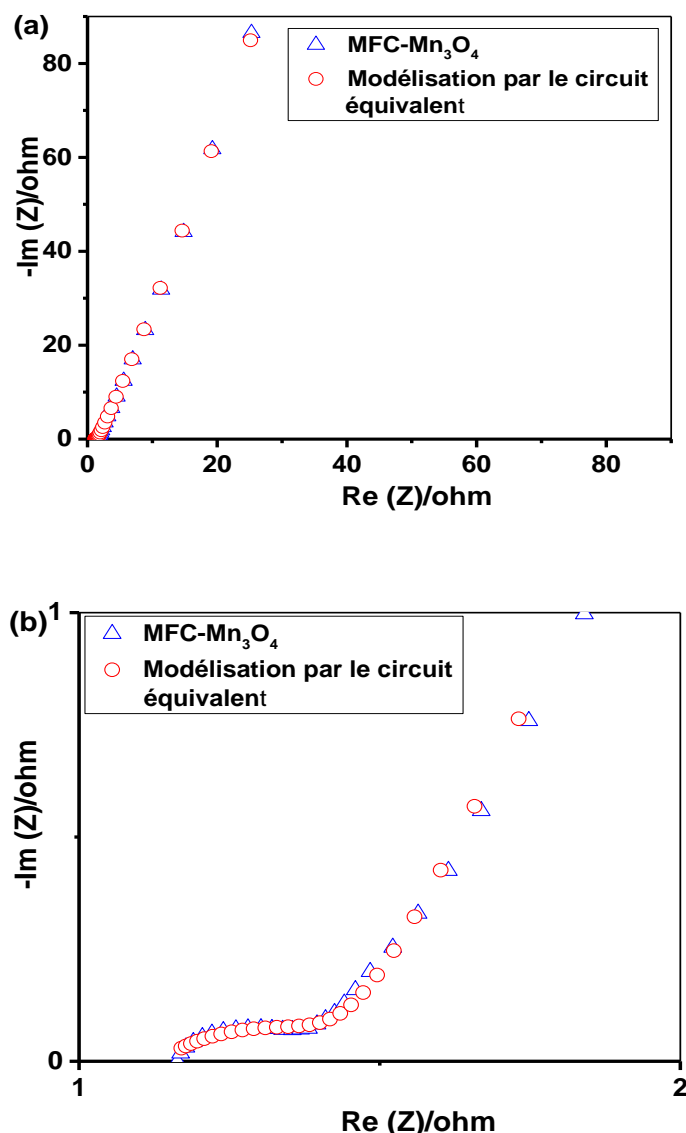
**Fig.V. 12 Circuit équivalent utilisé pour la modélisation des diagrammes d'impédance de MFC- Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.**

Les différentes variables déterminées par modélisation sur le logiciel EC-Lab de diagramme précédent sont représentés dans le tableau. V. 2.

**Tableau.V. 2 Variables obtenues par modélisation des diagrammes d'impédance.**

Paramètre	Value	Unit
$R_1$	1.135	Ohm
$Q_2$	0.481	$F.s^{(\alpha-1)}$
$\alpha_2$	0.6	
$R_2$	11.55	Ohm
$\gamma_3$	23.33	$Ohm.s^{-1/2}$
$R_3$	0.31	Ohm
$Q_4$	0.129	$F.s^{(\alpha-1)}$
$\alpha_4$	0.86	





**Fig.V. 13 Diagramme de Nyquist de MFC-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et de la modélisation par le circuit équivalent dans un 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (b) Grossissement de diagramme de Nyquist de MFC-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et la modélisation par le circuit équivalent dans les régions des hautes fréquences**

Dans la Fig. V. 13 a et b, on présente le digramme expérimental et le digramme théorique issu du circuit équivalent proposé. La similitude entre les deux diagrammes confirme la validité du circuit équivalent proposé.

✓ **Développement des nanocomposites graphène - Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> :**

Pour l'oxyde de manganèse déposé sur microfibre de carbone, il y a quatre inconvénients qui se résument en :

- La capacité spécifique pratique elle est faible par rapport aux valeurs théoriques (1370 F/g) ;
- La capacité de rétention ou la capacité à haute vitesse de balayage est faible ;

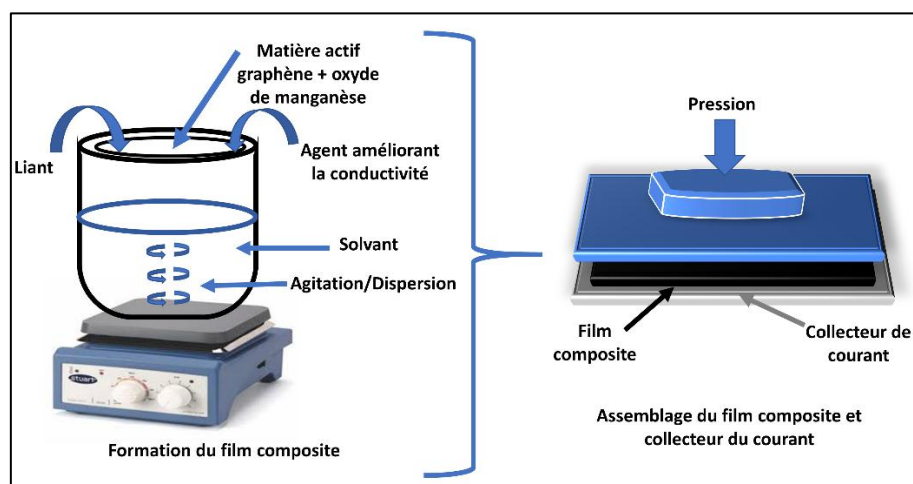
- Mauvaise stabilité électrochimique ;
- Une résistance de transfert de charge élevée ;

Ces inconvénients sont en raison de la faible conductivité électronique et également à la morphologie dense de l'oxyde de manganèse. En d'autres termes, les ions ne pénètrent pas dans la matière active d'oxyde de manganèse ce qui signifie qu'elle n'est pas exploitée totalement.

Pour surmonter ce problème, il faut faire un composite à base d'oxyde de manganèse et un autre matériau qui permet d'améliorer la conductivité électrique. À cet effet, il y a plusieurs choix tels que le carbone, demi-carbone, carbone actif, microfibre de carbone, nanotubes de carbone...etc. Parmi eux, le graphène est le plus récent et le plus intéressant. Il possède une conductivité électrique plus élevée et une densité morphologique très faible.

Il est bien noté que la majorité des travaux de recherches effectués dans ce contexte utilisent des méthodes conventionnelles pour préparer ces nanocomposites. Ces méthodes sont réalisées en trois étapes (Fig. V. 14) :

- La dispersion de graphène à la surface de l'oxyde de manganèse,
- La formation d'un film composite en ajoutant au matériau actif un agent améliorant la conductivité et un liant afin de favoriser l'adhérence des particules,
- L'assemblage du film composite sur un collecteur de courant en appliquant une pression sur le film pour assurer l'adhérence.



**Fig.V. 14 Représentation schématique des différentes étapes impliquées dans la préparation d'électrode composite.**

Il est bien connu que la dispersion du graphène au sein de la matrice d'un oxyde métallique difficile et que l'adhésion de graphène au matériau de la matrice d'oxyde de

manganèse pose encore des problèmes sérieux. L'utilisation de liant et/ou d'autres adhésifs peut obstruer une partie de la surface des matériaux actifs (l'oxyde métallique) et isoler électriquement certaines particules.

Afin de surmonter ces inconvénients, nous avons proposé une stratégie de préparation du nanocomposite basée sur les étapes suivantes :

- La synthèse de graphène par l'exfoliation électrochimique d'une tige de graphite
- L'attachement de graphène sur substrat conducteur sans aucun liant ou additif conducteur.
- Et finalement nous allons déposer le  $Mn_3O_4$  sur le graphène lui-même par réduction spontanée des ions  $MnO^{4-}$  en milieu acide et sans liant pour constituer l'électrode  $MFC - G - Mn_3O_4$ .

### V.3 CARACTÉRISATION DE L'ELECTRODE MFC-G

Le développement de matériaux nanocomposites par déposition de graphène sur le papier microfibre de carbone nécessite, dans la première étape, la synthèse de poudre de graphène suivie par le dépôt de ce graphène sur un substrat conducteur (papier microfibre de carbone). Dans cette partie, nous présentons : (i) les caractérisations morphologiques par le MEB et le Raman de poudre de graphène synthétisé ; (ii) les caractérisations morphologiques et électrochimiques de graphène déposé sur le papier microfibre de carbone.

Les caractérisations morphologiques sont effectuées par le MEB, DRX, Raman. Les caractérisations électrochimiques de graphène effectuées dans l'électrolyte  $K_4[Fe(CN)_6]$  afin d'étudier les propriétés de transfert de charge ainsi que la qualité du contact électrique avec le substrat papier microfibre de carbone ( $MFC$ ). Ces matériaux seront aussi testés comme électrode pour les supercondensateurs en milieu aqueux ( $Na_2SO_4$ ).

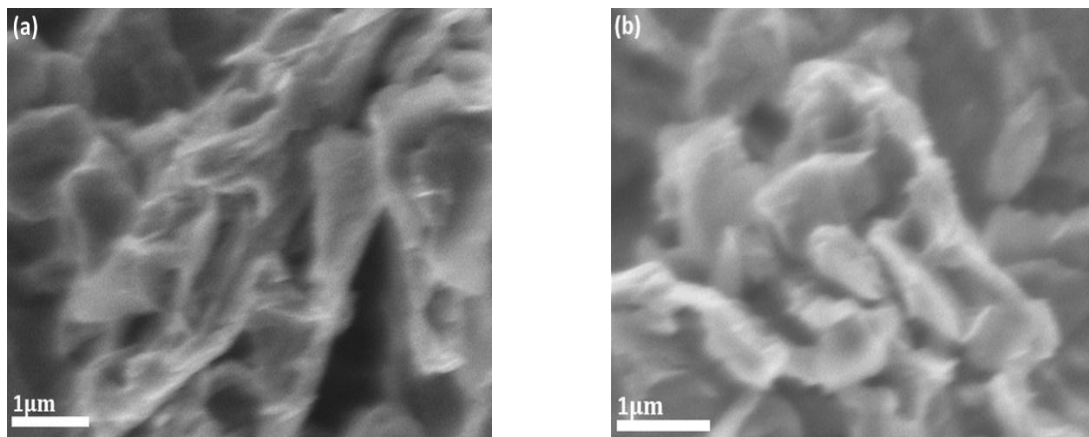
#### V.3.1 QUALIFICATION DE LA QUALITÉ DE GRAPHÈNE

Avant de caractériser le matériau élaboré  $MFC - G$  présenté dans le chapitre précédent, la qualité du graphène préparé est qualifiée par les techniques de caractérisation morphologique : la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et la spectroscopie Raman.

### V.3.1.1 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)

La Fig. V. 14 montre des images MEB du graphène obtenu qui nous donne un aperçu qualitatif de la structure des feuillets de graphène et sur sa morphologie.

Les images MEB montrent la coupe transversale typique de la surface de la feuille de graphène. D'après ces Fig. V. 15. (a), (b) on peut constater que les feuilles de graphène existent toujours sous forme de feuilles agrégées, ridées et froissées et associées de manière aléatoire. Cette morphologie a été constatée dans plusieurs travaux ultérieurs [147]. Il a été également découvert qu'avec l'aide de la sonication. Ceci indique que le graphène présente des morphologies différentes à celles de la feuille de graphite.

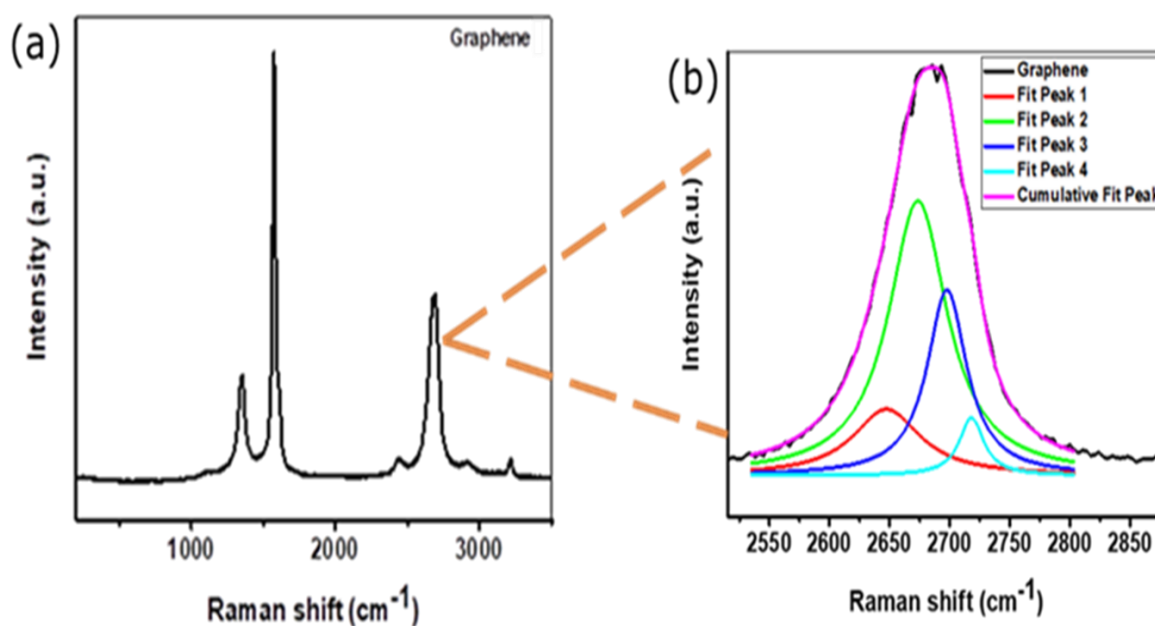


**Fig.V. 15 Images MEB de graphène**

### V.3.1.2 SPECTROSCOPIE MICRO RAMAN :

Les propriétés structurales des matériaux sont étudiées par la spectroscopie Raman. Le spectre Raman de la poudre de graphène est présenté à la Fig. V.16. Il est caractérisé par la présence de trois pics aux positions :  $1347\text{ cm}^{-1}$ ,  $1572\text{ cm}^{-1}$  et  $2686\text{ cm}^{-1}$ , ces pics sont attribués à la bande  $D$ , à la bande  $G$  et à la bande  $2D$ , respectivement. Il est reconnu que la bande  $G$  concerne la diffusion au premier ordre du phonon  $E_{2g}$  des domaines carbonés  $sp^2$  dans un réseau hexagonal à deux dimensions. Cependant, la bande  $D$  provient du mode induit par les désordres associés à des défauts et des imperfections structurels. La bande  $2D$  correspond à un processus à deux phonons du second ordre. Le rapport d'intensité  $I(D) / I(G)$  a été généralement utilisé comme norme pour évaluer la qualité des structures graphitiques. Dans la présente étude, le rapport d'intensité  $I(D) / I(G)$  est évalué à 0,23, ce qui est une indication de la bonne qualité du graphène préparé [146].

Dans ce travail, la bande  $2D$  est étroite, ce qui confirme la bonne qualité du graphène synthétisé [147]. La bande  $2D$  est toujours une bande prononcée dans le graphène, cette bande est en outre utilisée pour déterminer le nombre des couches de graphène [148]. Une procédure d'analyse des pics a été utilisée pour quantifier le changement de forme de bande afin d'estimer le nombre de couches de graphène décrit dans les travaux de Ferrari et de ses collègues [147].



**Fig.V. 16 Spectre Raman de poudre du graphène réalisé à une  $\lambda = 532$  nm pour le laser**

Le pic  $2D$  a été déconvolué en quatre éléments vibratoires,  $2D_{1B}$ ,  $2D_{1A}$ ,  $2D_{2A}$ ,  $2D_{2B}$ , dont les deux éléments  $2D_{1A}$  et  $2D_{2A}$ , ont des intensités relatives plus élevées que les deux autres. Le rapport entre les zones intégrées :  $(2D_{2A} + 2D_{2B}) / (2D_{1B} + 2D_{1A})$  a été calculé et trouvé égal à 0,42, puis ce graphène a été estimé à 3 ou 4 couches ce qui un indicateur de la bonne qualité du graphène obtenu [144,148].

### V.3.2 CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE DE MFC-G :

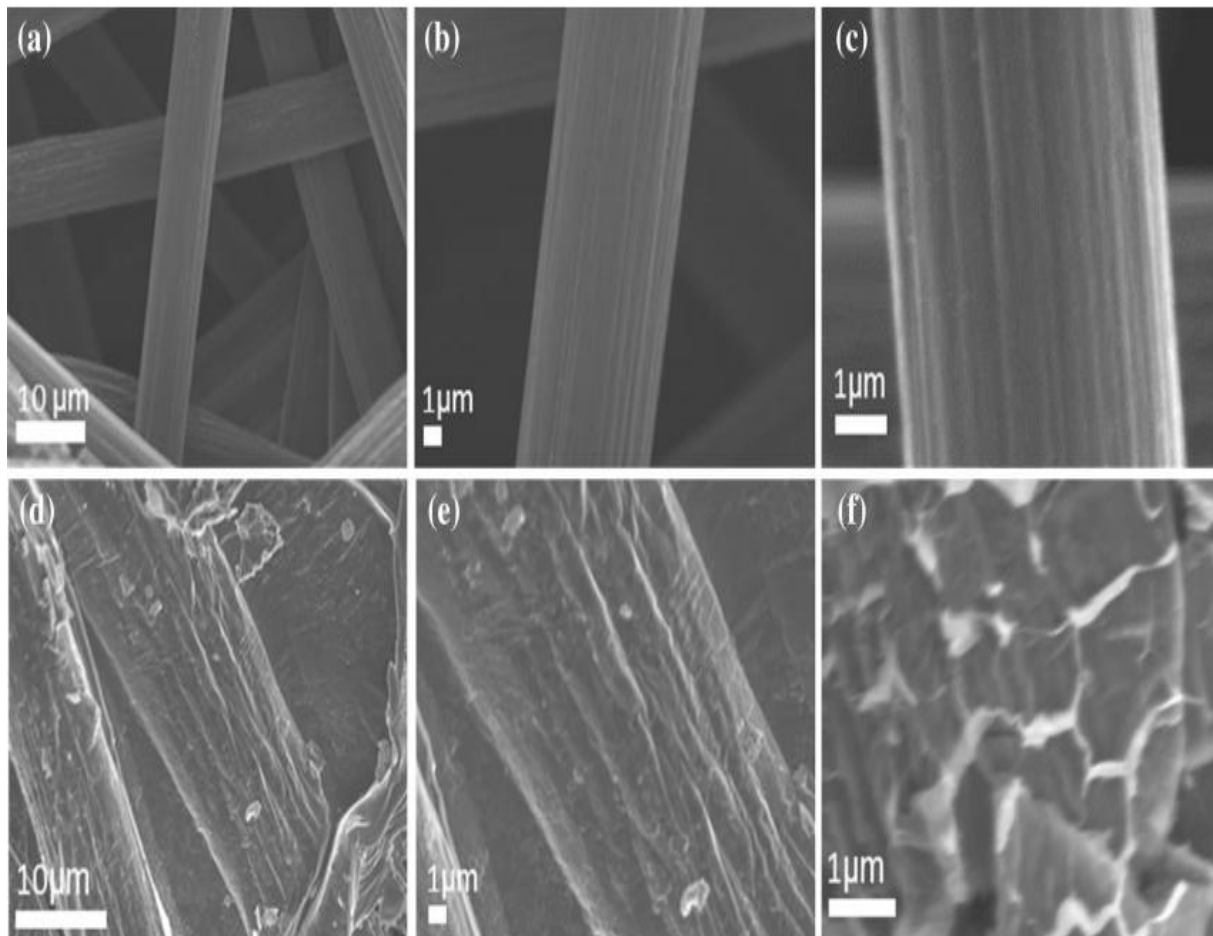
Après avoir qualifié le graphène préparé qui est déposé ensuite sur le papier *MFC*, nous allons étudier dans cette partie les performances des électrodes *MFC – G*.

#### V.3.2.1 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB) :

La Fig. V. 17 montre les micrographies de microscopie électronique à balayage de l'électrode *MFC – G* étudiées à différents grossissements. Les Fig. V. 17 (d – f) présentent des

images des microfibrilles *MFC* revêtues de graphène *G* pour former un substrat hiérarchique *MFC – G* et la forme des feuillets déposés.

Nous observons que Le graphène recouvre totalement la surface de chaque microfibre en carbone, ce qui est une indication de l'efficacité de la technique de dépôt utilisée malgré sa simplicité. Le dépôt de graphène sur la microfibre de carbone est principalement dû à l'interaction entre les feuilles de graphène et les microfibrilles de carbone, qui pourrait être due aux liaisons de van der Waals [149,150].



**Fig.V. 17** Micrographe MEB de substrat *MFC* et graphène dispersé sur microfibre de carbone par drop casting (*MFC-G*)

### V.3.2.2 DIFFRACTION RAYONS X (DRX) :

Le diffractogramme de Rayons X d'électrodes *MFC*, *MFC – G* collecté par une source utilisant la longueur d'onde *Cu K $\alpha$*  ( $\lambda = 1,54182 \text{ \AA}$ ) à la température ambiante sont présentées à la Fig. V. 18. Le diffractogramme de l'électrode et du substrat *MFC* sont caractérisés par des pics différents qui peuvent être intrinsèques aux microfibrilles de carbone reçu du constructeur. La position du pic correspond au graphite rapporté [131]. Les

diagrammes de diffraction DRX de l'électrode *MFC – G* sont caractérisés par tous les pics détectés dans le cas des électrodes *MFC* et présente un autre pic clairement défini se situe bien à  $2\theta = 41,12^\circ$  (100) (correspondant à un espacement  $d$  de  $0,22\text{ nm}$ ). De plus, cette dernière est attribuée à la présence de graphène [15,151].

