



Confidentiel

# **UNIVERSITÉ PARIS XIII – SORBONNE PARIS NORD**

# École doctorale Sciences, Technologies, Santé Galilée

Elaboration par plasma CVD et étude des cathodes à base d'oxydes de manganèse pour les batteries rechargeables zinc-ion aqueuses

#### THÈSE DE DOCTORAT présentée par

#### Lounis Hakim Bekkar

LSPM

pour l'obtention du grade de Docteur en Génie des Procédés

soutenue le < 15/12/2023 > devant le jury d'examen constitué de :

Dr. Encarnacion Raymundo- Piñero	Directrice de recherche, CNRS, CEMHTI, Orléans	Rapportrice
Dr. Malek Benmansour	Directeur de recherche, CEA, Grenoble	Rapporteur
Dr. Hubert Perrot	Directeur de recherche CNRS, LISE, Sorbonne Université	Examinateur
Pr. Brahim Sarh	Professeur émérite, ICARE-CNRS, Université d'Orléans	Examinateur
Dr. Mamadou Traoré	Maître de conférences HDR, LSPM-CNRS, USPN	Examinateur
Dr. Oriana Haddad	Maîtresse de conférences, LSPM-CNRS, USPN	Examinatrice
Dr. Alex Lemarchand	Maître de conférences, LSPM-CNRS, USPN	Encadrant
Pr. Mehrdad Nikravech	Professeur, LSPM, LSPM-CNRS, USPN	Directeur de thèse

A ma femme, mes parents et mes deux frères.

A Nadji, mon ami.

## Remerciements

Les travaux de ces trois années de thèse, résumés dans ce manuscrit, ont été réalisés au sein de l'Université Sorbonne Paris Nord (USPN), dans le Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM) en collaboration avec le Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) de Sorbonne Université.

Je remercie tout d'abord M. Mehrdad Nikravech, professeur à USPN de m'avoir donné l'opportunité d'accéder à la recherche scientifique à travers un stage de Master II et à travers cette thèse de doctorat. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée et pour le temps qu'il a consacré à la direction de ce projet. Merci pour les différents conseils et discussions que nous avons eus, notamment dans la partie « procédé » de cette thèse.

Je remercie M. Alex Lemarchand, Maître de conférences à USPN, d'avoir été mon encadrant de thèse. Il y a tellement de raisons pour lesquelles je dois le remercier que je risque sûrement d'en omettre quelques-unes. Alex, merci pour ta disponibilité et tes efforts conséquents pour me former sur diverses compétences. Tu m'as aidé et soutenu du début jusqu'à la fin de ce parcours. Tu as su tirer le meilleur de moi et me galvaniser quand il le fallait. Ta générosité, ta bienveillance et ta gentillesse sont, sans doute, les qualités humaines qui m'ont le plus marqué chez toi. Je me considère chanceux d'avoir travaillé avec toi, dans la mesure où tu n'as pas été seulement un encadrant, mais un ami et surtout un exemple à suivre. Merci pour tout Alex, c'était un plaisir de travailler avec toi !

Je remercie Mme. Oriana Haddad, maîtresse de conférences à USPN, grâce à qui le travail de simulation numérique a connu un autre niveau depuis son arrivée au sein de l'équipe. Oriana, on s'est bien entendus dès notre première séance de travail. Tes encouragements et tes bons conseils complétaient nos discussions sur Fluent et sur la mécanique des fluides. Merci pour tous les bouts de chemins que nous avons partagés, parfois, le soir en rentrant du laboratoire. Je te remercie également pour ta disponibilité et ta serviabilité. Je garderai en mémoire ta bonne humeur et les rigolades que nous avons eues. Merci pour tout Oriana.

Mes remerciements vont aussi à M. Hubert Perrot, directeur du laboratoire LISE, et président de mon jury de thèse. Je le remercie de m'avoir ouvert les portes de son laboratoire et d'avoir mis à ma disposition ce qui a été nécessaire pour mener à bien mes expériences de caractérisation électrochimique. Je le remercie également pour son expertise et ses précieux conseils. Mes remerciements s'adressent également à Mme Encarnacion Raymundo-Piñero, directrice de recherche CNRS au CEMHTI, et M. Malek Benmansour, ingénieur de recherche HDR au CEA,

d'avoir accepté de rapporter mon travail de thèse. Je remercie également M. Brahim Sarh, professeur émérite à l'université d'Orléans, d'avoir participé au jury.

Un grand merci à M. Mamadou Traoré, maître de conférences HDR à USPN, d'avoir été mon tuteur de thèse. Merci pour ta gentillesse et ta sympathie. Merci pour tous les moments de fraicheur, remplis de fous rires que nous avons passé ensemble à la pause-déjeuner.

Merci à celles et ceux, qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ces travaux de thèse, que ce soit au LSPM ou au LISE. Merci à Cyrille Bazin, pour tous les diffractogrammes de rayons X. Merci à Maria Konstantakopoulou de m'avoir formé à utiliser le MEB et pour toutes les caractérisations que nous avons fait ensemble. Merci à Mathieu Frégnaux pour les mesures XPS. Merci à Florence Billon pour les dépôts de platine et Françoise Pillier pour les mesures EDX. Merci à Virgil Tranoy pour les mesures d'ICP et à Nabil de m'avoir formé sur L'AFM. Merci aussi à Caroline Keller et Adnane Boudina pour leurs conseils en électrochimie. Merci à l'équipe CISE pour toutes les pièces qui ont servi à monter le réacteur et les manips.

Je remercie également les personnes qui m'ont offert l'opportunité d'enseigner durant la thèse et avec qui j'ai eu l'occasion de travailler : Valérie Boucard, Mamadou Traoré, Béatrice Montdargent, Laurence Mora, Alex Lemarchand et Dame Assane Kane. J'en profite pour remercier aussi Audrey KEITA et Frédérique Macari pour leur aide au cours des séances de travaux pratiques.

Ces trois années de thèse ont été rythmées par des rencontres, des hauts, des bas et beaucoup de bons souvenirs. J'ai partagé un *open space* avec des gens fabuleux qui rendaient mon quotidien de thésard fort agréable ! Il y a tout d'abord le sage Dame Assane, mon ami, avec qui j'ai passé le plus de temps au laboratoire. Tu m'as soutenu et aidé quand j'en avais besoin, tu me répétais « *t'inquiète, tu peux le faire !* » Merci pour tout, Assane... Et n'oublie pas, *on montera notre business, un jour ou l'autre* ;) Il y a aussi Wafa, la gentille sur qui on pouvait compter et enfin Rémi avec qui on est sûre de bien rigoler. Merci énormément à vous trois pour tout le temps que nous avons passé ensemble dans cet *open space* et en dehors. J'en garde de jolies anecdotes et surtout beaucoup de fous rires. Je vous souhaite le meilleur pour la suite et vous dis à bientôt.

Je remercie aussi toutes les personnes avec qui j'ai également passé de nombreux et délicieux moments au laboratoire. Je pense particulièrement à Midrel, Chaïma, Ahmed, Virgil, Amel, Alexandra, Jérémy et Ken. Merci aussi à Sarah et Nassim (ma grande sœur et mon grand frère du labo), vous étiez adorable avec moi. Mes derniers mots iront pour les personnes les plus importantes à mes yeux, ma famille.

Je pense à mes parents, à qui je dois tout. Merci pour votre soutien continu. Merci pour votre amour. Merci pour les valeurs que vous m'avez transmises. Ces valeurs font qui je suis maintenant. Vous rendre fière est l'une de mes principales motivations dans la vie. J'espère qu'avec l'obtention de ce titre de docteur, c'est chose faite. Je vous promets de continuer ainsi.

Rayan, Tarik, mes deux petits frangins, merci de faire de votre mieux pour compenser mon absence au sein de notre famille. Je suis très content de voir comment vous avez grandi et évolué. Je suis fière de vous et vous souhaite tout ce qu'il y a de bon dans cette vie.

Je pense très fort à mes grands-parents et à ma tante, partis dans un monde meilleur, à cause d'un sale virus, durant ma thèse. Les circonstances ont fait que je n'ai pas pu assister à leurs obsèques. J'espère qu'ils me pardonnent. Cette thèse est pour eux aussi.

Ma Chère Sarra, tu es l'amour et le réconfort, sans ta présence, je ne sais pas comment j'aurais pu aller au bout de ce manuscrit. Merci énormément pour tout ce que tu fais quotidiennement pour moi.

Lounis.

