



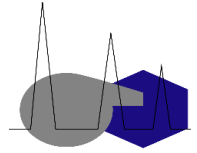
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des sciences appliquées



**Mémoire**

**MASTER ACADÉMIQUE**

**Domaine : Sciences et Technologies.**

**Filière : Génie des procédés**

**Spécialité : Génie de Raffinage**

**Présenté par :**

**- Bouzid Malak**

**- Meddah Oumaima**

**Theme:**

**Développement de super condensateur  
pour la mobilité électrique**

Devant le jury composé de :

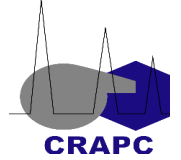
MENNOUCHE DJAMAL	Université Ouargla	Président
BACHA OUSSAMA	Université Ouargla	Examineur
BELKHALFA HAKIM	Université Ouargla	Encadreur

**Année universitaire : 2024/2025**





REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ KASDIMERBAHOUGLA



Faculté des sciences appliquées

## Mémoire

MASTER ACADÉMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies.

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie de Raffinage

Présenté par :

- Bouzid Malak

- Meddah Oumaima

THEME:

**Développement de super condensateur  
pour la mobilité électrique**

Devant le jury composé de :

MENNOUCHE DJAMAL	Université Ouargla	Président
BACHA OUSSAMA	Université Ouargla	Examineur
BELKHALFA HAKIM	Université Ouargla	Encadreur

Année universitaire : 2024/2025

The background is a watercolor-style illustration featuring various flowers in shades of purple, pink, blue, and green, interspersed with green leaves. A large pink butterfly is positioned in the upper left, and a black graduation cap with a yellow tassel is in the upper right. A smaller green butterfly is located in the lower left, and a large pink bow is in the lower right.

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail*

*À mes parents, mes frères, mes sœurs,*

*Aux personnes dont j'ai bien aimé*

*la présence dans ce jour,*

*À mes amies et tous ceux qui me sont chers*

**Bouzid Malak**

**Meddah Oumaima**

# Remerciement

Nos remerciements vont d'abord à Allah, le tout puissant, clément et miséricordieux pour nous avoir donné la volonté et le courage pour accomplir notre étude.

Nos remerciements vont particulièrement à notre encadreur **Dr. Belkhelfa Hakim** pour la confiance et l'intérêt qu'il nous a témoignés tout au long de l'élaboration de ce travail, pour son aide précieuse et ses conseils pertinents.

Nous exprimons également notre profonde gratitude à monsieur le maitre-assistant **Fateh Keffous** pour son accompagnement, ses orientations constructive et ses encouragements tout au long de notre parcours.

Nous tenons à remercier également les membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger notre travail, trouvent ici, l'expression de notre reconnaissance et de nos remerciements anticipés.

Nos parents sont la source de notre réussite et de notre fierté. Qu'ils trouvent ici, l'expression de nos reconnaissances et de notre grand amour !

On souhaite aussi adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apportés leurs aides et qui ont contribués à l'élaboration de ce mémoire.

Enfin, on adresse nos plus sincères remerciements à tous nos amis, qui nous ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

## الملخص

تهدف هذه المذكرة إلى دراسة تطوير المكثفات الفائقة (Super condensateurs) في إطار التنمية المستدامة، من خلال استخدام مواد فعالة نانوية مثل أنابيب الكربون النانوية (NTC)، وأوكسيد الزنك (ZnO)، وكلوريد النحاس الثنائي (CuCl<sub>2</sub>). تم تحضير عدة أقطاب كهروكيميائية باستخدام طرق بسيطة وبيئية، ثم تقييم أدائها باستخدام تقنيات تحليل كهروكيميائية، منها الفولتامترية الدورية وتجارب الشحن والتفريغ.

أظهرت النتائج أن تحسين تركيبة الأقطاب أدى إلى زيادة في السعة النوعية والأداء العام، مما يدعم توجه استخدام هذه المواد في حلول طاقة مستدامة وصديقة للبيئة. توضح هذه الدراسة إمكانيات تطوير مكثفات فائقة ذات كفاءة عالية من خلال استغلال مواد منخفضة التكلفة وصديقة للبيئة، وهو ما يتماشى مع مبادئ التنمية المستدامة في قطاع تخزين الطاقة.

## Résumé

Ce mémoire s'inscrit dans le cadre du développement durable appliqué au domaine du stockage d'énergie, notamment les super condensateurs. Le travail vise à concevoir et caractériser des électrodes basées sur des matériaux nano structurés comme les nanotubes de carbone (NTC), l'oxyde de zinc (ZnO) et le chlorure de cuivre (CuCl<sub>2</sub>), en utilisant des méthodes de préparation simples, économiques et respectueuses de l'environnement.

Les performances électrochimiques ont été évaluées par voltammétrie cyclique (CV) et tests de charge/décharge. Les résultats obtenus montrent une amélioration significative de la capacité spécifique avec les électrodes modifiées, démontrant leur potentiel dans les applications de stockage d'énergie durable. Ce travail met en lumière la faisabilité de développer des super condensateurs efficaces et écologiques en accord avec les principes du développement durable.

# Sommaire

---

Introduction Générale .....	02
-----------------------------	----

## **Chapitre 1 : Electro-chimie, batterie, super condensateur**

Introduction .....	05
I. Electrochimie .....	05
II. Batteries .....	06
II.1. Définition .....	06
II.2. Principes de fonctionnement .....	06
III. Super condensateurs .....	08
III.1. Définition .....	08
III.2. Types de super condensateurs .....	08
III.2.a. Condensateurs à double couche électrochimique (EDLCs) .....	08
III.2.b. Pseudo condensateurs .....	09
III.2.c. Hybrides .....	09
III.3. Avantages des super condensateurs .....	10
III.4. Inconvénients des super condensateurs .....	11
III.5. Différences entre les super condensateurs et les batteries .....	11
Conclusion .....	13

## **Chapitre 2 : super condensateur double couches**

Introduction .....	15
I. Condensateurs électrochimiques à double couche (EDLC) .....	15
I.1. Définition .....	15
I.2. Les Structure des condensateurs à double couche électrique .....	16
I.2.a. Électrolyte .....	17
I.2.b. Électrode .....	18
I.2.c. Séparateur .....	19
I.3. Caractéristiques de la double couche électrique .....	20
I.4. Application .....	21

# Sommaire

---

II. NTC .....	23
II.1. Structure et morphologie .....	25
II.2. Propriétés .....	26
Conclusion .....	27

## Chapitre 3 : Matériels et Méthodes/ Résultats et discussion

Introduction .....	30
I. Produits chimiques .....	30
II. Appareillage électrochimique .....	30
II.1. Les électrodes .....	31
II.1.a. Electrode de référence .....	31
II.1.b. Électrode auxiliaire .....	31
II.1.c. Électrode de travail .....	32
III. Techniques électrochimiques .....	32
III.1 Voltammétrie cyclique .....	33
III.1.1. Introduction .....	33
III.1.2. Principe de la méthode .....	33
III.1.3. Avantages de la méthode .....	33
III.2. Charge-décharge .....	33
IV. Méthodologie .....	34
IV.1. Préparation des suspensions et dépôt sur substrat .....	34
IV.1.a. Première expérience .....	35
IV.1.b. Deuxième expérience .....	36
IV.1.c. Troisième expérience .....	38
V. Mesures électrochimiques .....	39
V.1. Voltammétrie cyclique (CV) .....	39
V.2. Charge-décharge (CD) .....	39
VI. Résultats et discussion .....	39

## Sommaire

---

VI.1. Résultats de la voltammétrie cyclique (CV) .....	40
VI.2. Résultats de la charge-décharge (CD) .....	42
VII. Stabilité électrochimique .....	45
Conclusion .....	46
Bibliographie .....	50

# Liste de figures

Figure 1 : Comparaison de la densité d'énergie et de puissance des dispositifs de stockage.

Figure 2 : (a) Condensateurs à double couche électrochimique

Figure 3 : (b) Pseudo condensateurs

Figure 4 : (c) Super condensateurs Hybrides

Figure 5 : Schéma de classification du super condensateur

Figure 6 : Schéma d'un condensateur commercial à double couche enroulé en spirale

Figure 7 : Schéma de la structure d'un condensateur électrochimique à double couche

Figure 8 : Modèle simple de Helmholtz de la double couche électrique.

Figure 9 : Représentation du processus de charge des condensateurs électrochimiques à double couche (EDLCs).

Figure 10 : Structure NTC.

Figure 11 : Analyses EDX des nanotubes de carbone.

Figure 12 : Dispositif expérimental le Voltalab.

Figure 13 : Électrode de référence.

Figure 14 : Électrode auxiliaire.

Figure 15 : nanotube de Carbone (NTC).

Figure 16 : (NTC+éthanol) avant l'ultrasons.

Figure 17 : (NTC+éthanol) après l'ultrasons.

Figure 18 : substrat (NTC+éthanol).

Figure 19 : celle avec les électrodes.

Figure 20 : ZnO poudre.

Figure 21 : (NTC+éthanol) + ZnO.

Figure 22 : CuCl<sub>2</sub>(poudre).

Figure 23 : (NTC+éthanol) + CuCl<sub>2</sub>.

Figure 24 : La voltammétrie cyclique (CV) de NTC seule.

Figure 25 : La voltammétrie cyclique (CV) de NTC +ZnO.

Figure 26 : La voltammétrie cyclique (CV) de NTC +CuCl<sub>2</sub>.

Figure 27 : Comparaison des courbes de voltammétrie cyclique.

Figure 28 : Les courbes de charge-décharge NTC.

Figure 29 : Les courbes de charge-décharge (NTC +ZnO).

Figure 30 : Les courbes de charge-décharge (NTC +CuCl<sub>2</sub>).

Figure 31 : Comparaison des courbes charge-décharge (CD).

**Liste des Table:**

Table 1 : Composition des électrodes testées et objectifs associés pour l'étude électrochimique.

Table 2 : Puissance de La voltammétrie cyclique (CV) .

Table 3 : Puissance de charge/décharge (CD).

**Introduction**

**Générale**

### **Introduction Générale :**

Les ressources non renouvelables sont responsables d'une grande part de la production d'énergie dans le monde [1]. Cependant, en plus de ne pas être renouvelables, ces sources d'énergie ne sont pas respectueuses de l'environnement. Face à cela, l'intérêt pour les sources d'énergie renouvelables, telles que le solaire et l'éolien, a augmenté au cours des dernières décennies [1]. Néanmoins, ces technologies sont intermittentes et leur production maximale ne coïncide pas toujours avec la demande énergétique. En conséquence, de nombreuses recherches ont été orientées vers des solutions de stockage d'énergie durables et fiables, qui proposent des approches progressives et respectueuses de l'environnement [2], [3]. Parmi ces approches, le développement des condensateurs électrochimiques s'est distingué pour le stockage de l'énergie électrique [1], [2], [4]–[6]. Le supercondensateur stocke l'énergie électrique à l'interface électrode–électrolyte par la formation d'une double couche électrique (DLE) lors de l'application d'un potentiel électrique [7]. Les supercondensateurs peuvent être chargés et déchargés à des taux de courant élevés [2], avec une longue durée de vie ( $> 10\,000$  cycles) [4], [8] et une densité de puissance élevée (10 kW/kg), soit au moins un ordre de grandeur supérieur aux batteries conventionnelles [4]. Grâce à leurs caractéristiques, les supercondensateurs sont fortement sollicités comme technologie complémentaire dans les systèmes électriques à démarrage rapide, tels que les véhicules électriques, les systèmes de stockage à base de batteries, entre autres. Les supercondensateurs se situent entre les condensateurs conventionnels et les batteries en termes de densité de puissance et d'énergie. Autrement dit, les supercondensateurs ont une puissance plus élevée que les batteries, mais une capacité de stockage inférieure. En revanche, comparés aux condensateurs conventionnels, leur densité d'énergie est plus élevée, bien que leur puissance soit moindre.

Les technologies établies de production d'électrodes utilisent des matériaux carbonés dont le mécanisme de stockage repose sur la double couche électrochimique formée à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Ainsi, la capacité dépend principalement de la surface accessible aux ions de l'électrolyte. Les facteurs importants influençant les performances électrochimiques sont : la surface spécifique, la forme et la structure des pores, la distribution de la taille des pores, la fonctionnalisation de surface et la conductivité électrique []. Une surface spécifique élevée, dans le cas des matériaux carbonés, permet une forte accumulation de charges à l'interface électrode–électrolyte. Pour améliorer la capacité spécifique des matériaux carbonés, au-delà de la taille des pores et de la surface spécifique élevée, la fonctionnalisation de surface doit également être prise en compte. Parmi les matériaux carbonés utilisés comme matériaux

## *Introduction Général*

---

d'électrodes, on trouve le charbon actif, les aérogels de carbone, les nanotubes de carbone, le graphène, etc.