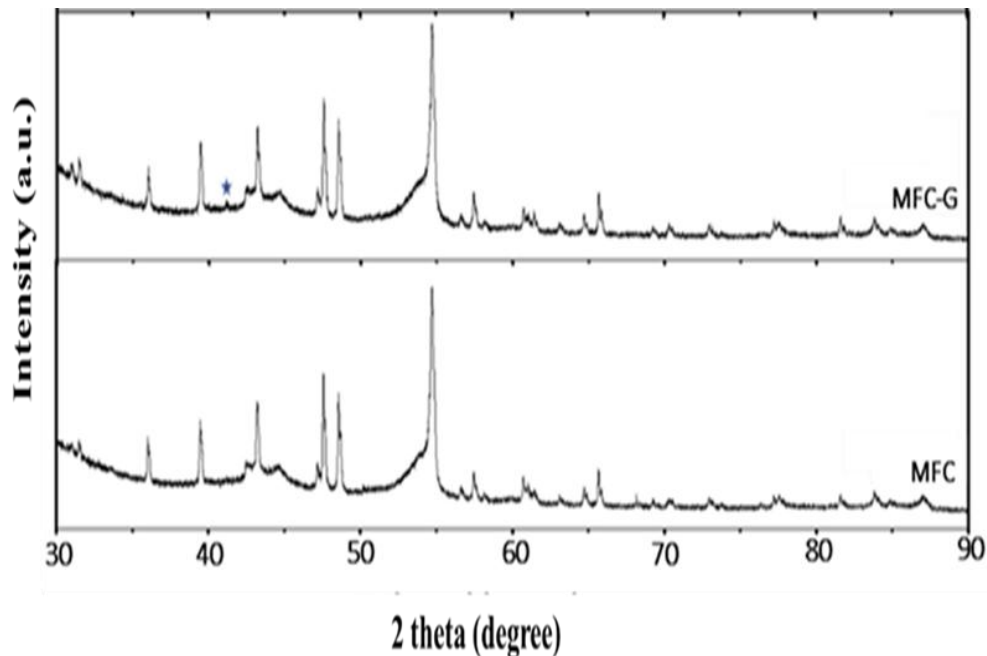


Fig.V. 18 Diffractogramme de Rayons X du MFC et MFC-G étudié

### V.3.2.3 SPECTROSCOPIE RAMAN :

La Fig. V. 19 représente deux spectres typiques de substrat *MFC* et substrat recouverte par le graphène *MFC – G*. Ces spectres présentent une structure simple caractérisée par trois bandes principales *G*, *2D* et *D*. Les deux pics *G* et *2D* existent dans toute la famille de matériaux carbonés inclut le graphène. Ils sont les pics qui fournissent le plus d'information, tandis que La bonde *D* juge la qualité des échantillons en sorte que leur intensité augmente en raison de défauts accrus [146].

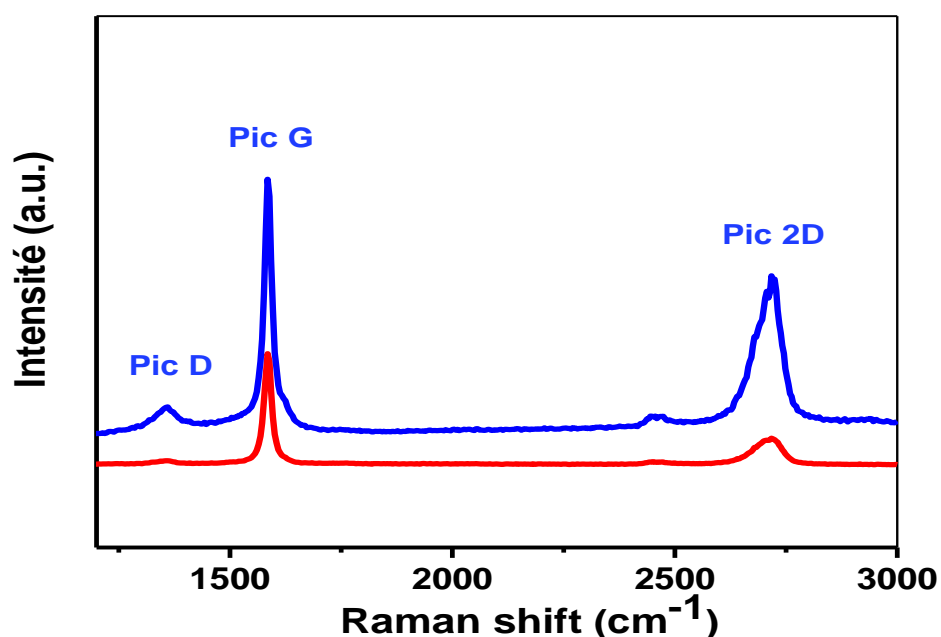


Fig.V. 19 Spectre Raman des : MFC vierges en rouge et MFC-G en bleu réalisé à une  $\lambda = 532$  nm pour le laser.

On peut observer deux comportements différents principalement au niveau du pic des défauts. En effet la courbe rouge (*MFC*) de La Fig. V. 19 ne présente pas un pic clairement défini, mais plutôt un épaulement dont le maximum se situe bien à  $1357,61 \text{ cm}^{-1}$ . Le pic *D* sur la courbe bleue (*MFC – G*) est moins important et un élargissement du pic *2D*.

Le Tableau. V. 3 regroupe les valeurs des rapports *D/G* et *2D/G* calculés à partir des intensités des pics ainsi que la largeur à mi-hauteur du pic *2D*. La forme en épaulement de certains pics *D* rends la comparaison difficile. Cependant on voit bien que la quantité de défauts est faible avec un rapport *D/G* de 0,04 pour le *MFC* et 0,15 pour le *MFC – G*. Le rapport *2D/G* pour le *MFC – G* indique que nous observons du graphène multi feuillets et la largeur à mi-hauteur du pic *2D* semblerait indiquer un nombre de couches de graphène de l'ordre d'une dizaine de feuillets

Tableau.V. 3 Données des spectres Raman des : MFC vierges et MFC-G

	D		G		2D		ID/IG	I2D/IG
	P	I	P	I	P	I		
MFC	1357,61	17,73	1584,9	420,33	2707	101,18	0,04	0,24
MFC-G	1350,45	26	1577	165	2698	105	0,15	0,63

*NB: P: Position - I: Intensité*



### V.3.3 CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES DE MFC-G :

#### V.3.3.1 ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ ÉLECTROCHIMIQUE DE MFC-G :

Afin d'évaluer la réactivité électrochimique et l'efficacité de nos protocoles de synthèse des électrodes carbonées *MFC* et *MFC-G*, une caractérisation par voltampérométrie cyclique a été établie en présence de sondes redox ferri-ferrocyanure  $[Fe(CN)_6]^{-3}[Fe(CN)_6]^{-4}$  (un système redox anionique monoélectronique à sphère externe) (Fig. V. 20).

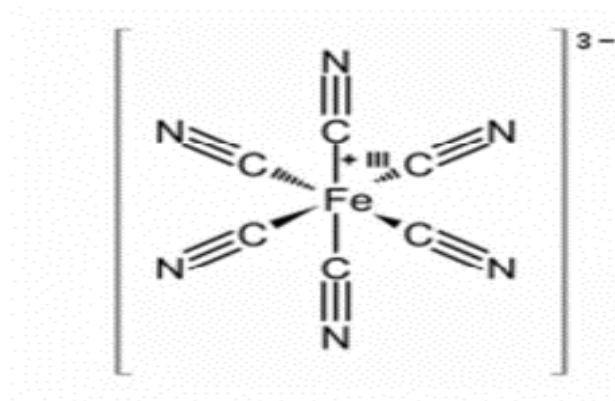


Fig.V. 20 Représentation de Lewis du ferricyanure.

Le but de cette étude est d'avoir des informations sur la cinétique des réactions d'oxydo-réduction des sondes redox sur la surface de nos matériaux carbonés et de déterminer la surface électro-active de ces électrodes.

La réponse électrochimique de *MFC* et de l'électrode *MFC-G* a tout d'abord été évaluée et caractérisée en présence de la sonde redox 1.0 mM de  $K_4[Fe(CN)_6]$  et de 1.0 M de *KCl* à une vitesse de balayage de 20 mV/s par rapport à *Ag/AgCl*.

La Fig. V.21 illustre les signatures voltammétriques cycliques d'électrodes *MFC* et *MFC-G* qui présentent des signatures électrochimiquement caractéristiques par une paire de pics redox bien définis et une séparation des pics d'oxydation et de réduction ( $\Delta E_p$ ) de 106,2 mV pour le *MFC* nu, alors que le  $\Delta E_p$  présenté par le *MFC-G* est d'environ 141,9 mV. Il existe une augmentation des courants de pics anodiques et cathodiques pour l'électrode *MFC-G* par rapport à ceux de l'électrode non modifiée *MFC*. Il ressort également de la Fig. V.21 que la surface spécifique de l'électrode *MFC-G* est beaucoup plus grande que celle de l'électrode *MFC*, ce qui indique que les feuilles de graphène sont bien connectées électriquement à la surface de l'électrode *MFC* [149,150].

Le graphène ayant une conductivité électrique supérieure et une propriété de transport d'électrons unique pourrait accélérer le taux de transfert d'électrons à l'interface électrode / électrolyte. De plus, les feuilles de graphène n'inhibent pas le transfert d'électrons. Pour démontrer cela nous avons calculé les surfaces électroactives ( $A_{\text{éle}}$ ) des électrodes *MFC* et *MFC – G* à partir de l'équation de *Randles – Sevcik* [152,153] :

$$I_p = (2.65 * 10^5)n^{3/2}ACD^{1/2}v^{1/2} \quad (\text{V.32})$$

Où  $I_p$  est le courant ( $A$ ) de pic après déduction du courant de la double couche,  $n$  est le nombre d'électrons contribuant aux réactions redox,  $A$  est la surface de l'électrode de travail ( $cm^2$ ),  $D$  est le coefficient de diffusion ( $7,64 \times 10^{-6} cm^2/s$  à  $25^\circ C$ ),  $C$  est la concentration de la molécule de recherche ( $1 \times 10^{-6} mol \cdot cm^{-3}$ ) et  $v$  est la vitesse de balayage ( $V/s$ ). D'après l'équation précédente, la surface électroactive de l'électrode *MFC* et *MFC – G* est d'environ 3,35 et 5,56  $cm^2$  respectivement. Il est nécessaire de mentionner que la surface géométrique des électrodes *MFC* et *MFC – G* est de 1  $cm^2$ . Ceci est une indication de la structure de cette électrode de carbone est poreuse. Pour ces électrodes, le rapport de la surface électroactive à la surface géométrique ( $A_{\text{éle}}/A_{\text{géo}}$ ) est estimé à 3,35 et 5,56  $cm^2$ . Le rapport  $A_{\text{éle}}/A_{\text{géo}}$  de *MFC* est très proche de la valeur de l'électrode en matériau carbone 3,71  $cm^2$  dans les travaux de **Brett** et de son collègue [154].

La surface électroactive élevée de l'électrode *MFC – G* utilisée dans notre travail pourrait affecter :

- La nature poreuse du papier carbone microfibreux lui-même ;
- L'introduction du graphène qui fournit les ponts conducteurs pour le transfert électronique du  $Fe(CN)_6^{3-}$ , un phénomène observé dans les travaux de Jing Li et coauteur [155].

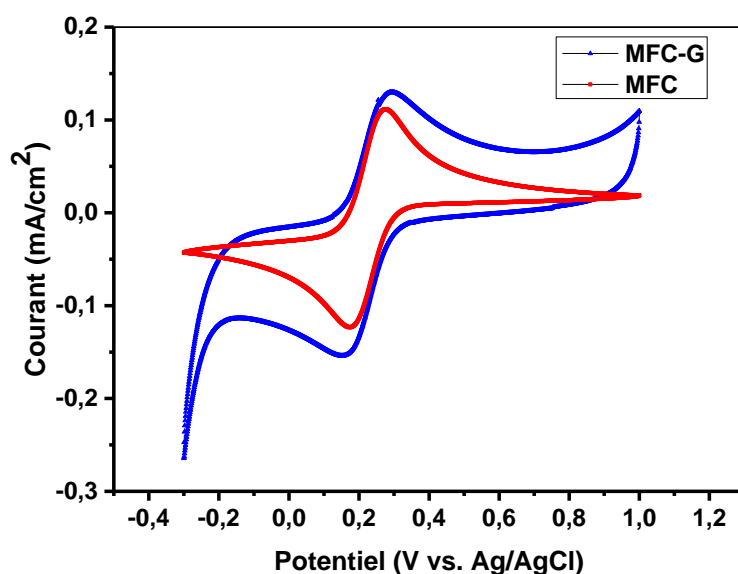
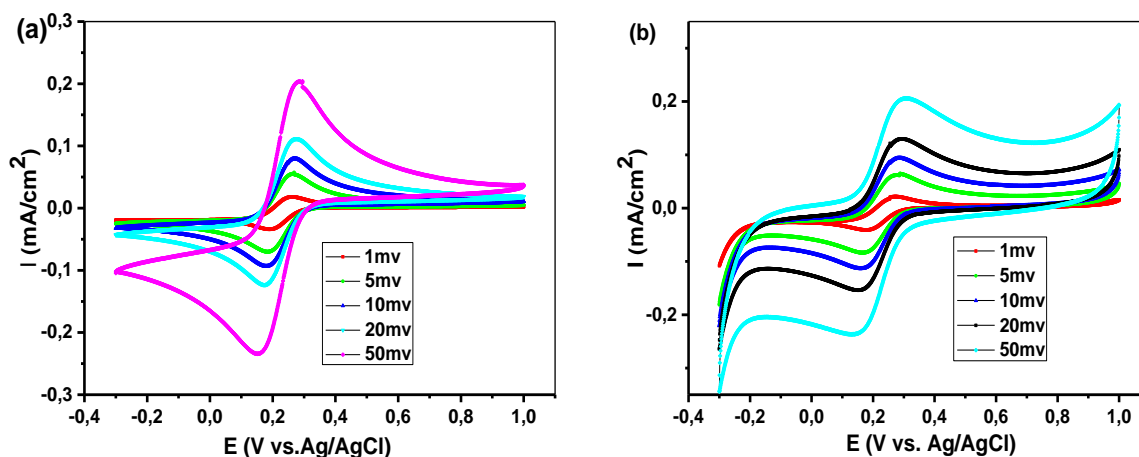


Fig.V. 21 Voltammétrie cyclique de MFC et MFC-G dans solutions de Ferrocyanure a 20mV/s.

L'influence de la vitesse de balayage adoptée au cours de la mesure électrochimique sur l'intensité d'oxydation et réduction apporte des informations sur les phénomènes impliqués lors de la réaction à l'électrode.

La Fig. V.22 montre les voltammétries cycliques obtenus avec les électrodes *MFC* et *MFC – G* dans une solution  $K_3[Fe(CN)_6]$  à vitesses de balayage comprises entre 1 et 50  $mV/s$ . Les courbes de voltammétrie cyclique des électrodes *MFC* et *MFC – G* en présence des sondes redox ont également montré une augmentation de la différence de potentiel séparant les pics d'oxydation et de réduction  $\Delta E_p$  en augmentant la vitesse de balayage.

Les voltammétries cycliques de l'électrode à une vitesse de balayage différente sont bien définis avec une séparation des potentiels de pic anodique et cathodique de 0,12 et 0,32 V et un potentiel de rédox apparent (pris comme moyenne entre les potentiels de crête cathodique et anodique) de 0,20 V pour l'électrode *MFC*. Il est nécessaire de noter que même à une vitesse de balayage très élevée, les potentiels de pic anodique et cathodique sont bien définis pour les deux électrodes.



**Fig.V. 22 Voltammétrie cyclique (VC) des électrodes MFC et MFC-G dans une solution de contenant 1 mM  $K_4Fe(CN)_6$  + 1 M KCl à différentes vitesses de balayage étaient de 1 à 50 mV/s.**

Grace à l'équation de Levich il est possible d'observer la variation de la diffusion à la surface de ces électrodes en traçant  $I_p = f(v^{1/2})$  Fig. V. 23. L'obtention d'une droite permet de démontrer le mécanisme réactionnel (réversible ou irréversible) et de s'assurer du contrôle purement diffusionnel en surface de l'électrode. Pour chaque électrode des voltammétries cycliques ont été effectuées à différentes vitesses de balayage allant de 1 à 50 mV/s dans une solution  $K_4[Fe(CN)_6]$ . L'analyse de l'intensité des pics de courants anodiques et cathodiques en fonction de la racine carrée du taux de balayage révèle une réponse linéaire ( $R^2 = 0,984$  pour MFC et 0,992 pour MFC – G) sur toute la plage examinée, ce qui suggèrent que les processus électrochimiques d'oxydo-réduction sur nos électrodes sont principalement contrôlés par la diffusion [154,156]. On remarque aussi que la densité de courant de MFC – G est plus proportionnelle à la racine de la vitesse de balayage que la densité de courant de le MFC, donc le mécanisme réactionnel de MFC – G est plus réversible que le MFC [157,158].

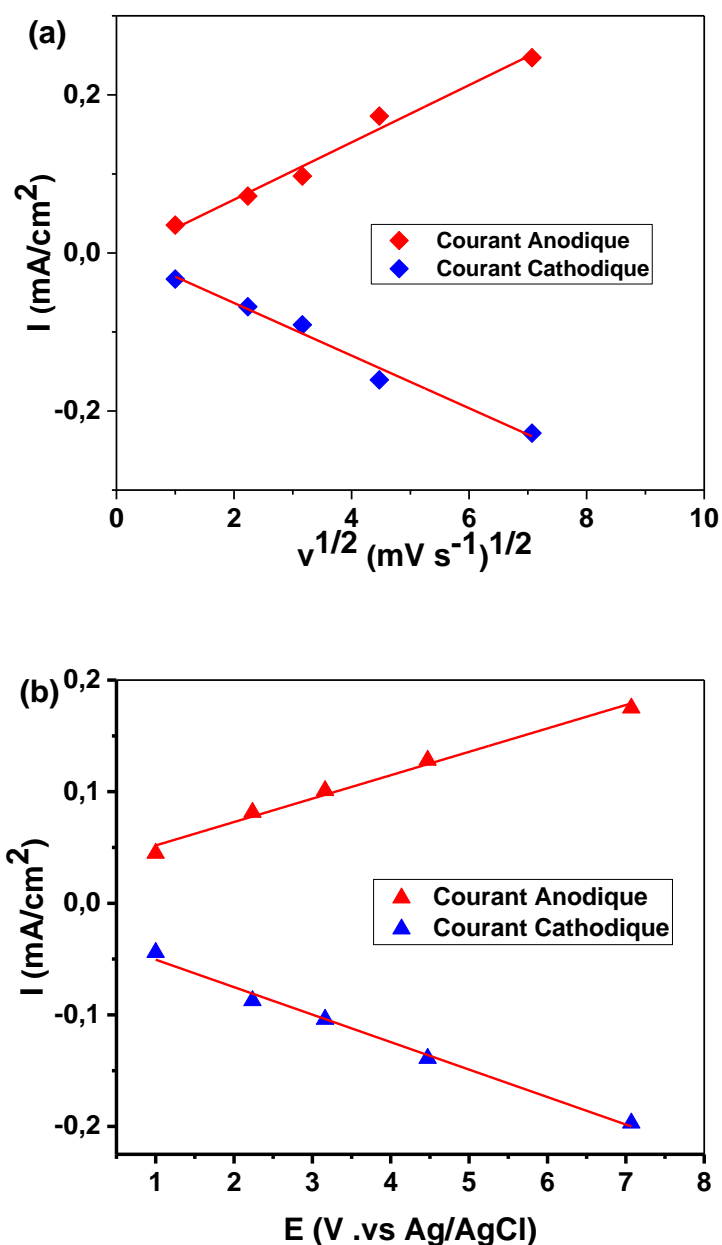
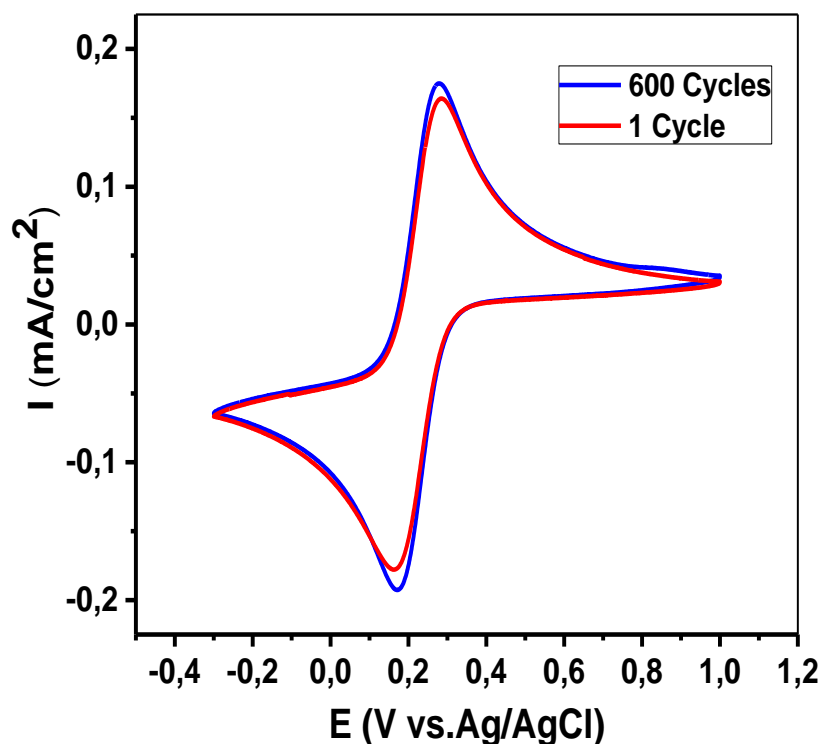


Fig.V. 23 Courbes des courants de pics anodique et cathodique de MFC et MFC-G en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

La Fig. V. 24 présente les voltammétrie cycliques de l'électrode *MFC* à une vitesse de balayage de 20 mV / s. Le premier et les 600 cycles ont été enregistrés. Ces deux graphiques montrent une similitude quasi parfaite, ce qui témoigne de l'excellente stabilité de l'électrode de carbone sur cycle long. L'électrode en papier microfibre de carbone poreux convient au dépôt en tant que substrat et aux applications électrochimiques. Cette électrode sera utilisée comme substrat pour le dépôt électrochimique d'oxyde de manganèse.



**Fig.V. 24 Premier et 600 cycles de voltammétrie cyclique de MFC dans une solution de  $K_4Fe(CN)_6$  1 mM + 1 M KCl. La vitesse de balayage était de 20 mV/s.**

La Fig. V. 25 représente les voltammétries cycliques de l'oxydation électrochimique des *MFC – G* dans une solution  $K_4[Fe(CN)_6]$  à 20 mV/s pendant 1 et 600 cycles. Une paire de pic anodique et cathodique bien définis autour de 0,3 et 0,13 V / Ag/AgCl, l'augmentation de nombres des cycles entraîne donc une légère augmentation de la courant de pic anodique et cathodique avec déplacement de pic anodique vers le sens négatif et le pic cathodique vers le sens positif indique que  $\Delta E_p$  diminué. Ce  $\Delta E_p$  est lié au coefficient de transfert d'électrons et sa diminution indique une amélioration de la cinétique électrochimique sur la surface des électrodes. Nous constatons ici, que le fait d'augmenter le cyclage d'oxydation électrochimique entraîne une amélioration de transfert des charges. Ceci peut être relié directement aux surfaces spécifiques des matériaux.

D'après l'équation de de Randles – Sevcik, ils peuvent être calculés à partir de la variation de  $I_{pa}$  et  $I_{pc}$  la variation de la surface électroactif. La surface électroactif de *MFC – G* est plus grande que le *MFC*.