# Sommaire

Introd	uction générale	15
Chapit	re 1 : Etat de l'art	19
Liste de	es figures	21
Liste de	es tableaux	22
Partie 2	1 : Les enjeux stratégiques des batteries dans la transition énergétique	23
I.1.	Introduction	23
I.2.	Les batteries pour la mobilité	24
I.3.	Les batteries pour le stockage stationnaire	26
Partie 2	2 : Contexte technologique et scientifique des batteries	27
I.4.	Les batteries : Théorie, bref historique et critères de performance	27
I.5.	Problèmes de la batterie Li-ion	32
I.5.1.	Problèmes de sécurité et de toxicité	32
I.5.2.	Sécurité d'approvisionnement en matériaux stratégiques	32
I.6.	Recherche et innovations : vers de nouvelles générations de batteries	34
I.6.1.	Utilisation du silicium à l'anode	34
I.6.2.	Utilisation du lithium métallique à l'anode	35
I.6.3.	Utilisation d'un autre métal à l'anode (technologie métal-ion)	36
Partie 3	3 : Les batteries zinc-ion aqueuses (ZIB)	37
I.7.	Bref historique	37
I.8.	Principales caractéristiques et avantages des batteries Zinc-ion aqueuses	38
I.9.	Les matériaux cathodiques des ZIB	40
I.9.1.	MnO <sub>2</sub>	42
I.9.2.	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48
I.9.3.	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	51
I.9.4.	Mn0	54
I.9.5.	ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	58

Partie 4	: Elaboration des cathodes de batterie	67
I.10.	Constituants d'une cathode de batteries	67
I.11.	Elaboration du $ZnMn_2O_4$	68
I.12.	Méthodes d'élaboration des films minces par voie plasma	70
Bibliogr	aphie	73
Chapitr	e 2 : Matériel & méthodes	81
Liste de	s figures	82
Liste de	s tableaux	
II.1.	Introduction	
II.2.	Précurseurs de zinc et de manganèse	83
II.3.	Introduction des précurseurs	84
II.4.	Description du réacteur plasma basse pression	85
II.5.	Choix et préparation des substrats	
II.6.	Vitesse de dépôt	87
II.7.	Techniques expérimentales de caractérisation des films minces	87
II.7.1.	Diffraction des rayons X (DRX) et méthode d'affinement de type Rietveld	
II.7.2.	Microscopie électronique en transmission (MET)	92
II.7.3.	Microscopie à balayage électronique (MEB)	93
II.7.4.	Microscope à force atomique (AFM)	95
II.7.5.	Spectroscopie RAMAN	96
II.7.6.	Spectroscopie photoélectronique par rayon-X (XPS)	
II.7.7.	Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)	
Bibliogr	aphie	
Chapitr	e 3 : Simulation numérique sous Fluent	
Liste de	s figures	103
III.1.	Introduction	
III.2.	Procédure numérique	104
III.2.1.	Géométrie et conditions aux limites	

III.2.2.	Le gaz vecteur et les microgouttelettes	106
III.2.3.	Les équations intervenant dans le modèle	106
III.2.3.1.	Les équations de Navier-Stokes	106
III.2.3.2.	Les équations décrivant les interactions gouttelettes-gaz	107
III.2.4.	Choix du type de maillage	108
III.3.	Résultats des calculs numériques	109
III.3.1.	Modélisation de l'écoulement de l'argon	109
III.3.1.1.	Régime permanant	109
III.3.1.2.	Evolution temporelle	113
III.3.2.	Simulation de l'écoulement des microgouttelettes	117
III.3.2.1.	Influence des microgouttelettes sur l'écoulement du gaz vecteur	117
III.3.2.2.	Etude de l'écoulement des microgouttelettes	118
III.3.3.	Influence de la géométrie du réacteur sur l'écoulement dynamique des microgouttelettes	125
III.3.3.1.	Influence de la longueur de la canne	126
III.3.3.2.	Ajout d'un diffuseur	127
III.4.	Conclusion du chapitre	129
Annexe		130
1. Résul	tats obtenus pour l'argon (sans diffuseur, Lcanne=10 cm)	130
2. Résul	tats obtenus pour les microgouttelettes (avec diffuseur Lcanne=10cm)	131
3. Comp t=0,1	paraison des résultats obtenus  pour les microgouttelettes avec et sans diffuseur  à 5 s  (Lcanne=10cm et 13,5cm)	134
Chapitr	e 4 : Caractérisation structurale, microstructurale & morphologique des filn minces élaborés par plasma	1s 137
Liste des	s figures	139
Liste des	s tableaux	140
IV.1.	Introduction	141
IV.2.	Système Zn <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	141
IV.2.1.	Elaboration des films minces Zn <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub> par Plasma	141

IV.2.1.1.	Introduction	.141
IV.2.1.2.	Structure et microstructure	.142
IV.2.1.3.	Composition chimique	148
IV.2.1.4.	Morphologie	.149
IV.2.1.5.	Conclusion sur le rôle du plasma et la température du substrat sur l'obtention des films de $Zn_xMn_yO_z$	.152
IV.2.2.	Effet de la composition du plasma sur les films minces Zn <sub>x</sub> M <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	.153
IV.2.2.1.	Introduction	.153
IV.2.2.2.	Structure et microstructure	.154
IV.2.2.3.	Composition chimique	
IV.2.2.4.	Morphologie	.172
IV.2.2.5.	Homogénéité chimique	.178
IV.2.2.6.	Conclusion sur l'effet de la composition du plasma sur les caractéristiques des film minces $Zn_xMn_yO_z$	ns .182
IV.3.	Système Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	.183
IV.3.1.	Effet de la composition du plasma sur les propriétés des films Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	.183
IV.3.1.1.	Introduction	.183
IV.3.1.2.	Structure et microstructure	.184
IV.3.1.3.	Composition chimique	.190
IV.3.1.4.	Morphologie	.191
IV.3.1.5.	Conclusion sur l'effet de la composition plasma sur les caractéristiques des films minces MnyOz	193
IV.4.	Discussion du chapitre	.194
Annexe.		.196
Bibliogra	aphie	.197
Chapitr	e 5 : Propriétés électrochimiques des films minces élaborés par le procédé plasma	.201
Liste des	s figures	203
Liste des	s tableaux	.204
V.1.	Introduction	.205

V.2.	Matériels et méthodes électrochimiques	205
V.2.1.	Cycleur potentiostat galvanostat	205
V.2.2.	Voltammétrie cyclique (CV)	206
V.2.3.	Cycles de charge/décharge galvanostatique (GCD)	206
V.2.4.	Cellules électrochimiques	206
V.2.4.1.	Cellule à trois électrodes (demi-pile)	206
V.2.4.2.	Pile bouton (cellule à deux électrodes ou pile complète)	207
V.2.5.	Electrolyte	209
V.2.6.	Dépôts sur le platine	209
V.3.	Propriétés électrochimiques des cathodes élaborées par plasma en configuration demi-pile	210
V.3.1.	Cas de la cathode P-ZMO 17,5 % O <sub>2</sub>	211
V.3.1.1.	Introduction	211
V.3.1.2.	Voltammètrie cyclique	211
V.3.1.3.	Charge/décharge galvanostatique	213
V.3.1.4.	Vitesse de décharge (C-rates)	217
V.3.1.5.	Cyclabilité (tenue en cyclage)	218
V.3.1.6.	Cinétique électrochimique	220
V.3.1.7.	Conclusion sur l'échantillon P-ZMO 17,5% O2	222
V.3.2.	Effet de la composition du gaz plasma sur les propriétés électrochimiques des cathodes Zn <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	223
V.3.2.1.	Introduction	223
V.3.2.2.	Voltammétrie cyclique	224
V.3.2.3.	Cycles de charge/décharge galvanostatiques	225
V.3.2.4.	Vitesse de décharge	226
V.3.2.5.	Cyclabilité	227
V.3.2.6.	Mesures de conductivité électrique	229
V.3.2.7.	Corrélation entre les propriétés électrochimiques et les propriétés physico-chimi des films Zn <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	iques 230

V.3.2.8.	Conclusion	233		
V.3.3.	Effet de la composition de la solution de précurseurs	233		
V.3.3.1.	Introduction	233		
V.3.3.2.	Voltammétrie cyclique	234		
V.3.3.3.	Charges/décharges galvanostatiques	235		
V.3.3.4.	Vitesse de décharge (c-rates ou rate capability)	236		
V.3.3.5.	Cyclabilité (Tenu en cyclage)	237		
V.3.3.6.	Conclusion	238		
V.3.4.	Sélection de la meilleure cathode et comparaison avec la littérature	239		
V.3.5.	Choix du collecteur de courant	241		
V.4.	Piles complètes fabriquées au LSPM	244		
V.4.1.	Démonstrateur 12 V	247		
V.5.	Conclusion du chapitre	248		
Bibliogra	aphie	250		
Conclus	Conclusion générale & perspectives253			

## **Introduction générale**

Le déploiement de batteries rechargeables performantes constitue un enjeu crucial dans l'électrification des secteurs tels que les transports, l'industrie et le tertiaire actuellement alimentés par les énergies fossiles. En effet, les problématiques climatiques et environnementales actuelles imposent urgemment de sortir de la dépendance des combustibles fossiles tels que le pétrole, le gaz et le charbon, ce qui implique la production d'énergie électrique propre à partir de sources renouvelables. Cependant, la nature intermittente de ce type d'énergie nécessite forcément la mise en place de dispositifs de stockage de l'électricité tels que les batteries. L'enjeu stratégique autour de ces dispositifs a donc motivé la communauté scientifique à accélérer le développement de batteries de plus en plus performantes à moindre prix.