# Chapter I:

Electro-chimie ,batterie ,

super condensateur

## Introduction :

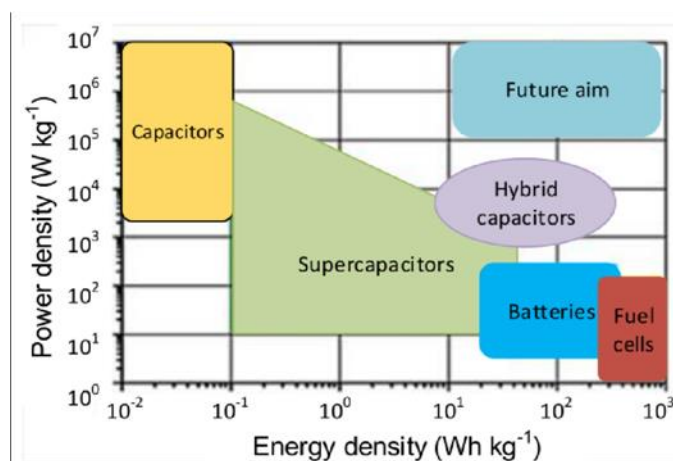
Le stockage électrochimique de l'énergie fait référence au processus de conversion de l'énergie chimique en énergie électrique et inversement, en utilisant le transfert d'électrons et d'ions au niveau des électrodes. Il inclut des dispositifs tels que les batteries et les supercondensateurs, qui jouent un rôle essentiel dans le stockage et la conversion de l'énergie pour diverses applications comme les véhicules électriques et les stimulateurs cardiaques.[10]

## I. Électrochimie :

L'électrochimie est une branche de la chimie physique qui étudie les relations entre l'énergie électrique et les transformations chimiques. Elle se concentre sur les réactions dans lesquelles des électrons sont transférés entre différentes espèces, impliquant généralement des conducteurs et des électrolytes. Ces réactions, appelées réactions rédox (réduction-oxydation), sont au cœur du fonctionnement des dispositifs tels que les batteries et les supercondensateurs.[11]

Au cœur de l'électrochimie, on retrouve :

- Électrodes : Matériaux conducteurs (généralement des métaux ou à base de carbone) où se produisent les réactions rédox.
- Électrolyte : Conducteur ionique permettant le passage des espèces chargées (ions) entre les électrodes.
- Potentiel électrique : Force motrice du déplacement des électrons (tension).[12]



**Figure 1:** Comparaison de la densité d'énergie et de puissance des dispositifs de stockage[81].

**II. Batteries :****II.1. Définition :**

En électricité et en électrochimie, une batterie est une catégorie de dispositifs qui convertissent directement l'énergie chimique en énergie électrique. Bien que le terme « batterie », au sens strict, désigne un assemblage de deux ou plusieurs cellules galvaniques capables de réaliser cette conversion d'énergie, il est couramment utilisé pour désigner une seule cellule de ce type.

Chaque batterie (ou cellule) possède une cathode, ou électrode positive, et une anode, ou électrode négative. Ces électrodes doivent être séparées par un électrolyte, dans lequel elles sont souvent immergées, permettant le passage des ions entre les électrodes. Les matériaux des électrodes ainsi que l'électrolyte sont choisis et disposés de manière à développer une force électromotrice suffisante (mesurée en volts) et un courant électrique (mesuré en ampères) entre les bornes de la batterie, permettant ainsi d'alimenter des lampes, machines ou autres dispositifs. Étant donné qu'une électrode ne contient qu'un nombre limité d'unités d'énergie chimique transformable en énergie électrique, une batterie de taille donnée a une capacité limitée et finira par s'épuiser. Les éléments actifs d'une batterie sont généralement enfermés dans un boîtier muni d'un couvercle (ou d'une enveloppe) qui empêche l'air d'entrer, retient le solvant de l'électrolyte à l'intérieur et assure la structure de l'ensemble.

Les batteries sont classées en deux grandes catégories : (1) les batteries primaires et (2) les batteries secondaires, ou batteries de stockage. Les batteries primaires sont conçues pour être utilisées jusqu'à ce que leur tension devienne insuffisante pour alimenter un dispositif, puis elles sont jetées. Les batteries secondaires, quant à elles, possèdent de nombreuses caractéristiques de conception spécifiques, ainsi que des matériaux particuliers pour les électrodes, leur permettant d'être régénérées (rechargées). Après une décharge partielle ou complète, elles peuvent être rechargées par l'application d'une tension en courant continu (CC). Bien que l'état initial ne soit généralement pas entièrement restauré, la perte par cycle de recharge dans les batteries commerciales n'est qu'une fraction de 1 %, même dans des conditions variables.[13]

**II.2. Principes de fonctionnement :**

L'anode d'une cellule électrochimique est généralement un métal qui s'oxyde (perd des électrons) à un potentiel situé entre 0,5 volt et environ 4 volts au-dessus de celui de la cathode. La cathode consiste généralement en un oxyde ou un sulfure métallique qui se réduit (gagne des électrons), en acceptant également des ions dans sa structure. Un lien conducteur via un circuit externe (par exemple, une lampe ou un autre dispositif) doit être fourni pour permettre aux électrons de circuler de l'anode vers le contact négatif de la batterie. Une quantité suffisante d'électrolyte doit également être présente. L'électrolyte est constitué d'un solvant (eau, liquide organique ou même solide) et d'une ou plusieurs substances

chimiques qui se dissocient en ions dans le solvant. Ces ions servent à transporter les électrons et la matière chimique à travers l'intérieur de la cellule afin d'équilibrer le flux de courant électrique à l'extérieur de la cellule pendant son fonctionnement.

L'utilité d'une batterie est limitée non seulement par sa capacité, mais aussi par la rapidité avec laquelle le courant peut en être extrait. Les ions choisis pour la solution électrolytique doivent être capables de se déplacer suffisamment vite dans le solvant pour acheminer la matière chimique entre les électrodes à un rythme équivalent à la demande électrique. Les performances de la batterie sont donc limitées à la fois par les vitesses de diffusion des substances chimiques internes et par la capacité.

La tension d'une cellule individuelle et les vitesses de diffusion en son sein diminuent toutes deux si la température baisse par rapport à un point de référence, tel que 21 °C. Si la température descend en dessous du point de congélation de l'électrolyte, la cellule produira généralement très peu de courant utile et pourra subir une déformation interne, entraînant des dommages et une baisse de performance, même après un retour à température normale. Si la température est délibérément augmentée, une décharge plus rapide peut être maintenue, mais cela n'est généralement pas recommandé, car les substances chimiques de la batterie peuvent s'évaporer ou réagir spontanément entre elles, conduisant à une défaillance prématurée.[13]

Les batteries utilisées dans les véhicules électriques (VE) représentent l'application la plus connue et la plus couramment utilisée dans les systèmes de puissance, en raison de leur capacité à transformer une source d'énergie chimique en énergie électrique et inversement [14–18]. Les batteries sont évaluées en fonction de leur capacité énergétique et de puissance ; ainsi, les caractéristiques les plus importantes à prendre en compte lors de la conception d'un système hybride de stockage d'énergie (HESS) sont la capacité de la batterie, mesurée en ampères-heures (Ah), avec des valeurs variant entre 0,02 et 40 selon le type de VE à batterie (BEV) [16], la quantité d'énergie stockée dans une batterie, mesurée en watt-heures (Wh), avec une énergie spécifique comprise entre 30 et 180 Wh/kg [17,18], et l'état de charge utilisable (SOC) de la batterie, qui indique le pourcentage d'énergie actuellement contenu dans la batterie [16]. Sur le marché, il existe de nombreuses variantes de batteries selon leur structure chimique. Actuellement, les batteries au plomb-acide, les batteries à hydrure métallique de nickel (Ni-MH) et les batteries lithium-ion sont les trois types de batteries rechargeables les plus couramment utilisées dans les VE [14–15,17–19].

### **III. Super condensateurs :**

#### **III.1. Définition :**

Les supercondensateurs (également appelés condensateurs à double couche électrique ou ultra condensateurs) sont des dispositifs de stockage d'énergie dotés d'une très grande capacité et d'une faible résistance interne. Ils sont capables de stocker et de fournir de l'énergie à des taux relativement plus

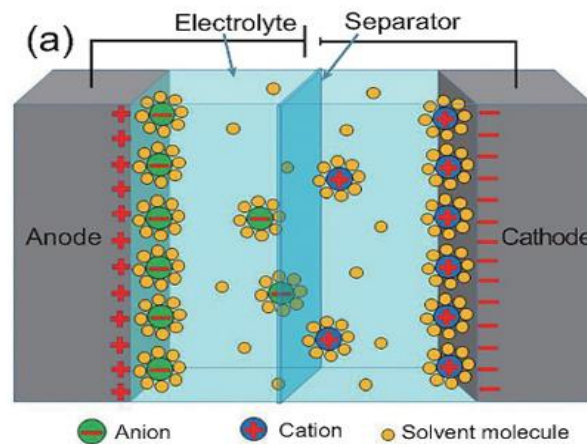
élevés que les batteries, en raison de leur mécanisme de stockage basé sur une simple séparation des charges à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte [20-21].

### III.2. Types de super condensateurs :

Le principe de fonctionnement des supercondensateurs repose sur le stockage de l'énergie et la distribution des ions provenant de l'électrolyte sur la surface des électrodes. En fonction du mécanisme de stockage de l'énergie, les supercondensateurs sont classés en trois catégories : les condensateurs électrochimiques à double couche, les pseud condensateurs et les supercondensateurs hybrides.

#### III.2.a. Condensateurs à double couche électrochimique (EDLCs):

Les condensateurs à double couche électrique (EDLCs) sont des dispositifs de stockage d'énergie qui stockent l'énergie grâce à l'accumulation de charges dans la double couche électrique (EDL). Un EDLC est composé de deux électrodes, d'un électrolyte, d'un séparateur empêchant les deux électrodes de créer un court-circuit, et de deux collecteurs de courant connectés aux électrodes. Les électrodes sont poreuses et présentent une surface spécifique élevée afin de maximiser la densité de charge dans la EDL. Un bon matériau d'électrode doit maximiser la densité énergétique spécifique tout en maintenant une densité de puissance élevée, être économique, sûr à manipuler, et facile à produire [22].



**Figure 2:** (a) électrice double couche condensateur[82].

#### III.2.b. Pseudo condensateurs:

Contrairement aux EDLCs qui stockent la charge de manière électrostatique, les pseudo condensateurs stockent la charge via un processus faradique impliquant un transfert de charge entre l'électrode et l'électrolyte [28]. Lorsqu'un potentiel est appliqué à un pseudo condensateur, des réactions de réduction et d'oxydation se produisent sur le matériau de l'électrode, impliquant un passage de charge à travers la double couche, ce qui entraîne un courant faradique circulant dans la cellule du supercondensateur. Le processus faradique impliqué permet aux pseudocondensateurs d'atteindre une

capacité spécifique et des densités d'énergie plus élevées que celles des EDLCs. Les exemples incluent les oxydes métalliques et les polymères conducteurs. Cela suscite un intérêt croissant pour ces matériaux mais, en raison de la nature faradique, les réactions d'oxydoréduction comme dans les batteries impliquent également une instabilité au cours des cycles et une faible densité de puissance.[23-24]

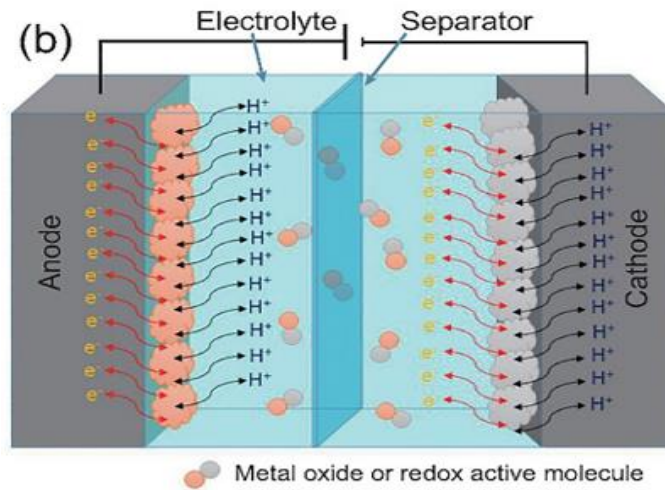


Figure 3: (b) pseudo condensateur[82].

### III.2.c. Hybrides :

Comme nous l'avons vu, les EDLCs offrent une bonne stabilité cyclique et de bonnes performances en puissance, tandis que les pseudo condensateurs offrent une capacité spécifique supérieure. Un système hybride combine ces deux caractéristiques, en associant une électrode de type batterie (source d'énergie) à une électrode de type condensateur (source de puissance) dans une même cellule[26-27]. Avec une bonne combinaison d'électrodes, il est possible d'augmenter la tension de la cellule, ce qui améliore à la fois les densités d'énergie et de puissance. Plusieurs combinaisons ont été testées dans le passé, avec des électrodes positives et négatives dans des électrolytes aqueux et inorganiques. Généralement, l'électrode faradique augmente la densité énergétique au détriment de la stabilité cyclique, principal inconvénient des dispositifs hybrides par rapport aux EDLCs. Il est donc crucial d'éviter de transformer un bon supercondensateur en une batterie ordinaire[28]. Actuellement, les chercheurs se concentrent sur trois types de super condensateurs hybrides, distingués par leurs configurations d'électrodes : composite, asymétrique et de type batterie.

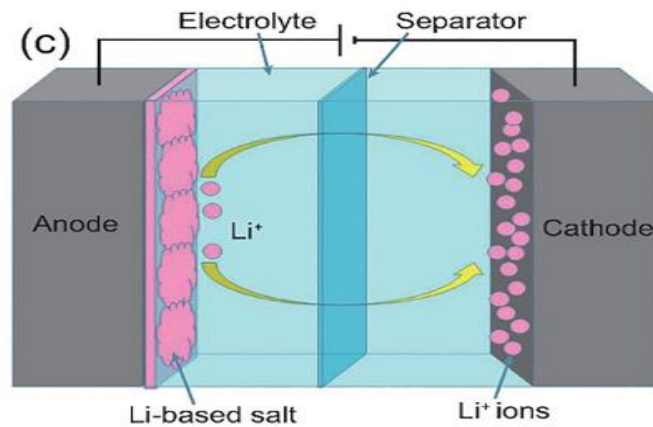


Figure 4: (c) hybrid super condensateurs[82].

