

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES NANOPARTICULES DE L'OXYDE DE MANGANESE BIEN DISPENSEES SUR LE MICROFIBRES DE CARBONE ET LEURS APPLICATIONS EN ENERGIES RENOUVELABLES.

ZINEB NABTI ¹, TARIK BORDJIBA ¹, ALI BENAYAHOU ² et KHALDOUN BACHARI ²

¹ Laboratoire de Génie Electrique de Guelma (LGEG), Université de 8 mai 1945, Guelma, Algérie.

² Centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques (CRAPC), Tipaza, Algérie.

Reçu le 30/04/2018 – Accepté le 12/07/2018

Résumé

Les travaux réalisés dans cet article sont portés sur la synthèse et la caractérisation de nano-composites à base d'oxydes de manganèse (OM) et le papier carbone (PC) à partir de mélanges contenant le KMnO₄ et l'acide sulfurique. Ces matériaux ont ensuite été étudiés comme matériaux d'électrodes de supercondensateurs fonctionnant en milieu aqueux neutre Na₂SO₄. Le nano-composite synthétisé a été caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse dispersive en énergie (EDS) et la voltammetrie cyclique (CV) afin d'évaluer ses performances et d'élucider la relation entre sa structure-propriétés. Les résultats obtenus pour cette nouvelle électrode montre une bonne capacité spécifique est d'environ 201 F / g.

Mots clés: Supercondensateurs Electrochimiques, Papier Carbone, Stockage, Oxyde De Manganèse, Electrode Composite.

Abstract

The work carried out in this paper focuses on the development of nanocomposites materials based on manganese oxides (MnO_x) and carbon paper (CP). These materials are obtained by the deposition from mixtures containing KMnO₄ and sulfuric acid. The synthesized nanocomposites materials have been characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive analysis (EDS) and cyclic voltammetry (CV). The developed materials were then studied as electrochemical capacitor electrode materials operating in neutral aqueous medium Na₂SO₄. The results obtained for these novel electrodes show good specific capacitance as high as 201 F/g.

Keywords : electrochemical supercapacitor, carbon paper, storage, manganese oxides, electrode.

ملخص

يتمحور العمل المنجز في هذه الورقة على توليف وتوصيف المركبات النانوتكنولوجية على أساس أكسيد المنغنيز (OM) وورق الكربون (PC) من الخلائط المحتوية على KMnO₄ وحمض الكبريتيك. كما تم لاحقاً دراسة هذه المواد المتحصل عليها باعتبارها ستستعمل كمواد لصنع الاقطاب الكهربائية الخاصة بالمكثفات الفائقة وهذا في الوسط المائي المحايد Na₂SO₄. وقصد معرفة خصائص ومواصفات المركب النانوتكنولوجي المتحصل عليه، فقد تمت دراسته بماسح المجهر الإلكتروني (SEM)، ومطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS)، إضافة الى استعمال القياس الفولطي الدوري (CV) لتقييم أدائها وتوضيح العلاقة بين خصائص هيكلها. النتائج التي تم الحصول عليها لهذا القطب الجديد تظهر قدرة محددة جيدة هي حوالي 201 F / g.

الكلمات المفتاحية: المكثفات الفائقة الالكتروكيميائية، ورق الكربون، تخزين، أكسيد المنغنيز، قطب كهربائي مركب.