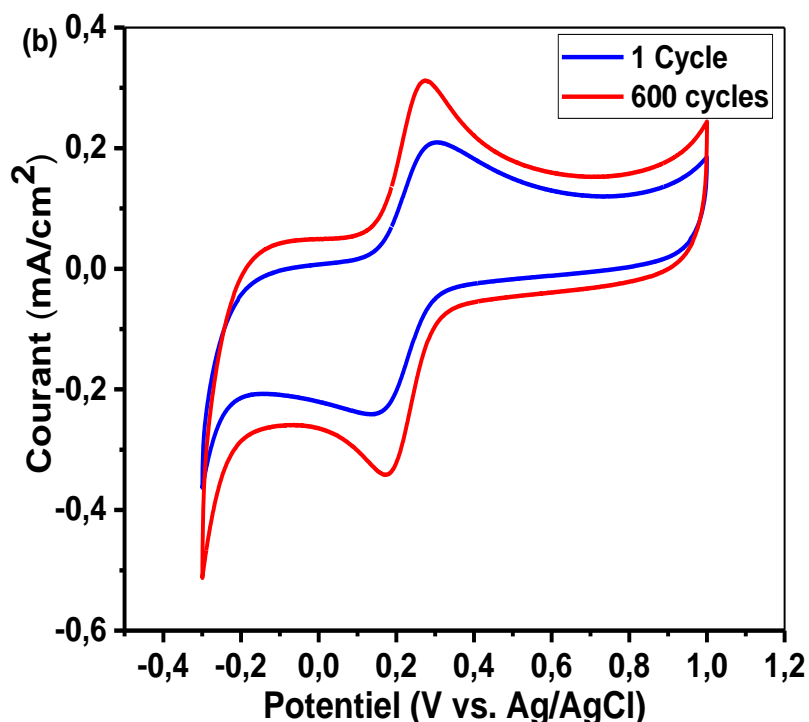


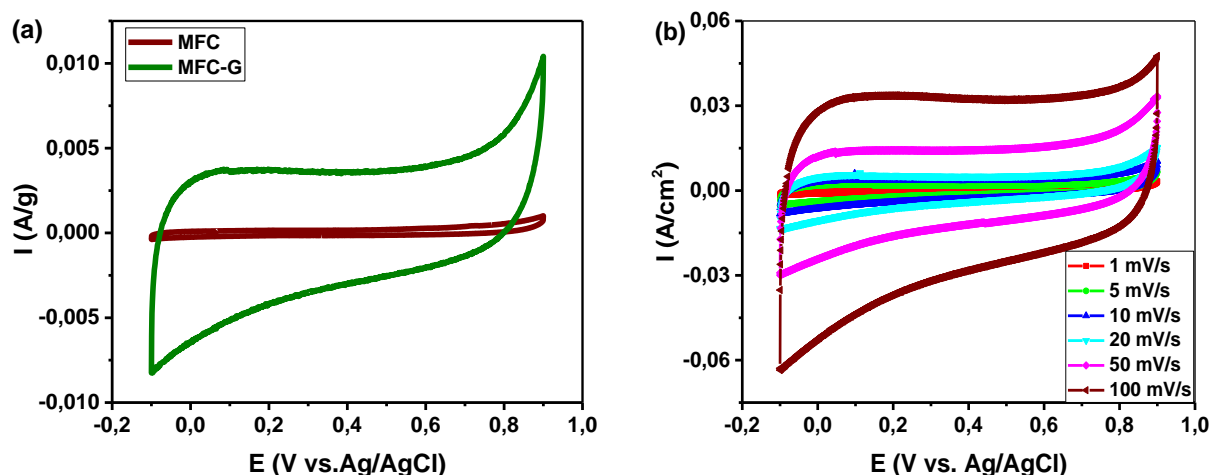
Fig.V. 25 Premier et 600 cycles de voltammétrie cyclique de MFC-G dans une solution de  $K_4Fe(CN)_6$  1 mM + 1 M KCl. La vitesse de balayage était de 20 mV/s.

### V.3.3.2 CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE DANS $Na_2SO_4$ 1 M :

#### V.3.3.2.1 VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE (VC) :

Les propriétés électrochimiques des électrodes *MFC*, *MFC – G* ont été étudiées à l'aide de techniques de voltammétrie cyclique (VC). La Fig. V. 26 a montré les voltamogrammes cycliques des électrodes *MFC* et *MFC – G* dans une solution aqueuse de  $Na_2SO_4$  1 M sous forme d'électrolyte à une vitesse de balayage de 10 mV/s dans la plage de potentiel de  $-0,1$  à  $0,9$  V par rapport à *Ag / AgCl*.

Le voltammétrie cyclique de l'électrode *MFC – G* présente une forme rectangulaire de sur une plage plus de 1 000 mV, mais une augmentation du courant due à un processus redox non identifié est notée aux limites de potentiel positive et négative. De plus, la réponse en voltammétrie cyclique de l'électrode *MFC – G* est 22 fois supérieures à celle de l'électrode *MFC* nu d'une zone géométrique équivalente à la même vitesse de balayage, ce qui indique que la surface d'accessibilité des ions électrolytes de l'électrode *MFC – G* est plus élevée que celle de l'électrode *MFC*, Cela est attribué à la surface spécifique élevée du graphène [159].



**Fig.V. 26 (a) Voltammétries cycliques d'électrodes MFC et MFC-G à une vitesse de balayage de 10 mV / s, (b) Voltammétries cycliques de MFC-G en fonction de la vitesse de balayage dans une solution aqueuse de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M.**

Ces résultats sont une confirmation supplémentaire de l'efficacité de la technique de dépôt du graphène utilisée sur la microfibre de carbone. En raison de sa grande surface spécifique, de sa conductivité électronique et de son excellente stabilité chimique et électrochimique, l'électrode *MFC – G* est un substrat approprié pour le dépôt de matériaux actifs dans les applications des supercondensateurs. Pour l'échantillon *MFC – G* (Fig. V. 26 b), aucune distorsion évidente n'est observée dans les courbes des voltammétries cycliques lorsque les vitesses de balayage augmentent. De plus, l'augmentation évidente du courant avec les vitesses de balayage signifie une capacité de vitesse souhaitable pour l'électrodes *MFC – G* [159].

#### V.3.3.2.2 CHARGE/DÉCHARGE GALVANOSTATIQUE (CDG) :

La Fig. V. 27 représente les courbes de charge/décharge de substrat *MFC* et de l'électrode *MFC – G* à une densité de courant de 2 mA/cm<sup>2</sup>. Le profil de ces courbes est triangulaire avec une pente linéaire et une bonne symétrie.

On observe que le *MFC – G* est plus capacitif que le *MFC*, Ceci peut également se vérifier en observant les temps de décharge. En effet, l'électrode *MFC* se décharge huit fois plus rapidement que l'électrode *MFC – G*. Ce qui impliquera une capacité spécifique plus élevée pour ce dernier. Ce résultat est en accord avec les résultats de voltamogramme cyclique.



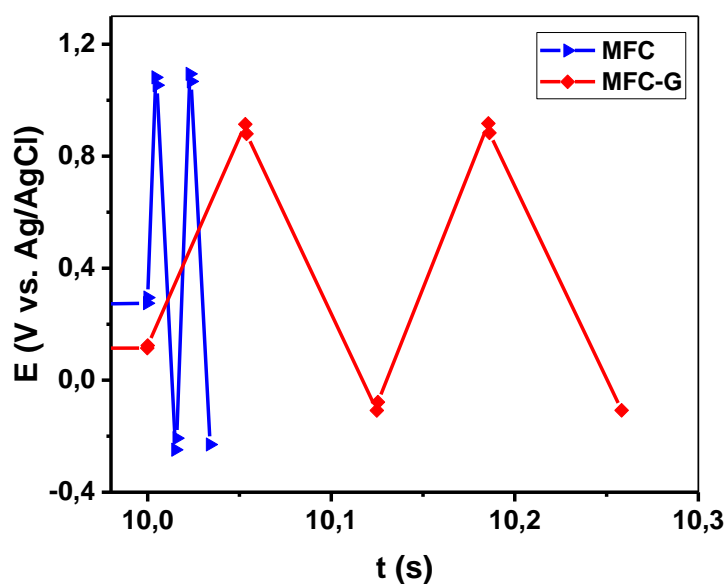


Fig.V. 27 Courbes charge/décharge à  $2 \text{ mA/cm}^2$  des électrodes MFC et MFC-G dans l'électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M.

La stabilité cyclique du supercondensateur est importante pour ses applications pratiques. La Fig. V. 28 montre la rétention de la capacité spécifique avec le nombre des cycles pour l'électrode *MFC – G* à un courant de charge et décharge de  $2 \text{ mA/cm}^2$ . Comme on peut le constater, la rétention de capacité *MFC – G* n'a pas changé malgré l'augmentation du nombre des cycles. Après 1000 cycles, il ne dégrade pas la performance initiale, Ceci peut être directement relié à l'attache de graphène sur le substrat carbonique et à la capacité à double couche apportée par le *MFC – G*. Ainsi, cette électrode nanocomposite présente une bonne stabilité au cyclage.

Afin de montrer les avantages de graphène, la synthèse de composite *MFC – G* a été élaborée. Au préalable, la préparation de graphène en utilisant l'exfoliation électrochimique a été mise en place. Le graphène obtenu est de bonne qualité et estimé à 3 ou 4 couches. Il est ensuite déposé sur la microfibre de carbone. Les résultats de caractérisation de composite *MFC – G* avec sondes redox ferrocyanure  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ont montré qu'il y a un transfert des électrons entre le graphène et l'électrolyte et entre l'électrolyte et le substrat conducteur à travers le graphène. Ce dernier présente un comportement capacitif mais avec une capacité très faible d'ordre de  $10 \text{ F/g}$ . Ainsi, malgré le cyclage le graphène reste toujours attaché. Compte tenu de la qualité d'électrode *MFC – G* :

- (i) Bon attaché du graphène sur le *MFC*;
- (ii) Conductivité électrique élevée ;
- (iii) Transfert d'électrons à travers le graphène ;
- (iv) L'excellente stabilité chimique et électrochimique ;
- (v) La non réactivité électrochimique dans le milieu aqueux  $Na_2SO_4$ .

Cette électrode peut être utilisée comme support pour  $Mn_3O_4$ . La prochaine étape consiste à déposer le  $Mn_3O_4$  sur *MFC – G* qui nous avons effectué et testé dans la partie précédente. Afin de mettre en évidence performance et propreté électronique et morphologique de *MFC – G – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*, nous allons comparer les quatre enchantions *MFC*, *MFC – G*, *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* et *MFC – G – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*.

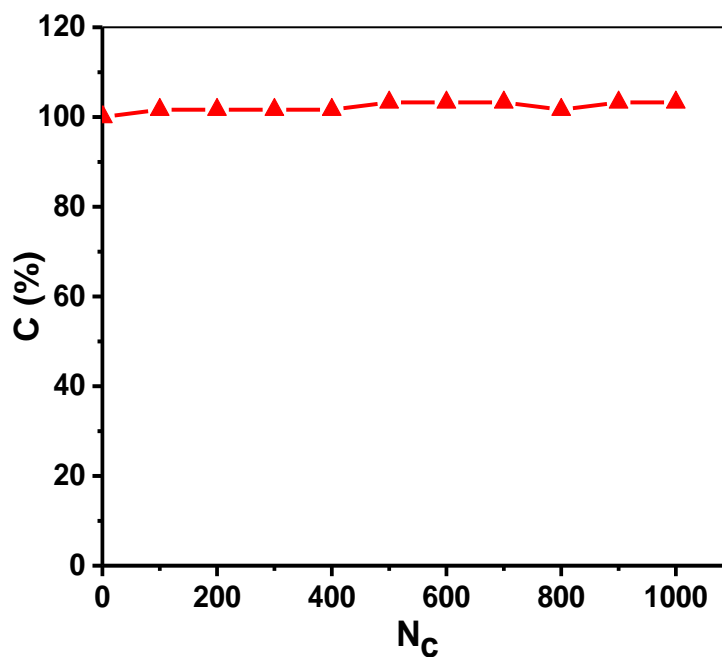


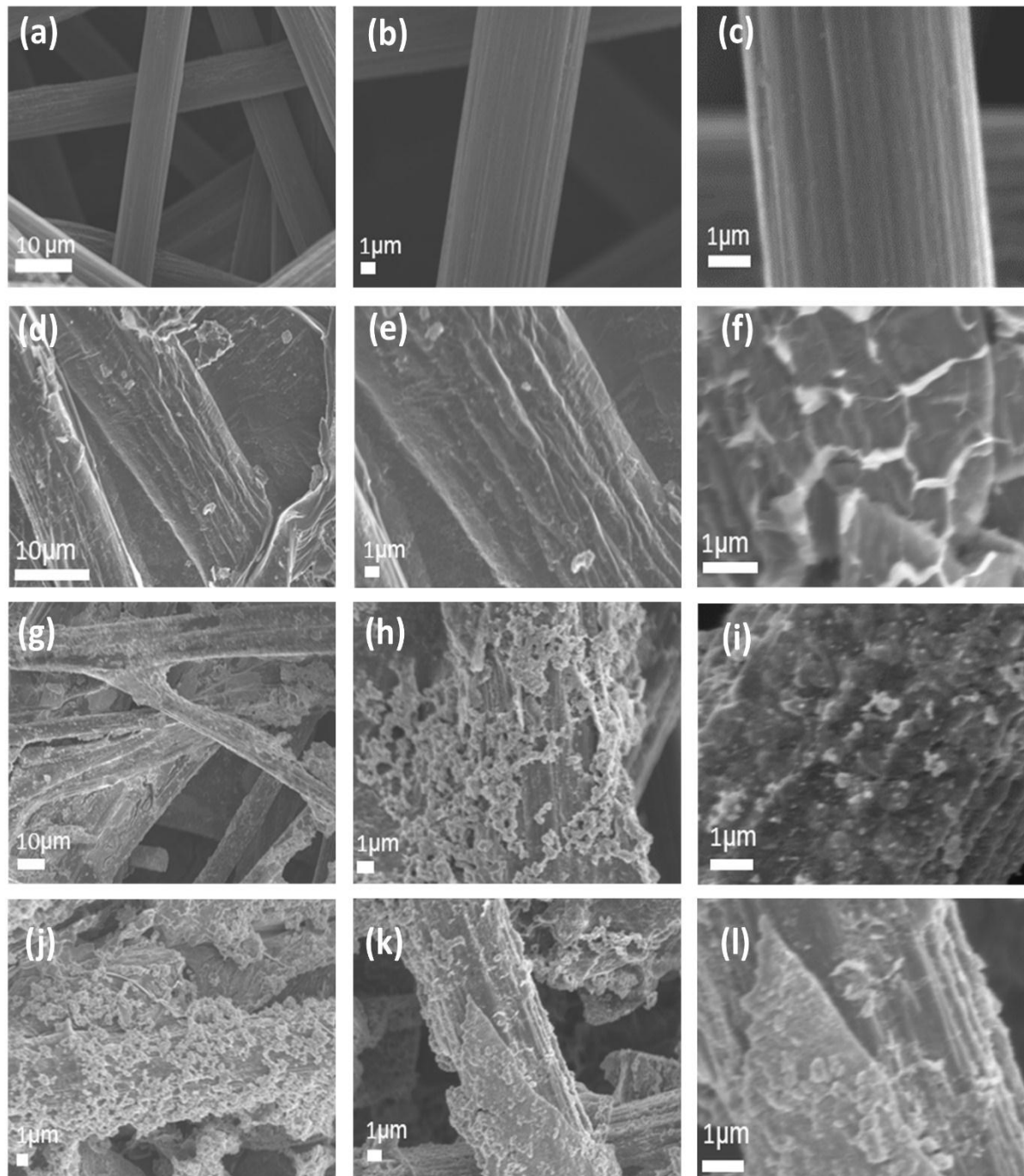
Fig.V. 28 La variation de la capacité spécifique d'électrode *MFC – G* en fonction du nombre de cycles effectués à température ambiante dans une électrolyte de  $Na_2SO_4$  1 M, à un courant de charge et décharge de 2 mA/cm<sup>2</sup>.

### V.4 CARACTÉRISATIONS DE *MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* :

#### V.4.1 CARACTÉRISATIONS MORPHOLOGIQUE:

##### V.4.1.1 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB) :

La Fig. V. 29 présente les micrographies au MEB des différentes électrodes étudiées (*MFC*, *MFC – G*, *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* et *MFC – G – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*) à différents grossissements.



**Fig.V. 29** Images MEB à différents grossissements des électrodes : (a-c) MFC, (d-f) MFC-G, (g-i) MFC-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et (j-l) MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Comme nous pouvons le constater sur ces images. Le *MFC* est constitué de la structure tridimensionnelle, les surfaces de chaque fibre de carbone sont propres, lisses (Fig. V. 29 a-c). Les Fig. V. 29 d-f présentent des images des microfibrilles *MFC* revêtues de graphène *G* pour former un substrat hiérarchique *MFC – G*. Le graphène recouvre totalement la surface de chaque microfibre en carbone, Ceci est dû à l'efficacité de la technique de dépôt utilisée malgré sa simplicité. Le dépôt de graphène sur la *MFC* est dû principalement à

l'interaction entre les feuilles de graphène et les microfibrilles de carbone, qui pourrait être due aux liaisons de Van der Waals. Les électrodes *MFC* et *MFC – G* ont ensuite été utilisées comme substrat pour la formation spontanée d'oxyde de manganèse à partir d'ions  $MnO_4^-$  dans des milieux acides à une température de 150 °C. Les images MEB d'une électrode *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* sont présentées aux Fig. V. 29 g - i. Le  $Mn_3O_4$  est déposé sous forme de nano / microparticules sur *MFC*. La surface du substrat hiérarchique *MFC – G* est totalement recouverte de  $Mn_3O_4$  se présentant sous la forme de nanoparticules ou de films minces ou de nanofeuilles (Fig. V. 29 j -l).

### V.4.1.2 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

L'analyse structurale des films a été réalisée essentiellement par diffraction des rayons X. Le principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin est basé sur la loi de Bragg  $2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$ . Plusieurs géométries de diffraction ont été utilisées selon les besoins d'analyse qui sont résumés ci-dessous :

Les diagrammes de DRX des électrodes *MFC*, *MFC – G*, *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* et *MFC – G – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* sont présentés à la Fig. V. 30. Les DRX du substrat *MFC* sont caractérisés par différents pics pouvant être intrinsèques au carbone microfibreux reçu du constructeur. La position du pic correspond au graphite rapporté [131]. Les DRX de l'électrode *MFC – G* sont caractérisés par tous les pics détectés dans le cas des électrodes *MFC* et par un autre pic qui apparaît à  $2\theta = 41,12^\circ$  (100) (correspondant à un espacement  $d$  de 0,22 nm), ce pic est attribué au graphène [15,151]. Pour le DRX d'électrodes *MFC – G – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* et *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. Les positions des pics de diffraction ont été obtenues à des valeurs  $2\theta$  de 31,84 °, 33,07 °, 36,57 °, 37,26 °, 43,74 °, 51,91 °, 55,94 °, 59,96 °, 59,94 ° et 62,16 °, correspondant aux plans cristallins (200), (103), (211), (004), (220), (105), (303), (321), (224) et (400), respectivement [132,133].

Tous les pics de diffraction caractéristiques sont bien indexés et bien adaptés à la structure tétragonale rapportée des nanoparticules de  $Mn_3O_4$  (carte JCPDS n° 24 – 0734). Les constantes de réseau obtenues à partir des données DRX sont  $a = 5,85 \text{ \AA}$  et  $c = 9,5 \text{ \AA}$  et correspondent bien aux valeurs rapportées du  $Mn_3O_4$  [132]. De plus, rien n'indique l'existence d'un autre état d'oxydation du manganèse, ce qui montre la grande pureté de la phase de l'échantillon de  $Mn_3O_4$  synthétisé.

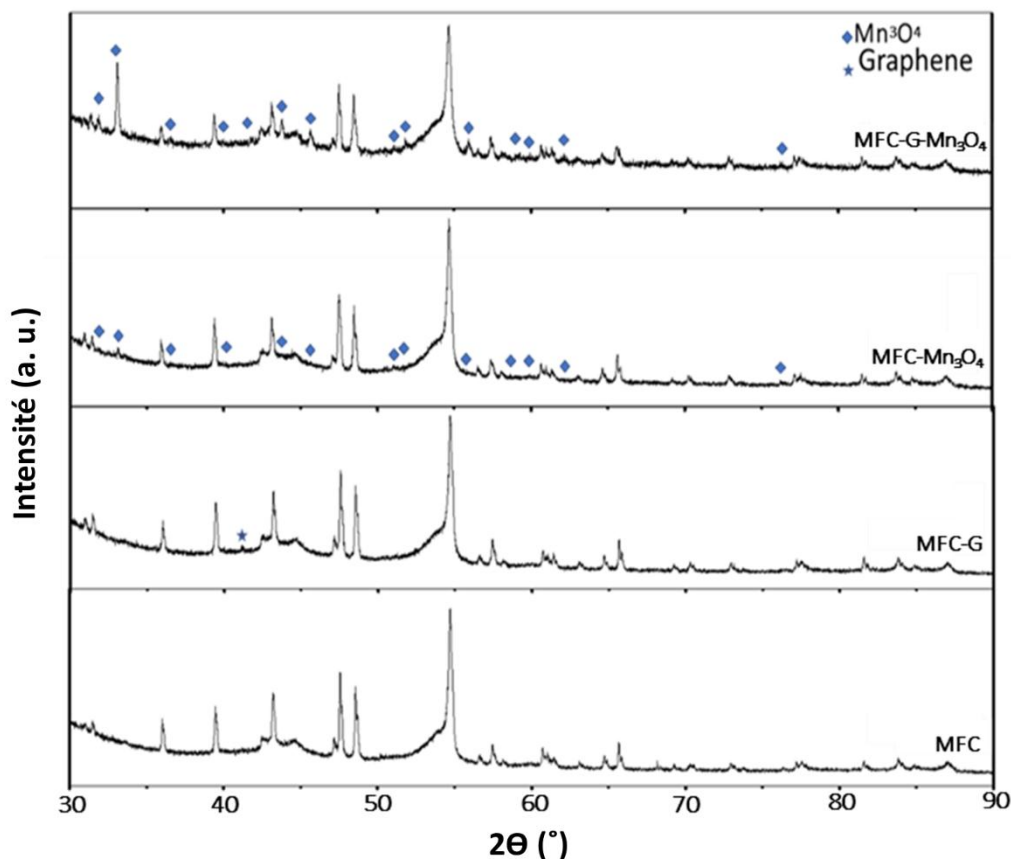


Fig.V. 30 Diagrammes XRD des électrodes MFC, MFC-G, MFC-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

À partir des diffractogrammes obtenus de  $MFC - Mn_3O_4$  et  $MFC - G - Mn_3O_4$  on observe que les raies de  $MFC - G - Mn_3O_4$  sont plus larges et intense que celle de  $MFC - Mn_3O_4$ , Ceci indique que la particule de  $Mn_3O_4$  pour le  $MFC - Mn_3O_4$  est plus cristallites que le  $MFC - G - Mn_3O_4$ . Ceci relié directement aux la taille moyenne des cristallites de la particule de  $Mn_3O_4$

D'après la formule de Scherrer (l'équation V.1) on peut calculer la taille moyenne des cristallites de la particule de  $Mn_3O_4$ . On trouve que ( $D_{hkl}$ ) de la particule  $Mn_3O_4$  est estimée à  $49\text{ nm}$  pour l'échantillon  $MFC - G - Mn_3O_4$  et de  $115\text{ nm}$  pour l'électrode  $MFC - Mn_3O_4$ .