Diagramme classification du super condensateur:

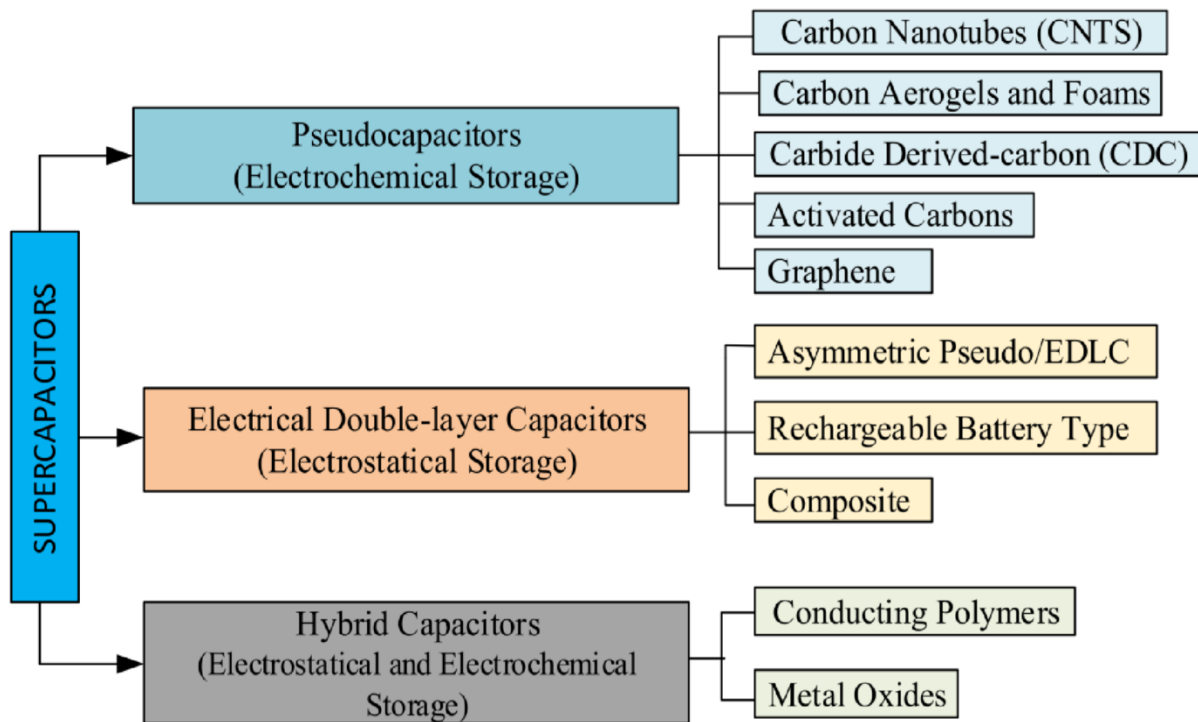


Figure 5: Diagramme classification du super condensateur[83,84].

III.3. Avantages des super condensateurs:

- **Haute densité de puissance** : Les supercondensateurs peuvent délivrer une puissance élevée, ce qui les rend idéaux pour des applications nécessitant un transfert rapide d'énergie, telles que le freinage régénératif dans les véhicules électriques et la réduction des pics de charge dans les systèmes industriels.

- **Charge rapide** : Contrairement aux batteries qui nécessitent des heures pour se recharger, les super condensateurs peuvent être chargés en quelques secondes ou minutes, offrant ainsi une grande efficacité et des délais de fonctionnement réduits.
- **Longue durée de vie en cycles** : Les super condensateurs ont une durée de vie cyclique bien plus longue que les batteries traditionnelles, certains modèles pouvant endurer des millions de cycles charge-décharge sans dégradation significative, ce qui en fait une solution rentable pour le stockage d'énergie à long terme.
- **Large plage de température** : Les super condensateurs peuvent fonctionner de manière fiable dans une large plage de températures, de -40 °C à 85 °C, voire plus, ce qui les rend adaptés aux environnements extrêmes.
- **Durabilité environnementale** : Face aux préoccupations croissantes liées à la pollution et au changement climatique, les super condensateurs représentent une alternative plus durable aux technologies de stockage d'énergie conventionnelles. Ils sont généralement fabriqués à partir de matériaux respectueux de l'environnement et peuvent être recyclés en fin de vie [30-29].

**III.4. Inconvénients des super condensateurs:**

- Les super condensateurs présentent des taux d'auto-décharge élevés.
- Ils ont des limites de tension faibles, ce qui nécessite des connexions en série pour atteindre des tensions élevées.
- Ils présentent la plus forte absorption diélectrique parmi tous les types de condensateurs.
- Le spectre énergétique complet ne peut pas être utilisé en raison de la décharge linéaire de la tension[31].

**III.5. Différences entre les supercondensateurs et les batteries :**

Caractéristique	Supercondensateu	Batterie
Principe de fonctionnement	Stocke l'énergie par accumulation électrostatique (double couche électrique ou pseudo-capacité)	Stocke l'énergie via des réactions chimiques (électrochimiques)

<b>Densité d'énergie</b>	Faible (1 à 10 Wh/kg)	Élevée (100 à 265 Wh/kg pour Li-ion)
<b>Densité de puissance</b>	Très élevée (jusqu'à 10 000 W/kg)	Plus faible (200–2 000 W/kg)
<b>Durée de vie</b>	Très longue (jusqu'à 1 million de cycles)	Limitée (500 à 2000 cycles)
<b>Temps de charge/décharge</b>	Très rapide (quelques secondes)	Plus lent (minutes à heures)
<b>Applications</b>	Freinage régénératif, alimentation de secours, véhicules hybrides	Smartphones, ordinateurs portables, voitures électriques
<b>Coût par Wh</b>	Plus élevé	Moins élevé

[33-32]

**Conclusion:**

Le développement de nouvelles sources d'énergie propre est d'une importance capitale dans la recherche de substituts aux ressources énergétiques nuisibles à l'environnement telles que le charbon et le pétrole. En conséquence, les supercondensateurs suscitent un intérêt croissant. Bien qu'ils ne soient pas encore commercialisés pour tous les usages, ils sont spécifiquement utilisés pour la protection de la mémoire dans les dispositifs électroniques. Les ultra condensateurs sont également utilisés dans les ascenseurs, les grues et divers moyens de transport comme les voitures, les bus, les trains, etc.

Les super condensateurs électrochimiques se distinguent par leur durée de vie en cycles plus longue et leur densité de puissance élevée par rapport aux batteries. Au cours des trois

dernières décennies, des avancées expérimentales et théoriques significatives ont été réalisées dans le domaine des super condensateurs électriques. Une grande variété de matériaux carbonés a été étudiée pour la fabrication des électrodes des systèmes à super condensateurs.

# Chapitre II :

super condensateur double

couches

**Introduction :**

Avec le développement rapide de l'économie mondiale, l'épuisement des combustibles fossiles et l'augmentation de la pollution environnementale, il devient urgent de trouver des sources d'énergie efficaces, propres et durables, ainsi que de nouvelles technologies associées à la conversion et au stockage de l'énergie.

**I. Condensateurs électrochimiques à double couche (EDLC) :****I.1. Définition :**

Les condensateurs électrochimiques à double couche (EDLC, pour Electrochemical Double Layer Capacitors) sont constitués de deux électrodes à base de carbone, d'un électrolyte et d'un séparateur. Les EDLC stockent la charge de manière électrostatique, ou non faradique, sans transfert de charge entre l'électrode et l'électrolyte. Ils utilisent une double couche électrochimique de charges pour stocker l'énergie. Lorsqu'une tension est appliquée, des charges s'accumulent à la surface des électrodes. Par attraction naturelle des charges opposées, les ions de l'électrolyte diffusent à travers le séparateur vers les pores de l'électrode de charge opposée. Cependant, les électrodes sont conçues pour empêcher la recombinaison des ions. Ainsi, une double couche de charge se forme à chaque électrode. Ces doubles couches, combinées à une augmentation de la surface spécifique et à une diminution de la distance entre les électrodes, permettent aux EDLC d'atteindre des densités d'énergie supérieures à celles des condensateurs conventionnels [12-34].

Puisqu'il n'y a pas de transfert de charge entre l'électrolyte et l'électrode, aucun changement chimique ou de composition n'est associé aux processus non faradiques. Pour cette raison, le stockage de charge dans les EDLC est hautement réversible, ce qui leur permet d'atteindre une très grande stabilité en cyclage. Les EDLC fonctionnent généralement avec des performances stables sur un très grand nombre de cycles de charge-décharge, parfois jusqu'à  $10^6$  cycles. En revanche, les batteries électrochimiques sont généralement limitées à environ  $10^3$  cycles. Grâce à leur stabilité en cyclage, les EDLC conviennent bien aux applications dans des environnements difficilement accessibles pour l'entretien, comme les fonds marins ou les régions montagneuses [12-34, 35].

Les caractéristiques de performance d'un EDLC peuvent être ajustées en modifiant la nature de l'électrolyte. Un EDLC peut utiliser un électrolyte aqueux ou organique. Les électrolytes aqueux, tels que  $H_2SO_4$  et  $KOH$ , présentent généralement une résistance série équivalente (ESR) plus faible et des exigences de taille de pores minimale plus faibles que les

électrolytes organiques, tels que l'acétonitrile. Cependant, les électrolytes aqueux ont aussi des tensions de claquage plus faibles. Ainsi, le choix entre un électrolyte aqueux ou organique implique de considérer les compromis entre la capacité, la résistance ESR et la tension [12-34, 36]. En raison de ces compromis, le choix de l'électrolyte dépend souvent de l'application visée du super condensateur.

Bien que la nature de l'électrolyte soit d'une grande importance dans la conception d'un super condensateur, les sous-classes d'EDLC sont principalement distinguées par la forme du carbone utilisée comme matériau d'électrode. Les matériaux d'électrode à base de carbone présentent généralement une surface spécifique plus élevée, un coût plus faible et des techniques de fabrication mieux établies que d'autres matériaux comme les polymères conducteurs ou les oxydes métalliques [12-34, 36]. Différentes formes de matériaux carbonés pouvant être utilisées pour stocker la charge dans les électrodes EDLC incluent les charbons activés, les aérogels de carbone et les nanotubes de carbone.

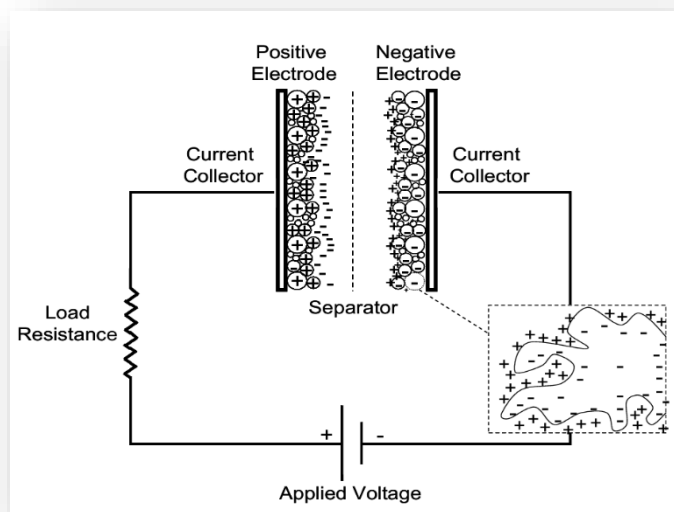


Figure 6: Schéma d'un condensateur commercial à double couche enroulé en spirale[85].

**I.2. Les Structure des condensateurs à double couche électrique :**

Les EDLCs (condensateurs à double couche électrique) comprennent généralement deux électrodes (négative et positive) et un séparateur imprégné d'un électrolyte. Le séparateur est constitué d'un matériau électriquement isolant tel que de la fibre de verre ou du papier filtre en cellulose, afin d'éviter les courts-circuits internes causés par le contact physique direct entre les électrodes à l'intérieur de la cellule assemblée. Les dispositifs EDLC peuvent avoir une

configuration soit symétrique, soit asymétrique, selon la nature des électrodes négative et positive [37]. Les dispositifs symétriques possèdent deux électrodes identiques, ce qui signifie que les électrodes négative et positive sont fabriquées à partir du même matériau et présentent des mécanismes de stockage analogues [38]. En revanche, les dispositifs asymétriques sont fabriqués en utilisant deux types différents de matériaux d'électrode, avec des mécanismes de stockage distincts, afin d'élargir la fenêtre de tension de fonctionnement [39]. En effet, la principale différence entre les systèmes symétriques et asymétriques réside dans la fenêtre de tension de fonctionnement. Les dispositifs symétriques ont des fenêtres de tension limitées, généralement inférieures à 1,0 V, et sont uniquement utilisés avec des électrolytes aqueux [40]. En revanche, les dispositifs asymétriques présentent des fenêtres de tension allant jusqu'à 2,0 V [41]. La configuration structurelle la plus courante pour les dispositifs asymétriques est la combinaison d'un matériau carboné dans la partie anodique avec un matériau pseudo capacitif dans la partie cathodique [42]. Les dispositifs asymétriques sont une conception bien reconnue pour les super condensateurs de nouvelle génération en raison de leur fenêtre de tension plus large et de leur densité d'énergie plus élevée.