Actuellement, les batteries au Lithium (Li-ion) sont les plus performantes et les plus utilisées notamment pour les applications mobiles, car elles présentent une densité d'énergie élevée, une bonne durée de vie et une faible autodécharge. Néanmoins, elles souffrent de problèmes de sécurité, relatifs à l'utilisation d'électrolytes organiques inflammables et toxiques. Par ailleurs, le coût et l'empreinte carbone de la chaîne de production des batteries Li-ion sont élevés à cause, entre autres, de la rareté des matériaux constituant ces batteries et le monopole commercial de certains pays sur la matière première. En effet, l'exploitation des mines de lithium est concentrée dans seulement quatre pays : l'Australie, le Chili, la Chine et l'Argentine et les sites de production des cellules sont en Asie (essentiellement en Chine).

Pour pallier les problèmes des batteries Li-ion, l'idée est de développer des batteries métal-ion aqueuses où les ions Li<sup>+</sup> peuvent être remplacés par des ions monovalents Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ou multivalents Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>. L'un des défis majeurs de ce type de batteries est de trouver des matériaux hôtes, permettant l'insertion/désinsertion des ions, avec un potentiel de travail situé dans la fenêtre de stabilité de l'eau afin d'éviter les réactions avec le solvant, et d'obtenir des performances électrochimiques satisfaisantes.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux batteries zinc-ion aqueuses (ZIB). Le zinc métallique est en effet un candidat prometteur car il est abondant, bon marché, stable dans les électrolytes aqueux légèrement acides et présente une capacité théorique élevée (820 mA·h·g<sup>-1</sup>) par rapport à la capacité théorique du graphite utilisé à l'anode des batteries Li-ion (372 mA·h·g<sup>-1</sup>). Ces nombreux avantages pourraient conduire à la production de batteries nontoxiques, plus respectueuses de l'environnement, plus sures que les batteries au lithium et présentant de bonnes performances électrochimiques en matière de densité d'énergie et de cyclabilité.

Les oxydes de manganèse présentent des propriétés électrochimiques très intéressantes qui les positionnent comme des candidats très prometteurs pour constituer la cathode d'intercalations des ions Zn<sup>2+</sup>. Ce sont les matériaux les plus étudiés dans le cadre des ZIB. D'ailleurs, le MnO<sub>2</sub> a été utilisé pour prouver la réversibilité de cette batterie pour la toute première fois en 1986 par l'équipe de Yamamoto. Depuis, de nombreuses études ont été publiées en utilisant divers polymorphes de MnO<sub>2</sub> et divers types d'oxydes tels que ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MnO. Cependant, d'une manière générale, des verrous restent à lever pour les oxydes de manganèse avant de produire des batteries ZIB pour le marché. En effet, les oxydes de manganèse, d'une manière générale, souffrent d'une chute de capacité durant les cycles de charge/décharge pouvant être causée par la dégradation structurale du matériau durant l'insertion/extraction des ions Zn<sup>2+</sup> ou encore causée par la dissolution du Mn dans l'électrolyte. Face à ce constat, les stratégies proposées dans la littérature pour améliorer les performances électrochimiques des cathodes à base de manganèse reposent sur l'ingénierie des défauts (création de lacunes d'oxygène essentiellement), la recherche de morphologies adéquates (nano-structuration), le revêtement par des matrices conductrices d'électrons de type graphène, polymères, nanotube de carbone, etc. Ces approches sont souvent difficiles à mettre en place et coûteuses.

Dans ce contexte, nous proposons d'élaborer des films minces d'oxydes de manganèse et de zinc en utilisant un procédé innovant à base de plasma froid basse pression. Ces matériaux élaborés seront ensuite caractérisés et étudiés comme cathodes dans les batteries zinc-ion aqueuses. L'objectif principal de ce travail de recherche est de mettre en évidence et d'étudier l'effet de la composition du plasma sur la composition chimique et les propriétés structurales, microstructurales, morphologiques et électrochimiques des films élaborés dans une perspective d'optimisation des performances des batteries ZIB utilisant des cathodes à base d'oxyde de manganèse et de zinc. A terme, ce travail pourrait se présenter comme une solution peu coûteuse pour la fabrication des batteries ZIB et l'accélération de leur développement.

Pour relater au mieux les travaux réalisés au cours de cette thèse, ce manuscrit s'articule autour de 5 chapitres :

Le premier chapitre présente brièvement, en premier lieu, le contexte économique, sociétal et technologique autour des batteries rechargeables. Ensuite, une veille bibliographique concernant plus spécifiquement les batteries zinc-ion aqueuses utilisant des cathodes d'oxyde de manganèse est présentée. Cette recherche bibliographique est axée sur les différentes stratégies d'amélioration des performances électrochimiques des oxydes de manganèse. Un travail de

rationalisation important a été effectué autour de la littérature récente concernant le développement des matériaux de cathodes à base d'oxydes de manganèse afin de rassembler un maximum de résultats et surtout de pouvoir les comparer de la manière la plus pertinente possible par rapport aux résultats obtenus dans le cadre de ce travail.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation du procédé d'élaboration des couches minces utilisé dans ce travail et des différentes techniques expérimentales utilisées pour élaborer les films minces et pour les caractériser.

Les trois chapitres suivants présentent les différents résultats obtenus dans le cadre de ce travail.

Pour commencer, nous présentons les résultats de la simulation numérique, réalisés sous le logiciel Ansys Fluent, concernant l'écoulement dans le réacteur plasma basse pression. La simulation permet notamment d'accéder à des informations difficilement accessibles expérimentalement telles que les champs de vitesse, la distribution des réactifs et leur température. Les calculs numériques sont aussi particulièrement bénéfiques dans une perspective de mise à l'échelle du procédé plasma.

Ensuite, nous présentons les résultats de la caractérisation physico-chimique des films minces obtenus grâce au procédé plasma dans le cas de deux systèmes chimiques à savoir  $Zn_xMn_yO_z$  et  $Mn_yO_z$ . Ce travail est essentiel pour mettre en évidence le rôle essentiel des paramètres expérimentaux (composition du plasma, température du porte-substrat, etc.) sur les caractéristiques des couches élaborées. Un intérêt particulier est donné à l'étude de l'effet de la composition du plasma sur les propriétés structurales, microstructurales et morphologiques des films minces élaborés.

Enfin, dans une suite logique, nous présentons dans le dernier chapitre, les résultats de la caractérisation électrochimique des films minces  $Zn_xMn_yO_z$  et  $Mn_yO_z$  dans le cadre des batteries ZIB aqueuses. L'objectif de cette partie est de relier les performances électrochimiques des couches à leurs propriétés physico-chimiques, et donc aux conditions expérimentales d'élaboration. Dans cette étude, nous proposons des voies d'optimisation des performances électrochimiques des batteries ZIB fabriquées au LSPM et une comparaison des performances obtenus par rapport à la littérature.