#### V.4.1.3 LA SPECTROSCOPIE RAMAN

La spectroscopie Raman peut être utilisée pour collecter des informations sur la structure des matériaux. Les spectres Raman de  $MFC - G$ ,  $MFC - Mn_3O_4$  et  $MFC - G - Mn_3O_4$  sont présentés à la Fig. V. 31. Tous les spectres sont caractérisés par la présence de trois pics, ces pics sont attribués à la bande  $D$ ,  $G$  et  $2D$ , respectivement.

Pour les spectres Raman des électrodes  $MFC - Mn_3O_4$  et  $MFC - G - Mn_3O_4$ , en plus des pics de matériaux carbonés, une deux petites pics à basse fréquence de  $662\text{ cm}^{-1}$  et  $643\text{ cm}^{-1}$  pour  $MFC - Mn_3O_4$  et  $MFC - G - Mn_3O_4$  respectivement qui peuvent être attribué aux vibrations spécifiques du  $Mn_3O_4$  cristallin pur et des matériaux composites à base de graphène et de  $Mn_3O_4$  [134,135], ce qui concorde avec le résultat de DRX des composites  $MFC - G - Mn_3O_4$ .

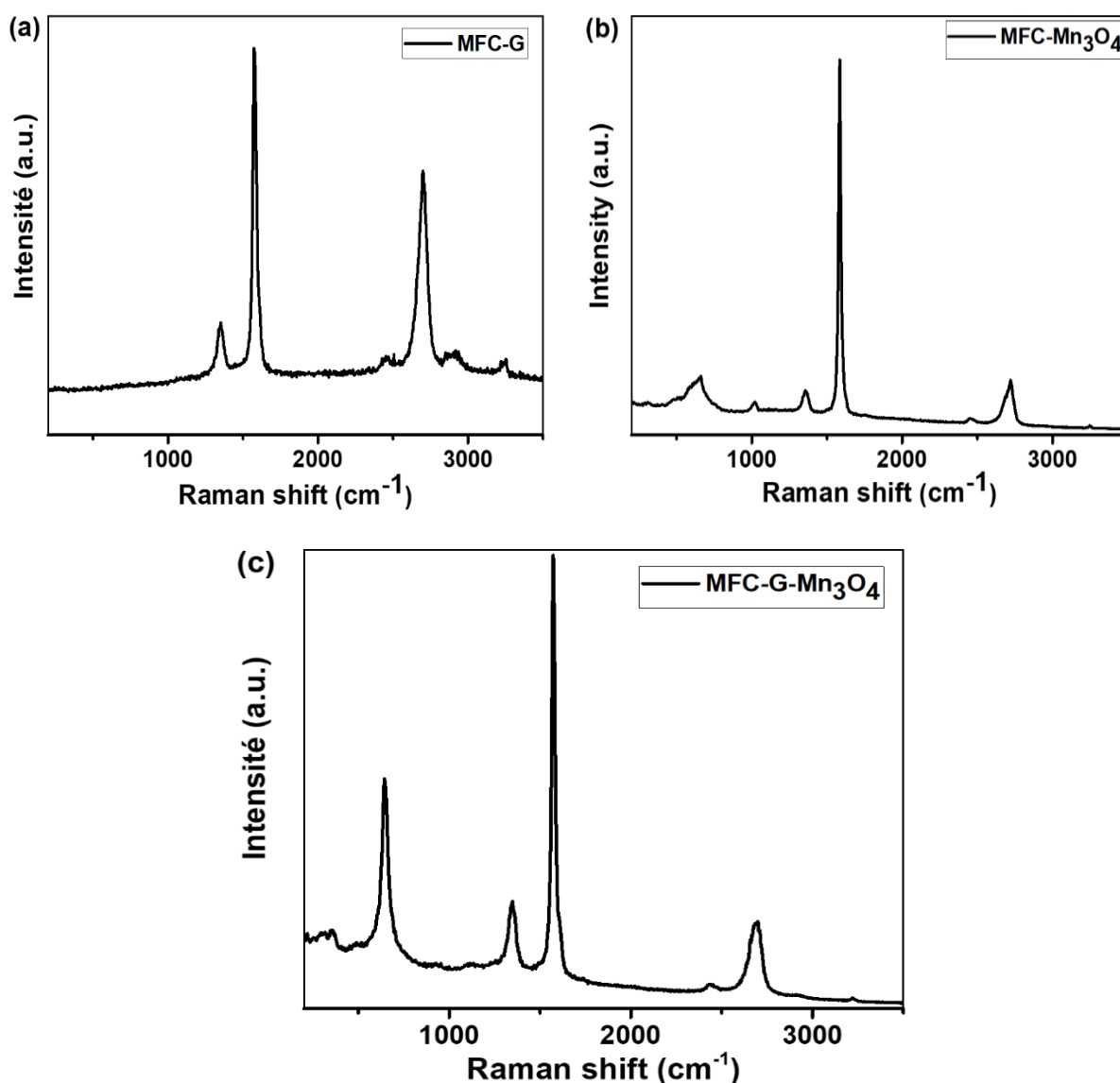


Fig.V. 31 Spectre Raman des MFC-G, MFC-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Les différentes valeurs d'intensités et de positions des pics  $D$ ,  $G$ ,  $2D$ ,  $Mn_3O_4$  et les rapports  $I_D/I_G$  et  $I_{2D}/I_G$  sont répertoriées dans le tableau. V. 4.

Tableau.V. 4 Données des spectres Raman des MFC-G, MFC-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

	D		G		2D		ID/IG	I2D/IG	Pic1 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
	P	I	P	I	P	I	P	I	P	I
<i>MFC – G</i>	1350,45	26	1577	165	2698	105	0,15	0,63	/	/
<i>MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	1357,61	160	1584	2372	2720	322	0,06	0,13	653	213
<i>MFC – G – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	1347	543	1572	3193	2685	624	0,17	0,19	645	1303
<i>NB: P: Position - I: Intensité</i>										

#### V.4.2 CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES:

Suite aux travaux réalisés précédemment sur l'addition de matériaux carbonés (graphène) et matériau pseudocapacitif (d'oxydes de manganèse) au substrat en microfibre de carbone *MFC*. Ces matériaux ont été utilisés comme matière active d'électrode sans l'ajout d'aucun additif comme le liant. Nous avons cherché à améliorer les propriétés et performances de ces derniers par l'association d'oxydes de manganèse au *MFC – G* par simple méthode de dépôt pour obtenir *MFC – G – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*.

Théoriquement, la capacité spécifique de d'oxydes de manganèse devrait être de 1370 F / g. Mais pratiquement, ces oxydes montrent seulement un cinquième ou un sixième de la valeur théorique. La faible capacité pratique de ces matériaux est due à sa faible conductivité électronique et à sa morphologie dense.

##### V.4.2.1 VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE (VC) :

Afin d'étudier les caractéristiques électrochimiques des électrodes obtenues *MFC – G*, *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* et *MFC – G – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. Ces électrodes ont été testées par voltammétrie cyclique (VC), charge / décharge galvanostatique (CDG) et de spectroscopie électrochimique (EIS) dans une cellule électrochimique à trois électrodes dans un électrolyte aqueux de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M à la température ambiante.

Les propriétés électrochimiques des électrodes *MFC*, *MFC – G*, *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* et *MFC – G – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* ont été étudiées à l'aide de techniques de voltammétrie cyclique (VC), charge / décharge galvanostatique (CDG) et de spectroscopie électrochimique (SIE).

La Fig. V. 32 présente les voltammétries cycliques des électrodes  $MFC - G$ ,  $MFC - Mn_3O_4$  et  $MFC - G - Mn_3O_4$  effectuées dans un électrolyte aqueux neutre  $1 M Na_2SO_4$  enregistrés à travers une fenêtre de potentiel allant du  $-0,1$  à  $0,9 V$  par rapport  $Ag / AgCl$  à une vitesse de balayage de  $10 mV / s$ . Nous pouvons le constater d'après la Fig. V. 32 que les trois voltammétries cycliques montrent une forme presque rectangulaire à travers la fenêtre de potentiel étudiée  $1000 mV$  sans pics redox évidents sur la Fig. V. 32, ce qui est une indication du bon comportement capacitif des électrodes étudiées et le signal de voltammétrie cyclique obtenu varie grandement selon le matériau testé. Dans un premier temps, nous constatons que le  $MFC - G$  possède des courants extrêmement faibles comparés aux deux composites  $MFC - Mn_3O_4$  et  $MFC - G - Mn_3O_4$ . De plus, la densité de courant de  $MFC - G - Mn_3O_4$  est plus élevée que le  $MFC - Mn_3O_4$ . L'autre observation que nous pouvons constater est que la réponse VC de l'électrode  $MFC - G - Mn_3O_4$  est 4 fois plus élevée que celle de l'électrode  $MFC - Mn_3O_4$  d'une zone géométrique équivalente à la même vitesse de balayage. Ces résultats sont une confirmation l'efficacité de la technique utilisée de dépôt de graphène. En raison de sa surface spécifique élevée, de sa conductivité électronique élevée et de son excellente stabilité chimique et électrochimique, l'électrode  $MFC - G$  est un substrat adapté pour le dépôt de matériaux actifs utilisés comme électrode de supercondensateur.

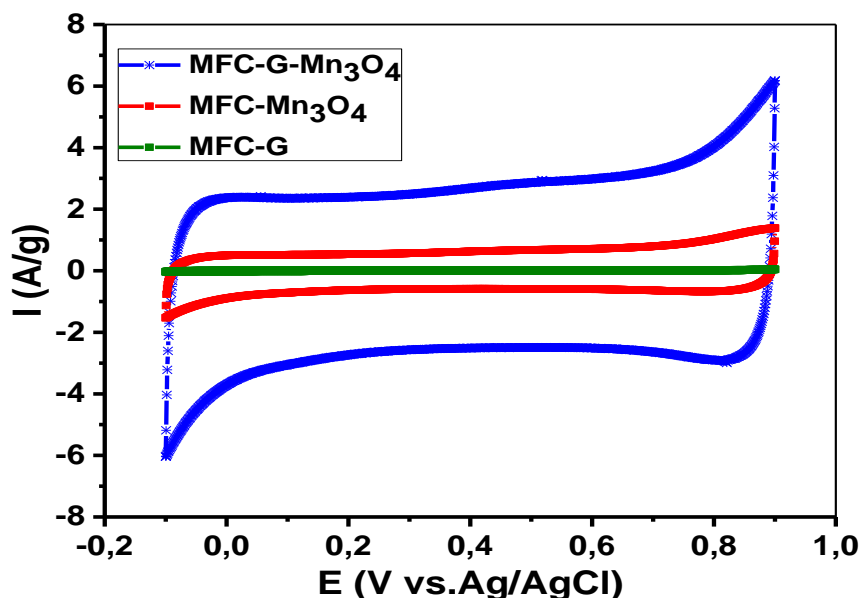
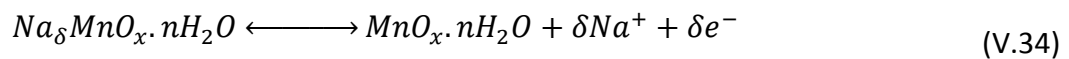


Fig.V. 32 Voltammétrie cyclique des électrodes  $MFC-G$ ,  $MFC-Mn_3O_4$  et  $MFC-G-Mn_3O_4$  dans l'électrolyte  $Na_2SO_4$   $1M$  à  $10 mV/s$ .

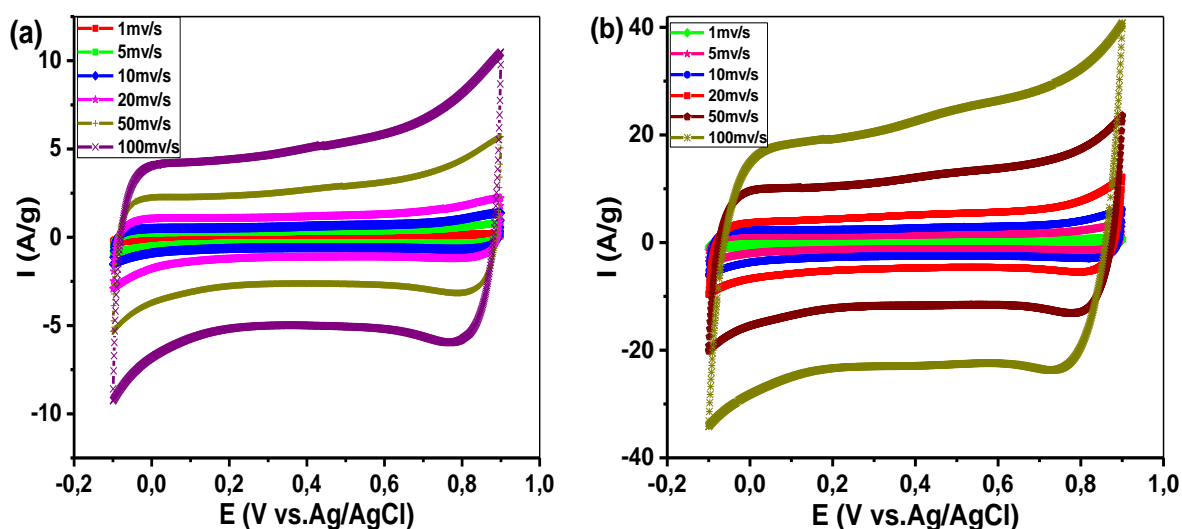


À ce point, il est intéressant de discuter le mécanisme de stockage des charges est basé sur l'adsorption surfacique des cations de l'électrolyte  $Na^+$ . La diminution du nombre d'oxydation de  $Mn$ , en particulier au niveau de l'électrode négative après la 1ère charge, par rapport à l'électrode nue est due à l'insertion de  $Na^+$  solvaté dans la structure. Le mécanisme de stockage de charge et la réaction de pseudocapacité des oxydes de manganèse en solution aqueuse est proposée comme suite (1) et (2) :



En effet, l'adsorption de cations solvatés peut entraîner une énergie de liaison inférieure. D'autre part, l'oxydation partielle de  $Mn^{2+}$  en  $Mn^{3+}$  à l'électrode positive après la 1ère charge entraîne une légère modification du nombre d'oxydation moyen de  $Mn$ . Pendant ce temps, la réduction de  $Mn^{3+}$  en  $Mn^{2+}$  se produit à l'électrode négative, ce qui réduit considérablement le nombre moyen d'oxydation de  $Mn$ . Au niveau de l'électrode négative, le  $Na^+$  solvaté est désorbé de la surface de l'électrode. En même temps, le  $SO_4^{2-}$  solvaté est désorbé de l'électrode positive. Après le test de stabilité, Les valeurs moyennes d'oxydation de  $Mn$  aux électrodes positive et négative qui sont calculées à partir des énergies de liaison aux électrons du bord  $K$  sont diminués. Cette diminution est due à l'extraction de  $Mn^{2+}$  de la structure cristalline [64,160,161].

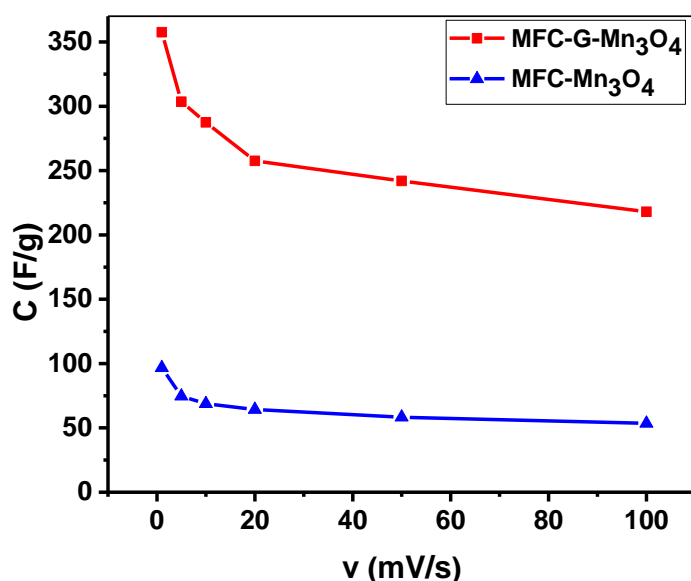
Nous avons étudié aussi l'influence de la vitesse de balayage (entre 1 et 200  $mV/s$ ) sur la réponse de voltammétrie cyclique des électrodes  $MFC - Mn_3O_4$  et  $MFC - G - Mn_3O_4$ . La Fig. V. 33 présente les résultats obtenus en voltammétrie cyclique d'une électrode à base de  $MFC - Mn_3O_4$  et  $MFC - G - Mn_3O_4$  avec des vitesses de balayage opérées entre 1 et 200  $mV/s$ . Quand la vitesse de balayage augmente, on remarque une augmentation du courant pour les deux électrodes sans modification significative de la forme des voltammétrie cycliques, même à la vitesse de balayage élevée. Ce qui indique qu'il existe des résistances de contact faibles et un comportement capacitif idéal.



**Fig.V. 33 Voltammétrie cyclique des électrodes : (a) MFC- $Mn_3O_4$  et (b) MFC-G- $Mn_3O_4$  dans l'électrolyte  $Na_2SO_4$  1M à une vitesse de balayage différente**

La variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage des électrodes  $MFC - Mn_3O_4$  et  $MFC - G - Mn_3O_4$  est indiquée à la Fig. V. 34. Pour les voltammétries cycliques mesurés à  $1\text{ mV} / s$ , la capacité spécifique de l'électrode  $MFC - G - Mn_3O_4$  est de  $358\text{ F} / g$ , ce qui est supérieur à celui de l'électrode  $MFC - Mn_3O_4$  estimé à  $97\text{ F} / g$ . De plus, la capacité spécifique de l'électrode  $MFC - G - Mn_3O_4$  est toujours beaucoup plus élevée que celle de l'électrode  $MFC - Mn_3O_4$  qui est constituée des résultats présentés sur les Fig. V. 34 a et b. L'introduction de graphène dans la matrice d'oxyde de manganèse permet d'atteindre de meilleures performances capacitives.

En outre dès que les vitesses augmentent le comportement électrochimique change totalement pour les deux électrodes. D'une manière générale, la capacité spécifique diminue avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Le  $MFC - Mn_3O_4$ , résistif, va voir sa capacité chuter de manière importante (environ 53 % entre  $1\text{ mV} / s$  et  $200\text{ mV} / s$ ) tandis que les composites  $MFC - G - Mn_3O_4$  (plus conducteurs grâce à la présence de graphène) vont voir leur capacité beaucoup moins affectée par l'augmentation de ces vitesses. La faible vitesse de balayage permet l'exploration et l'utilisation des matériaux actifs de l'électrode mieux que la vitesse de balayage élevée.



**Fig.V. 34** Variation de la capacité spécifique des électrodes MFC-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction de la vitesse de balayage comprises entre 1 et 200 mV/s.

Les données de charge voltammétriques extraites de mesures de voltammétrie cyclique sont effectuées à différentes vitesses de balayage dans un électrolyte aqueux (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Ces données peuvent être analysées en utilisant l'approche développée par Ardizzone [135, 162] et par Trasatti [64,162,163]. Ils ont été démontrés que la charge voltammétrie  $q^*$  se diminue avec la vitesse de balayage ( $v$ ) (augmente avec  $(v)^{-1/2}$ ). La dépendance de  $q^*$  avec  $v$  s'explique généralement par l'existence de Na<sup>+</sup> ou SO<sub>4</sub><sup>-</sup> dans les limites des pores, des fissures et des grains.

La plupart des cations à la surface de l'électrode sont donc consommés à des vitesses de balayage élevées ; ce phénomène limite l'accessibilité des cations à la surface interne du matériau d'électrode à des vitesses de balayage élevées. Ainsi, la réponse électrochimique ne dépend que de la surface active externe, facilement accessible aux cations.

La charge voltammétrique totale  $q_T^*$  est définie par la relation suivante [164] :

$$q_T^* = q_E^* + q_I^* \quad (V.35)$$

Où  $q_E^*$  et  $q_I^*$  sont respectivement, les charges relatives aux surfaces extérieures (plus accessibles) et intérieures (moins accessibles telles que les joints de grains, les pores ou les craquelures).

Si seules les transitions rédox réversibles ont lieu, l'effet de la vitesse de balayage sur  $q^*$  est normalement attribué à la diffusion d'ions compensateurs de charge dans les pores, les fissures et les joints de grains (par exemple, la surface interne) du composé.

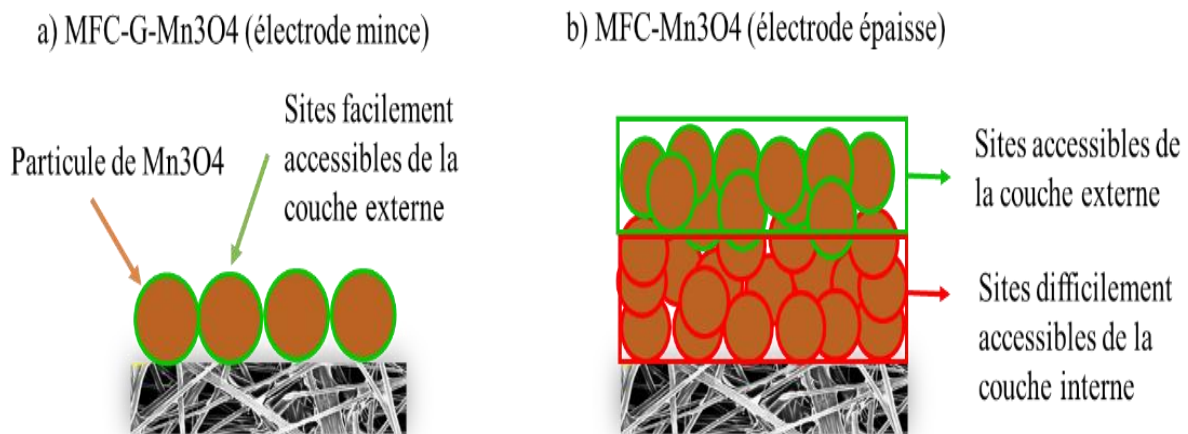
L'extrapolation de  $q^*$  à une vitesse de balayage  $v = 0$  fournit  $q_T^*$ , qui représente la charge totale proportionnelle à la surface active entière (ce qui concerne l'ensemble des sites actifs internes et externes) [162].