**Figure 7:** Schéma de la structure d'un condensateur électrochimique à double couche[86].

**I.2.a.Électrolyte:**

Outre les deux électrodes, l'électrolyte, qui se trouve à l'intérieur du séparateur ainsi qu'à l'intérieur des couches de matériau actif, constitue également l'un des composants les plus importants des super condensateurs (ES). Les exigences pour un électrolyte dans un ES incluent : une large fenêtre de tension, une grande stabilité électrochimique, une concentration ionique

élevée et un petit rayon ionique solvaté, une faible résistivité, une faible viscosité, une faible volatilité, une faible toxicité, un faible coût ainsi qu'une disponibilité en haute pureté.

L'électrolyte utilisé dans un ES peut être classé en trois types : (1) électrolyte aqueux, (2) électrolyte organique, et (3) liquides ioniques (LI)[43].

(1) Électrolyte aqueux : Comparés aux électrolytes organiques, les électrolytes aqueux (comme les solutions aqueuses de  $H_2SO_4$ ,  $KOH$ ,  $Na_2SO_4$  et  $NH_4Cl$ , etc.) peuvent offrir une concentration ionique plus élevée et une résistance plus faible. Les ES contenant un électrolyte aqueux peuvent présenter une capacité et une puissance supérieures à ceux utilisant des électrolytes organiques, probablement en raison de la concentration ionique plus élevée et du plus petit rayon ionique. De plus, les électrolytes aqueux peuvent être préparés et utilisés sans contrôler rigoureusement les procédés de préparation, tandis que les électrolytes organiques nécessitent des processus stricts pour obtenir une pureté ultra-élevée [44].

(2) Électrolyte organique : Par rapport aux électrolytes aqueux, les électrolytes organiques peuvent fournir une fenêtre de tension allant jusqu'à 3,5 V. C'est un avantage majeur des électrolytes organiques sur les électrolytes aqueux. Parmi les électrolytes organiques, l'acétonitrile et le carbonate de propylène (PC) sont les solvants les plus couramment utilisés. L'acétonitrile peut dissoudre une plus grande quantité de sels que d'autres solvants, mais présente des problèmes environnementaux et de toxicité. Les électrolytes à base de PC sont plus respectueux de l'environnement et offrent une large fenêtre électrochimique, une large plage de température de fonctionnement ainsi qu'une bonne conductivité. De plus, des sels organiques comme le tétra éthyle ammonium tétra fluor borate, le tétra éthyle phosphonium tétra fluor borate et le tri éthyle méthyl ammonium tétra fluor borate ( $TEMABF_4$ ) sont également utilisés dans les électrolytes des ES[45].

(3) Liquides ioniques (LI) : Un sel peut être fondu, c'est-à-dire « liquéfié », en fournissant de la chaleur au système pour contrebalancer l'énergie de réseau cristallin du sel. Un tel système est appelé sel fondu ou liquide ionique. Les LI peuvent exister sous forme liquide à des températures désirées. Leurs propriétés intéressantes en font des candidats prometteurs pour les électrolytes des ES. Ces propriétés incluent une faible pression de vapeur, une grande stabilité thermique et chimique, une faible inflammabilité, une large fenêtre de stabilité électrochimique allant de 2 à 6 V (en général environ 4,5 V), et une conductivité de l'ordre de  $10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Étant donné que les LI sont sans solvant, il n'existe pas d'enveloppe de solvation, ce qui permet une identification précise de la taille des ions[46].

**I.2.b.Électrode:**

La capacité et le stockage de charge des ES dépendent intimement des matériaux d'électrode utilisés. Ainsi, le développement de nouveaux matériaux avec une capacité élevée et des performances améliorées par rapport aux matériaux actuels constitue la méthode la plus importante pour surmonter ces défis[12-47].

En général, les matériaux d'électrode pour ES peuvent être classés en trois types :

(1) matériaux carbonés,

(2) oxydes métalliques.

(1) Matériaux carbonés : Les matériaux carbonés stockent la charge principalement dans une double couche électrochimique formée à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, plutôt que dans le volume du matériau capacitif. Par conséquent, la capacité dépend principalement de la surface accessible aux ions de l'électrolyte. Les facteurs importants influençant leurs performances électrochimiques sont : la surface spécifique, la distribution de taille des pores, la forme et la structure des pores, la conductivité électrique et la fonctionnalisation de surface. Parmi ces facteurs, la surface spécifique et la taille des pores sont déterminantes[48].

Le carbone destiné aux super condensateurs à double couche doit posséder trois propriétés :

(1) une surface spécifique élevée, de l'ordre de  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

(2) une bonne conductivité intra- et inter-particulaire dans des matrices poreuses.

(3) une bonne accessibilité de l'électrolyte aux pores internes du matériau carboné.

Selon ces trois propriétés, la règle générale dans le choix des matériaux d'électrode pour super condensateurs est d'obtenir une surface spécifique élevée et accessible avec une bonne conductivité électrique. Par exemple : les nanotubes de carbone (CNT) [49].

(2) Oxydes métalliques : En général, les oxydes métalliques peuvent offrir une densité d'énergie plus élevée que les matériaux carbonés classiques et une meilleure stabilité électrochimique que les matériaux polymères. Ils stockent l'énergie non seulement par des mécanismes électrostatiques comme les matériaux carbonés, mais également via des réactions faradaïques électrochimiques entre les matériaux d'électrode et les ions dans une fenêtre de potentiel appropriée [50].

**I.2.c.Séparateur:**

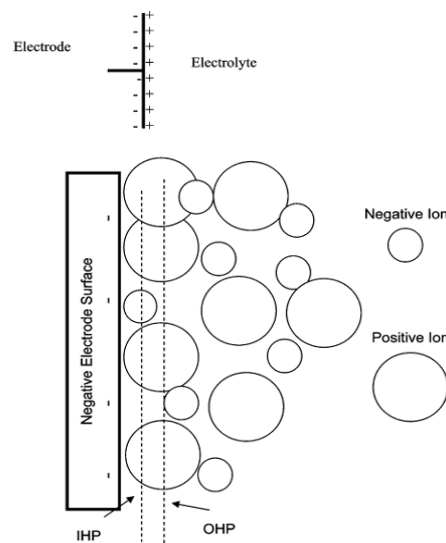
Le séparateur empêche le contact électrique direct entre les deux électrodes, tout en étant perméable aux ions, permettant ainsi le transfert de charge ionique. Des séparateurs en

polymère ou en papier peuvent être utilisés avec des électrolytes organiques, tandis que des séparateurs en céramique ou en fibres de verre sont souvent utilisés avec des électrolytes aqueux. Pour de meilleures performances de type EDLC (condensateurs à double couche), le séparateur doit avoir une haute résistance électrique, une bonne conductivité ionique et une faible épaisseur.[51]

**I.3. Caractéristiques de la double couche électrique :**

Lorsqu’une électrode, c’est-à-dire un conducteur électronique, est immergée dans une solution électrolytique, c’est-à-dire un conducteur ionique, une organisation spontanée des charges se produit à la surface de l’électrode et dans l’électrolyte faisant face à cette surface. Cette double couche électrique (DCE) se forme à l’interface électrode-électrolyte, avec une couche située à la surface interne du conducteur et l’autre dans l’électrolyte, comme illustré à la figure (5) Les deux couches chargées se comportent comme un condensateur physique, les charges présentes dans la solution et dans le conducteur étant séparées par une distance de l’ordre des dimensions moléculaires [52-21].

Les caractéristiques de la DCE dépendent de la structure de surface de l’électrode, de la composition de l’électrolyte, et du champ de potentiel entre les charges à l’interface. Selon la charge de surface des matériaux d’électrode, des ions positifs ou négatifs issus de l’électrolyte forment la partie « solution » de la DCE à l’interface entre l’électrode et l’électrolyte [53-54].



**Figure 8:** Modèle simple de Helmholtz de la double couche électrique[11].

La charge et la décharge d'un condensateur à double couche électrique (EDLCs) composé de deux électrodes en carbone de masse approximativement égale, immergées dans un électrolyte aqueux ou non aqueux, sont représentées dans Figure (6).

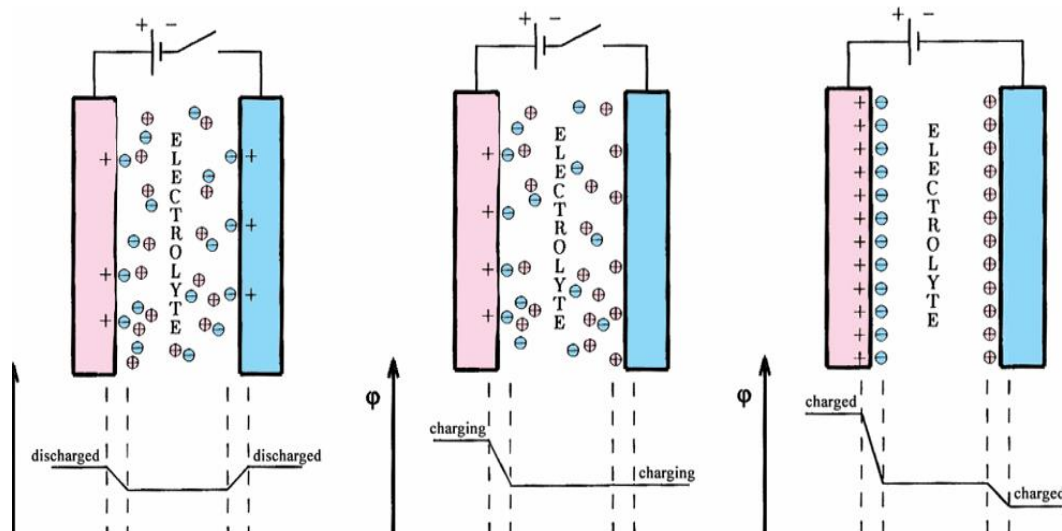


Figure 9: Représentation du processus de charge des condensateurs électrochimiques à double couche (EDLCs)[87].

**I.4. Application :**

Les ultra-condensateurs présentent désormais à la fois une densité énergétique et une densité de puissance élevées, ce qui conduit au développement rapide de nouvelles applications pour les condensateurs électrochimiques à double couche (EDLC). De nombreuses publications [58–59] abordent les applications des EDLC. Certaines applications possibles des ultra-condensateurs sont discutées ci-dessous.

- (1) Sauvegarde de mémoire : Dans les applications à court terme, les ultra-condensateurs sont utilisés depuis de nombreuses années. De nombreux appareils intègrent désormais des composants numériques avec mémoire, et même une très brève interruption de l'alimentation électrique entraînerait sinon une perte d'informations stockées[60].
- (2) Véhicules électriques : Les véhicules électriques à batteries présentent des limitations telles qu'une faible densité de puissance, un nombre limité de cycles de charge/décharge, une forte dépendance à la température et un temps de recharge long. Les ultra-condensateurs, grâce à leur technologie, ne présentent pas ces limitations, bien qu'ils soient confrontés à d'autres contraintes comme une faible densité énergétique et

un coût élevé. La combinaison des dispositifs de stockage peut constituer une bonne alternative [61].

- (3) **Qualité de l'énergie** : Pour améliorer la fiabilité et la qualité de la distribution de l'énergie, les EDLC peuvent constituer une bonne alternative en tant que dispositif de stockage d'énergie. Le compensateur statique synchrone (STATCOM) est un système conçu pour injecter ou absorber de l'énergie à partir d'une ligne de distribution afin de compenser les fluctuations de tension. Un tel système nécessite un dispositif de stockage d'énergie en courant continu (DC) à partir duquel l'énergie peut être extraite ou stockée. La densité énergétique de ce dispositif détermine la durée des perturbations de tension qu'il peut compenser efficacement.
- (4) **Amélioration des batteries** : L'association des batteries avec des super condensateurs représente une alternative très efficace pour ces applications. Un super condensateur peut soulager la batterie des pics de demande en puissance, en fournissant l'énergie nécessaire lors de ces pics, tandis que la batterie alimente la charge moyenne [62]. La réduction du courant pulsé prélevé sur la batterie entraîne une augmentation de sa durée de vie.
- (5) **Sources d'énergie portables** : Pour les équipements électroniques portables ayant des besoins énergétiques modérés, les super condensateurs sont bien adaptés pour agir comme des sources d'alimentation rechargeables autonomes. La plupart des dispositifs utilisant actuellement des batteries ont de longs temps de recharge et doivent être rechargés toute une nuit.
- (6) **Actionneurs électrochimiques** : La plupart des systèmes d'actionnement nécessitent des courants pulsés avec des exigences élevées en puissance de pointe mais une puissance moyenne modérée [63]. Une combinaison batterie–supercondensateur peut être une bonne solution pour satisfaire à la fois les besoins moyens et les besoins de pointe.
- (7) **Variateurs de vitesse** : Dans les applications industrielles, les variateurs de vitesse (ASDs) sont couramment utilisés en raison de leur efficacité, mais ils souffrent souvent de fluctuations ou d'interruptions de l'alimentation. De telles perturbations sont particulièrement indésirables dans les environnements industriels, et un arrêt de machine dans un processus continu peut entraîner des pertes financières importantes. La seule alternative est de concevoir des variateurs capables de "tenir" pendant les perturbations. Un dispositif de stockage d'énergie est nécessaire comme source de secours pour permettre à un ASD de traverser une perturbation à pleine puissance.