Chapitre 1 Etat de l'art

# Contenu

Liste des figures	21
Liste des tableaux	22
Partie 1 : Les enjeux stratégiques des batteries dans la transition énergétique	23
I.1. Introduction	23
I.2. Les batteries pour la mobilité	24
I.3. Les batteries pour le stockage stationnaire	26
Partie 2 : Contexte technologique et scientifique des batteries	27
I.4. Les batteries : Théorie, bref historique et critères de performance	27
I.5. Problèmes de la batterie Li-ion	32
I.5.1. Problèmes de sécurité et de toxicité	32
I.5.2. Sécurité d'approvisionnement en matériaux stratégiques	
I.6. Recherche et innovations : vers de nouvelles générations de batteries	34
I.6.1. Utilisation du silicium à l'anode	
I.6.2. Utilisation du lithium métallique à l'anode	
I.6.3. Utilisation d'un autre métal à l'anode (technologie métal-ion)	
Partie 3 : Les batteries zinc-ion aqueuses (ZIB)	
I.7. Bref historique	37
I.8. Principales caractéristiques et avantages des batteries Zinc-ion aqueuses	38
I.9. Les matériaux cathodiques des ZIB	40
I.9.1. MnO <sub>2</sub>	42
I.9.2. Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
I.9.3. Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	51
I.9.4. MnO	54
I.9.5. $ZnMn_2O_4$	58
Partie 4 : Elaboration des cathodes de batterie	67
I.10. Constituants d'une cathode de batteries	67
I.11. Elaboration du ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	68
I.12. Méthodes d'élaboration des films minces par voie plasma	70
Bibliographie	73

# Liste des figures

Pierry 11 Contraction and the de l'inductorie des betteries and employeeting strangeform 24
Figure 1.1: Croissance mondiale de l'industrie des batteries par application et par region.
Figure 1.2 : (a) Nombre de voltures électriques dans le monde entre 2010 et 2021. (b) Évolution de la
demande de batteries dans le monde de 2015 à 2021 selon l'application et les pays reproduit de l'AIE. (c)
Offre et demande de batteries lithium-ion aujourd'hui et demain dans le monde
Figure 1.3 : (a) Capacité et Production d'électricité selon la source de 2010 à 2050 dans le scénario "Net
Zero Emissions" reproduit de [4]. (b) Capacité de stockage d'énergie par batteries à l'échelle du réseau
installée, de 2015 à 2030 reproduit de [9]26
Figure 1.4: Schéma de principe de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique
Figure 1.5: Pile de Bagdad (200 ans A.I) découverte en 1936 reproduit de [10]
Figure 1 6: Critères de performance des batteries 28
Figure 17: Exemples d'incendies et explosions causés par différentes tailles de batteries Li-ion 33
Figure 18: (a) Nombre de mines nécessaires pour produire les niveaux requis de métaux les usines de
requision d'anodos los gigafactorios de battorios et los usinos de véhiculos électriques
production à anoues/cathoues, les gigalactories de batteries et les usines de venicules electriques
necessaires pour repondre a la demande prevue en 2030 (STEPS= EIA Stated Policies Scenario ; APS=
Announced Pledges Scenario). (b) Distribution geographique de la chaine d'approvisionnement des
batteries destinées aux VE [6]
Figure 1.9 : Nombre d'articles avec « Zinc-ion battery » comme mot recherché dans the Web of Science de
janvier 2012 à mai 2023
Figure 1.10: Historique du développement des batteries au Zinc reproduit de [39]38
Figure 1.11 : Schéma de la cellule zinc-ion aqueuse rechargeable tirée de [35]
Figure 1.12 : a) Diagramme de Pourbaix de l'eau [40]. b) Diagramme de Pourbaix du système Zn/H <sub>2</sub> O avec
(Zn <sup>2+</sup> )=10 <sup>-4</sup> et ZnO solide. Reproduit de [41]
Figure 1.13 : Comparaison entre les différentes cathodes potentielles pour les ZIB tirée de [48]
Figure 1.14 : Stratégies d'amélioration des performances électrochimiques des oxydes de manganèse par :
a) l'ingénierie microstructurale, reproduit de [53] : b) l'ingénierie des défauts, reproduit de [49],
Figure 1 15 : Structure des avydes de manganèse reproduit de [49]
Figure 1.16 : Schámas illustratifs du mácanisme d'insertions des ions $7n^2t$ dans $Mn\Omega_2$ : a t h) selon [66] c)
rigure 1.10. Schemas musicaties du mecanisme d'insertions des ions Zh <sup>2</sup> dans MhO <sub>2</sub> . a et b) seion [00], c)
Seloii [07] et u) Seloii [08]
Figure 1.17 : a) courbes charge decharge galvanostatiques a differences vitesses du systeme Zn/MnO <sub>2</sub> , b)
Courbe de decharge de MhO2 dans 0,2 M MhSO4 avec et sans 2hSO4 a 0,3 C tirees de [69]; cJ Diagrammes RX
à de la cathode $MnO_2$ à différentes étapes de charge et décharge tirée de (69), d) Schéma du mécanisme
durant la charge/décharge du système Zn/MnO <sub>2</sub> selon (69)47
Figure 1.18 : Schéma de la structure de Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 48
Figure 1.19 : a) Cycles charge décharge galvanostatique, b) images MEB de la cathode Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> au cours des
charges décharges, c) schéma illustratif de la conversion de $Mn_2O_3$ , d) évolution de la capacité spécifique à
100 mAg <sup>-1</sup> . Tirés de [75]
Figure 1.20 : Résultats DRX ex-situ de la cathode à base de Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à partir des travaux de : a) N. Liu [76], b)
B. Jiang [75]
Figure 1.21: Schéma illustrant la méthode de fabrication des micro-boites de Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b)image MEB de
MnCO <sub>3</sub> , c) image MEB de Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , d) courbes GCD à 0.1 Ag <sup>-1</sup> e) évolution de la capacité à 0.4 Ag <sup>-1</sup> sur 2000
cycles GCD de $Mn_2O_3$ Tirés de [77] 51
Figure 1.22 · Schéma de la structure de Mn $_2$ O <sub>4</sub> 51
Figure 1.22 : Schema de la scructure de Miso4
Figure 1.25. Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles et de la densité de courant de Mil304,
b) schema musulati de la distormation su deturale de Min304 dui ant le premier cycle de charge decharge,
c) unit actogrammes KX de la cathode Min304 après la charge et après la decharge, d) mecanisme reactionnel
propose par J. Hao et al. [/8]
Figure 1. 24 Schema de principe pour l'élaboration de Ud-Mn304@C NA/CC, b) Spectres XPS (niveau de
coeur U1s) de Od-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , c) & d) images MEB de Od-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C NA/CC, e) capacité de Od-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C
NA/CC à 200 mAg-1, f) évolution de la capacité en fonction des densités de courant de Od-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C NA/CC,

$Mn_{3}O_{4}@C\ NA/CC, Mn_{2}O_{3}@C\ NA/CC\ et\ Mn_{3}O_{4}/CC, g)\ cyclabilité\ de\ Od-Mn_{3}O_{4}@C\ NA/CC\ et\ Mn_{3}O_{4}/CC\ a\ 5\ Ag-Mn_{3}O_{4}@C\ NA/CC\ et\ Mn_{3}O_{4}/CC\ a\ 5\ Ag-Mn_{3}O_{4}/CC\ a\ 5\ Ag-M$
1 et 3 Ag-1 respectivement sur 12000 cycles. Reproduits de [79]52
Figure 1. 25 Schéma de la structure de MnO52
Figure 1.26 : a) courbe de charge décharge galvanostatique de MnO, b) diffractogrammes RX de MnO à
différentes étapes de la charge décharge c) schéma illustratif du mécanisme de stockage de l'énergie de la
batterie zinc-ion avec une cathode de MnO. Tirés de [80]55
Figure 1.27: a) schéma illustratif de la méthode d'obtention de Al-MnO, b) image MEB de Al-MnO, c)
évolution de la capacité spécifique de Al-MnO et MnO pur à 0,1 Ag-1, d) cyclabilité de Al-MnO et MnO à 1 Ag-
<sup>1</sup> , e) résultats DRX ex-situ de Al-MnO à différentes charges décharges, f) images MEB de la surface de la
cathode Al-MnO à différentes charges décharges. Tirés de [86]57
Figure 1.28 : Schéma de la structure de la spinelle $ZnMn_2O_4$ 58
Figure 1.29 : a) Image MEB du tissu de carbone revêtu par le OD-ZMO@PEDOT. b) comparaison du spectre
XPS (niveau de cœur O1s) de ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et OD-ZMO. c) Courbes GCD, d), Courbes EIS e) cyclabilités de ZMO,
OD-ZMO et OD-ZMO@PEDOT tirés de [94]60
Figure 1.30 : a) Principe d'élaboration, b) Schéma de la structure, c) Image MEB de la morphologie, d) c-rate,
e) cyclabilité de N-ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , f) diffractogrammes à différents potentiels durant la charge et la décharge, g)
images MEB de ZHS. Tirés de [95]60
Figure 1.31 : Schéma illustratif de la composition d'une cathode de batteries reproduit de [130]67
Figure 1.32 : Chaîne de fabrication des batteries tirée de [131]68
Figure 1.33 : Comparaisons des diffractogrammes RX de ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> avant et après recuit : (a) tiré de [144],
(b) tiré de [153]69
Figure 1.34 : Liste non exhaustive des différentes méthodes d'élaboration des films minces72

# Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Potentiels standards de quelques réactions d'électrodes à 25°C [12]	30
Tableau 1.2: Caractéristiques des batteries communément utilisées [13]	31
Tableau 1.3: Comparaison entre les différents métaux candidats pour l'anode des batteries métal	-ion [36].
	37
Tableau 1.4 : Capacité massique théorique des oxydes de manganèse	41
Tableau 1.5 : Résumé des conditions expérimentales et des performances électrochimiques de d	ifférentes
formes de MnO2 utilisé comme cathode dans les ZIB	61
Tableau 1.6 : Résumé des conditions expérimentales et des performances électrochimiques de	ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
utilisé comme cathode dans les ZIB	64
Tableau 1.7: Résumé des conditions expérimentales et des performances électrochimiques de Mn <sub>3</sub>	04, Mn2O3
et MnO utilisés comme cathode dans les ZIB.	65
Tableau 1.8 : Avantages /Inconvénients de quelques méthodes de fabrication de ZMO [50]	69
Tableau 1.9 : Conditions opératoires d'obtention de ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> cristallin selon [153] et [144]	70

# Partie 1 : Les enjeux stratégiques des batteries dans la transition énergétique

# I.1. Introduction

Le stockage de l'électricité est considéré comme un élément incontournable dans toutes les politiques de transition énergétique. En effet, le contexte écologique et énergétique actuel conduit à l'intégration d'une part de plus en plus importante d'énergies renouvelables dans les mix énergétiques. Pour mener à bien cette intégration, plusieurs approches peuvent être prises en compte. L'amélioration de l'efficacité énergétique des dispositifs et la mise en place de réseaux électriques intelligents (Smart grid) en sont des exemples pertinents. D'autre part, le développement de systèmes performants de stockage de l'énergie électrique est, sans aucun doute, l'un des principaux verrous technologiques à lever pour permettre l'augmentation de la part du renouvelable dans le parc énergétique.

Il est possible d'identifier différentes technologies de stockage de l'électricité en fonction des énergies primaires de conversion. Ci-dessous, une liste non-exhaustive [<u>1</u>]:

- Le stockage gravitaire, à travers des stations de transfert d'énergie par pompage (STEP) utilisant l'énergie hydraulique au niveau des barrages.
- Le stockage thermodynamique, à travers des stations de compression de l'air (CAES) utilisant l'énergie mécanique potentielle de l'air (son élasticité) au moyen de turbines à gaz.
- Le stockage de l'énergie cinétique, au moyen de volants d'inertie installés sur les groupes tournants de production électrique, certains bus et métros.
- Le stockage de l'hydrogène, à travers l'électrolyse de l'eau pour produire du H<sub>2</sub> quand le réseau est excédentaire. Puis, quand le réseau est déficitaire, ce même H<sub>2</sub> est réutilisé dans des piles à combustible pour produire de l'électricité.
- Le stockage électrochimique, essentiellement au moyen de batteries de différents types.

Les batteries ont un atout majeur par rapport aux CAES et aux STEP en raison de leur polyvalence et adaptation possible à divers types d'application. Elles peuvent être légères et dimensionnées en fonction du besoin en termes de volume, de puissance et d'énergie. Par conséquent, elles offrent des possibilités d'intégration dans des systèmes à la fois mobiles et stationnaires. Les batteries sont donc un enjeu stratégique permettant de répondre aux défis industriels de notre siècle et de conquérir plus de marchés dans les transports, les énergies renouvelables, les objets connectés, l'électronique, etc. Tout laisse à penser que la demande pour les batteries va fortement augmenter dans les prochaines années comme le montre la figure 1.1. avec un marché mondial croissant qui pourrait s'élever à 250 milliards de dollars d'ici 2027 [2]. Les batteries constituent donc une chaine de valeur stratégique.



Figure 1.1 : Croissance mondiale de l'industrie des batteries par application et par région. Reproduit de [3].

#### I.2. Les batteries pour la mobilité

Selon le rapport annuel de l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), le secteur des transports représente un quart de la consommation totale de l'énergie finale. Il est responsable de près de 40% des émissions de gaz à effet de serre (GES) [4] contribuant massivement à la pollution de l'air et au réchauffement climatique. Ce très mauvais constat a amené à accélérer l'intégration des véhicules électriques (EV) dans le parc automobile. Néanmoins, nous sommes encore loin de décarboner totalement ce secteur. En 2022, les transports ont causé l'émission de près de 7,98 Gt de  $CO_2$  [5]. De ce fait, l'objectif de plusieurs politiques est de remplacer tous les véhicules thermiques par de l'électrique dans les prochaines décennies. A titre d'exemple, le parlement européen a voté récemment l'interdiction des ventes de voitures thermiques neuves à partir de 2035 sur son territoire. Par conséquent, le marché des EV est en plein expansion et la demande de batteries pour ce secteur croit de façon exponentielle. En effet, le nombre de VE a augmenté de 5 millions en 2018 à 16,5 millions en 2021 et devrait atteindre 230 million en 2030 [6] et 900 million en 2040 [7]. Parallèlement, la demande de batterie a augmenté de 130 GWh en 2018 à près de 350 GWh en 2021 [8] et pourrait atteindre 4000 GWh en 2040 [7]. Les différents graphiques et schémas présentés dans la figure 1.2 résument l'évolution du parc de EV et la demande de batteries ces dernières années et leurs projections en 2040.

Les progrès fulgurants des batteries ont contribué massivement à l'ascension du parc des EV. En effet, la nouvelle génération de batteries est plus performante et plus légère. De plus, beaucoup d'effort ont été entrepris pour faire baisser leur prix (1200 \$/kWh en 2010, contre 151 \$/kWh en

2022 pour les batteries Li-ion, selon BloombergNEF). Néanmoins, pour une neutralité carbone, les EV doivent présenter un cycle de vie entier sans émission de CO<sub>2</sub>. C'est-à-dire de la fabrication de la batterie au broyage du véhicule et éventuellement son recyclage. Malheureusement, ceci n'est à ce jour pas atteint. L'étape de la fabrication de la batterie au lithium, par exemple, est polluante car elle nécessite l'extraction de matériaux de la terre. L'électricité utilisée pour la fabrication de cette batterie et ses recharges ne provient souvent pas de sources renouvelables. La gestion de ses déchets peut être aussi relativement difficile en raison des métaux toxiques et néfastes pour l'environnement qui composent la batterie au lithium. D'autre part, ces métaux représentent une ressource limitée sur la planète. Alors, remplacer tous les véhicules thermiques par des EV engendrera une dépendance et des préoccupations d'approvisionnement en matériaux critiques des batteries, comme c'est déjà le cas ces dernières décennies avec les énergies fossiles.

Comme nous pouvons le constater, de nombreux défis restent donc à relever concernant le développement des EV et des batteries pour assurer une mobilité totalement propre dans un futur proche.



Figure 1.2 : (a) Nombre de voitures électriques dans le monde entre 2010 et 2021 reproduit de l'AIE [6]. (b) Evolution de la demande de batteries dans le monde de 2015 à 2021 selon l'application et les pays reproduit de l'AIE [6]. (c) Offre et demande de batteries lithium-ion aujourd'hui et demain dans le monde reproduit de la commission européenne [7].

## I.3. Les batteries pour le stockage stationnaire

La demande pour les batteries devrait aussi fortement augmenter dans le marché du stockage stationnaire de l'électricité. Cette augmentation s'explique par le souhait d'intégrer plus de sources renouvelables intermittentes (solaire photovoltaïque et éolien en particulier) dans la production globale d'électricité. En effet, la commission européenne rapporte que 55% de l'électricité consommée en Europe sera issue du renouvelable en 2030 [Z]. Les batteries, au côté d'autres technologies de stockage, auront donc un rôle stratégique pour équilibrer le réseau électrique entre l'offre et la demande car les énergies renouvelables sont intrinsèquement variables et sujettes à des fluctuations. Selon le scénario "*Net Zero Emissions*" de l'AIE [9], pour maintenir l'augmentation de la température mondiale à +1,5°C, la puissance de stockage des batteries installées à l'échelle du réseau devra être autour de 680 GW en 2030, soit 44 fois plus que les capacités actuelles. La figure 1.3 regroupe les tendances de production d'électricité et de capacité de stockage d'énergie électrique par batteries installées dans le réseau selon le scénario "Net Zero Emissions" de l'AIE.



Figure 1.3 : (a) Capacité et Production d'électricité selon la source de 2010 à 2050 dans le scénario "Net Zero Emissions" reproduit de [4]. (b) Capacité de stockage d'énergie par batteries à l'échelle du réseau installée, de 2015 à 2030 reproduit de [9].