Inversement, l'extrapolation de  $q^*$  à une vitesse de balayage  $v = \infty$  fournit  $q_E^*$ , la charge externe proportionnelle à la surface active externe (qui correspond à la charge de la surface active la plus accessible). Aux faibles taux de balayage, les cations ont suffisamment de temps pour se diffuser vers la surface active interne. La procédure d'extrapolation, basée sur une approche phénoménologique comme discuté ailleurs, [135,162,165] consiste à tracer  $1/q$  en fonction de  $(v)^{1/2}$  pour obtenir  $q_T^*$ , et  $q^*$  en fonction de  $(v)^{-1/2}$  pour obtenir  $q_E^*$  comme il est indiqué sur les Fig. V. 36 a et b, respectivement. La différence entre les valeurs de  $q_T^*$  et de  $q_E^*$  donne alors  $q_I^*$ . Il est donc possible de déterminer la contribution de chacune des couches « externes » et « internes » à la charge totale.

Les tracés sont linéairement satisfaisants sur une large plage de taux de balayage. À partir des tracés de la Fig. V. 36,  $q_T^*$  et  $q_E^*$  sont déterminés et la contribution de la charge liée à la surface extérieure (plus accessible) par rapport à la charge voltammétrique totale est calculée et trouvée égale à 53,85 et 60,21 % pour les électrodes  $MFC - Mn_3O_4$  et  $MFC - G - Mn_3O_4$  respectivement. La valeur de  $q_E^*$  de  $MFC - G - Mn_3O_4$  est presque quatre fois supérieure à celle de  $MFC - Mn_3O_4$ . Pour ces électrodes, la contribution de la surface interne (surface moins accessible) au stockage de charge est plus importante que celle de la surface externe (surface plus accessible). La contribution croissante de la surface extérieure de 53,85 % pour l'électrode  $MFC - Mn_3O_4$  à 60,21 % pour l'électrode  $MFC - G - Mn_3O_4$  permet d'améliorer la capacité spécifique de 97 à 358 F / g. Une électrode peut atteindre une capacité spécifique plus élevée si une plus grande surface extérieure est impliquée dans le processus de stockage de charge. La charge liée à la surface extérieure  $q_E^*$  et intérieure  $q_I^*$  de l'électrode  $MFC - Mn_3O_4$  sont de 53,85 et 46,15 C / g respectivement. Les valeurs  $q_E^*$  et  $q_I^*$  pour l'électrode  $MFC - G - Mn_3O_4$  sont respectivement de 223 et 147,37 C / g. Pour les deux électrodes, la valeur de  $q_I^*$  est supérieure à celle de  $q_E^*$ , ce qui

signifie que la contribution du mécanisme d'intercalation des cations est plus prononcée que le mécanisme d'adsorption en surface des cations d'électrolyte [64].

Compte tenu de l'épaisseur de la couche de  $Mn_3O_4$ , qui est de  $0,67 \mu m$  pour le  $MFC - G - Mn_3O_4$  et de  $3,25 \mu m$  pour le  $MFC - Mn_3O_4$ , la valeur de  $q_E^*$  plus élevée pour le  $MFC - G - Mn_3O_4$  que celle du  $MFC - Mn_3O_4$  suggère une surface extérieure active supérieure pour l'électrode  $MFC - G - Mn_3O_4$ . Cela signifie que le dépôt de  $Mn_3O_4$  sur les graphène améliore l'utilisation électrochimique de  $Mn_3O_4$  et l'épaisseur du film de  $Mn_3O_4$ . Une représentation schématique de l'impact de l'épaisseur d'un film de matière active sur l'accessibilité des sites est montrée sur la Fig. V. 35.



**Fig.V. 35 Représentation schématique du nombre de sites facilement accessibles dans le (a) MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et (b) MFC-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.**

Dans le cas de (électrode mince), la diffusion des cations vers les sites actifs joue donc un rôle négligeable, et la capacité est alors directement dépendante de la couche externe, ce qui est à l'origine du comportement pseudocapacitif de ce matériau. Au contraire pour  $MFC - Mn_3O_4$  (électrode épaisse), la diffusion des cations vers les sites moins accessibles ralentit le processus électrochimique et diminue la capacité mesurée [166]. De plus, le rapport  $q_E^*/q_T^*$  de  $MFC - G - Mn_3O_4$  est supérieur à celui de  $MFC - Mn_3O_4$ . Aux vitesses de balayage élevées, le stockage de charge peut principalement utiliser le site actif externe de l'électrode [6,167].

Le rapport de  $q_I^*/q_T^*$  et  $q_E^*/q_T^*$  indique les parts de charge électrique dues aux sites actifs internes et externes, respectivement. Toutes les valeurs de charge calculées et leur rapport sont présentés dans le tableau. V. 5.

Au vu de ces résultats la meilleure capacité peut être attribuée à sa bonne mouillabilité, conduisant à une diffusion plus facile des ions cationiques et des sites actifs plus accessibles. De plus, l'accessibilité limitée des sites actifs de surface dans les électrodes épaisses (Lorsque l'épaisseur du film de  $Mn_3O_4$  augmente, la contribution de la couche externe est plus faible).

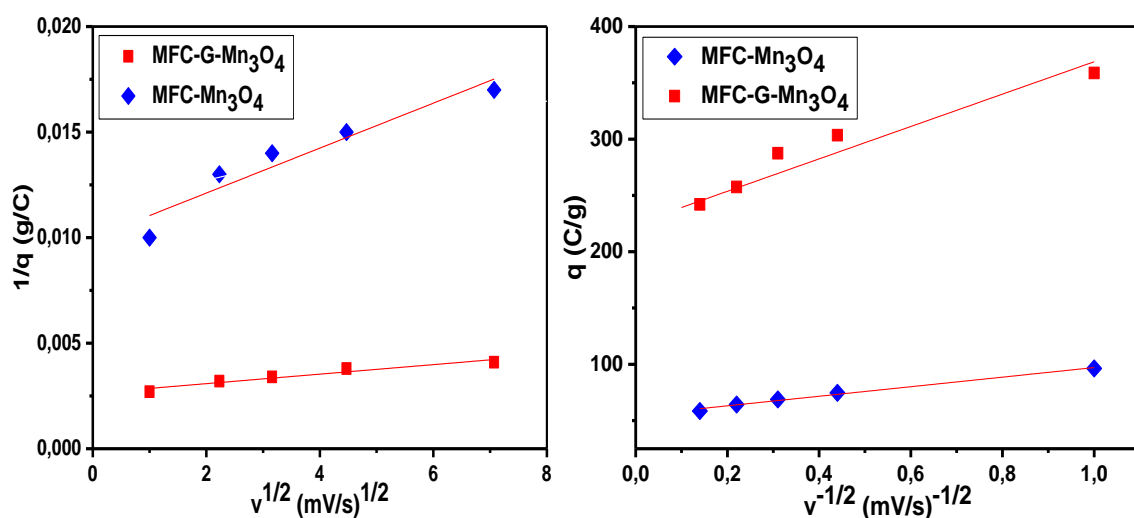


Fig.V. 36 (a) Charge voltammétrique en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage et (b) Inverse de la charge voltammétrique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage des composites caractérisés en cellule à trois électrodes dans l'électrolyte  $Na_2SO_4$  1M.

Tableau.V. 5 Les valeurs estimées de la charge voltammétrique sur la base des graphiques de la Fig. V. 36 (L'unité est C / g).

Enchantions	$q_E^*$	$q_T^*$	$q_i^*$	$q_i^*/q_T^*$	$q_E^*/q_T^*$
MFC- $Mn_3O_4$	53,85	100	46,15	0,461	0,538
MFC-G- $Mn_3O_4$	223	370,37	147,37	0,397	0,602

#### V.4.2.2 SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE (EIS) :

Des tests de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectués pour mieux comprendre les propriétés électrochimiques des électrodes  $MFC - Mn_3O_4$  et  $MFC - G - Mn_3O_4$ . Les résultats ont été présentés à la Fig. V. 37 a. Le grossissement des spectres dans la zone haute fréquence est présenté à la Fig. V. 37 b. Les diagrammes de Nyquist sont constitués de :

- Dans la plage des hautes et moyennes fréquences, un demi-cercle n'apparaît que dans l'électrode privée du graphène ( $MFC - Mn_3O_4$ ). Le demi-cercle traduit la somme de la

résistance de contact au collecteur de courant /matériau actif et de la résistance à l'électrolyte. Un demi-cercle n'est pas observé dans le cas du  $MFC - G - Mn_3O_4$ . Cela signifie que pour l'électrode  $MFC - G - Mn_3O_4$ , un contact électrique amélioré est en cours d'achèvement avec le collecteur de courant de l'électrode  $MFC - G - Mn_3O_4$ .

Le dépôt d'oxyde de manganèse sur le graphène permet un contact électrique amélioré contrairement à l'électrode préparée par le dépôt directe d'oxyde de manganèse sur du papier microfibre de carbone.

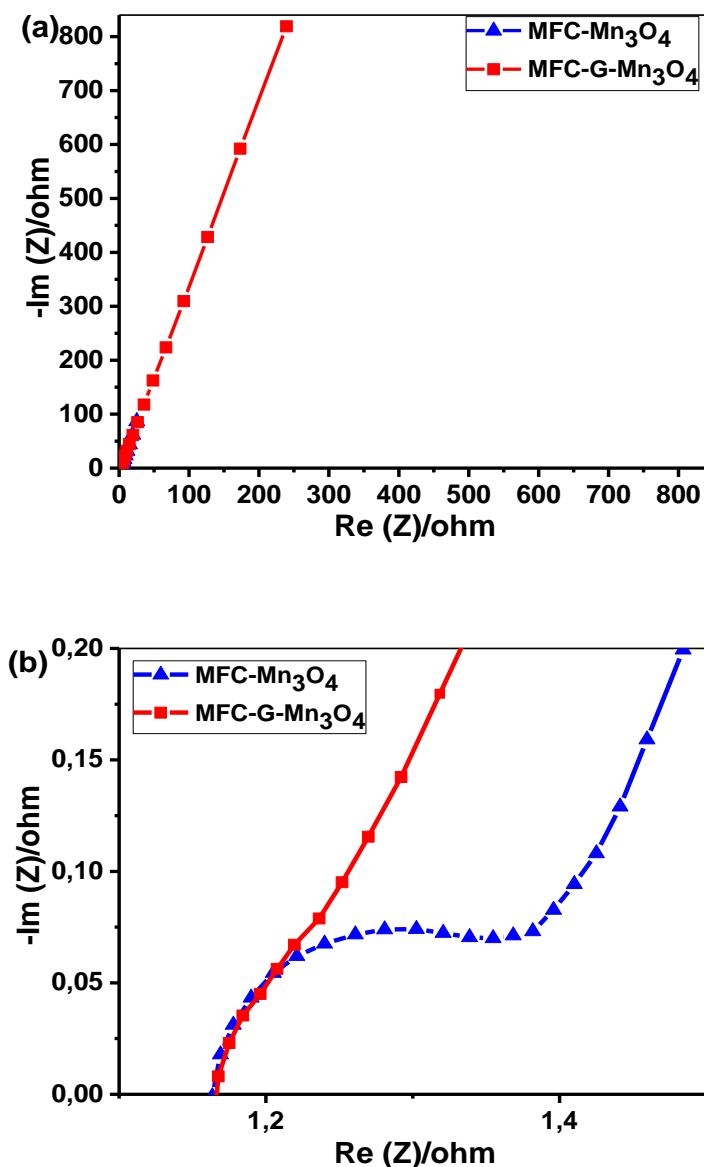


Fig.V. 37 Diagrammes de Nyquist des deux électrodes  $MFC-Mn_3O_4$  et  $MFC-G-Mn_3O_4$  dans l'électrolyte  $Na_2SO_4$  1M, Enregistrés sur une gamme de fréquence 100 kHz et 100 mHz, au potentiel à circuit ouvert par rapport à  $Ag / AgCl$ .

- Dans la région des basses fréquences, une ligne droite avec une pente de  $45^\circ$ , qui concerne l'impédance semi-infinie de Warburg, qui indique la diffusion des ions à travers l'épaisseur de l'électrode poreuse.
- Dans la section des très basses fréquences, la droite qui caractérise la diffusion des ions de l'électrolyte dans les pores du matériau est quasiment verticale pour l'échantillon  $MFC - G - Mn_3O_4$ . Cela signifie que la résistance à la diffusion est plus faible pour ce composite, ce qui va induire un excellent comportement capacitif et une meilleure diffusion des ions dans les pores que pour les échantillons  $MFC - Mn_3O_4$ . L'extrapolation de la droite quasi-verticale basse fréquence de l'impédance de l'axe réel est associée à la conductivité électrique de l'électrode. D'après les résultats illustrés à la Fig. V. 37 b, il est évident que la conductivité électrique de l'électrode  $MFC - G - Mn_3O_4$  est supérieure à celle de l'électrode  $MFC - Mn_3O_4$ .

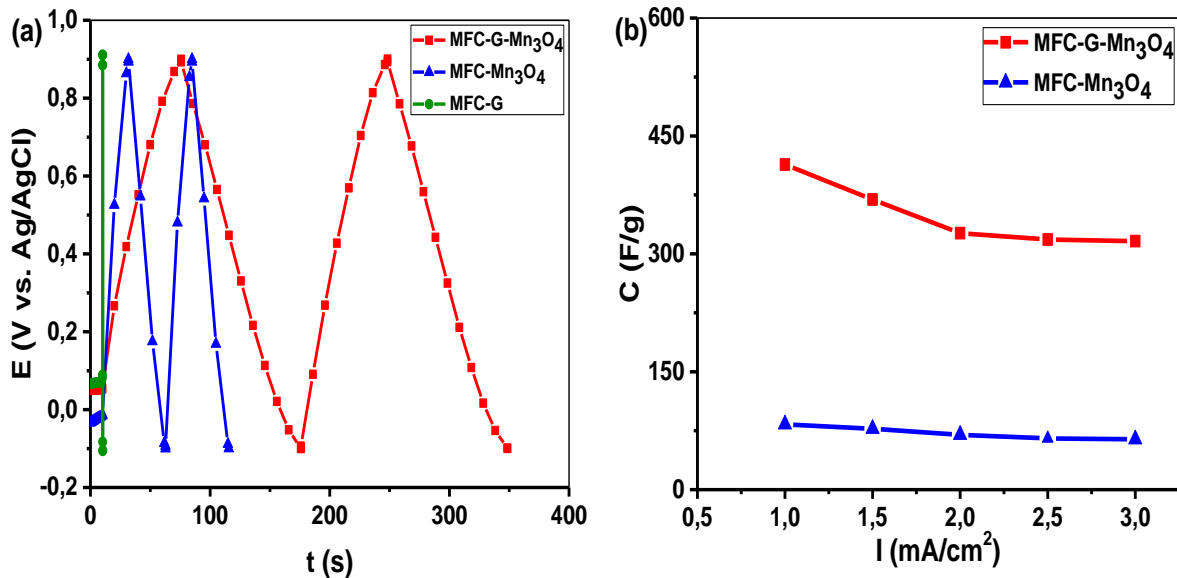
### V.4.2.3 CHARGE/DÉCHARGE GALVANOSTATIQUES (CDG) :

Les courbes de charge/décharge galvanostatiques des électrodes  $MFC - G$ ,  $MFC - Mn_3O_4$  et  $MFC - G - Mn_3O_4$  à une densité de courant de  $2 \text{ mA} / \text{cm}^2$  sont représentés à la Fig. V. 38 a. Pour les trois électrodes, les courbes de charge/décharge sont de forme triangulaire typique avec une bonne symétrie et une pente linéaire, indiquant la bonne caractéristique capacitive et la bonne réversibilité pendant les processus de charge / décharge de ces électrodes. C'est une confirmation supplémentaire des bonnes performances capacitives des électrodes étudiées (ce qui est cohérent avec les voltammogrammes cycliques observés sur la Fig. V. 32). De plus, les temps de charge / décharge varient avec une densité de courant constante pour les électrodes  $MFC - G$ ,  $MFC - Mn_3O_4$  et  $MFC - G - Mn_3O_4$ , indiquant une différente capacité spécifique. En effet, à  $2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ , le  $MFC - G - Mn_3O_4$  se décharge trois fois plus rapidement que le  $MFC - Mn_3O_4$  et dix-sept fois que le  $MFC - G$  ce qui impliquera une capacitance spécifique plus élevée pour ce dernier. Le temps de décharge est directement proportionnel à la capacité spécifique d'une électrode.

Selon l'équation V. 3, nous pouvons calculer les capacités spécifiques des électrodes  $MFC - Mn_3O_4$  et  $MFC - G - Mn_3O_4$  à différentes densités des courants à partir du temps de décharge. Ces mesures ont été effectuées pour cinq valeurs de courant (Fig. V. 38 b). Pour les deux électrodes, on peut constater que la capacité spécifique diminue légèrement avec l'augmentation du courant de charge/décharge. À une densité de courant appliquée de



$1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ , les profils montrent clairement que la capacité spécifique du  $\text{MFC} - \text{G} - \text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $414 \text{ F} / \text{g}$ ) est cinq fois plus grande que  $\text{MFC} - \text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $83 \text{ F} / \text{g}$ ).



**Fig.V. 38** Courbe charge-décharge des électrodes  $\text{MFC-Mn}_3\text{O}_4$  et  $\text{MFC-G-Mn}_3\text{O}_4$  dans une solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M à un courant de  $2 \text{ mA/cm}^2$ . (b) La variation de la capacité spécifique de  $\text{MFC-Mn}_3\text{O}_4$  et  $\text{MFC-G-Mn}_3\text{O}_4$  en fonction du courant appliqué.

La capacité spécifique du  $\text{MFC} - \text{G} - \text{Mn}_3\text{O}_4$  est l'une des valeurs les plus élevées rapportées dans la littérature pour les matériaux à base de graphène et  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (récapitulées dans le tableau. II. 6) [15,16,96-104,168-170]. C'est une confirmation de l'efficacité de notre approche qui est très attrayante pour la production à grande échelle, facile, sans liant, respectueuse de l'environnement et peu coûteux.

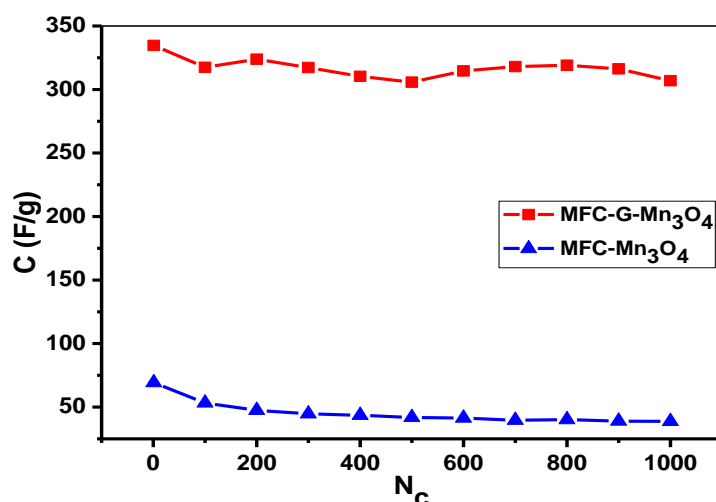
La stabilité électrochimique est l'un des critères essentiels des supercondensateurs. Afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors du cyclage électrochimique, nous avons étudié des électrodes à base de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et  $\text{MFC} - \text{G} - \text{Mn}_3\text{O}_4$  par un test de charge/décharge galvanostatiques effectué à une densité de courant de  $5 \text{ A/g}$  et un potentiel compris entre  $-0,1$  et  $0,9 \text{ V vs. Ag} / \text{AgCl}$  à température ambiante dans  $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ . Fig. V. 38 présente l'évolution de la capacité de  $\text{MFC} - \text{Mn}_3\text{O}_4$  et  $\text{MFC} - \text{G} - \text{Mn}_3\text{O}_4$  en fonction du nombre de cycles de charge/décharge. Aucune coloration de la solution résultant de la dissolution de l'électrode  $\text{MFC} - \text{G} - \text{Mn}_3\text{O}_4$  n'a pu être observée pendant et après le cyclage. Cependant, il y a dissolution de l'électrode  $\text{MFC} - \text{Mn}_3\text{O}_4$  après le cyclage.

Elle montre une stabilité électrochimique correcte puisque le supercondensateur fourni encore 82% de la capacité initiale après de 1000 cycles.

Comme l'illustre la Fig. V. 39, le vieillissement électrochimique de  $MFC - G - Mn_3O_4$  est tout à fait satisfaisant puisque 94% de la capacité initiale est conservée après 600 cycles, et 92% après 1000 cycles. Cependant, il ne restait que 56% de la capacité spécifique de l'électrode  $MFC - Mn_3O_4$  au premier cycle après 1000 cycles. Cela démontre que l'électrode composite  $MFC - G - Mn_3O_4$  présente une excellente stabilité au cyclage à long terme que l'électrode  $MFC - Mn_3O_4$ .

La capacité spécifique élevée et les bonnes performances de stabilité de l'électrode  $MFC - G - Mn_3O_4$  sont dues à :

- La conductivité électronique élevée de l'électrode attribuée à l'addition du graphène qui se caractérise par une conductivité électronique très élevée
- Le dépôt de  $Mn_3O_4$  nanostructuré sur le graphène améliorant l'exploitation électrochimique de l'oxyde de manganèse
- L'arrangement poreux de carbone microfibre - nanocomposite graphène -  $Mn_3O_4$ , permettant la pénétration en profondeur de l'électrolyte dans la structure nanocomposite,
- La bonne dispersion de  $Mn_3O_4$  nanométrique sur les feuilles de graphène peuvent améliorer de manière significative l'utilisation électrochimique de  $Mn_3O_4$  et par la suite minimiser la longueur de transport des ions pendant le processus de charge-décharge
- Le caractère sans liant de l'électrode (binderless), il est bien connu que le liant affecte négativement sur les performances de la capacité et conductivité électronique des électrodes.
- La technique de synthèse d'électrode  $MFC - G - Mn_3O_4$ , le dépôt rédox de l'oxyde de manganèse sur le graphène permet le développement de couches minces et évite le dépôt de matériau inutile, ceci étant dû à l'autolimitation (self-limitation) du dépôt rédox.