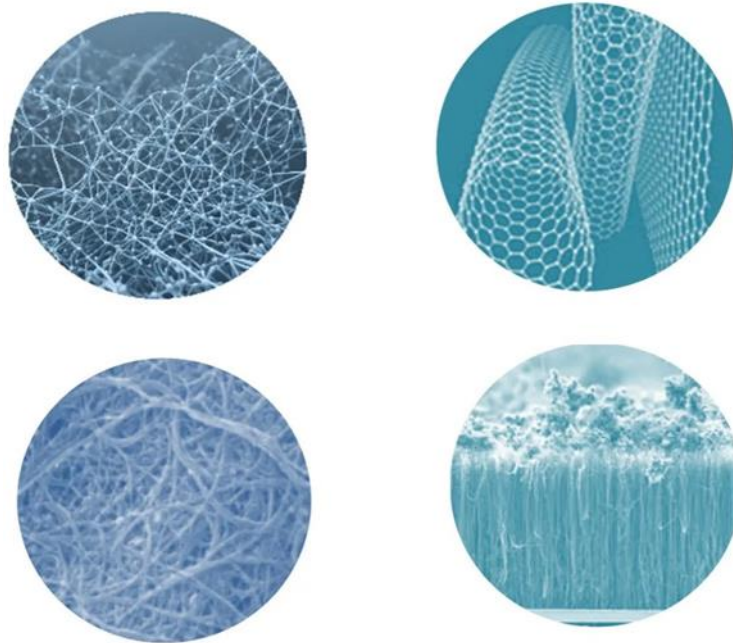
(8) Applications aux énergies renouvelables : Dans les applications photovoltaïques solaires, les batteries doivent être remplacées tous les 3 à 7 ans en raison des cycles répétés qui détériorent leur performance [64]. En revanche, les super condensateurs peuvent être chargés et déchargés rapidement, et sur un plus grand nombre de cycles que les batteries, nécessitant ainsi un remplacement seulement tous les 20 ans, soit la durée de vie des panneaux solaires [64]. Les coûts du cycle de vie sont ainsi réduits grâce à l'élimination des besoins d'entretien fréquents. L'efficacité énergétique est une priorité dans la production d'énergie renouvelable, et les super condensateurs présentent une meilleure efficacité de charge que les batteries. Une batterie au plomb, par exemple, peut perdre jusqu'à 30 % de l'énergie lors de la charge, tandis que les EDLC peuvent ne perdre que 10 % [65]. Leur capacité à fonctionner efficacement sur une plage de températures plus large constitue un autre avantage.

## **II. Nanotubes de Carbone (NTC):**

Les tendances récentes de la recherche indiquent un intérêt croissant pour l'utilisation des nanotubes de carbone en tant que matériau d'électrode pour les condensateurs électrochimiques à double couche (EDLC) [32 -66]. Les électrodes fabriquées à partir de ce matériau sont généralement formées sous forme de nappe enchevêtrée de nanotubes de carbone, avec un réseau ouvert et accessible de méso pores ; cette structure unique est illustrée dans la Figure . Contrairement à d'autres électrodes à base de carbone, les méso pores des électrodes à nanotubes de carbone sont interconnectés, permettant une distribution continue de la charge qui exploite presque toute la surface disponible. Ainsi, la surface est utilisée plus efficacement pour atteindre des capacités comparables à celles des super condensateurs à base de carbone activé, même si les électrodes en nanotubes de carbone ont une surface spécifique modeste par rapport aux électrodes en carbone activé [32, 67].

Étant donné que les ions de l'électrolyte peuvent diffuser plus facilement dans le réseau méso poreux, les électrodes en nanotubes de carbone présentent également une résistance série équivalente (ESR) plus faible que celle du carbone activé [32, 68-69]. De plus, plusieurs techniques de fabrication ont été développées pour réduire encore davantage l'ESR. En particulier, les nanotubes de carbone peuvent être directement cultivés sur les collecteurs de courant, soumis à un traitement thermique ou déposés sous forme de films minces en suspension colloïdale [71, 68-70]. L'efficacité de la structure en nappe enchevêtrée permet d'obtenir des

densités d'énergie comparables à celles d'autres matériaux à base de carbone, et la réduction de l'ESR permet des densités de puissance plus élevées.

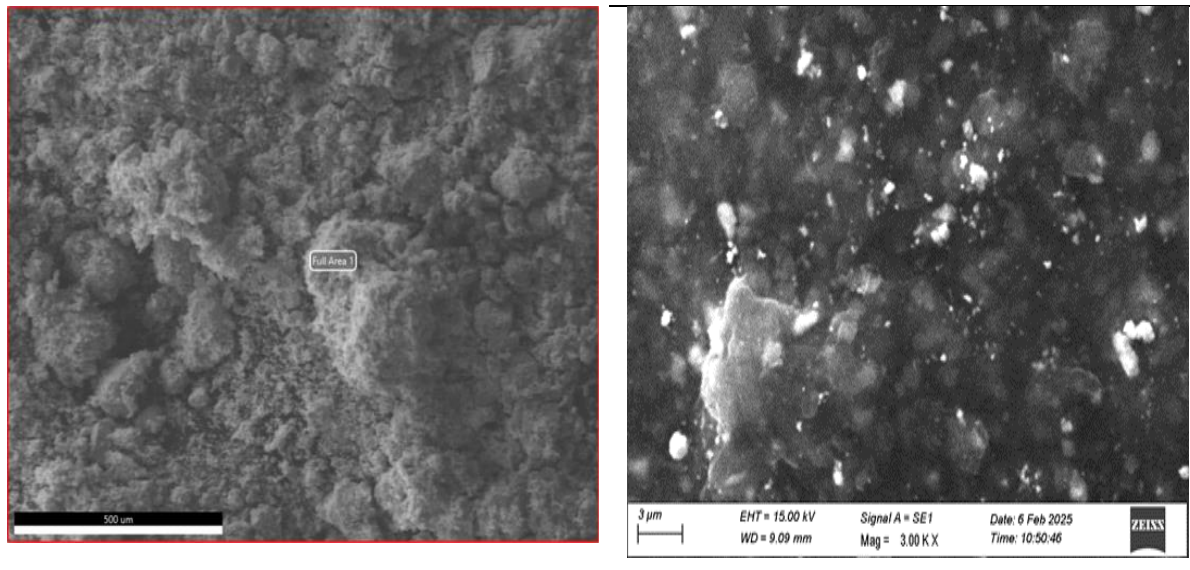


**Figure 10:** Structure NTC[88].

### II.1. Structure et morphologie

Constituée entièrement de carbone, la structure d'un nanotube de carbone à simple paroi (SWCNT, Single-Walled Carbon Nanotube) pur peut être visualisée comme une coque tubulaire enroulée d'une feuille de graphène, elle-même composée d'anneaux hexagonaux de type benzène formés d'atomes de carbone. Les feuilles de graphène sont des cylindres sans joint dérivés d'un réseau en nid d'abeille, représentant une seule couche atomique de graphite cristallin. Un nanotube à parois multiples (MWCNT, Multi-Walled Carbon Nanotube) est un empilement de feuilles de graphène enroulées en cylindres concentriques. Chaque nanotube est une seule molécule composée de millions d'atomes et la longueur de cette molécule peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres, avec des diamètres aussi petits que 0,7 nm[72]. Les SWCNTs contiennent généralement seulement 10 atomes autour de leur circonférence et l'épaisseur du tube ne correspond qu'à une seule couche atomique. Les nanotubes présentent généralement un rapport longueur/diamètre (rapport d'aspect) très élevé, de l'ordre de 1000, ce

qui permet de les considérer comme des structures quasi unidimensionnelles[73] . Les MWCNTs sont plus grands et composés de plusieurs tubes à paroi simple empilés les uns dans les autres. Le terme MWCNT est réservé aux nanostructures ayant un diamètre extérieur inférieur à 15 nm, au-delà duquel les structures sont appelées nano fibres de carbone. Les nanotubes de carbone se distinguent des fibres de carbone, qui ne sont pas des molécules uniques mais des assemblages de feuillets de graphite en couches[74-75] .



**Figure 11:** Analyses EDX et MEB des nanotubes de carbone.

## **II.2. Propriétés:**

La solidité des liaisons carbone-carbone de type  $sp^2$  confère aux nanotubes de carbone des propriétés mécaniques remarquables. Aucun matériau précédent n'a présenté une telle combinaison de propriétés mécaniques, thermiques et électroniques exceptionnelles. Leur densité peut être aussi faible que  $1,3 \text{ g/cm}^3$  (soit un sixième de celle de l'acier inoxydable). Les modules de Young des CNTs (mesure de la rigidité d'un matériau) surpassent ceux de toutes les fibres de carbone, avec des valeurs supérieures à 1 TPa, soit environ 5 fois plus élevées que l'acier[76]. Toutefois, c'est leur résistance mécanique qui les distingue réellement. Les nanotubes de carbone sont les matériaux les plus résistants jamais découverts par l'homme. La résistance à la traction maximale mesurée pour un nanotube de carbone peut atteindre 63 GPa, soit environ 50 fois celle de l'acier[77]. Même les types les plus faibles présentent des résistances de plusieurs GPa[78]. De plus, les CNTs présentent une bonne stabilité chimique et environnementale ainsi qu'une conductivité thermique élevée ( $\sim 3000 \text{ W/m/K}$ , comparable à

celle du diamant). Ces propriétés, combinées à leur légèreté, les rendent particulièrement intéressants.

Les propriétés électroniques des nanotubes de carbone sont également extraordinaires. Ils possèdent une conductivité électrique élevée (comparable à celle du cuivre). Ce qui est particulièrement notable, c'est que les nanotubes peuvent être métalliques ou semi-conducteurs. L'enroulement brise la symétrie du système planaire et impose une direction distincte par rapport au réseau hexagonal et à l'axe du tube. Selon la relation entre cette direction axiale et les vecteurs unitaires du réseau hexagonal, les nanotubes peuvent se comporter électriquement comme un métal ou un semi-conducteur. Les nanotubes semi-conducteurs possèdent des bandes interdites (bandgaps) qui varient inversement avec le diamètre, allant d'environ 1,8 eV pour les tubes de très petit diamètre à 0,18 eV pour les SWCNTs stables de plus grand diamètre[79]. Ainsi, certains nanotubes ont une conductivité supérieure à celle du cuivre, tandis que d'autres se comportent davantage comme le silicium. Il existe un fort intérêt pour la possibilité de construire des dispositifs électroniques à l'échelle nanométrique à partir de nanotubes [80].

**Conclusion :**

Un aperçu concis de la technologie des supercondensateurs à double couche électrique (EDLC, Electric Double Layer Capacitors) est présenté, incluant son histoire, sa classification, sa modélisation, sa construction et ses applications. Les efforts de développement antérieurs ont été pris en compte pour situer l'état actuel de la technologie.

**Partie**

**Pratique**

# **Chapitre III**

**Matériels et méthodes**

**/Résultats et discussion**

**Introduction :**

Dans ce chapitre, la méthodologie de préparation des électrodes nanostructures à base de nanotubes de carbone (NTC) a été présentée, ainsi que l'étude de l'effet de l'ajout d'oxyde de zinc (ZnO) et de chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ) sur les propriétés électrochimiques de l'électrode. Trois expériences différentes ont été réalisées avec une légère modification de la composition de l'électrode, puis chaque échantillon a été testé à l'aide de l'appareil Voltalab.

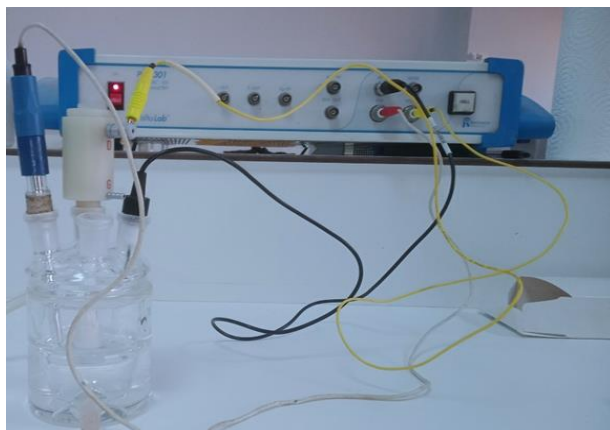
**I. Produits chimiques :**

Les produits chimiques et équipements utilisés sont :

- Chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ).
- Nanotube de Carbone (NTC).
- Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentration 1,5 M.
- L'eau distille.
- Oxyde de zinc (ZnO) en poudre.
- Éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).
- Appareil Voltalab.
- Bain à ultrasons (ultrasonication).
- Micropipette.
- Substrat conducteur (verre conducteur ou surface en platine).
- Électrodes électrochimiques : électrode de travail, électrode de référence (Ag/AgCl), électrode auxiliaire.

**II. Appareillage électrochimique :**

Les expériences électrochimiques sont réalisées avec un appareil potentiostat Voltalab PGZ 301 piloté par un ordinateur qui enregistre les données expérimentales. La cellule est en verre PYREX d'une capacité de 50 ml à trois électrodes, le montage du potentiostat est représenté sur la Figure (II.1).



**Figure 12 :** Dispositif expérimental le Voltalab.

## II.1. Les électrodes :

**II.1.a. Electrode de référence :** L'électrode de référence est une électrode au calomel, saturée en KCL (ECS) à qui permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail, par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Dans ce travail, toutes les valeurs des potentiels sont exprimées par rapport à cette électrode de référence.



**Figure 13 :** Électrode de référence.

**II.1.b. Électrode auxiliaire :** La contre électrode permet le passage du courant qui passe dans la cellule électrochimique. Elle constituée d'un fil de platine, disposée parallèlement à l'électrode de travail afin d'obtenir une homogénéité du champ électrique.