INTRODUCTION

L'énergie consommée au niveau mondial est combustible fossile d'origine non renouvelable (pétrole, gaz naturel, charbon). Les prévisions de la future pénurie de ces ressources fossiles et leur impact sur notre environnement incitent le monde entier à se tourner vers l'exploitation des autres types d'énergies renouvelables et propres. Ces énergies sont plus respectueuses de l'environnement, mieux réparties sur la planète, et surtout complètement gratuites, une fois l'investissement initial récupéré. L'Algérie dispose d'un potentiel énergétique très important, notamment l'énergie solaire. Le gisement solaire en Algérie est le plus important au niveau mondial, surtout dans le grand sud où toutes les applications solaires peuvent voir le jour. Ce qui impose à l'Algérie de revoir sa stratégie de développement des énergies renouvelables, en faveur d'un plus grand engagement des pouvoirs publics pour leur promotion et leur développement [7]. Les qualités des énergies renouvelables sont souvent occultées par leur intermittence. C'est dans ce contexte que beaucoup d'organismes de recherche et tous les grands énergéticiens se sont donc penchés sur la question du stockage de ces énergies. Une des meilleures façons de le faire est d'utiliser les systèmes de stockage électrochimiques. Ces systèmes se divisent en trois grandes familles: les batteries, qui possèdent une forte densité d'énergie et une faible densité de puissance, et les condensateurs diélectriques, qui possèdent au contraire une forte densité de puissance et une faible densité d'énergie [10], et les supercondensateurs dont leur caractéristiques se situent entre celles des batteries et des condensateurs. Ils ont été considérés comme d'excellents candidats pour le stockage de l'énergie en raison de leur densité de puissance importante de l'ordre de plusieurs kWh/kg, longue durée de vie et de leur respect de l'environnement. Les supercondensateurs sont constitués de deux électrodes, positive et négative, plongées dans un électrolyte. Le stockage de l'énergie exploite le phénomène de la double-couche et les réactions électrochimiques. Ces phénomènes se déroulent au niveau de l'interface électrode / électrolyte. Les applications envisagées avec les supercondensateurs s'étalent sur plusieurs domaines tels que [9]: L'automobile, en particulier pour les nouvelles architectures hybrides, le transport collectif urbain; bus, tramways, métros, les trains, les applications industrielles telles que les alimentations de secours, l'électronique domestique portable et la récupération de l'énergie. La structure du matériau d'électrode, en particulier son état de surface, sa surface spécifique et sa distribution de taille de pore auront une grande incidence sur ses performances en termes de capacité. Les principaux matériaux d'électrodes utilisés dans les supercondensateurs sont les matériaux carbonés, les polymères conducteurs ainsi que les oxydes de métaux [10]. Depuis plusieurs années, l'oxyde de manganèse est utilisé comme matériau pour les supercondensateurs à cause de son coût relativement faible et sa capacité spécifique théorique élevée, il est peu néfaste pour l'environnement et possède de bonnes propriétés électrochimiques [10]. Cependant, la capacitance du MnO₂ et ses propriétés de stockage sont limitées par sa faible conductivité électronique (10⁻⁵ à 10⁻⁶ S/cm). Pour surmonter ce manque de conductivité et

améliorer les propriétés de stockage, l'oxyde de manganèse (OM) a besoin d'une combinaison avec un bon conducteur [2]. De nombreuses recherches furent et sont toujours réalisées sur l'utilisation de matériaux carbonés pour électrodes de supercondensateurs. En effet, le carbone est un composé de choix pour réalisation d'électrodes: il est électrochimiquement stable, bon conducteur électronique, peu cher, abondant et permet de développer de grandes surfaces spécifiques (> 500 m²/g) [10]. Ce travail de recherche porte sur la synthèse d'une nouvelle électrode pour les supercondensateurs à base d'oxyde de manganèse et papier carbone (PC). Depuis leur découverte, le PC est largement étudié pour diverses applications, notamment dans le domaine du stockage d'énergie et particulièrement comme matériaux d'électrodes pour supercondensateurs. Le matériau résultant PC-OM a été caractérisé par la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse dispersive en énergie (EDS) et la voltampérométrie cyclique (CV). Les résultats obtenus pour cette nouvelle électrode montre une bonne capacité spécifique est d'environ 201 F / g. La préparation des matériaux est présentée dans la section 2 de cet article. La section 3 consiste à la caractérisation de nano-matériau synthétisé et la discussion des résultats obtenus. L'article a été clôturé par une conclusion.

2. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Le papier carbone a été immergé dans le bain d'acide sulfurique concentré pendant 4 h à une température de 70 °C, puis a été lavé avec de l'eau distillée et séché à 100 °C pendant une nuit. Ensuite l'Oxyde de Manganèse a été déposé sur cette feuille à une température élevée (150° C) à partir d'une solution fraîchement préparée (KMnO₄ + H₂SO₄). Finalement, Le produit résultant a été nettoyé avec l'eau distillée plusieurs fois et séché sous vide à une température de 100°C pendant 24 heures. À la fin, on a préparé papier carbone (PC) et l'oxyde de manganèse déposé sur le papier de carbone (PC-OM).

Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse dispersive en énergie (EDS) et la voltamétrie cyclique dans l'électrolyte aqueux Na₂SO₄ de 1M. Les mesures ont été effectuées à la température ambiante. Les tests électrochimiques ont été réalisés en cellule à trois électrodes dans l'électrolyte Na₂SO₄ de 1M. Les électrodes à base de fil de platine (Pt) et les électrodes SCE ont été utilisées respectivement comme une électrode secondaire et de référence. Le papier microfibre de carbone traité a été utilisé comme électrode de travail. La capacité spécifique C (F/g) est calculée par intégration de la charge à partir de la courbe de voltamétrie cyclique (Q) et ensuite divisant cette charge par la masse de la matière active (m), et la largeur de la fenêtre potentielle (ΔE).

$$C=Q/((\Delta E)\times m) \quad (1)$$

3. RESULTATS

3.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse dispersive en énergie (EDS)

Les électrodes PC et PC-OM ont été caractérisés par MEB et les images sont présentées dans les Figs 1 a et b. Nous pouvons constater sur ces images que la surface de chaque microfibre du papier carbone est propre, lisse et libre de toute agrégation (Fig 1 a). Toutefois, le cliché MEB de substrat PC-OM montre la présence de particules de taille nanométrique à la surface de la fibre (Fig 1 b).