**Fig.V. 39** Variation de la capacité spécifique des électrodes MFC-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction du nombre de cycles effectués à température ambiante dans une électrolyte de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, charge et décharge à un courant de 5 A/g .

Le résultat final montre clairement que le nanocomposite  $MFC - G - Mn_3O_4$  a des performances électrochimiques améliorées par rapport au composite  $MFC - Mn_3O_4$ . Le nanocomposite  $MFC - G - Mn_3O_4$  devrait être un matériau d'électrode encourageant ayant des applications potentielles dans la fabrication de condensateurs électrochimiques.

Dans la dernière partie de ce travail, nous visons à valider les résultats de l'étude physico-chimique en évaluant les propriétés électrochimiques des matériaux  $MFC - G - Mn_3O_4$  par l'élaboration de système symétrique (prototype) à base d'électrodes composites  $MFC - G - Mn_3O_4$  fonctionnant en milieu aqueux (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

### V.5 CARACTÉRISATIONS DE DISPOSITIF SYMÉTRIQUE MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>// MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> :

Aujourd'hui, les recherches sur ces dispositifs symétriques 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-êre limités) pour un développement à plus grande échelle de cette technologie.

### V.5.1 CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES:

L'électrode  $MFC - G - Mn_3O_4$  a été testé en dispositif (cellule) a trios électrodes dans la partie précédente afin d'exploiter réellement les propriétés des matériaux d'électrode, tant qu'il est bon. Les caractérisations effectuées permettent d'envisager un dispositif symétrique  $MFC - G - Mn_3O_4 // MFC - G - Mn_3O_4$  à haute densité d'énergie et de puissance.

#### V.5.1.1 VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE (VC) :

La Fig. V. 40 représente les voltammogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage de système symétrique  $MFC - G - Mn_3O_4 // MFC - G - Mn_3O_4$  entre 0 et 1 V. D'après cette figure on peut constater que les voltammogrammes cycliques ont conservé une forme rectangulaire sans pics redox évidents avec un comportement capacitif idéal et réversible même à une vitesse de balayage élevée de 100  $mV/s$  ( la forme rectangulaire indique un comportement capacitif et réversible lorsque la cinétique augmente jusqu'à 100  $mV/s$ ), ce comportement reste toujours observable 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.

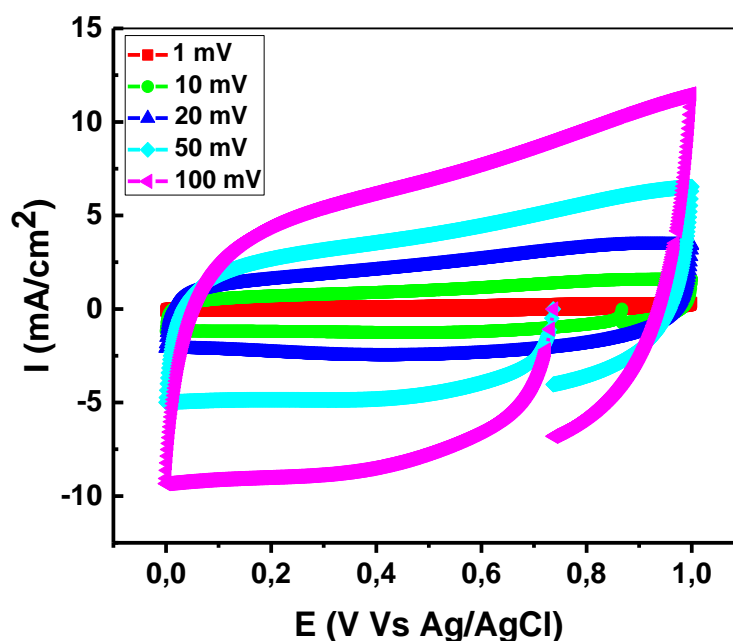


Fig.V. 40 Courbe de voltammétrie cyclique pour le supercondensateur symétrique  $MFC-G-Mn_3O_4 // MFC-G-Mn_3O_4$  avec un électrolyte  $Na_2SO_4$  à différentes vitesses de balayage.

La capacité spécifique du dispositif  $MFC - G - Mn_3O_4 // MFC - G - Mn_3O_4$  en fonction de la vitesse de balayage est présentée dans la Fig. V. 41. Les résultats nous montrent clairement que la vitesse de balayage a un effet sur les performances électrochimiques de notre dispositif. On peut constater que la capacité spécifique diminue avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Tel qu'attendu, les valeurs les plus hautes de capacité spécifique sont toujours obtenues en utilisant de vitesses de balayage plus basses parce que la faible vitesse de balayage permet l'exploration et l'utilisation des matériaux actifs de l'électrode mieux que la vitesse de balayage élevée, c'est-à-dire les sites actifs du matériau sont moins accessibles et les transitions redox d'oxyde de manganèse ne peuvent pas avoir lieu sur toute l'épaisseur du film à cause de la cinétique élevée des ions de l'électrolyte.

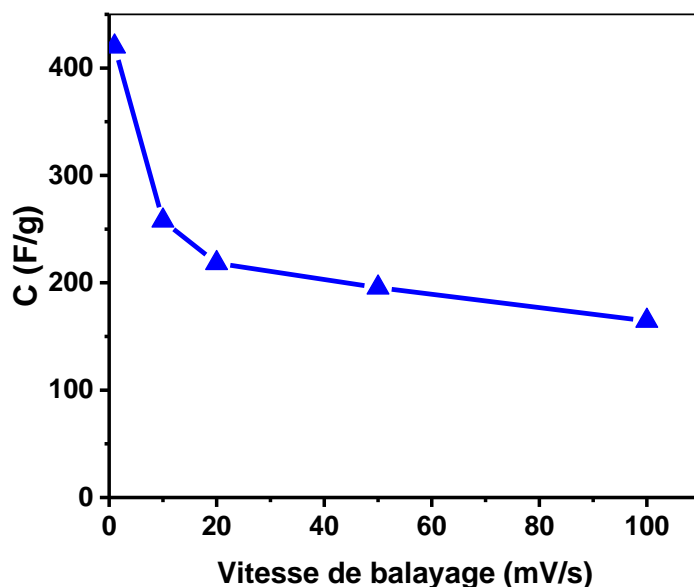


Fig.V. 41 Courbe de voltammétrie cyclique pour le supercondensateur symétrique MFC-G- $Mn_3O_4$ //MFC-G- $Mn_3O_4$  avec un électrolyte  $Na_2SO_4$  à différentes vitesses de balayage.

#### V.5.1.2 CHARGE/DÉCHARGE GALVANOSTATIQUES (CDG) :

La Fig. V. 42 a montré les cycles de charge-décharge galvanostatiques obtenus avec le dispositif symétrique  $MFC - G - Mn_3O_4 // MFC - G - Mn_3O_4$ . Les CDGs de dispositif est de forme triangulaire typique avec une bonne symétrie et une pente assez linéaire pour les différents courants. C'est une confirmation supplémentaire des bonnes performances capacitives de dispositif. Ces cycles des charge/décharge galvanostatiques ont permis de calculer la capacité spécifique (C) du notre dispositif symétrique  $MFC - G - Mn_3O_4 // MFC - G - Mn_3O_4$ .

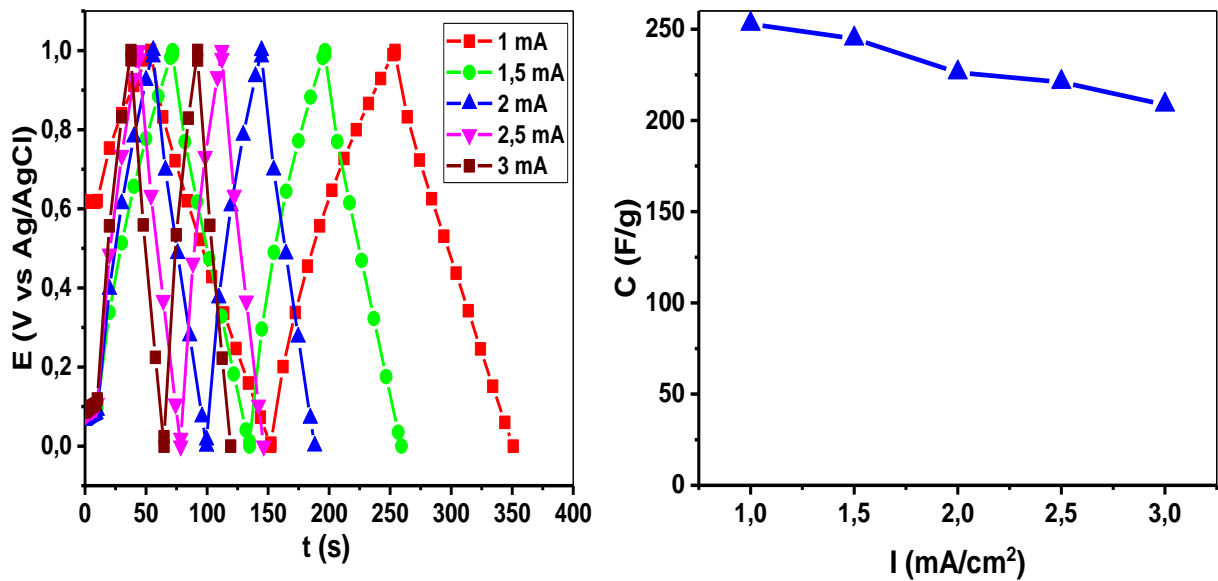


Fig.V. 42 (a) Courbe charge-décharge de dispositif symétriques MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>//MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a différent courant (b) La variation de la capacité spécifique de dispositif symétriques MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>//MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fonction du courant appliqué.

Les capacités spécifiques ( $C_s$ ) de la cellule symétrique ont été calculées à partir de courbes charge / décharge galvanostatiques à une densité de courant de décharge compris entre 1 et 3  $mA/cm^2$  selon l'équation suivante [49,171] :

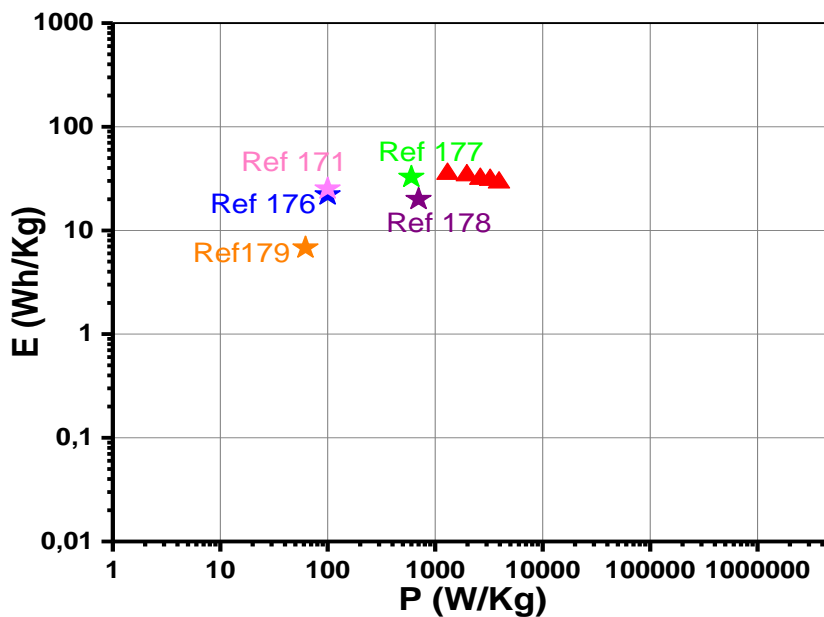
$$C = \frac{4I}{m \frac{dV}{dt}} \tag{V.36}$$

Où  $I$  est le courant,  $dt$  le temps de décharge (lors du balayage en réduction),  $dV$  la fenêtre électrochimique et  $m$  la masse totale de matière active.

On remarque d'après la Fig. V. 42 b que la capacité spécifique de notre dispositif diminue légèrement au fur et à mesure que la densité de courant augmente, pour une densité de courant faible de 1  $mA/cm^2$  (250  $F/g$ ) à 3  $mA/cm^2$  (208  $F/g$ ). Alors que la densité de courant continue d'augmenter jusqu'à 3  $mA/cm^2$ , la capacité spécifique chute très peu et reste plus élevée et plus stable.

Il convient de noter que le dispositif a maintenu une rétention de 82,50 % de sa capacité spécifique initiale mesurée à un taux élevé de 3  $mA/cm^2$ .

Il est intéressant de comparer les densités de puissance et d'énergie de dispositif à celles d'un supercondensateur.



**Fig.V. 43** Digramme de Ragone issu des charges/décharges galvanostatiques représenté la puissance spécifique en fonction de la densité d'énergie d'une cellule symétrique MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>//MFC-G-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cyclé entre 0 et 1 V dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M.

Les diagrammes de Ragone représentent la densité d'énergie ( $E$ ) des dispositifs en fonction de la densité de puissance ( $P$ ) à échelles logarithmiques des dispositifs symétriques sont généralement utilisés pour caractériser les propriétés électrochimiques d'une cellule de supercondensateur [172]. La puissance  $P$  et l'énergie  $E$  ont été déterminées à partir de cyclages galvanostatiques réalisés entre 0 et 1 V, à des courants compris entre 1 et 3 mA/cm<sup>2</sup>. 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 [49]. À partir des courbes de décharge à courant constant, nous pouvons calculer et estimer la densité d'énergie  $E$  (Wh/kg) et la densité de puissance  $P$  (kW/kg) en utilisant les équations suivantes respectivement [97,173,174] :

$$E = C\Delta V^2/2 \tag{V.37}$$



Où  $C$  est la capacité spécifique du matériau actif et  $\Delta V$  est la tension aux bornes du dispositif.

$$p = E/t_d \quad (\text{V.38})$$

Où  $E$  est l'énergie du dispositif et  $t_d$  le temps de décharge du dispositif lors du cyclage galvanostatique.

La Fig. V. 43 représente le diagramme de Ragone de dispositif symétrique  $MFC - G - Mn_3O_4 // MFC - G - Mn_3O_4$ . Le dispositif développant la densité d'énergie la plus élevée lorsque des puissances importantes. Ce matériau d'électrode peut fournir une densité d'énergie de  $35 Wh/kg$  à une densité de puissance de  $1,3 kW/kg$  sur la base de la masse totale du composite, ce qui est supérieur au graphène déposé sur  $MFC$  et au  $MFC - Mn_3O_4$ . De manière encourageante, ces valeurs peuvent répondre aux critères (densité de puissance de 5 à  $10 kW/kg$  et densité d'énergie d'environ  $5 Wh/kg$ ) pour les supercondensateurs de nouvelle génération [97,173]. L'excellente performance pseudocapacitive de l'électrode composite  $Mn_3O_4 -$  graphène est probablement due aux effets synergiques positifs entre le  $Mn_3O_4$  et le graphène [97,174,175].

Cette excellente performance capacitive peut être attribuée à (i) l'utilisation d'un électrolyte aqueux qui possède d'indéniables atouts encourageant leur utilisation en dispositifs. Ils possèdent par exemple de conductivité ionique supérieure à celle d'électrolyte organique permettant ainsi d'atteindre de densité de puissance relativement élevée (ii) la méthode de la synthèse de ce composite et surtout au rôle synergique des deux composantes du matériaux de l'électrode le  $Mn_3O_4$  et le graphène. Le graphène accumule la charge grâce à une capacité à double couche et assure un transfert d'électrons rapide, tandis que les micros/nanoparticules  $Mn_3O_4$  fournissent une courte durée de diffusion de l'électrolyte et une surface électrochimiquement plus active pour une réaction de faradique rapide et réversible [177].(iii) le graphène améliore la conductivité électrique du composite et surmonte la problématique de densité élevée du  $Mn_3O_4$  ce qui maximise l'utilisation électrochimique de cet oxyde métallique.

Les valeurs d'énergie et de puissance sont non seulement supérieures à la plupart des supercondensateurs à base de  $Mn_3O_4$  [177,178], mais également comparables à celles

des supercondensateurs composites à base de  $MnO_2$  [171,176,179]. Selon les propriétés synergétiques fascinantes ou les multifonctionnalités des composants, nous pouvons concevoir une architecture intelligente basée sur le graphène et le  $Mn_3O_4$  avec des supports conducteurs, et améliorer encore la densité d'énergie et de puissance des supercondensateurs à base de graphène et  $Mn_3O_4$ .

Notre approche utilisée pour la synthèse d'électrode composite de haute performance  $MFC - G - Mn_3O_4$  capable être exploitée pour construire une électrode des supercondensateurs à base de graphène et d'autres d'oxyde métallique. L'application de cette approche pourrait être étendue à la synthèse d'électrodes pour de nombreuses autres applications telles que les capteurs, les piles à combustible, les batteries, la microélectronique et la catalyse.

### V.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons développé des électrodes de supercondensateur sans liant et avec d'excellents comportements électrochimiques à base de Graphène et l'oxyde métallique  $Mn_3O_4$  **afin d'associer leurs avantages par méthode simple, peu coûteuse et facilement transférable à un procédé industriel.**

Dans un premier temps, on a synthétisé un graphène de haute qualité par une exfoliation électrochimique

Dans un second temps, le Graphène obtenu a été déposé pour la première fois sur  $MFC$  par une technique facile, simple et efficace. Nous avons montré que le dépôt de Graphène sur le substrat  $MFC$  produit plusieurs effets bénéfiques tels que :

- Une amélioration de la cinétique électrochimique
- Augmentation de la surface d'accessibilité des ions électrolyte
- Une excellente stabilité durant le cyclage répétitif de charge –décharge

Nous avons montré que le  $MFC-G$  est un substrat adapté pour le dépôt de matériaux actifs utilisés comme électrode de supercondensateur.

Dans un troisième temps, nous avons synthétisé par une méthode simple et sans liant les électrodes  $MFC - Mn_3O_4$  et  $MFC - G - Mn_3O_4$ . Leurs caractérisations morphologiques ont confirmé la présence du  $Mn_3O_4$  avec une grande pureté et une la taille moyenne des cristallites ( $D_{hkl}$ ) de la particule  $Mn_3O_4$  estimée à **49 nm** pour  $MFC - G - Mn_3O_4$  et de **115 nm**

pour  $MFC - Mn_3O_4$ . D'autre part, les caractérisations électrochimiques ont montré un excellent comportement capacitif de l'électrode  $MFC - G - Mn_3O_4$  et une meilleure diffusion des ions dans les pores.

L'introduction de graphène dans la matrice de  $Mn_3O_4$  permet d'améliorer :

- La résistance de contact entre le matériau actif et le collecteur de courant,
- La conductivité électronique de l'électrode,
- La stabilité électrochimique durant le cyclage répétitif de charge -décharge,
- La capacité de rétention.

La capacité spécifique obtenue du  $MFC - G - Mn_3O_4$  (414 F/g ) est l'une des valeurs les plus élevées enregistrées dans la littérature sur les matériaux à base de graphène et  $Mn_3O_4$ . Enfin, nous avons validé les résultats de l'étude physico-chimique en évaluant les propriétés électrochimiques du matériau  $MFC - G - Mn_3O_4$  par l'élaboration **de prototype d'un supercondensateur symétrique** à base de  $MFC - G - Mn_3O_4$  dans un milieu aqueux.

Les performances électrochimiques du dispositif élaboré montrent :

- Un comportement capacitif idéal et réversible;
- Une capacitance très élevée et plus stable;
- Une densité d'énergie de **35 Wh/kg** et une densité de puissance de **1,3 kW/kg** qui sont situés dans la plage des supercondensateurs entre les capacités et les batteries

Les valeurs d'énergie et de puissance sont supérieures à la plupart des supercondensateurs à base du graphène et oxide de manganèse qui sont mentionnés dans la littérature.

# **CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**

# CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

Les travaux menés dans le cadre de cette étude sont portés sur le développement des électrodes de supercondensateur sans liant et avec d'excellents comportements électrochimiques à base des matériaux carboniques (graphène) et oxyde métallique ( $Mn_3O_4$ ) afin d'associer les avantages de l'un et l'autre par méthode simple, peu coûteuse et facilement transférable à un procédé industriel. Le but est également d'optimiser les performances capacitatives de ces matériaux.

Pour cela, nous avons proposé d'étudier l'interaction d'oxyde de manganèse avec le graphène en caractérisant d'une manière systématique les propriétés physico-chimiques, et en conduisant une étude compréhensive du mécanisme contrôlant la performance électrochimique de l'électrode.

Trois stratégies ont été élaborées afin d'atteindre notre objectif. La première a consisté en la **synthèse d'électrode d'oxyde de manganèse sur un substrat conducteur électrique (microfibre de carbone) par la méthode de DROP CASTING**. Pour cette approche, nous avons préparé des composites contenant l'oxyde de manganèse déposé sur un substrat conducteur microfibre de carbone par la méthode simple dite du drop casting qui présente une facilité de mise en place et un matériel peu coûteux. Pour cela, en utilisant une solution fraîchement préparée contenant  $0,25 M$  de  $KMnO_4$  comme source de manganèse et  $0,5 M H_2SO_4$  pour l'ajustement de l'acidité sur une plaque chauffante à  $150^\circ C$  jusqu'à évaporation totale et obtention d'un film brun (marron-terre) en apparence sèche.

La seconde stratégie a consisté en la **synthèse d'électrode à base de graphène sur un substrat conducteur électrique (microfibre de carbone) par la méthode de DROP CASTING**. Cette approche a nécessité le développement et l'implémentation de l'expertise pour la synthèse de graphène dans notre laboratoire. Nous avons donc monté et utilisé la méthode d'exfoliation électrochimique d'une tige de graphite pour l'obtention de graphène suivi par l'utilisation de la méthode de "drop casting" pour déposer le graphène directement sur le substrat conducteur de papier microfibre de carbone.

La troisième stratégie est complémentaire à la seconde qui a une compris en déposer le  $Mn_3 O_4$  sur le graphène lui-même par réduction spontanée des ions  $MnO^{4-}$  en milieu acide

et sans liant pour constituer l'électrode  $MFC - G - Mn_3O_4$ . Pour cette stratégie, nous avons donc réalisé la **synthèse des nanocomposites à base de graphène et d'oxyde de manganèse sur un substrat conducteur électrique (microfibre de carbone) par la méthode de DROP CASTING.**

Enfin, le prototype d'un supercondensateur à deux électrodes symétriques en milieu aqueux a été réalisé (assembler) et étudié afin d'évaluer le potentiel de ces électrodes dans le domaine du stockage d'énergie.

Nous avons employé une méthodologie de caractérisation très large afin de développer une image compréhensive sur les propriétés structurales, interfaciales et morphologiques des électrodes élaborées. Alors, nous avons eu recours à une pléiade de méthode de caractérisations physico-chimiques telle que la microscopie électronique à balayage MEB, la diffraction des rayons X DRX, la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF, la spectroscopie micro Raman en combinaison avec les méthodes des caractérisations électrochimiques (voltammétrie cyclique VC, charge/décharge galvanostatiques CDG et spectroscopie d'impédance électrochimique SIE). Ceci nous a permis de faire des avancées significatives dans la science de cette nouvelle classe de matériaux nanocomposites, notamment les mécanismes qui contrôlent les performances électrochimiques de ces électrodes. Cela nous permet aussi d'identifier les facteurs responsables des performances non optimales pour certaines structures.