**Figure 14:** Électrode auxiliaire.

**II.1.c. Électrode de travail :** Dans notre cas, l'électrode de travail qui sert comme support de dépôt est une plaque plane rectangulaire de silicium dopé par l'indium. Notre électrode de travail doit subir un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique par l'acétone puis avec l'acide fluorhydrique (5 min) pour créer des pores. Ainsi, avant chaque synthèse électrochimique on traitait notre électrode avec l'acide nitrique et enfin un rinçage final avec l'eau. Le contacte électrique est assuré par une pince d'acier liée avec un fil électrique connectant au potentiostat.

### **III. Techniques électrochimiques :**

Nous allons au cours de cette section présenter un certain nombre de techniques électrochimiques. Elles peuvent être utilisées autant pour l'étude d'augmentation de la surface et la conductivité de super condensateur. Les méthodes principalement utilisées sont la voltamètre cyclique, charge décharge.

#### **III.1 Voltamètre cyclique :**

##### **III.1.1. Introduction :**

Le voltamètre cyclique est sans doute la plus universelle des méthodes électrochimiques pour étudier les réactions électrochimiques.

**III.1.2. Principe de la méthode :**

La technique de voltamètre cyclique est généralement applicable à tous types d'électrodes et électrolytes.

**III.1.3. Avantages de la méthode :**

- la rapidité de la mesure et la possibilité de limiter le nombre de réaction en jouant sur l'étendue du potentiel balayé.
- **Compréhension des mécanismes de réaction électrochimique.**
- la possibilité d'étudier des réactions inverses.

**III.2 Charge-décharge :****III.2.1. Introduction :**

L'étude de l'évolution de la charge et de la décharge dans un supercondensateur constitue une méthode fondamentale pour analyser les performances énergétiques et dynamiques de ce dispositif de stockage.

Cette technique est largement utilisée dans le domaine de l'électrochimie pour évaluer la capacité, la puissance et la stabilité cyclique des systèmes de stockage à base de carbone actif ou d'autres matériaux nanostructures.

**III.2.2 Principe de la méthode :**

L'analyse de charge/décharge repose sur l'application d'un courant constant (galvanostatique) ou d'un potentiel variable (potentiostatique) au super condensateur, tout en enregistrant la variation de la tension au cours du temps.

La courbe obtenue (tension vs temps) permet de déduire plusieurs paramètres importants comme :

- La **capacité spécifique**.
- L'**efficacité coulombique**.
- Et la **résistance interne équivalente (ESR)**.

Le processus de charge se traduit par l'accumulation des ions à l'interface électrode/électrolyte (formation d'une double couche électrique), tandis que la décharge correspond à la libération de cette énergie vers un circuit externe

### III.2.3. Avantages de la méthode :

- Méthode directe et simple à mettre en œuvre dans un banc d'essai électrochimique.
- Permet l'évaluation précise de la performance énergétique du supercondensateur.
- Cycle rapide et répétable, adapté pour des tests de durée de vie.
- Utile pour comparer différents matériaux d'électrodes.
- Permet de suivre la stabilité cyclique sur des centaines voire des milliers de cycles.

## IV. Méthodologie :

### IV.1. Préparation des suspensions et dépôt sur substrat :

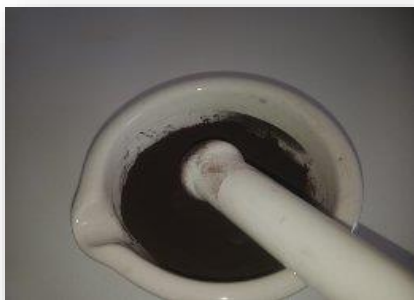
#### IV.1.a. Première expérience :

##### Électrode NTC seule

Dans cette expérience, seuls les nanotubes de carbone ont été utilisés sans ajout, dans le but d'étudier leurs propriétés électrochimiques comme référence.

##### Étapes:

- Poser 20 mg de NTC.



**Figure 15:** nanotube de Carbone (NTC).

- Dissoudre dans 10 ml d'éthanol.



**Figure 16:** (NTC+éthanole) avant l'ultrations.

- Soumettre le mélange à un bain à ultrasons pendant 3 heures.



**Figure 17:** (NTC+éthanole) après l'ultrations.

- Déposer la suspension sur un substrat conducteur à l'aide d'une micropipette (goutte à goutte).



**Figure 18:** substrat (NTC+éthanol).

- Sécher à température ambiante.
- Introduire l'échantillon dans la cellule d'analyse avec l'appareil Voltalab, utilisant une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (1,5 M).



**Figure 19:** celle avec les électrodes.

- Réaliser les mesures électrochimiques (**Voltamètre cyclique et charge décharge**)

#### **IV.1.b. Deuxième expérience :**

##### **Électrode NTC + ZnO**

Cette expérience vise à étudier l'effet de l'ajout de ZnO sur la performance de l'électrode.

**Étapes:**

- Peser 20 mg de NTC et 10 mg de ZnO (poudre).



**Figure 20:** ZnO poudre.

- Les mélanger dans 10 ml d'éthanol.
- Traiter le mélange dans un bain à ultrasons pendant 3 heures.



**Figure 21:** (NTC +éthanole) + ZnO.

- Déposer la suspension sur le substrat par goutte à goutte.
- Sécher à température ambiante.
- Introduire l'électrode dans la cellule d'analyse sous les mêmes conditions.
- Effectuer les mesures électrochimiques.

**IV.1.c. Troisième expérience :****Électrode NTC + CuCl<sub>2</sub>**

Dans cette expérience, l'effet du CuCl<sub>2</sub> a été étudié en l'ajoutant directement au mélange NTC-éthanol.

**Étapes:**

- Peser 20 mg de NTC et 5 mg de CuCl<sub>2</sub>(poudre).



**Figure 22:** CuCl<sub>2</sub>(poudre).

- Les mélanger dans 10 ml d'éthanol
- Traiter le mélange par ultrasons pendant 3 heures.



**Figure23:**(NTC+éthanol) + CuCl<sub>2</sub>.

- Déposer la suspension sur le substrat.
- Sécher à température ambiante.

Tester l'électrode avec l'appareil Voltalab dans les mêmes conditions.

Numéro de l'expérience	Composition de l'électrode	Objectif
1	NTC + ethanol	Comme Référence
2	NTC + ZnO + éthanol	Étude de l'effet de ZnO
3	NTC + CuCl <sub>2</sub> + éthanol	Étude de l'effet de CuCl <sub>2</sub>

**Table 1 :** Composition des électrodes testées et objectifs associés pour l'étude électrochimique.

**Remarque :**

- Des matériaux supplémentaires (le citrate de fer et le cathode) ont été testés afin d'améliorer la conductivité des électrodes à base de nanotubes de carbone. Cependant, ces ajouts n'ont pas permis d'obtenir une amélioration significative des propriétés conductrices. Par conséquent, l'étude et l'analyse des résultats se sont limitées

uniquement aux expériences réussies, en prenant l'électrode à base de nanotubes de carbone seule comme référence.

- Plusieurs concentrations différentes de  $\text{CuCl}_2$  et de  $\text{ZNO}$  ont été testées cependant, la majorité des concentrations étudiées n'ont pas donné de résultats satisfaisants. La concentration ayant montré les meilleures performances a été sélectionnée et adoptée pour l'étude finale.

## **V. Mesures électrochimiques :**

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un appareil Voltalab dans une cellule électrochimique contenant une solution d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) à 1,5 M utilisée comme électrolyte.

### **V.1. Voltammétrie cyclique (CV)**

- Les mesures ont été effectuées dans une plage de potentiel donnée (0V à 800 V) à différentes vitesses de balayage ( $50 \text{ mV/s}^{-1}$ ) afin d'étudier le comportement capacitif des électrodes.
- Les courbes courant-potential ont été enregistrées sur plusieurs cycles consécutifs pour évaluer la stabilité électrochimique.

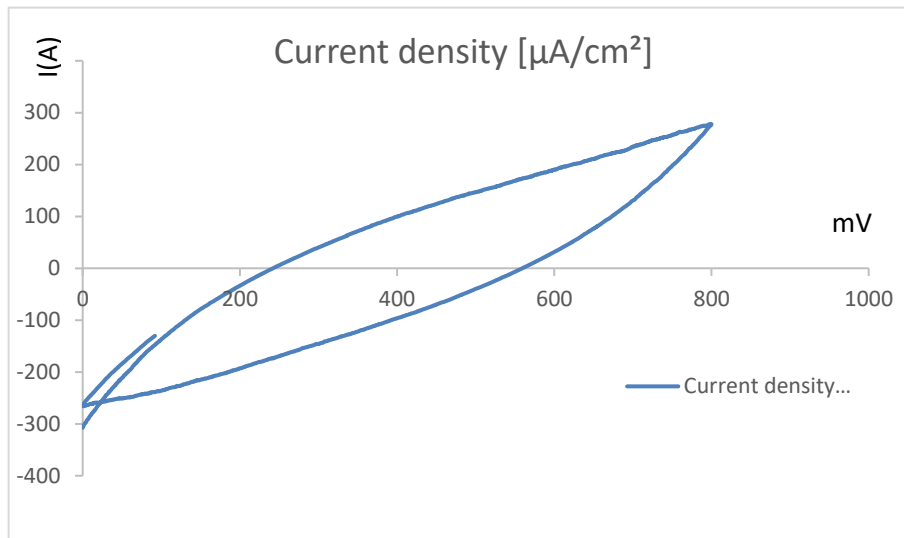
### **V.2. Charge-décharge (CD)**

- Les tests de charge-décharge ont été réalisés à différentes densités de courant (à 0,1 A/g).
- Les courbes potentiel-temps ont été analysées pour déterminer la capacité spécifique et la stabilité des électrodes.

## **VI. Résultats et discussion :**

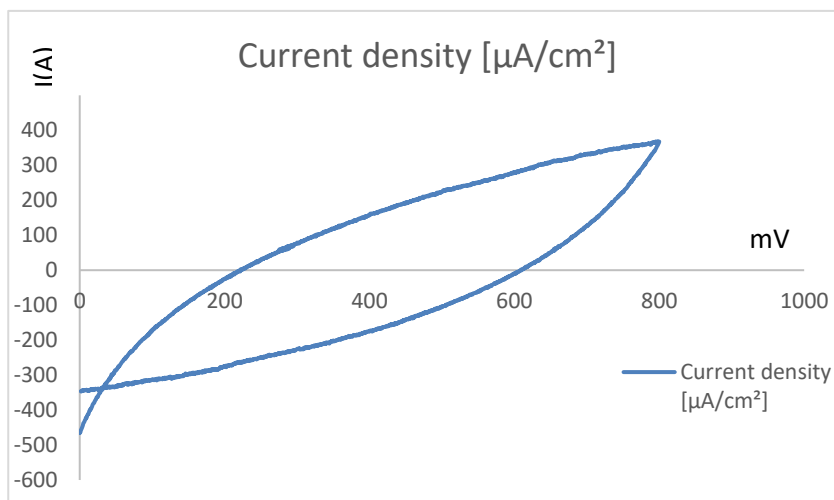
### **VI.1. Résultats de la voltamètre cyclique (CV) :**

- Toutes les électrodes ont présenté des courbes en forme de rectangle quasi-parfait, caractéristiques des super condensateurs à double couche électrique (EDLC), indiquant un stockage capacitif dominant.
- L'électrode à base de NTC seule a affiché des courants de pointe relativement faibles, traduisant une capacité de stockage limitée.



**Figure 24:** La voltamètre cyclique (CV) de NTC seule.

- L'ajout de ZnO a amélioré notablement les courants de pointe et la surface sous la courbe, indiquant une augmentation de la capacité spécifique liée à l'augmentation de la surface active et de la conductivité.



**Figure 25:** La voltammétrie cyclique (CV) de NTC +ZnO.

- L'électrode contenant CuCl<sub>2</sub> a montré la meilleure performance, avec des courants de pointe plus élevés et une surface sous la courbe plus grande, ce qui suggère une meilleure capacité spécifique et une distribution améliorée des charges grâce à l'effet du chlorure de cuivre.

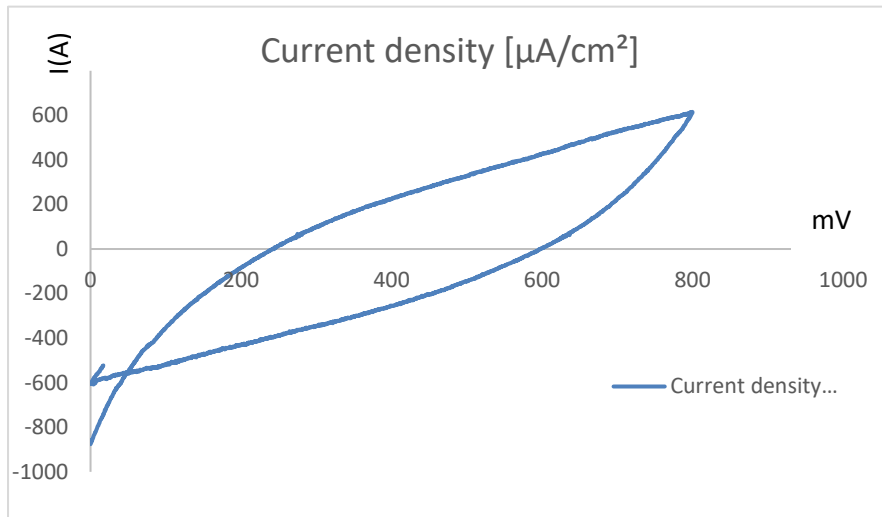


Figure 26 : La voltammétrie cyclique (CV) de NTC +CuCl2.