Le spectre Analyse dispersive en énergie (EDS) de PC montre la présence de bande caractéristique du et du carbone « C » (La Fig 1 c). Le spectre de PC-OM montre les bandes de l'oxygène « O », soufre « S », carbone « C » et du manganèse « Mn » respectivement (La Fig 1 d). Ces résultats confirment la présence d'oxyde de manganèse. La formation spontanée de MnO₂ à partir d'ions MnO₄⁻ sur PC s'explique par la différence de potentiel de réduction entre le PC et les ions MnO₄⁻.

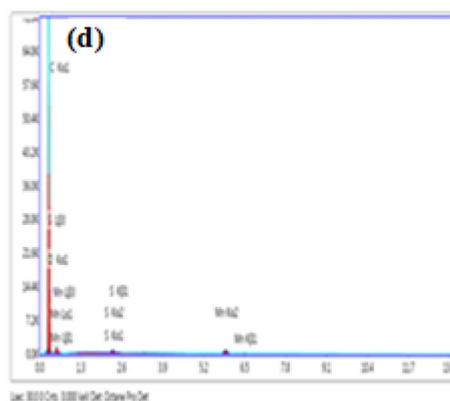
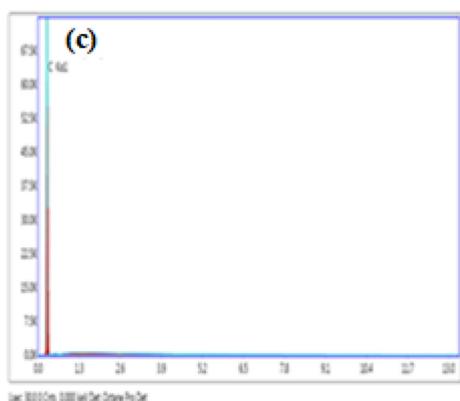
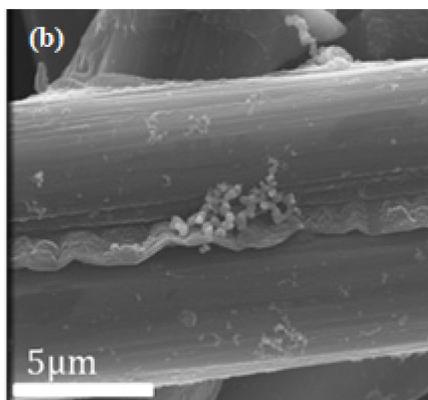
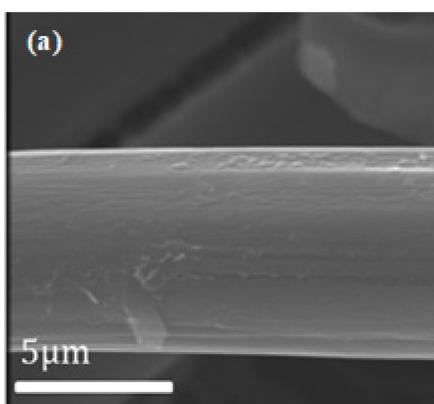


Fig 1. Clichés MEB de PC (a) et de PC-OM (b), Spectres EDX relatifs aux PC (c) et PC-O



3.2. Caractérisation par voltammétrie cyclique

Les mesures électrochimiques des électrodes de carbone PC et PC-OM sont effectuées dans un électrolyte aqueux neutre 1 M Na₂SO₄ à la température ambiante. Les voltamogrammes ont été enregistrés à travers une fenêtre de potentiel allant de 0,1 à 0,9 V/Ag /AgCl.

La Fig 2 présente une comparaison entre les voltamogrammes cycliques des électrodes de PC et de PC-OM enregistrées dans un électrolyte Na₂SO₄ de 1M à une vitesse de balayage de 20 mV / s. Les signaux obtenus nous montrent, dans un premier temps, que le PC (seul) possède des courants extrêmement faibles comparés au PC-OM. En outre le CV de l'électrode PC-OM présente une forme rectangulaire à travers la fenêtre de potentiel étudiée 1V. Cette forme rectangulaire de voltamogramme pour PC-OM indique que le système a un comportement capacitif quasi idéal.