On estime qu'à moyen terme, les batteries fixes (stationnaires) devraient représenter 10% du marché des batteries [7]. Elles peuvent être utilisées dans le stockage résidentiel mais aussi dans le « off-grid » (Systèmes d'énergie autonomes non connectés au réseau électrique public). Avec la décroissance du prix des cellules photovoltaïques ces dernières années, l'autonomie énergétique

dans les zones rurales non connectées aux réseaux électriques est devenue plus accessible, représentant un marché en expansion pour les batteries stationnaires.

## Partie 2 : Contexte technologique et scientifique des batteries

## I.4. Les batteries : Théorie, bref historique et critères de performance

Une batterie est un système électrochimique qui permet la conversion réversible d'une énergie chimique en énergie électrique. C'est un ensemble d'accumulateurs, appelés aussi cellules électrochimiques connectées en série ou en parallèle. Dans une cellule, on trouve deux électrodes (positive et négative appelées respectivement cathode et anode) de potentiels électrochimiques différents reliés par un circuit électrique et séparés par un électrolyte conducteur d'ions. Au niveau de chaque matériau d'électrode, une réaction d'oxydation ou de réduction s'opère selon le régime de fonctionnement de l'accumulateur (charge ou décharge). Les électrons se déplacent dans le circuit électrique. Quant aux ions, c'est dans l'électrolyte qu'ils se déplacent. La figure 1.4 illustre le principe de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique.



Figure 1.4: Schéma de principe de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique.

La première apparition des batteries remontent à l'antiquité avec la découverte de la pile de Bagdad (Figure 1.5) [10]. On trouve ensuite les premiers systèmes électrochimiques qui sont la pile de Volta créée en 1801 et la pile Daniel en 1836. Ces deux systèmes sont primaires (non rechargeables). C'est en 1859 que la batterie au plomb, première batterie rechargeable, fut inventée par Gaston Planté. Depuis, les avancées technologiques n'ont cessé de produire des

batteries de plus en plus performantes telles que la batterie Nickel-Métal Hydrure (Ni-MH) en 1975 et la batterie Lithium-ion (Li-Ion) en 1978. Les batteries Li-Ion (LIB) ont révolutionné le monde des appareils portatifs. Elles sont présentes dans nos ordinateurs portables, téléphones, appareils électriques, etc. Cette découverte a valu à ses trois inventeurs John B. Goodenough, Stanley Whittingham et Akira Yoshino, le prix Nobel de chimie en 2019.



Figure 1.5: Pile de Bagdad (200 ans A.J) découverte en 1936 reproduit de [10]

Pour évaluer une batterie, plusieurs critères de performance sont à prendre en compte. Usuellement, ces critères sont donnés sous la forme d'une représentation schématique, comme présenté dans la figure 1.6.



Figure 1.6: Critères de performance des batteries.

Les performances de la batterie sont régies directement par les caractéristiques des cellules qui la composent. En effet, les propriétés intrinsèques des matériaux d'électrodes et celles de l'électrolyte définissent la capacité, la fenêtre de potentiel, la densité d'énergie et la puissance finale de la batterie. Voyons ensemble la définition de ces grandeurs : • <u>La capacité spécifique Q</u> : C'est la quantité de charges stockées par l'accumulateur. Théoriquement, pour un matériau donné, la capacité spécifique massique peut être calculée selon la loi de Faraday exprimée par l'équation 1.1 :

$$Q(A \cdot h / kg) = \frac{n}{3.6} \times F(C/mol) / M(g/mol)$$
(Eq.1.1)

Expérimentalement, la capacité est déterminée par le courant et le temps de charge ou décharge selon l'équation 1.2 :

$$Q (A \cdot h / kg) = \int i(A) dt(h) / m(kg)$$
(Eq.1.2)  
avec  

$$m = Masse du materiau (kg)$$
$$F = Constante de Faraday: 96485 C/mol$$
  

$$n = Nombre d'électrons échangés par espèce$$
$$M = Masse molaire du matériau (g/mol)$$
  

$$i = Courant de charge ou de décharge (A)$$
$$t = Temps de charge ou de décharge (h)$$

Maintenant que nous connaissons la capacité spécifique d'un matériau d'électrode, nous pouvons déterminer la capacité spécifique d'une cellule électrochimique complète comme suit [11] :

$$1/Q = 1/Q_{Anode} + 1/Q_{Cathode}$$
(Eq.1.3)

- <u>La tension ΔU</u>: C'est la différence de potentiel entre les deux électrodes appelée aussi force électromotrice. Cette tension dépend de la nature des réactions d'oxydoréduction qui ont lieu à l'interface électrode/électrolyte. Le choix de l'électrolyte est très important car ce dernier peut réagir à une certaine tension. Il peut s'oxyder par exemple et diminuer les performances de la batterie. Le tableau 1.1 donne quelques exemples de potentiels standards de couples redox à 25°C.
- <u>La densité d'énergie E</u> : C'est la quantité d'énergie que la batterie peut stocker ou restituer. Elle dépend de la capacité spécifique Q et de la variation de la tension U aux bornes de la cellule électrochimique. On peut l'exprimer selon l'équation 1.4.

$$E(W \cdot h / kg) = Q(A \cdot h / kg) \times \Delta U(V)$$
(Eq.1.4)

Comme avec la capacité, la densité d'énergie peut être mesurée selon le même protocole et correspond à l'équation 1.5.

#### $E(W \cdot h / kg) = \int (I(t) \times U(t)) dt(h) / m(kg)$

Potentiel standard Couples E° (V) à 25°C Li⁺ + e⁻ <del>← </del>Li -3,01  $K^+ + e^- \longleftrightarrow K$ -2,92 Na⁺ + e⁻ <del>← </del>Na -2,71 Ti⁺ + e⁻<del>←</del> Ti -1,75 Mn<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> ← Mn -1,05  $Zn^{2+} + 2e^{-} \iff Zn$ -0,76 Pb<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> ← Pb -0,13 0,00  $2H^+ + 2e^- \iff H_2$ Ag⁺ + e⁻ ← Ag +0,80  $MnO_{4}^{-}+4H^{+}+4e^{-} 4MnO_{2}+2H_{2}O$ +1,70 +2,87

Tableau 1.1 : Potentiels standards de quelques réactions d'électrodes à 25°C [12].

• <u>La densité de puissance</u> P: Exprimée en W/kg, c'est la quantité d'électricité que la batterie peut fournir à un instant t. C'est la densité d'énergie divisé par le temps de décharge. Elle est décrite par l'équation 1.6 :

$$P(W/kg) = E(W \cdot h/kg)/t(h)$$
(Eq.1.6)

• <u>La cyclabilité</u> : La capacité spécifique peut varier en fonction du nombre de cycles de charge/décharge. Souvent elle diminue au fur et à mesure de l'utilisation de la batterie. Ce phénomène peut être lié à plusieurs raisons : apparition de réactions parasites irréversibles, isolation du matériau actif du collecteur de courant, baisse du nombre de sites actifs à cause de la dégradation de la structure du matériau, ou bien la décomposition de l'électrolyte. Nous pouvons parler de <u>rétention de capacité</u> si la capacité à un cycle i+1 est inférieure à la capacité au cycle précédent i. La cyclabilité ou durée de vie de la batterie est donc le nombre de cycles pour lequel la capacité de la batterie est inférieure à un certain pourcentage de sa capacité initiale. Ce pourcentage peut changer selon l'application visée.

• <u>Efficacité Coulombique EC(%)</u> : C'est le rapport entre la capacité en décharge et la capacité en charge pour un matériau d'électrode donné. Il informe sur la réversibilité de la quantité d'ions stockées et restituées lors des charges/décharges. Pour un cycle i, nous pouvons calculer l'efficacité coulombique selon l'équation 1.7 :

$$EC(\%) = Q_{d\acute{e}charge} / Q_{charge} \times 100$$
(Eq.1.7)

Les principales technologies de batteries peuvent être classées et comparées en fonction de ces différents critères de performances, comme indiqué dans le tableau 1.2.