Comparaison des courbes de voltammétrie cyclique :

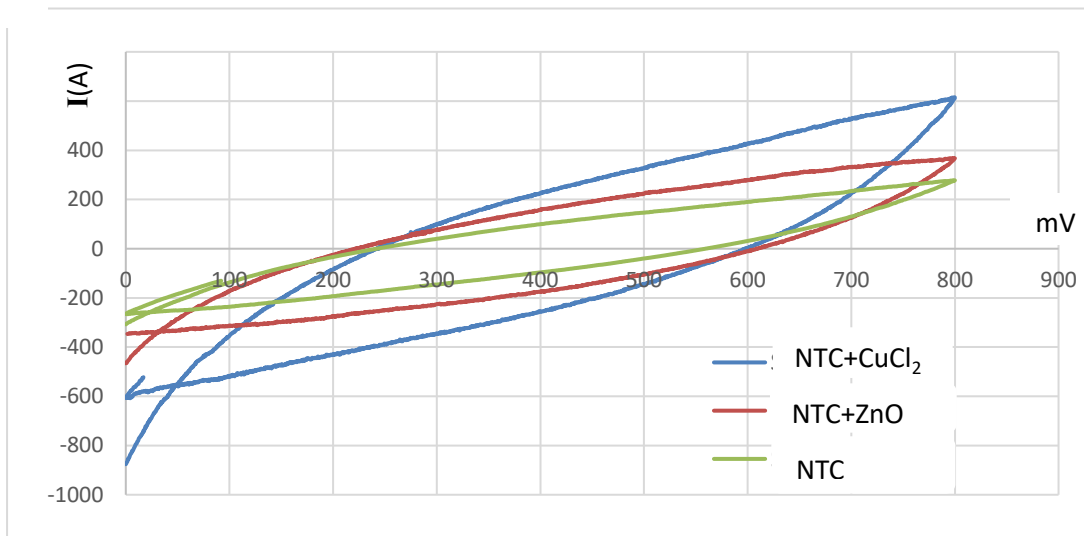


Figure 27: Comparaison des courbes de voltamètre cyclique.

Calcul de la capacité :

$$C = \frac{Q}{(E_2 - E_1) * m} \quad Q = \int_{E_1}^{E_2} \frac{I(E) d(E)}{v} \quad V=50\text{mv/s} \quad \text{Masse}=1\text{mg}$$

Numéro de l'expérience	Composition de l'électrode	Capacité
(1)	NTC + ethanol	<b>5.12F/g</b>
(2)	NTC + éthanol+ZnO	<b>5.63F/g</b>
(3)	NTC + éthanol+CuCl <sub>2</sub>	<b>6.26F/g</b>

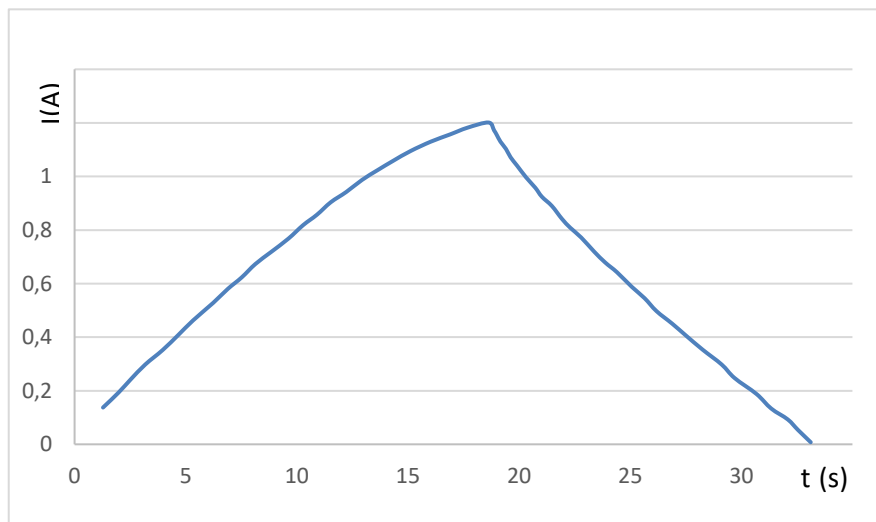
**Table 2:** Puissance de La voltamètre cyclique (CV).

La comparaison des courbes de voltamètre cyclique montre que l'électrode contenant **CuCl<sub>2</sub>** se distingue nettement par des courants de pointe plus élevés et une plus grande surface sous la courbe, indiquant une augmentation de la capacité spécifique et une meilleure distribution des charges grâce à l'effet du chlorure de cuivre.

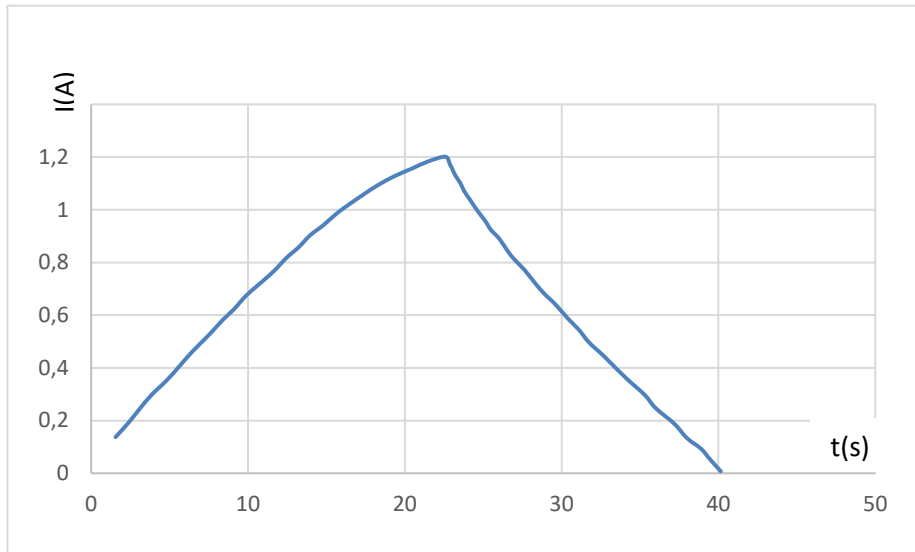
### VI.2. Résultats de la charge-décharge (CD):

Les courbes de charge-décharge présentait une forme quasi triangulaire avec des temps de décharge plus longs pour les électrodes (NTC + ZnO) et (NTC+CuCl<sub>2</sub>) comparés à l'électrode (NTC) seule.

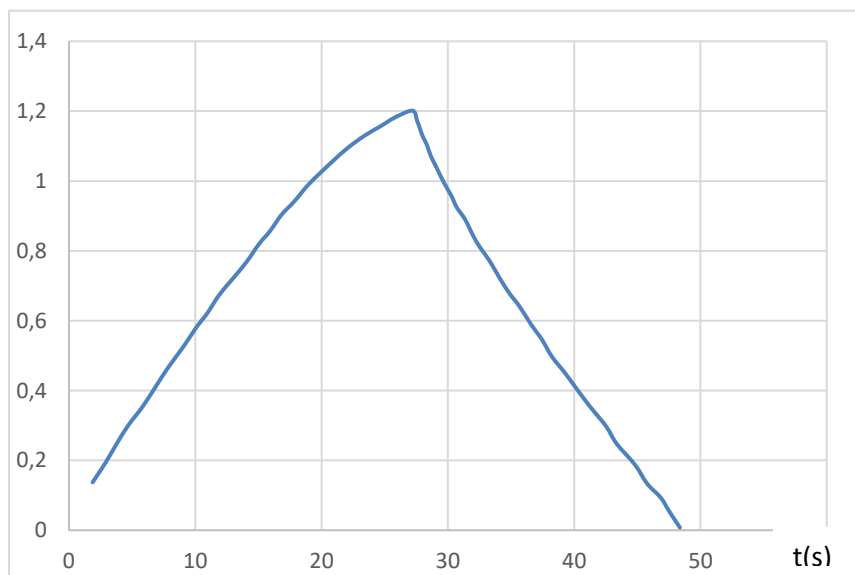
- **NTC seul:**



**Figure 28 :** Les courbes de charge-décharge NTC.



**Figure 29 :** Les courbes de charge-décharge (NTC +ZnO).



**Figure 30:** Les courbes de charge-décharge (NTC +CuCl2).

- L'électrode NTC + CuCl<sub>2</sub> a montré le temps de décharge le plus long, confirmant une meilleure capacité de stockage et une efficacité accrue.
- L'absence de pics d'oxydoréduction indique que le stockage est dominé par la formation de la double couche électrique.

### Comparaison des courbes charge-décharge (CD)

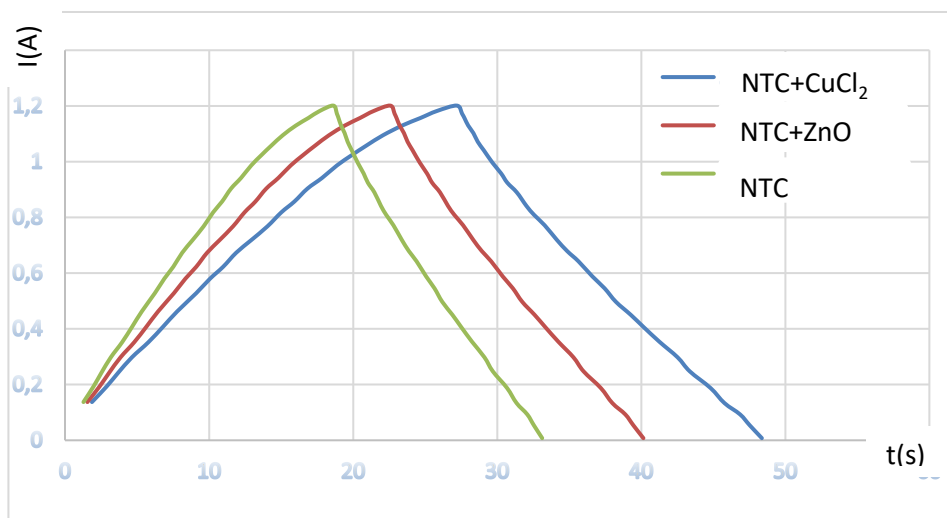


Figure 31 : Comparaison des courbes charge-décharge (CD).

#### Calcul de la capacité :

$$C = \frac{It}{\Delta V} \quad I=0.1A \quad \text{potential}=0.8V$$

Numéro de expérience	Composition de electrode	Capacité
(1)	NTC + ethanol	<b>4.12F</b>
(2)	NTC + éthanol+ZnO	<b>5.01F</b>
(3)	NTC + éthanol+CuCl <sub>2</sub>	<b>6F</b>

Table 3 : capacité de charge/décharge.

La comparaison des courbes de charge/décharge corrobore les résultats obtenus par voltamètre cyclique. En effet, l'électrode contenant CuCl<sub>2</sub> présente également une capacité spécifique plus élevée et une meilleure efficacité de charge/décharge, ce qui confirme le rôle bénéfique du chlorure de cuivre dans l'amélioration des performances électrochimiques.

#### VII. Stabilité électrochimique :

- La stabilité des électrodes a été évaluée sur plusieurs cycles CV et CD, montrant un maintien stable des formes des courbes et des capacités, démontrant la robustesse et la durabilité des matériaux pour des applications à long terme.

**Conclusion :**

Sur la base des résultats de la comparaison, il apparaît que l'électrode contenant **CuCl<sub>2</sub>** offre les meilleures performances en termes de capacité spécifique et de stabilité sur plusieurs cycles, grâce à une meilleure distribution des charges et une conductivité accrue induites par le chlorure de cuivre.

Ceci indique que la modification de la composition des électrodes par l'ajout de matériaux actifs tels que **CuCl<sub>2</sub>** peut significativement améliorer l'efficacité des super condensateurs, les rendant adaptés aux applications de stockage d'énergie à long terme. Il est également recommandé de poursuivre les études en explorant différents dosages des matériaux ajoutés afin d'optimiser davantage les performances.

# **Conclusion**

## *Conclusion*

---

### **Conclusion :**

Dans ce mémoire, nous nous sommes concentrés sur le développement et l'analyse d'électrodes de supercondensateurs durables à base de nanotubes de carbone, avec l'ajout d'oxyde de zinc (ZnO) et de chlorure de cuivre (CuCl<sub>2</sub>), dans le but d'améliorer les performances électriques et capacitatives de ces dispositifs. Dans la partie expérimentale, trois types d'électrodes ont été préparés : une électrode contenant uniquement des nanotubes de carbone, une autre avec ZnO ajouté, et une troisième avec CuCl<sub>2</sub> ajouté. Toutes ont été analysées électrochimiquement par voltamètre cyclique et tests galvano statique de charge-décharge.

Les résultats ont montré que l'ajout de ces matériaux améliorerait significativement les propriétés de stockage énergétique, en particulier avec l'ajout de CuCl<sub>2</sub>, qui a offert la meilleure performance en termes de courant de pointe et de temps de décharge, confirmant une meilleure conductivité électrique et une distribution améliorée des charges. Les résultats ont également révélé une excellente stabilité électrochimique des électrodes sur plusieurs cycles, ce qui rend ces matériaux adaptés à une utilisation à long terme dans des applications de super condensateurs.

Ainsi, cette étude souligne l'importance de l'ajout de ZnO et CuCl<sub>2</sub> dans l'amélioration des performances des super condensateurs à double couche électrique durables, ouvrant des perspectives prometteuses pour le développement de dispositifs de stockage d'énergie plus efficaces et respectueux de l'environnement. Il est recommandé de poursuivre les recherches afin d'approfondir la compréhension de l'effet de ces ajouts sur les propriétés des matériaux et d'optimiser la conception des électrodes pour atteindre des performances pratiques optimales.