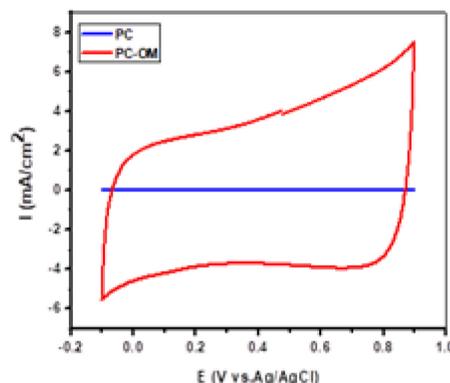
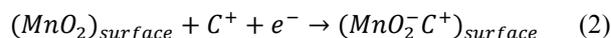


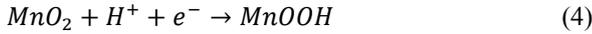
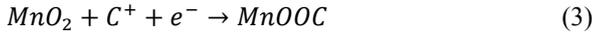
Fig 2. Voltamogrammes de PC et PC-OM à 10 mV/s dans l'électrolyte Na₂SO₄ 1M.

Il y a deux mécanismes possibles de stockage de charge dans ce système. En premier lieu, il est supposé qu'un mécanisme d'adsorption/désorption par chimisorption des cations (C⁺) se produise à la surface de l'électrode (l'équation 2) [2].



Où C⁺ est un proton hydraté ou un cation alcalin. D'un autre côté, la possibilité d'intercalation/ dés intercalation de ces

mêmes espèces ou H^+ se produit au sein du matériel (l'équation 3 et 4).



Les voltamogrammes de PC-OM à différentes vitesses de balayage (1, 5, 10, 20, 50, 100 et 200 mV/s) sont présentés sur la Fig 3. Lorsque les cinétiques augmentent jusqu'au 200 mV/s, les voltamogrammes perdent un peu leur forme, mais restent toujours quasi rectangulaires.

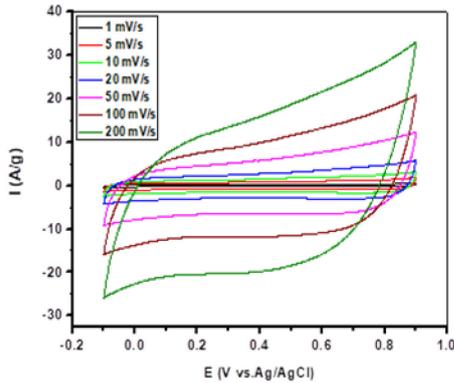


Fig 3. Voltamogrammes de PC-OM en fonction de la vitesse de balayage du PC-OM dans l'électrolyte Na₂SO₄ 1M.

Il est bien connu que la forme du CV 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 4 représente l'évolution de la capacité spécifique de PC-OM en fonction de la vitesse de balayage. La capacité spécifique a été calculée à partir des courbes CV montrés dans la Fig 3 en utilisant l'équation (1). La capacité spécifique de l'électrode est de 201 F/g, ce qui montre les performances élevées de cette électrode. Cela est attribué aux (i) caractères nanométriques des particules de l'oxyde déposées qui favorise l'utilisation électrochimique optimale de la matière active déposée (ii) la conductivité électrique élevée des micro fibre de carbone qui constituent le papier carbone ou le substrat. L'influence de la vitesse de balayage sur la capacitance spécifique est observée tel que nous constatons que le taux de chute de la capacité spécifique est d'environ 36% entre 1 mV/s et 200 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.

La Fig 5 compare les courbes de charge/décharge des électrodes PC et PC-OM à une densité de courant 2 mA/cm² dans l'électrolyte Na₂SO₄ 1M. De manière générale les deux électrodes présentent une typique de forme triangulaire avec une pente linéaire. Le comportement capacitif est plus visible pour l'échantillon PC-OM. Ceci peut se vérifier en observant le temps de décharge. En effet, le PC se décharge

plus rapidement que le PC-OM ce qui impliquera une capacité spécifique plus élevée pour ce dernier.

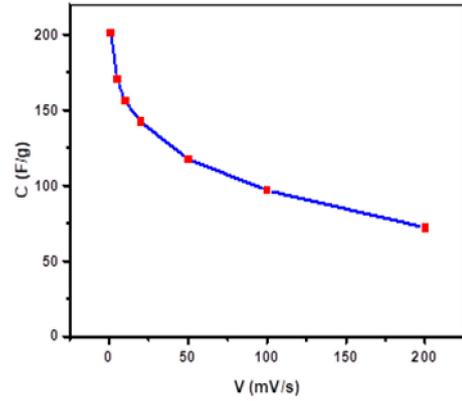


Fig 4. - Évolution de la capacitance spécifique en fonction de la vitesse de balayage du PC-OM dans l'électrolyte Na₂SO₄ 1M.