Les trois stratégies nous ont permis d'atteindre et même de dépasser les objectifs fixés. Les conclusions relatives à chaque stratégie sont résumées dans ce qui suit.

Stratégie 1- synthèse d'électrode d'oxyde de manganèse sur un substrat conducteur électrique (microfibre de carbone) par la méthode de DROP CASTING. Toutes les analyses physico-chimiques d'électrode  $MFC - Mn_3O_4$  synthétisé confirme le succès de dépôt du  $Mn_3O_4$  sur  $MFC$ . À l'aide de la méthode de diffraction des rayons X, nous avons démontré que tous les pics des diffractions sont bien indexés et correspondent à la structure tétragonale de nanoparticules de  $Mn_3O_4$ , en accord avec la carte 24 - 0734 du JCPDS. De plus, rien n'indique l'existence d'un autre état d'oxydation du manganèse, ce qui montre la grande pureté de la phase de l'échantillon de  $Mn_3O_4$  synthétisé et on trouve, ainsi que la taille de cristallite moyenne de la particule  $Mn_3O_4$  est estimée à 115 nm.

Les analyses par la spectroscopie Raman et la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) confirment, également, l'existence de la phase  $Mn_3O_4$  (phase majoritaire) déjà détectée par diffraction des rayons X. Le composite résulte de cette synthèse est caractérisé par une surface spécifique élevée par rapport à la microfibre de carbone seul, ceci a des conséquences directes sur les performances électrochimiques de composite.

En outre, la rétention de capacité spécifique diminue d'environ 35.5% de la valeur initiale sur les 300 premiers cycles, tout en restant relativement stable jusqu'au-les 700 derniers cycles de charge/décharge où un très peu chute peut observer. De plus, après 1000 cycles de charge/décharge, 55.9 % de la capacitance est maintenue correspond à une perte de 41 % par rapport à la capacité initiale. Ce qui est une indication de la mauvaise stabilité électrochimique d'électrode étudiée *MFC – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*.

L'étude par la technique spectroscopie d'impédance électrochimique en milieu aqueux montre trois régions différentes : (i) un demi-cercle de grand diamètre observé entre 1,16 et 1,35 *ohms* (hautes et moyennes fréquences) qui est attribué à la résistance de transfert de charge et son diamètre réduit est dû aux phénomènes pseudo capacitif du  $Mn_3O_4$  qui favorise le comportement capacitif de l'électrode(ii) une ligne droite avec une pente de 45 ° définissant à l'impédance semi-infinie de Warburg qui traduit la pénétration des ions dans l'épaisseur de la structure poreuse de l'électrode (iii) aux très basses fréquences, La ligne presque verticale. Dans le cas idéal et suivant des calculs théoriques la remontée capacitive devrait être une droite 90° par rapport à l'axe des abscisses, mais elle est déviée pour le résultat expérimental obtenu. Cette observation s'explique par la nature poreuse du dépôt qui engendre un coefficient de pénétration du signal alternatif différent dépendamment de la taille des pores pour une même fréquence.

La réponse du système aux variations de fréquence imposées peut être représentée par un circuit électrique équivalent qui implique différentes contributions correspondant aux différentes plages de fréquence. La similitude entre le digramme expérimental et le digramme théorique confirme la validité du circuit équivalent proposé. Les problèmes qui reste à résoudre sont donc : l'amélioration de la capacité spécifique et la stabilité électrochimique durant le cyclage répétitif de charge -décharge, l'amélioration de la capacité de rétention ou la capacité à haute vitesse de balayage et la réduction de la résistance de transfert de charge.

Stratégie 2- synthèse d'électrode à base de graphène sur un substrat conducteur électrique (microfibre de carbone) par la méthode de DROP CASTING. Dans cette seconde

stratégie, nous avons développé un nouveau concept qui consiste cette fois-ci au dépôt direct du graphène sur le substrat conducteur (papier de microfibre de carbone).

Dans un premier temps, le graphène a été synthétisé par la méthode d'exfoliation électrochimique d'une tige de graphite. L'analyse MEB de poudre de graphène obtenu a révélé que les feuilles de graphène existent toujours sous forme de feuilles agrégées, ridées et froissées et associées de manière aléatoire. D'autre part, l'analyse par la spectroscopie Raman montre la réussite de la synthèse du graphène. Ce graphène présente un moins de défauts car l'intensité du pic D est très faible ( $I_D/I_G = 0,23$ ), ce qui indique la bonne qualité du graphène préparé estimé à 3 ou 4 couches ( $(2D_{2A} + 2D_{2B}) / (2D_{1B} + 2D_{1A}) = 0.43$ ).

Dans un second temps, le graphène obtenu a été déposé sur le substrat de papier microfibre de carbone par la méthode de Drop Casting qui est une technique simple et facile. Les caractérisations électrochimiques de composite  $MFC - G$  réalisées dans un milieu ferri-ferrocyanure de potassium  $[Fe(CN)_6]^{-3}[Fe(CN)_6]^{-4}$ , ont révélé que ces feuilles de graphène avaient une résolution électrochimique très élevée par rapport au couple rédox  $[Fe(CN)_6]^{-3}[Fe(CN)_6]^{-4}$ , ce qui traduit par un transfert des électrons entre le graphène et l'électrolyte et entre l'électrolyte et le substrat conducteur à travers le graphène (très bon contact électrique entre le substrat de microfibre de carbone et le graphène). Afin de confirmer ce résultat, nous avons calculé les surfaces électroactifs ( $A_{ele}$ ) des électrodes  $MFC$  et  $MFC - G$  et nous avons effectivement constaté que la surface électroactive de  $MFC - G$  est plus élevée que le  $MFC$ . Alors, l'introduction du graphène fournit des ponts conducteurs pour le transfert électronique du  $Fe(CN)_6^{3-}$ . L'effet bénéfique de graphène a été, clairement, observé pendant les études de long cyclage. Malgré le cyclage le graphène reste toujours attachée au substrat.

Le matériau synthétisé ( $MFC - G$ ) est aussi testé comme une électrode pour les supercondensateurs dans un milieu aqueux ( $Na_2SO_4$ ). En se basant sur les études électrochimiques notamment les propriétés capacitives, nous avons montré que le dépôt de graphène sur la microfibre de carbone produit plusieurs effets bénéfiques tels que : (i) la réponse en VC de l'électrode  $MFC - G$  est 22 fois supérieures à celle de l'électrode  $MFC$  nu d'une zone géométrique équivalente à la même vitesse de balayage (ii) la surface d'accessibilité des ions électrolyte de l'électrode  $MFC - G$  est plus grande que celle de l'électrode  $MFC$ , attribuée à la très grande surface spécifique de graphène (iii) une excellente stabilité durant les 1000 cycles appliqués, tel que leurs performances initiales ne dégradent



pas . Ces résultats sont tout simplement remarquables pour ce genre de nanostructures et constituent une importante contribution dans la préparation des électrodes sans liant à base de graphène.

Afin de surmonter les défis relatifs à la faible capacité spécifique pratique d'oxyde de manganèse, la mauvaise stabilité électrochimique et la grande résistance de transfert de charge en raison de la faible conductivité électronique et également à la morphologie dense de l'oxyde de manganèse, nous avons proposé une nouvelle stratégie basée sur la synthèse d'électrode à base de graphène et oxyde de manganèse sur un substrat conducteur électrique (microfibre de carbone) par simple méthode de DROP CASTING. Cette stratégie est dédiée à l'étude de composite nanostructuré à base d'oxydes de manganèse et le graphène ( $MFC - G - Mn_3O_4$ ). La combinaison des deux matériaux (graphène et  $Mn_3O_4$ ) a été proposé pour élaborer un nouveau matériau  $MFC - G - Mn_3O_4$  afin d'associer les avantages de l'un et l'autre, développer une électrode sans liant avec une conductivité électronique élevée et une grande capacité utilisée pour les supercondensateurs. Ces composites sont synthétisés par simple méthode du drop casting en déposant le graphène sur le  $MFC$  suivi par le dépôt d'oxydes de manganèse à partir une solution qui contient le  $KMnO_4$  et le  $H_2SO_4$  à une température de  $150^\circ C$  pour former des particules d'oxydes de manganèse à la surface des matériaux carbonés  $MFC - G$ . L'analyse du  $MFC - G - Mn_3O_4$  par le MEB, DRX, micro RAMAN a confirmé la présence du graphène et  $Mn_3O_4$  sur la surface de substrat  $MFC$  avec une grande pureté de la phase de l'échantillon de  $Mn_3O_4$  synthétisé. À partir des diffractogrammes DRX obtenus de  $MFC - Mn_3O_4$  et  $MFC - G - Mn_3O_4$ , on observe que les raies de  $MFC - G - Mn_3O_4$  sont plus larges et intense que celle de  $MFC - Mn_3O_4$ , qui signifie que la particule de  $Mn_3O_4$  pour le  $MFC - Mn_3O_4$  est plus cristallites que le  $MFC - G - Mn_3O_4$ . Ceci relié directement aux la taille moyenne des cristallites de la particule de  $Mn_3O_4$ . La taille moyenne des cristallites ( $D_{hkl}$ ) de la particule  $Mn_3O_4$  est estimée à  $49\text{ nm}$  pour l'échantillon  $MFC - G - Mn_3O_4$  et de  $115\text{ nm}$  pour l'électrode  $MFC - Mn_3O_4$ . D'autre part, les caractérisations électrochimiques ont montré les excellentes performances du nouveau nanocomposite  $MFC - G - Mn_3O_4$  où sa capacité spécifique atteint  $414\text{ F/g}$ , supérieure cinq fois à la capacité obtenue de l'électrode  $MFC - Mn_3O_4$  ( $83\text{ F/g}$ ). De plus, l'introduction de graphène dans la matrice de  $Mn_3O_4$  permet une amélioration de la résistance de contact entre le matériau actif et le collecteur de courant, la conductivité électronique de l'électrode, la stabilité électrochimique durant le cyclage répétitif de charge -

décharge, la capacité de rétention ou la capacité à haute vitesse de balayage. La capacité spécifique du  $MFC - G - Mn_3O_4$  est l'une des valeurs les plus élevées enregistrées dans la littérature sur les matériaux à base de  $Mn_3O_4$ .

Les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique en milieu aqueux ont clairement montré : (i) un contact électrique amélioré est en cours d'achèvement avec le collecteur de courant de l'électrode  $MFC - G - Mn_3O_4$ . Alors, Le dépôt d'oxyde de manganèse sur le graphène permet un contact électrique amélioré contrairement à l'électrode préparée par le dépôt direct d'oxyde de manganèse sur du papier microfibre de carbone (ii) une ligne droite avec une pente de  $45^\circ$  qui indique la diffusion des ions à travers l'épaisseur de l'électrode poreuse (iii) la droite qui caractérise la diffusion des ions de l'électrolyte dans les pores du matériau est quasiment verticale pour l'échantillon  $MFC - G - Mn_3O_4$ . Cela signifie que la résistance à la diffusion est plus faible pour ce composite, ce qui va induire un excellent comportement capacitif et une meilleure diffusion des ions dans les pores que pour les échantillons  $MFC - Mn_3O_4$ . L'extrapolation de la droite quasi verticale basse fréquence de l'impédance de l'axe réel est associée à la conductivité électrique de l'électrode. D'après les résultats réalisés, il est évident que la conductivité électrique de l'électrode  $MFC - G - Mn_3O_4$  est supérieure à celle de l'électrode  $MFC - Mn_3O_4$ . La combinaison du graphène et du  $Mn_3O_4$  en utilisant le dépôt direct a entraîné à un effet synergique efficace entre les deux matériaux. L'analyse des charges voltammétriques a montré que la contribution croissante de la surface extérieure de 53,85 % pour l'électrode  $MFC - Mn_3O_4$  à 60,21 % pour l'électrode  $MFC - G - Mn_3O_4$  permet d'améliorer la capacité spécifique de 97 à 358 F/g. Une électrode peut atteindre une capacité spécifique plus élevée si une plus grande surface extérieure est impliquée dans le processus de stockage de charge. Ces résultats démontrent que l'électrode nanocomposite développée  $MFC - G - Mn_3O_4$  préparé par techniques simples, peu coûteuses et facilement transférable à un procédé industriel est un candidat idéal et prometteur comme matériau d'électrode pour les supercondensateurs à haute performance.

Dans la dernière partie de ce travail de recherche, nous avons cherché à valider les résultats de l'étude physico-chimique en évaluant les propriétés électrochimiques des matériaux  $MFC - G - Mn_3O_4$  par l'élaboration d'un prototype de supercondensateur symétrique à base d'électrodes composites  $MFC - G - Mn_3O_4$  fonctionnant en milieu aqueux ( $1M Na_2SO_4$ ). La réalisation et la caractérisation électrochimique de dispositif  $MFC - G - Mn_3O_4 // MFC - G - Mn_3O_4$  est délivrée une densité d'énergie de 35 Wh/kg et une

densité de puissance de  $1,3 \text{ kW/kg}$  sur la base de la masse totale du composite. Ces performances représentent une avancée significative dans le domaine des supercondensateurs à base d'oxyde de manganèse et matériaux carboniques.

La méthode utilisée, dans le cadre de ce travail de recherche, pour la synthèse d'électrode composite  $MFC - G - Mn_3O_4$ , en passant par la synthèse de graphène par exfoliation électrochimique, le dépôt de graphène sur de la microfibre de carbone par simple méthode de DROP CASTING et le dépôt direct de  $Mn_3O_4$  sur  $MFC - G$  sont faciles, simple, sans liant, évolutif et facilement transférable à un procédés industriel. Cette approche pourrait être exploitée pour construire une électrode en matériau nanostructuré à la performance exceptionnelle, à base de graphène et d'autres d'oxyde métallique, destinée à la prochaine génération de sources d'énergie électrochimiques. Notre technique pourrait être étendue à la synthèse d'électrodes pour de nombreuses autres applications telles que les capteurs, les piles à combustible, les batteries, la microélectronique et la catalyse.

## PERSPECTIVES

---

Les matériaux étudiés dans cette thèse ont montré l'avantage de l'association sans liant du graphène et l'oxyde métallique ( $Mn_3O_4$ ).

Il serait intéressant de poursuivre ces études en développant plusieurs points :

- L'utilisation d'autre oxydes métalliques avec le graphène comme L'oxyde de nickel(II)  $NiO$  et Oxyde de fer(III)  $Fe_3O_4$ .
- Le test d' autres formes d'électrolyte : acide comme le  $H_2SO_4$  et basique comme le  $KOH$  et  $NaOH$ .

Toutes ces pistes pourraient permettre de concevoir des matériaux actifs plus performants afin d'optimiser des supercondensateurs à haute densité d'énergie.

# **BIBLIOGRAPHIE**



## BIBLIOGRAPHIES

- [1] H. Ibrahima, A. Ilinca, J. Perron, 2008, Energy storage systems—Characteristics and comparisons, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 1221 – 1250.
- [2] M.A. Aziza, M.Bennouna, *Bulletin des énergies renouvelables*, la Journée Nationale du Soleil 2002, Centre de Développement des Énergies Renouvelables, Algérie.
- [3] M. Jayalakshmi, K. Balasubramanian, 2008, Simple Capacitors to Supercapacitors - An Overview, *Int. J. Electrochem. Sci*, 3, 1196 – 1217.
- [4] B. Kim, S. Sy, A.Yu, J. Zhang, *Handbook of Clean Energy Systems*, John Wiley & Sons, Ltd, 2015, ISBN: 9781118991978.
- [5] X. Jian, H. Tang, L. Yin, Carbon-Based Electrode Materials for Supercapacitor: Progress, Challenges and Prospective Solutions, *Journal of Electrical Engineering*, 4, (2016), 75-87.
- [6] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications*, New York: Business Media 1999. ISBN 978-1-4757-3060-9.
- [7] A.Yu, V.Chabot, J.Zhang , *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery Fundamentals and Applications* , Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC 2013. ISBN 13: 978-1-4398-6990-1.
- [8] M.G. Bakker et al, *Perspectives on Supercapacitors, Pseudocapacitors and Batteries*, *J. Nanomaterials and Energy*, 1, (2015), 136–158.
- [9] A. Venkataraman, *Pseudocapacitors for Energy Storage*, PhD thesis, University of Portland State, Juillet 2015.
- [10] C. Costentin, et al, How do Pseudocapacitors Store Energy? Theoretical Analysis and Experimental Illustration, *J. American Chemical Society*, 9 (2017), 8649–8658.
- [11] D.Brownson, C. Banks, *Graphene electrochemistry: an overview of potential applications*, *J. Royal Society of Chemistry*, 135, (2010), 2768–2778.
- [12] S.Vivekchand et al, Graphene-based electrochemical supercapacitors, *Journal of Chemical Sciences*, 120, (2008), 9–13.
- [13] H.Y.Lee, J.B.Goodenough, Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte, Theoretical Analysis and Experimental Illustration, *Journal of Solid State Chemistry*, 144 (1999), 220–223.
- [14] H.U. Shah et al, Synthesis, Characterization and Electrochemical Properties of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Nanowires as Electrode Material for Supercapacitors, *Int. J. Electrochem. Sci*, 13 (2018), 6426 – 6435.

- [15] B.G.S. Raj et al, Ultrasound assisted synthesis of  $Mn_3O_4$  nanoparticles anchored graphene nanosheets for supercapacitor applications, *Electrochim. Acta*, 156, (2015), 127–137.
- [16] K. Subramani et al, Manganese Hexacyanoferrate Derived  $Mn_3O_4$  Nanocubes–Reduced Graphene Oxide Nanocomposites and their Charge Storage Characteristics in Supercapacitor, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, (2014), 4952-4961.
- [17] T. Xiong et al,  $Mn_3O_4$ /Reduced Graphene Oxide Based Supercapacitor with Ultra-Long Cycling Performance, *Journal of Materials Chemistry , A* 5, (2017), 12762–12768.
- [18] A.Veronica et al, Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage, *Energy & Environmental Science*, 7, (2014), 1597-1614.
- [19] Z. Qi et al, A Facile and Template-Free One-Pot Synthesis of  $Mn_3O_4$  Nanostructures as Electrochemical Supercapacitors, *Nano-Micro Lett*, 8, (2016),165–173.
- [20] Z.Abada, M.Bouharkat, Study of management strategy of energy resources in Algeria, *J . Energy Reports*, 4, (2018), 1-7.
- [21] E.Zhou, et al, Valuing variable renewable energy for peak demand requirements, *Journal of Energy*, 165, (2018), 499-511.
- [22] M. Lechasseur, Développement d'Électrodes à Base d'Oxyde de Manganèse ( $MnO_2$ ) pour Application dans une Supercapacité Electrochimique, Université du Québec, juillet 2010.
- [23] M.H.Kacem, et al, Utilisation des supercondensateurs et des batteries pour le stockage de l'énergie embarquée pour véhicule électrique, *International Conference on Green Energy and Environmental Engineering*, (2014), Sousse, Tunisia .
- [24] E. Chemali et al, Electrochemical and Electrostatic Energy Storage and Management Systems for Electric Drive Vehicles: State-of-the-Art Review and Future Trends, *IEEE Journal*, 4, (2016), 2168- 6777.
- [25] C. Largeot, Développement de supercondensateurs carbone/carbone : relation entre la taille des ions de l'électrolyte et la taille des pores de la matière active, thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [26] C.Rahn, *Battery Systems Engineering*, New Delhi: John Wiley & Sons, Ltd, 2013.ISBN 978-1-1199-7950-0.
- [27] Z. Salameh, *Energy Storage, Renewable Energy System Design*, New York: Academic Press, 2014, 201-298.
- [28] U.Jeong et al, Recent advances in lithium ion battery materials, *Microelectronics Reliability, Electrochimica Acta*, 45, (2000),2461-2466.

- [29] D.Linden, T.Reddy, Handbook Of Batteries, New Delhi: McGraw Hill Professional, 2001, ISBN 0-07-135978-8
- [30] F.Saidani et al, Lithium Ion Battery Models and Parameter Identification Techniques, Advances in Radio Science, 15, (2017), 83–91.
- [31] D. Spiers, Batteries in PV Systems, Practical Handbook of Photovoltaics Fundamentals and Applications, New York: AUGUSTIN, 2012, 721-776.
- [32] W. Jingal, Battery Lifetime Enhancement via Smart Hybrid Energy Storage Plug-in Module in Standalone Photovoltaic Power System, Journal of Energy Storage, 21, (2019), 586-598.
- [33] C. Zhang et al, Energy Storage System: Current studies on batteries and power condition system, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82, (2018), 3091-3106.
- [34] A. Boutte, Identification des Paramètres Internes d'une Batterie pour des Applications Photovoltaïques, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Algérie, 2015.
- [35] D. Denge, Li-ion Batteries: Basics, Progress, and Challenges, Energy Science & Engineering, 3, (2015), 385-418.
- [36] J.R.Miller, Capacitors Overview, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, (2009), 587-599.
- [37] U.Jeong et al, Charging – Discharging Characteristics of a Wound Aluminum Polymer Capacitor, Microelectronics Reliability, (2016), 447-452.
- [38] U.Jeong et al, Flexible Ceramic Film capacitors for High-Temperature Power Electronics, Microelectronics Reliability, Materials Science for Energy Technologies, 2, (2019), 96-103
- [39] A. Tiezzi et al, Design Trends in Tomorrow's Capacitors, IRE Transactions on Production Techniques (IEEE), 5, (1959), 20 - 23.
- [40] G. Godillot, Electrodes pour Supercondensateurs à Base d'Oxydes de Cobalt Conducteurs, thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2012.
- [41] L. Delfour, Simulation d'un Supercondensateur à l'Échelle Atomique, thèse de doctorat, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II, 2011.
- [42] L. Guan, L. Yu, G.Chen, Capacitive and non-Capacitive Faradaic Charge Storage, Electrochim. Acta, 206, (2016), 464-478.
- [43] N. Njomo, Synthesis of Sulphonated and Transition Metal Oxide Doped Polymeric Nanocomposites for Application in Design of Supercapacitors, PhD thesis, University of the Western Cape, 2011.