Critères de	Plomb-Acide	Nickel		Lithium-Ion		
performance		Ni-Cd	Ni-MH	Cobalt	Manganèse	Phosphate
Densité						
d'énergie	30-50	45-80	60-120	150-250	100-150	90-120
(W·h/kg)						
Tension	2	12	12	3.6	37	32-33
nominale (V)	2	1,2	1,2	5,0	5,7	5,2 5,5
Durée de vie						
(nombre de						
cycles)	200-300	1000	300-500	500-1000	500-1000	>2000
(profondeur de						
décharge=80%)						
Cout (\$/kW·h)	Faible	Elevé (151 USD/kWh en 2022 pour l		2 pour les		
	Tuble	моуеп		voiture électriques)		
Temps de charge	8-16	1-2	2-4	2-4	1-2	1-2
(h)						_
Sécurité et	Stable	St	able	Toxique et inflammable		
toxicité	thermiquement	thermiquement		Nécessitent un		
	Très toxique	Très	toxique	Battery Man	agement Syste	m (BMS)
Auto décharge	5%	20%	30%		<5%	
(% par mois)	- • •	•				

Tableau 1.2: Caractéristiques des batteries communément utilisées [13].

L'analyse des données répertoriées dans le tableau précédent montre que les batteries au lithium sont les meilleures que l'on puisse trouver sur le marché en termes de densité d'énergie, de tension nominale et de cyclabilité, même si leur prix reste élevé par rapport aux autres technologies. De ce fait, le lithium-ion est considéré comme une technologie de rupture du marché du stockage de l'énergie. Leurs performances exceptionnelles leur ont fait gagner le marché des appareils portatifs et celui des véhicules électriques. La batterie Li-ion pourrait donc être qualifiée de batterie du futur. Néanmoins elles présentent des inconvénients et des facteurs limitants non négligeables que nous allons voir ensemble dans ce qui suit.

## I.5. Problèmes de la batterie Li-ion

#### I.5.1. Problèmes de sécurité et de toxicité

Même si le lithium métallique présente une capacité théorique très élevée (3862 mA·h·g<sup>-1</sup>), son utilisation à l'anode de la batterie demeure très dangereuse. En effet, le lithium réagit fortement à l'humidité, l'oxygène et l'azote selon les réactions suivantes :

$$Li_{(s)} + H_2O_{(1)} \rightarrow Li^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} + \frac{1}{2} H_{2(g)}$$
 (Eq.1.8)

$$6 \operatorname{Li}_{(s)} + \operatorname{N}_{2(g)} \to 2 \operatorname{Li}_{3}\operatorname{N}_{(s)} (\operatorname{nitrures})$$
(Eq.1.9)

$$Li_3N_{(s)} + 3 H_2O_{(1)} \rightarrow 3 LiOH_{(s)} + NH_{3(aq)}$$
 (Eq.1.10)

$$4 \text{ Li}_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2 \text{ Li}_2O_{(s)}$$
(Eq.1.11)

D'autre part, l'utilisation de lithium métallique peut conduire à la formation de dendrites pendant la charge de la batterie. Ces dendrites sont dangereuses car elles causent des court-circuits entre les deux électrodes conduisant à l'explosion de la batterie [14, 15]. Ce constat a convaincu les fabricants de ne pas utiliser le lithium métallique à l'anode et de le remplacer par des composés d'intercalation tels que le graphite (382 mA·h·g<sup>-1</sup>) perdant fortement en densité d'énergie. Néanmoins, même si le lithium n'est présent qu'à l'état ionique, la batterie lithium-ion ne remplit pas tout à fait le cahier de charges en termes de sécurité et de toxicité. En effet, le graphite et l'électrolyte organique sont des produits très inflammables augmentant le risque d'explosion et d'incendie en cas de contraintes mécaniques, électriques, ou encore thermiques subies par la batterie [16]. Des explosions peuvent en effet être dues aux emballements thermiques dans la cellule Li-ion [17]. Ce phénomène intervient quand les températures élevées enclenchent des réactions exothermiques non contrôlées entre l'électrolyte et les deux électrodes. Ces réactions non contrôlées conduisent à une élévation de la température et de la pression et causent la rupture de la cellule. La figure 1.7 présente quelques exemples d'explosion de batteries Li-ion à différentes échelles. Il a été démontré que les produits issus de la combustion des batteries au lithium du marché étaient dangereux pour l'homme et pour l'environnement [18]. D'autre part, l'utilisation de cathodes à base de cobalt et de nickel rend le lithium-ion extrêmement toxique.

#### I.5.2. Sécurité d'approvisionnement en matériaux stratégiques

L'augmentation de la demande de batteries rechargeables entrainera automatiquement une augmentation de la demande de matières premières. Le lithium, le graphite, le cuivre, l'aluminium, le cobalt, le nickel, le manganèse, le phosphate sont les principaux matériaux intervenant dans la filière des batteries Li-ion. Dans les prochaines années, les enjeux des mines de ces matériaux vont remplacer progressivement les enjeux des puits de pétrole et de gaz dans les stratégies géopolitiques dans le monde. (Figure 1.8). La localisation de ces ressources et la dominance de certains acteurs sur la chaine de production des LIB met en péril la sécurité d'approvisionnement de beaucoup de pays, notamment l'Europe [6]. En effet, la production mondiale de lithium est essentiellement concentrée dans quatre pays seulement : l'Australie, le Chili, la Chine et l'Argentine. Aussi, ce marché est dominé par cinq entreprises « majors » qui sont : Albemarle, SQM, Livent, Tianqi et Ganfeng. Par conséquent, cette poignée de pays et d'entreprises est en mesure de déterminer le prix des batteries dans la mesure où elles sont capables de contrôler l'approvisionnement en lithium des acteurs industriels de batteries partout dans le monde.



Figure 1.7: Exemples d'incendies et explosions causés par différentes tailles de batteries Li-ion.



Figure 1.8: (a) Nombre de mines nécessaires pour produire les niveaux requis de métaux, les usines de production d'anodes/cathodes, les gigafactories de batteries et les usines de véhicules électriques nécessaires pour répondre à la demande prévue en 2030 (STEPS= EIA Stated Policies Scenario ; APS= Announced Pledges Scenario). (b) Distribution géographique de la chaine d'approvisionnement des batteries destinées aux VE [<u>6</u>].

## I.6. Recherche et innovations : vers de nouvelles générations de batteries

Ces dernières années, des efforts conséquents ont été consacrés à la recherche et au développement de nouvelles batteries plus performantes et surtout plus sures. De nouvelles générations de batteries commencent à voir le jour dans les laboratoires de recherches et certaines sont même déjà industrialisées. Une veille bibliographique non exhaustive a permis de situer trois différentes stratégies pour améliorer les performances des batteries au lithium actuelles :

### I.6.1. Utilisation du silicium à l'anode

Le silicium a été repéré comme étant un matériau de choix pour figurer dans l'anode des batteries Li-ion. En effet, ce matériau présente une capacité théorique de 3579 mA·h·g<sup>-1</sup> car 3,75 atomes de Li peuvent être insérés par atome de Si pour former les alliages Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>. [<u>19</u>] Ceci est considérablement plus élevé que la capacité théorique du graphite 372 mA·h·g<sup>-1</sup> (6 atomes de C pour un atome de Li). Néanmoins, le ratio très élevé Li/Si entraine des changements de volume du matériau hôte (gonflement/dégonflement au cours de la lithiation et la délithiation), ce qui cause la pulvérisation et la délamination du silicium ainsi que la formation de couches de passivation (*solid electrolyte interface SEI*) entrainant la diminution de la capacité réversible de l'anode [20]. La nano-structuration du silicium [21] est une des différentes stratégies trouvées dans la littérature pour résoudre le problème de gonflement du silicium. Il semblerait que la fracturation du silicium peut être évitée s'il est sous forme nanométrique [22]. Les nanoparticules présentent donc des performances électrochimiques nettement supérieures à celles des microparticules. Il a été même trouvé que les particules inférieures à 150 nm ne se fracturent pas [23]. Par ailleurs, C. Keller *et al.* [24] ont synthétisé des nanoparticules de silicium avec des tailles allant de 25 nm à 110 nm et des nano-files de silicium avec des diamètres allant de 9 nm à 93 nm. La capacité initiale délivrée par les nanoparticules de Si était proche de la valeur théorique 3579 mA·h·g<sup>-1</sup>, tandis que les nano-files délivrent 75% de cette valeur. Ils ont également montré que le comportement électrochimique des deux morphologies est cohérent avec la taille : plus les particules sont petites, plus la polarisation est faible et par conséquent plus la rétention de capacité est meilleure. Les auteurs ont ainsi démontré que les plus petits nano-files de Si ont présenté une efficacité coulombique supérieure à 99,5% après 43 cycles.