# **Bibliographie**

## *Références*

---

### Référence :

- 1) Y. Taluja, B. SanthiBhushan, S. Yadav, e A. Srivastava, “Defect and functionalized graphene for supercapacitor electrodes”, *Superlattices and Microstructures*, vol. 98, p. 306–315, 2016.
- 2) 306–315, 2016. S. Ghosh et al., “Effect of 1-pyrene carboxylic-acid functionalization of graphene on its capacitive energy storage”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no 39, p. 20688–20693, 2012.
- 3) Y. Wang et al., “Supercapacitor devices based on graphene materials”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no 30, p. 13103–13107, 2009.
- 4) J. Zhu et al., “Defect-Engineered Graphene for High-Energy-and High-Power-Density Supercapacitor Devices”, *Advanced Materials*, vol. 28, no 33, p. 7185–7192, 2016.
- 5) B. Freitas et al., “Robust, flexible, freestanding and high surface area activated carbon and multi-walled carbon nanotubes composite material with outstanding electrode properties for aqueous-based supercapacitors”, *Materials Advances*, 2021.
- 6) M. Lu, *Supercapacitors: materials, systems, and applications*. John Wiley & Sons, 2013.
- 7) C. G. Real et al., “Analyses of dispersive effects and the distributed capacitance in the time and frequency domains of activated carbon nanofiber electrodes as symmetric supercapacitors”, *Electrochimica Acta*, p. 139299, 2021.
- 8) H. Yang, S. Kannappan, A.S. Pandian, J.H Jang, Y.S. Lee and W. Lu , p. 1.
- 9) . A.P. Singh, P. B. Karandikar and N.K. Tiwari, *IEEE*, (2015) 669.
- 10) *Journal of Power Sources*, (2017). *Electrochemical Energy Storage*.
- 11) Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2nd ed.). Wiley
- 12) B. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications (POD)*, Kluwer Academic/Plenum, New York, 1999.
- 13) <https://www.britannica.com/technology/battery-electronics>
- 14) Li, Z.; Khajepour, A.; Song, J. A comprehensive review of the key technologies for pure electric vehicles. *Energy* 2019, 182, 824–839. [CrossRef]
- 15) Divya, K.C.; Østergaard, J. Battery energy storage technology for power systems—An overview. *Electr. Power Syst. Res.* 2009, 79, 511–520. [CrossRef]
- 16) Tie, S.F.; Tan, C.W. A review of energy sources and energy management system in electric vehicles. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013, 20, 82–102. [CrossRef]
- 17) Sun, X.; Li, Z.; Wang, X.; Li, C. Technology Development of Electric Vehicles: A Review. *Energies* 2019, 13, 90. [CrossRef]
- 18) Hadjipaschalis, I.; Poullikkas, A.; Efthimiou, V. Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2009, 13, 1513–1522. [CrossRef]
- 19) Li, W.; Garg, A.; Xiao, M.; Peng, X.; Le Phung, M.L.; Tran, V.M.; Gao, L. Intelligent optimization methodology of battery pack for electric vehicles: A multidisciplinary perspective. *Int. J. Energy Res.* 2020, 44, 9686–9706. [CrossRef]
- 20) M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An and R.S. Rouf, *Nano lett.*, 8 (2008) 3498.
- 21) H.P. Wu, D.W. He, Y.S. Wang, M. Fu, Z.L. Liu, J.G. Wang and H.T. Wang, *IEEE*, (2010) 465.
- 22) Y. Gogotsi and P. Simon, *Sci. Mag.*, 2011, 334, 917–918.

## *Références*

---

- 23) S. Mohapatra, A. Acharya and G. S. Roy, *Lat. Am. J. Phys. Educ.*, 6 (2012) 380.
- 24) S.M. Chen, R. Ramachandran, V. Mani and R. Saraswathi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 4072.
- 25) T. Chen and L. Dai, *Materials Today*, 16 (2013) 272.
- 26) A. Burke, Z. Liu and H. Zhao, *Institute of transportation studies*, (2014).
- 27) A. Burke, *Electochim. Acta*, 53 (2007) 1083.
- 28) P. Simon and K. Naoi, *Electrochem. Soc.*, (2008) 34.
- 29) This journal is The Royal Society of Chemistry 2012.
- 30) <https://www.ncuindia.edu/super-capacitors-the-future-of-energy-storage/>
- 31) Testbook.(2025). Supercapacitor: Definition, Types, Working, and Applications. Testbook.com. Retrieved May24,2025, <https://testbook.com/physics/supercapacitor>
- 32) -Supercapacitors vs. Batteries: What's the Difference? <https://www.digikey.com/en/articles/supercapacitors-vs-batteries>
- 33) -Battery University – Capacitors and Supercapacitors
- 34) Kotz, R. and M. Carlen (2000). "Principles and applications of electrochemical capacitors." *Electrochimica Acta* 45(15-16): 2483-2498.
- 35) Frackowiak, E. and F. Beguin (2001). "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors." *Carbon* 39(6): 937-950.
- 36) Amatucci, G. G. (2006). Private communication.
- 37) Shao Y, El-Kady M F, Sun J, Li Y, Zhang Q, Zhu M, Wang H, Dunn B and Kaner R B 2018 Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors *Chem. Rev.* 118 9233–80
- 38) Simon P and Gogotsi Y 2008 Materials for electrochemical capacitors *Nat. Mater.* 7 845–54
- 39) Jiang Y and Liu J 2019 Definitions of pseudocapacitive materials: a brief review *Energy Environ. Mater.* 2 30–37
- 40) Lukatskaya M R, Dunn B and Gogotsi Y 2016 Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage *Nat. Commun.* 7 12647
- 41) Wang J, Polleux J, Lim J and Dunn B 2007 Pseudocapacitive contributions to electro chemical energy storage in TiO<sub>2</sub> (anatase) nanoparticles *J. Phys. Chem. C* 111 14925–31
- 42) Mathis T S, Kurra N, Wang X, Pinto D, Simon P and Gogotsi Y 2019 Energy storage data reporting in perspective-guidelines for interpreting the performance of electrochemical energy storage systems *Adv. Energy Mater.* 9 1902007
- 43) C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. Taberna, Y. Gogotsi and P. Simon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 2730.
- 44) H. Ohno and K. Fukumoto, *Electrochemistry*, 2008, 76, 16
- 45) G. A. Snook, P. Kao and A. S. Best, *J. Power Sources*, 2011, 196, 1
- 46) M. Galin'ski, A. Lewandowski and I. Stepaniak, *Electrochim. Acta*, 2006, 51, 5567
- 47) A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J. Tarascon and W. V. Chalkwijk, *Nat. Mater.*, 2005, 4, 366
- 48) H. Lee, M. S. Cho, I. H. Kim, J. D. Nam and Y. Lee, *Synth. Met.*, 2010, 160, 1055
- 49) D. Choi and P. N. Kumta, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153, A2298
- 50) wicz, K. Szostak, D. CazorlaAmoros and F. Be'guin, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 361, 35
- 51) V. Ruiz, C. Blanco, E. R. Pinero, V. Khomenko, F. Be'guin and R. Santamari'a, *Electrochim. Acta*, 2007, 52, 4969
- 52) H. von Helmholtz, *Ann. Phys.*, 1879, 243, 337–382

## *Références*

---

- 53) V. S. Bagotsky, *Fundamentals of electrochemistry*, Wiley, 2005
- 54) J. Lyklema, *Fundamentals of interface and colloid science: soft colloids*, Elsevier, 2005.
- 55) Y. Wang, W. Jiang, T. Yan and G. A. Voth, *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40, 1193–1199
- 56) Y. Shim, H. J. Kim and Y. Jung, *Faraday Discuss.*, 2012, 154, 249–263
- 57) Bauman J, Kazerani M. A comparative study of fuel-cell–battery, fuel-cell– ultra capacitor, and fuel-cell–battery–ultra capacitor vehicles. *IEEE Trans Veh Technol* 2008;57:760–9
- 58) Lai J, Levy S, Rose MF. High energy density double-layer capacitors for energy storage applications. *IEEE Aerospace Electr Syst Mag* 1992;7:14–9.
- 59) Hingorani NG. Introducing custom power. *IEEE Spectrum* 1995;32:41–8
- 60) Von Jouanne A, Enjeti PN, Banerjee B. Assessment of ride through alternatives for adjustable-speed drives. *IEEE Trans Ind Appl* 1999;35:908–16
- 61) Kotz R, Bartschi M, Buchi F, Gallay R, Dietrich P. HY.POWER – a fuel cell car boosted with supercapacitors. In: *Proceedings of the 12th international seminar on double layer capacitors and similar energy storage devices*, Deerfield Beach, Florida, US; 2002
- 62) Andrieu X, Fauvarque JF. Supercapacitors for telecommunication applications. In: *Telecommunications energy conference 1993, Paris (France); 1993*
- 63) Smith TA, Mars JP, Turner GA. Using supercapacitors to improve battery performance. In: *Presented at power electronics specialists conference; 2002*
- 64) Merryman SA. Chemical double-layer capacitor power sources for electrical actuation applications. In: *31st intersociety energy conversion engineering conference, IECEC; 1996.*
- 65) Barker PP. Ultra capacitors for use in power quality and distributed resource applications. In: *IEEE Power engineering society summer meeting, Knoxville (TN, USA); 2002*  
Rufer A, Barrade P. A supercapacitor-based energy storage system for elevators with soft commutated interface. In: *Industry applications conference, Chicago (IL, USA); 2001*
- 66) An, K. H., K. K. Jeon, et al. (2002). "High-capacitance supercapacitor using a nanocomposite electrode of single-walled carbon nanotube and polypyrrole." *Journal of the Electrochemical Society* 149(8): A1058-A1062.
- 67) Du, C. S., J. Yeh, et al. (2005). "High power density supercapacitors using locally aligned carbon nanotube electrodes." *Nanotechnology* 16(4): 350-353.
- 68) Niu, C. M., E. K. Sichel, et al. (1997). "High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes." *Applied Physics Letters* 70(11): 1480-1482.
- 69) Frackowiak, E., K. Metenier, et al. (2000). "Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes." *Applied Physics Letters* 77(15): 2421-2423.
- 70) An, K. H., W. S. Kim, et al. (2001). "Supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes." *Advanced Materials* 13(7): 497
- 71) Yoon, B. J., S. H. Jeong, et al. (2004). "Electrical properties of electrical double layer capacitors with integrated carbon nanotube electrodes." *Chemical Physics Letters* 388(1- 3)
- 72) Meyyappan M., Delzeit L., Cassell A., and Hash D., Carbon nanotube growth by PECVD: a review, *Plasma Sources Science and Technology*. (2003) 12, no. 2, 205–216, 2-s2.0-0037607842, <https://doi.org/10.1088/0963-0252/12/2/312>.
- 73) Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., and Jorio A., Unusual properties and structure of carbon nanotubes, *Annual Review of Materials Research*. (2004) 34, 247–278, 2-s2.0-4344623961, <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.34.040203.114607>.
- 74) Lin T., Bajpai V., Ji T., and Dai L., Chemistry of carbon nanotubes, *Australian Journal of Chemistry*. (2003) 56, no. 7, 635–651, 2-s2.0-0042767619, <https://doi.org/10.1071/CH02254>.

## *Références*

---

- 75) Saito R., Dresselhaus G., and Dresselhaus M. S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, 1998, London and Imperial College Press.
- 76) Terrones M., Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes, *Annual Review of Materials Research*. (2003) 33, 419–501, <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.012802.100255>.
- 77) Zhang M. And Li J., Carbon nanotube in different shapes, *Materials Today*. (2009) 12, no. 6, 12–18, 2-s2.0-67649199760, [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(09\)70176-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(09)70176-2).
- 78) Yu M. F., Files B. S., Arepalli S., and Ruoff R. S., Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties, *Physical Review Letters*. (2000) 84, no. 24, 5552–5555, 2-s2.0-4244187838, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5552>.
- 79) Xie S., Li W., Pan Z., Chang B., and Lianfeng S., Mechanical and physical properties on carbon nanotube, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. (2000) 61, no. 7, 1153–1158, 2-s2.0-0033749736, [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00376-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00376-5).
- 80) Elliott J. A., Sandler J. K. W., Windle A. H., Young R. J., and Shaffer M. S. P., Collapse of Single-Walled Carbon Nanotubes is Diameter Dependent, *Physical Review Letters*. (2004) 92, no. 9, 1–4.
- 81) Ragone, D.V. Review of battery systems for electrically powered vehicles. SAE Tech. Pap. 1968, 680453. [CrossRef]
- 82) Chen X, Phys R, Dai L. Natl Sci Rev 2017;4:453-89.
- 83) Najib, S.; Erdem, E. Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: A mini-review. *Nanoscale Adv*. 2019, 1, 2817–2827. [CrossRef]
- 84) Sahin, M.E.; Blaabjerg, F.; Sangwongwanich, A. A review on supercapacitor materials and developments. *Turk. J. Mater*. 2020, 5, 10–24.
- 85) Patrice Simon, Yury Gogotsi. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 2008, 7 (11), pp.845-854. 10.1038/nmat2297. hal-02417326
- 86) Rajib Sarkar Rajan, Md. Moshir Rahman, *Electical and Elecnronics Engineering (IOSR-JEEE)* (fab. 2014) PP 55-58.
- 87) Martin Winter, What are batteries, fuel cells, and supercapacitors ?. *Chemical reviews*, 2004, 104, 4245-4269.
- 88) RP Deshpande, Waht is electric double layer capacitor (EDLC)? 13 march 2024.