- [44] K. Shi, *Advanced Materials for Energy Storage in Supercapacitors and Capacitive Water Purification*, PhD thesis, McMaster University, 2016.
- [45] J. Potts et al, *Graphene-Based Polymer Nanocomposites*, *Polymer*, 52, (2011), 5-25.
- [46] Z. Iro, et al , *A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor*, *International Journal of Electrochemical Science*, 11, (2016), 10628 – 10643
- [47] P. Sharma, T.S. Bhatti, *A review on electrochemical double-layer capacitors*, *Energy Conversion and Management*, 51, (2010), 2901–2912.
- [48] A. Samantara, *Materials Development for Active/Passive Components of a Supercapacitor*, Singapore: Springer 2018 , ISBN 978-981-10-7262-8
- [49] A. Mery, *Oxydes de manganèse et ses composites à base de nanotubes de carbone ou de graphène pour la réalisation de supercondensateurs*, thèse de doctorat, Université François-Rabelais de Tours, 2016.
- [50] X. Luo et al, *Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation*, *Applied Energy* 137, (2015), 511–536
- [51] X. Luo et al, *High energy and high power density electrochemical capacitors*, *Journal of Power Sources*, 62, (1996), 155-159.
- [52] T. Christen , M. Carlen, *Theory of Ragone plots*, *Journal of Power Sources*,91, (2000), 210-216.
- [53] R. Signorelli et al, *Electrochemical Double-Layer Capacitors Using Carbon Nanotube Electrode Structures*, *Proceedings of the IEEE*,97, (2009), 1837 – 1847.
- [54] Y.Wang, *Manganese Dioxide Based Composite Electrodes for Electrochemical Supercapacitorss*, PhD thesis, McMaster University,2012.
- [56] J. Jiang et al, *Progress of Nanostructured Electrode Materials for Supercapacitors*, *Advanced Sustainable System*,2, (2017), 1700110-1700134.
- [56] C. Zhong et al, *A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors*, *Chemical Society Reviews*,44, (2015), 7484-7539.
- [57] R. Dubey, V. Guruviah, *Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage*, *Ionics*,25, (2019), 1419–1445.
- [58] A. Groß, S. Sakong, *Modelling the electric double layer at electrode/electrolyte interfaces*, *Current Opinion in Electrochemistry*, 14, (2019), 1-6.

- [59] D. Grahame , B. Soderberg, Ionic Components of Charge in the Electrical Double Layer , The Journal of Chemical Physics, 22, (1954), 449-460
- [60] S. Park, Mi. Seo, Intermolecular Force, Interface Science and Technology, 18, (2011), 1-57.
- [61] K. Oldham, A Gouy–Chapman–Stern model of the double layer at a (metal)/(ionic liquid) interface, Journal of Electroanalytical Chemistry, 613, (2008), 131-138
- [62] M. Nuckowska, Capacitance characteristics of carbon-based electrochemical capacitors exposed to heteropolytungstic acid electrolyte, Electrochimica Acta, 282, (2018), 533-543.
- [63] P.Simon and A.Burke, Nanostructured carbons : double-layer capacitance and more, Society Interface 17 , (2008), 38-43.
- [64] T.Bordjiba, D. Bélanger, Direct Redox Deposition of Manganese Oxide on Multiscaled Carbon Nanotube/Microfiber Carbon Electrode for Electrochemical Capacitor, Journal of The Electrochemical Society, 156 (5) A378-A384 (2009).
- [65] T. Bordjiba, M. Mohamedi, L. Dao, Charge Storage Mechanism of Binderless Nanocomposite Electrodes Formed by Dispersion of CNTs and Carbon Aerogels Batteries and Energy Storage, Journal of Electrochemical. Society, 155, (2008), 115-124.
- [66] H. Pan, J. Li, Y.Feng , Carbon Nanotubes for Supercapacitor, Journal of Electrochemical. Society, 5, (2010), 654–668.
- [67] V. Chabot et al, A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment, Energy & Environmental Science, 5, (2014).
- [68] J.Potts et al, Graphene-based polymer nanocomposites, Polymer, 52, (2011), 5-25.
- [69] D. Brownson, C. Banks, The Handbook of Graphene Electrochemistry, New York: Dordrecht, 2014.ISBN 978-1-4471-6427-2.
- [70] Q.Lü et al, Preparation of high-yield polyaniline nanofibers via an unstirred polymerization, e-Polymers, 84, (2009), 2197-4586.
- [71] J. Kim et al, A Comparative Study of Conductive Polypyrrole and Polyaniline Coatings on Storage Applications Electro-Active Papers, Polymer Journal, 38, (2006), 659–668 .
- [72] W. Chen, MnO<sub>2</sub> Based Nanostructures for Supercapacitor Energy Storage Applications, PhD thesis, King Abdullah University of Science and Technology, 2013.
- [73] S.Zhang, G.Chen, Manganese oxide based materials for supercapacitors, Energy Materials, 3 (2008), 168-200.

- [74] A. Muzaffa et al, A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 101 (2019), 123–145.
- [75] C. Holkar, S. Jain, D. Pinjari, *Technologies for Advanced Nanomaterials for Green Energy: Feasibilities and Challenges*, *Nanomaterials for Green Energy Micro and Nano Technologies*, New York: Elsevier, 2018, 433-455.
- [76] E. Zhizhinet al, Spin splitting of Dirac fermions in graphene on Ni intercalated with alloy of Bi and Au, *Carbon*, 93, (2015), 984 – 996.
- [77] H. Yang, *Graphene-based Supercapacitors for Energy Storage Applications*, PhD thesis, The Ohio State University, 2013.
- [77] S. Ren et al, Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review, *Ceramics International*, 44, (2018), 11940-11955.
- [78] J. Poumirol, *Étude des propriétés électroniques du graphène et des matériaux à base de Graphène sous champs magnétiques intenses*, PhD thesis, INSA de Toulouse, 2011.
- [79] Md. Sajibu et al, Synthesis of graphene, *International Nano Letters*, (2016),65–83.
- [80] U. Parashar et al, Single step synthesis of graphene nanoribbons by catalyst particle size dependent cutting of multiwalled carbon nanotubes, *Nanoscale*, 3, (2011),3876–3882.
- [81] R. Amirov et al, Synthesis of Graphene-like materials by pyrolysis of hydrocarbons in thermal plasma and their properties, *Journal of Physics: Conference Series*, 653 (2015) 012161.
- [82] Z. Gao et al, Crumpled graphene prepared by a simple ultrasonic pyrolysis method for fast photodetection, *Carbon*,128, (2018),117-124.
- [83] K. Parvez et al, Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts, *Journal of the American Chemical Society*,136, (2014), 6083-6091.
- [84] V. Sharma et al, Graphene Synthesis via Exfoliation of Graphite by Ultrasonication, *International Journal of Engineering Trends and Technology*, 26, (2015),38-34.
- [85] R. Durge et al, Effect of sonication energy on the yield of graphene nanosheets by liquid-phase exfoliation of graphite, *Procedia Engineering*, 97, (2014),1457 – 1465.
- [87] H. Huang et al, *Epitaxial growth of Graphene on silicon carbide (SiC)*, *Graphene, Properties, Preparation, Characterization and Devices*, New York: Woodhead Publishing ,(2014 ),3-26.

- [88] H. Huang et al, Direct Chemical Vapor Deposition of Graphene on Dielectric Surfaces, *Nano Letter*, 10, (2010), 1542-1548.
- [89] R. Paulose, R. Mohan, Hausmannite ( $Mn_3O_4$ ) Synthesis and Its Electrochemical, Catalytic and Sensor Application, *Photoenergy and Thin Film Materials*, Scrivener Publishing LLC, 2019.
- [90] H. Boumaiza, Synthèse de matériaux lamellaires à base de manganèse pour la dépollution des eaux, thèse de doctorat, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2018.
- [91] M. Ndjeri-Ndjouhou, Synthèse et Caractérisation de La Birnessite Électrodéposée : Application a la Dégradation du Glyphosate, Thèse de Doctorat, Université d'Evry Val d'Essonne, 2012.
- [92] B. Jansi Rani et al, Synthesis and characterization of hausmannite ( $Mn_3O_4$ ) nanostructures, *Nano Letter, Surfaces and Interfaces*, 11, (2018), 28-36
- [93] D. Sun et al, Structure and Electrochemical Properties of  $Mn_3O_4$ -Nanocrystal-Coated Porous Carbon Microfiber Derived from Cotton, *Materials*, (2018), 11, 1987-1994.
- [94] C. Liu et al, Coherent  $Mn_3O_4$ -carbon nanocomposites with enhanced energy-storage capacitance, *Nano Research*, 10, (2015), 3372–3383.
- [95] J. Chen et al., Synthesis of  $Mn_3O_4$ -/N-doped graphene hybrid and its improved electrochemical performance for lithium-ion batteries. *Ceram. Int.* 43, (2017), 4655–4662
- [96] 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
- [97] D.Wang et al, "Facile Synthesis of Porous  $Mn_3O_4$ - Nanocrystal–Graphene Nanocomposites for Electrochemical Supercapacitors", *Eur. J. Inorg. Chem* (2012), 628–635.
- [98] G. Jin et al., Strongly coupled graphene/ $Mn_3O_4$  composite with enhanced electrochemical performance for supercapacitor electrode. *Electrochim. Acta* 178, (2015), 689–698
- [99] L. Li et al., Hydrothermal self-assembly synthesis of  $Mn_3O_4$ / reduced graphene oxide hydrogel and its high electrochemical performance for supercapacitors. *Chin. J. Chem.* 31, (2013), 1290–1298.
- [100] B. Wang, et al ,  $Mn_3O_4$  nanoparticles embedded into graphene nanosheets: Preparation, characterization, and electrochemical properties for supercapacitors. *Electrochim. Acta* 55, (2010), 6812–6817.
- [101] W. Chen, L. Yan, P.R. Bangal, Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon* 48, (2010), 1146–1152.

- [102] S. Yang et al, Crumpled nitrogen-doped graphene–ultrafine Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanohybrids and their application in supercapacitors *Journal of Materials Chemistry A* ,1, (2013), 14162–14169.
- [103] Y.F. Liu et al , Solvothermal synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle/Graphene sheet composites and their supercapacitive properties. *Journal of Nanomaterials*,2014, (2014), 1–11.
- [104] X. Zhu et al, Free-standing threedimensional graphene/manganese oxide hybrids as binder-free electrode materials for energy storage applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, (2014), 11665–11674
- [105] J. Xu et al., A highly atom-efficient strategy to synthesize reduced graphene oxide-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles composites for supercapacitors. *J. Alloys Compd.* 685, 949–956 (2016)
- [106] J.Xu, L. Wang, *Carbon Nanomaterials , Nano-Inspired Biosensors for Protein Assay with Clinical Applications*, Elsevier, (2019), 3 – 38.
- [107] M. Lacombe, *Méthodes Electrochimiques pour l'Analyse In Situ de Composés Bioactifs en Milieu Océanique*, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse III, 2007.
- [108] A. Sanchez et al, The Importance of Electrode Characterization to Assess the Supercapacitor Performance of Ordered Mesoporous Carbons, *Microporous and Mesoporous Materials*, 235, (2016), 1-8.
- [109] C. Aimé, *A Combination of Characterization Techniques, Bionanocomposites: Integrating Biological Processes for Bioinspired Nanotechnologies*, John Wiley & Sons,2017
- [110] P. Samuel, *Voltammetric Techniques, Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Upper Saddle River,1997.
- [111] E.Inamuddin, M. Ahmer, A. Asiri, *Nanocomposites for Electrochemical Capacitors*,2018, ISBN 978-1-945291-53-1
- [112] Y.Choudhary et al , *Electrochemical Characterization, Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Elsevier, (2017), 19-54.
- [113] N. Elgrishiet al, A Practical Beginner' s Guide to Cyclic Voltammetry, *Journal of Chemical Education*, 95, (2018), 197-206.
- [114] F. Scholz, *Voltammetric techniques of analysis: the essentials*, ChemTexts, (2015), 1, 2199-3793.
- [115] Y. Dandeville, *Analyse thermique et électrochimique de supercondensateurs carbone-MnO<sub>2</sub> en milieu aqueux*, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2012.

- [116] Bio-Logic Science Instruments, Protocols for studying intercalation electrodes materials: Part I: Galvanostatic cycling with potential limitation (GCPL), EC-Lab – Application Note #01, 1/2005
- [117] E. Randviir, Craig E, Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications, *Analytical Methods*, (2013), 5, 1098–1115.
- [118] J. Jorcin, Spectroscopie d'Impédance Electrochimique Locale : Caractérisation de la Délamination des Peintures et de la Corrosion des Alliages al-cu, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [119] P. Echlin, Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Springer, 2009. ISBN 978-0-387-85730-5.
- [120] K. Akhtar Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization, Handbook of Materials Characterization, Springer, 2012.
- [121] A. Macková, Surface Analysis Techniques, Handbook of Spectroscopy, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, ISBN:9783527297825.
- [122] A. Andrei et al, X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45, (2015), 289-299.
- [123] F. Serna, La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques, *Chimie Nouvelle*, 116, (2014), 1-12.
- [124] V. Sablinskas, Applications, Handbook of Spectroscopy, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, ISBN:9783527297825.
- [125] M. Biron, Croissance et Transfert de Graphène pour La Fabrication d'Électrodes Transparentes, Thèse de Doctorat, Université De Montréal, 2007.
- [126] T. Kauffmann et al, Use of Stokes and anti-Stokes Raman scattering for new applications, *Journal of Raman Spectroscopy*, 50, (2019), 418-424.
- [127] Y. Hu et al, Manganese-Oxide-Based Electrode Materials for Energy Storage Applications: How Close Are We to the Theoretical Capacitance, *Advanced Materials*, 30, (2018), 1802569.
- [128] N. Song, C. Ma, A Green Synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene Nanocomposite as Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) 452 – 460.
- [129] C. Zhao et al, Formation of uniform reduced graphene oxide films on modified PET substrates using drop-casting method, *Particuology*, 17, (2014), 66-73.

- [130] O. Farghaly, Analytical Application Using Modern Electrochemical Techniques, International Journal of Electrochemical Science, 9, (2014) 3287 – 3318.
- [131] Z.Q. Li et al, X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. Carbon 45, (2007), 1686–1695
- [132] B. S. Raj et al, Synthesis of  $Mn_3O_4$  nanoparticles via chemical precipitation approach for supercapacitor application, Journal of Alloys and Compounds, 636, (2015), 234–240
- [133] L.-L. Wu et al., Nanorod  $Mn_3O_4$  anchored on graphene nanosheet as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance, Journal of Alloys and Compounds, 728, (2017), 383–390
- [134] M.C. Bernard et al, Electrochromic reactions in manganese oxides I. Raman analysis, Journal of The Electrochemical Society, 140, (1993), 3065–3070
- [135] L.-X. Yang, et al, Low temperature synthesis of  $Mn_3O_4$  polyhedral nanocrystals and magnetic study, Journal of Solid State Chemistry, 179, (2006), 1225–1229
- [136] D.P. Dubal, A novel chemical synthesis and characterization of  $Mn_3O_4$  thin films for supercapacitor application, Applied Surface Science, 256, (2010), 4411-4416.
- [137] W. Zhang et al, Controlled synthesis of  $Mn_3O_4$  nanocrystallites and MnOOH nanorods by a solvothermal method , Journal of Crystal Growth, 263, (2004), 394- 399.
- [138] B.Raj et al, Synthesis of  $Mn_3O_4$  Nanoparticles via Chemical Precipitation Approach for Supercapacitor Application, Journal of Alloys and Compounds, (2015), 234-240.
- [139] W. Wang et al, Preparation of Smooth Single-Crystal  $Mn_3O_4$  Nanowires, Advanced Materials, 14, (2002), 837-840.
- [140] R.Boddula et al, , Incorporation of graphene– $Mn_3O_4$  core into polyaniline shell: supercapacitor electrode material, Ionics , 24, (2017), 1467–1474.
- [141] T. Bordjiba, D. Bélanger, Development of new nanocomposite based on nanosized-manganese oxide and carbon nanotubes for high performance electrochemical capacitors. Electrochim Acta, 55, (2010), 3428–3433.
- [142] M. Toupin et al, Charge storage mechanism of  $MnO_2$  electrode used in aqueous electrochemical capacitor, Chemistry of Materials, 16, (2004), 3184–3190
- [143] Y. Qian, et al, Preparation of  $MnO_2$ /graphene composite as electrode material for supercapacitors, Journal of Materials Science ,46, (2011), 3517–3522

- [144] C.-T. Hsieh, D.-Y. Tzou, W.-Y. Lee, J.-P. Hsu, Deposition of MnO<sub>2</sub> nanoneedles on carbon nanotubes and graphene nanosheets as electrode materials for electrochemical capacitors, *Journal of Alloys and Compounds*, 660, (2016), 99–107.
- [145] S. Deng, V. Berry, Wrinkled, rippled and crumpled graphene: an overview of formation mechanism, electronic properties, and applications, *Materials Today*, 19, (2016), 197-212.
- [146] J.-G. Wang et al., Highly flexible graphene/*Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* nanocomposite membrane as advanced anodes for Li-ion batteries. *ACS Nano* 10, 6227–6234 (2016).
- [147] A.C. Ferrari et al., Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Physical Review Letters*, 97,(2006), 187401
- [148] M. Wu et al, Redox deposition of manganese oxide on graphite for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 6, (2004), 499–504.
- [149] J. Zhao et al, A theoretical analysis of cohesive energy between carbon nanotubes, graphene and substrates, *Carbon*, 57, (2013), 108 – 119.
- [150] Zhixing Lu and Martin L. Dunn, van der Waals adhesion of graphene membranes, *Journal of Applied Physics* 107, (2010), 044301-044305.
- [151] L. Deng et al., Preparation and capacitance of graphene/multiwall carbon nanotubes/MnO<sub>2</sub> hybrid material for high-performance asymmetrical electrochemical capacitor, *Electrochimica Acta*, 89, (2013), 191–198.
- [152] D. Brownson et al, Graphene oxide electrochemistry: the electrochemistry of graphene oxide modified electrodes reveals coverage dependent beneficial electrocatalysis, *Journal of Royal Society*, 4, (2017), 171128-171143.
- [153] Y. Guetteche, et al, Development of Composite Material Based on Porous Microfibrous Carbon and Zinc Oxide for Energy Storage Application, *International Journal of Electrochemical Science*, 12, 2017, 1874 – 1884 .
- [154] M. Barsan , et al, Carbon nanotube modified carbon cloth electrodes: Characterisation and application as biosensors, *Electrochimica Acta*, 85, (2012). 203-209.
- [155] J. Li et al, High-sensitivity determination of lead and cadmium based on the Nafion-graphene composite film, *Analytica Chimica Acta*, 649, (2009), 196-201
- [156] W. Li et al, Graphene-Nanowall-Decorated Carbon Felt with Excellent Electrochemical Activity Toward VO<sub>2</sub><sup>+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> Couple for All Vanadium Redox Flow Battery, *Advanced Science*, 3, (2016), 1500276- 1500283



- [157] M. Burgess et al., Impact of electrolyte composition on the reactivity of a redox active polymer studied through surface interrogation and ion-sensitive scanning electrochemical microscopy, *J. The Royal Society of Chemistry*, 141, (2016), 3842-3850.
- [158] C. Renault et al, Electrochemistry in Hollow-Channel Paper Analytical Devices, *J. American Chemical Society*, 136, (2014), 4616-4623.
- [159] Jun Wang et al, Green synthesis of graphene nanosheets/ZnO composites and electrochemical properties, *Journal of Solid State Chemistry*, 184, (2011), 1421–1427.
- [160] P. Suktha et al, Charge storage mechanisms of electrospun Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanofibres for high-performance supercapacitors, *The Royal Society of Chemistry*, 7, (2017), 9958-9963.
- [161] Y. Wu et al, A novel solvothermal synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Graphene composites for supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 90, (2013), 210–218.
- [162] S. Ardizzone et al, “Inner” and “outer” active surface of RuO<sub>2</sub> electrodes, *Electrochimica Acta*, 35, (1990), 263-267.
- [163] C. P. De Pauli and S. Trasatti, Electrochemical surface characterization of IrO<sub>2</sub> + SnO<sub>2</sub> mixed oxide electrocatalysts, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 396, (1995), 161-168
- [164] K. A. Kovács, P. Gróf, L. Burai, and M. Riedel, Revising the Mechanism of the Permanganate/Oxalate Reaction, *Journal of Physical Chemistry A*, 108, (2004), 11026-11031
- [165] M. Toupin et al, Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide, *Chemistry of Materials*, 14, (2002), 3946-3952
- [166] Jérémy COME, Caractérisation électrochimique de matériaux à insertion de Li pour supercondensateurs hybrides à haute densité d'énergie, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 10 Décembre 2012.
- [167] P. Soudan et al, Electrochemical Properties of Ruthenium-Based Nanocrystalline Materials as Electrodes for Supercapacitor, *Chemistry of Materials*, 14 (2002), 1210-1215
- [168] X. Zhang et al, One-step solvothermal synthesis of graphene/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites and their electrochemical properties for supercapacitors, *Materials Letters*, 68, (2012), 336–339
- [169] Y. Fan, One-pot hydrothermal synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene nanocomposite for supercapacitors, *Materials Letters*, 95, (2013), 153–156
- [170] J. Xu et al, A highly atom-efficient strategy to synthesize reduced graphene oxide-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles composites for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, (2016), 949–956.

- [171] J. Cao et al, High voltage asymmetric supercapacitor based on MnO<sub>2</sub> and graphene electrodes, *Electroanalytical Chemistry*, 689, (2013),201-206
- [172] Y. Zhao, High-Performance Asymmetric Supercapacitors Based on Multilayer MnO<sub>2</sub>/Graphene Oxide Nanoflakes and Hierarchical Porous Carbon with Enhanced Cycling Stability, *Micro and Nano: No Small Matter*, (2015), 1310-1319.
- [173] X. Zhao et al, The role of nanomaterials in redox-based supercapacitors for next generation energy storage devices, *Nanoscale*,3, (2011), 839–855.
- [174] S. Chen et al, Graphene Oxide–MnO<sub>2</sub> Nanocomposites for Supercapacitors, *ACS Nano* 4, (2010), 2822–2830.
- [175] Z. S. Wu, Graphene anchored with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance, *ACS Nano*, 4, 2010, 3187–3194.
- [176] Z. Lei et al, Ultrathin MnO<sub>2</sub> nanofibers grown on graphitic carbon spheres as high-performance asymmetric supercapacitor electrodes, *Journal of Materials Chemistry*,22, (2012), 153-160.
- [177] H. Gao, Flexible All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors Based on FreeStanding Carbon Nanotube/Graphene and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle/Graphene Paper Electrodes, *J. American Chemical Society*,4, (2012), 7020-7026.
- [178] D.P. Dubal. R.Holze, All-solid-state flexible thin film supercapacitor based on Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> stacked nanosheets with gel electrolyte, *Energy*,51, 2013, 407-412.
- [179] Y. He et al, Freestanding Three-Dimensional Graphene/MnO<sub>2</sub> Composite Networks As Ultralight and Flexible Supercapacitor Electrodes, *ACS NANO*, 7, 2013, 174–182.