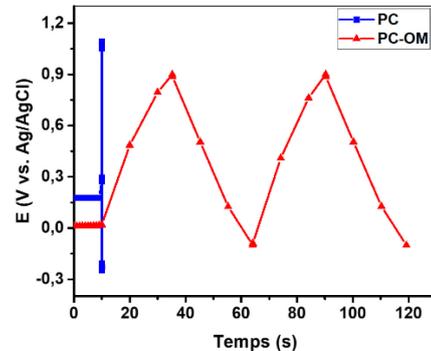


Fig 5. - Courbes charge/décharge à 2 mA/cm² des électrodes PC et PC-OM dans l'électrolyte Na₂SO₄ 1M.

4. CONCLUSIONS

Dans ce travail, une électrode composite à base de papier carbone et oxyde de manganèse (PC-MO) a été synthétisée à partir de mélanges contenant le KMnO₄ et l'acide sulfurique. L'électrode PC-MO a été considérée pour application en supercondensateur pour le stockage des énergies renouvelables. Les matériaux composites obtenus ont été caractérisés par la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse dispersive en énergie (EDS) et la voltamétrie cyclique (CV). Le MEB et EDS confirme la formation des nanoparticules de l'oxyde de manganèse sur le papier carbone. La formation spontanée de l'oxyde de manganèse à partir d'ions MnO₄⁻ sur PC s'explique par la différence de potentiel de réduction entre le PC et les ions MnO₄⁻. La voltamétrie cyclique a permis de confirmer le caractère capacitif pour l'électrode PC-OM qui est caractérisée par une capacité spécifique élevée de l'ordre de 201 F/g, ces performances élevées sont dues au caractère nanométrique de l'oxyde de manganèse déposé et à la conductivité électrique élevée du papier carbone. Les électrodes à base d'oxyde de manganèse déposées sur papier de carbone développé dans ce travail ouvrent de nouveaux horizons pour le stockage des énergies renouvelables.

REFERENCES

- [1]- A. K. Mondal, B.Wang, D.Su, Y.Wang, S.Chen, X.Zhang , and G.Wang, Graphene/MnO₂ hybrid nanosheets as high performance electrode materials for supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics* Vol 143. 2014. 740-746.
- [2]- T. Bordjiba, and D. Bélanger, Direct Redox Deposition of Manganese Oxide on Multi scaled Carbon Nanotube/Microfiber Carbon Electrode for Electrochemical Capacitor. *Journal of The Electrochemical Society*. Vol 156. 2009. 378-384.
- [3]- T. Bordjiba, and D. Bélanger, Development of new nanocomposite based on nanosized-manganese oxide and carbon nanotubes for high performance electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*. Vol 55. 2010. 3428–3433.
- [4]- G. Huang, Y. Zhang, L. Wang, P. Sheng, and H. Peng, Fiber-based MnO₂/Carbon nanotube/polyimide asymmetric supercapacitor. *Carbon*. Vol 66. 2017. 1618-40.
- [5]- D. Gueon and J. H. Moon, MnO₂ Nanoflake-Shelled Carbon Nanotube Particles for High Performance Supercapacitors. *ACS Sustainable Chem. Eng.* Vol 5. 20172445–2453.
- [6]- J. G. Wang, Y. Yang, Z. H. Huang, and F. Kang, A high-performance asymmetric supercapacitor based on carbon and carbon–MnO₂ nanofiber electrodes. *CARBON*. Vol 61. 2013.190-199,.
- [7]- H. ATMANIA, La stratégie d'implantation des énergies renouvelables en Algérie Cas de la photovoltaïque, thèse, 2015.
- [8]- Y. Guetteche, T. Bordjiba, B. Bouguerne, Z. Nabeti, O. Mahmoudi and A. Lemzademi, Development of Composite Material Based on Porous Microfibrous Carbon and Zinc Oxide for Energy Storage Application, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol 12, 1874-1884, 2017.
- [9]- M. H. Lechasseurh, Développement d'électrodes à Base d'oxyde de Manganese (MnO₂) pour Application dans une Supercapacite Electrochimique, Mémoire, 2010.
- [10]- A. MERY, Oxydes de Manganese et ses Composites à Base de Nanotubes de Carbone ou de Graphene Pour la Realisation de Supercondensateurs, thèse, 2016.