## I.6.2. Utilisation du lithium métallique à l'anode

### I.6.2.1. Li-ion tout solide :

Pour éliminer les dendrites, d'autres chercheurs ont pensé à remplacer l'électrolyte liquide par un électrolyte solide et à maintenir le lithium métallique à l'anode. Ce type de batterie peut avoir une forte densité d'énergie mais perd en densité de puissance à cause de la faible conductivité ionique de l'électrolyte solide. De plus, le choix des cathodes compatibles avec l'électrolyte solide est limité. Néanmoins, dernièrement, des électrolytes solides de type sulfure avec des conductivités ioniques entre 10<sup>-2</sup> et 10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup> ont été développés [25]. Il a également été démontré que le contact entre l'électrolyte et la cathode est amélioré si la taille des particules est nanométrique. En effet, X. Yao et al. [26] ont fabriqué un électrolyte solide à base de nanoparticules de Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> (10 nm) fixées sur des nano-feuilles de sulfure de cobalt Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> qui est le matériau d'intercalation des ions Li. Ce nanocomposite permet un contact intime entre le matériau d'électrode et l'électrolyte, formant des chemins de conduction favorables aux ions Li et réduisant la résistance interfaciale. Cela a conduit à produire une batterie Li tout solide stable avec une capacité de 421 mA·h·g-1 à 1,27 mA·cm-2 après 1000 cycles de charge décharge. La densité d'énergie et de puissance délivrées sont de l'ordre de 360 W·h·kg<sup>-1</sup> et 3823 W·kg<sup>-1</sup> à des densités de courant de 0,13 mA·cm<sup>-2</sup> et 12,73 mA·cm<sup>-2</sup>, respectivement. Néanmoins, il reste d'autres verrous à lever pour la batterie tout solide comme la température de fonctionnement qui doit être élevée.

#### I.6.2.2. Li-air

La batterie Li-air rechargeable présente la densité d'énergie théorique la plus élevée qu'on puisse trouver (3500 W·h·kg<sup>-1</sup>). Brièvement, elle est constituée d'une anode de Li métallique, d'une cathode constituée d'un catalyseur déposé sur un matériau poreux laissant passer l'air, plus précisément l'oxygène. C'est l'oxygène de l'air qui participe aux réactions redox selon la réaction globale suivante :

$$2Li + O_2 \leftrightarrow Li_2O_2 \tag{Eq.1.12}$$

Ce type de batterie est confronté à des contraintes qui résident dans sa conception même. Un système ouvert entraine forcément l'apport d'agents oxydants tels que l'humidité très nocive pour l'anode de lithium. De plus, la cinétique lente des réactions avec l'oxygène limite la gamme de catalyseurs potentiellement utilisable, sans oublier la formation de dendrites de lithium qui se pose également dans ce type de batterie [27].

#### I.6.3. Utilisation d'un autre métal à l'anode (technologie métal-ion)

Une autre alternative moins coûteuse consiste à remplacer le lithium par un autre métal. Ce remplacement permet aussi (dans certains cas) d'utiliser un électrolyte aqueux dans les batteries, les rendant beaucoup plus sûres et respectueuses de l'environnement. Plusieurs équipes de recherches ont alors dirigé, depuis une dizaines d'années, leurs travaux vers des métaux plus abondants pour développer des batteries métal-ion aqueuses. Parmi ces métaux, on peut citer : Na<sup>+</sup> [<u>28</u>], K<sup>+</sup> [<u>29</u>], Mg<sup>2+</sup> [<u>30</u>], Zn<sup>2+</sup> [<u>31</u>], Ca<sup>2+</sup> [<u>32</u>], Al<sup>3+</sup> [<u>33</u>]. Comme rapporté dans le tableau 1.3, le sodium Na et le potassium K sont plus lourds et plus volumineux que le lithium. Cela induit des capacités massiques et volumiques plus faibles que celles de la batterie Li-ion (100-150 W·h·kg-1 pour le Na-ion). De plus, il faudrait prendre en compte le rayon ionique élevé de ces deux métaux dans la recherche de matériaux d'intercalation dans la cathode. En revanche, les ions multivalents Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Al<sup>3+</sup> peuvent transporter deux électrons ou plus, ce qui conduit à la production de densités d'énergie élevées. Néanmoins, il semble que l'aluminium n'est pas adapté à l'électrolyte aqueux car il se corrode lors du cyclage. Par ailleurs, l'intercalation des ions Mg<sup>2+</sup> n'est pas simple à cause des effets de polarisation [34]. Enfin, le zinc avec un rayon ionique très proche de celui du lithium se positionne comme un candidat très prometteur pour produire des batteries Zn-ion aqueuses performantes en raison de sa stabilité en milieu aqueux légèrement acide, de son abondance, de son bas prix et de sa capacité théorique élevée. [35].

Pour ces raisons, dans cette thèse, nous nous sommes intéressé à la batterie zinc-ion aqueuse que nous allons présenter dans ce qui suit.
Métal	Potentiel <i>vs</i> .SHE (V)	Masse molaire (g∙mol <sup>-1</sup> )	Rayon ionique (Å)	Capacité spécifique massique (mAh·g <sup>-1</sup> )	Capacité spécifique volumique (mAh·cm <sup>-1</sup> )	Abondance sur terre (ppm)	Prix (\$/lb)
Li	-3,04	6,94	0,76	3860	2061	17	8-11
Na	-2,713	22,99	1,02	1166	1129	23,000	1,1-1,6
K	-2,924	39,10	1,38	685	610	15,000	3-9
Mg	-2,356	24,31	0,72	2206	3834	79	0,5-1,5
Zn	-0,763	65,38	0,75	820	5855	29,000	1-1,5
Ca	-2,84	40,08	1,00	1337	2072	5,000	
Al	-1,676	26,98	0,53	2980	8046	82,000	0,5-1,5

Tableau 1.3: Comparaison entre les différents métaux candidats pour l'anode des batteries métal-ion [36].

#### Partie 3 : Les batteries zinc-ion aqueuses (ZIB)

#### I.7. Bref historique

Les premières générations de batteries au zinc ont été créées en 1960. Ces batteries étaient des piles alcalines non rechargeables basées sur l'utilisation d'une anode de Zn et d'une cathode de MnO<sub>2</sub>. En 1986, il a été démontré pour la première fois que les réactions chimiques opérant dans le système  $Zn/MnO_2$  utilisant un électrolyte de  $ZnSO_4$  étaient réversibles par l'équipe de Yamamoto [37]. Néanmoins, le développement des batteries Zn/MnO<sub>2</sub> rechargeables a souffert de l'ascension fulgurante des batteries LIB et n'a pas suscité d'engouement particulier jusqu'en 2012 où on a proposé le principe de la batteries zinc-ion aqueuse rechargeable pour la première fois dans la publication de Xu *et al.*[<u>38</u>]. En effet, dans cet article, la réaction d'intercalation des ions Zn<sup>2+</sup> dans la structure de MnO<sub>2</sub> est découverte. La réversibilité du système est aussi démontrée avec 100% de rétention de capacité sur 100 cycles de charge/décharge. A partir de là, le nombre de publications sur les batteries zinc-ion n'a cessé d'augmenter comme l'indique la figure 1.9. La majorité des articles publiés depuis cette date traitent de l'amélioration des performances électrochimiques des ZIB. Les principales stratégies d'optimisation reposent majoritairement sur l'amélioration et la modification des matériaux cathodiques. On retrouve aussi des travaux concernant l'optimisation de l'électrolyte et la stabilisation de l'anode de zinc en milieu aqueux. Enfin, un nombre de publications assez restreint, concerne les travaux autour de la compréhension des mécanismes réactionnels opérant dans les ZIB. La figure 1.10 présente un bref historique des principales avancées de ces dernières années réalisées sur la problématique des batteries ZIB.



Figure 1.9 : Nombre d'articles avec « Zinc-ion battery » comme mot recherché dans the Web of Science de janvier 2012 à mai 2023.



Figure 1.10: Historique du développement des batteries au Zinc reproduit de [39].

# I.8. Principales caractéristiques et avantages des batteries Zinc-ion aqueuses

La batterie zinc-ion aqueuse, représentée schématiquement dans la figure 1.11, est constituée d'une anode de zinc métallique, d'une cathode pouvant réceptionner les ions Zn<sup>2+</sup> et d'un électrolyte aqueux contenant un sel de zinc. Elle est particulièrement intéressante pour les raisons suivantes :



Figure 1.11 : Schéma de la cellule zinc-ion aqueuse rechargeable tirée de [35]

 Sa sécurité intrinsèque: le potentiel élevé du zinc (-0.763V vs. SHE) se situe dans la fenêtre de stabilité de l'eau (Figure 1.12), ce qui permet l'utilisation des électrolytes aqueux. Les électrolytes aqueux sont ininflammables et possèdent une conductivité ionique plus élevée que celle des électrolytes organiques. Néanmoins, la fenêtre limitée de la stabilité thermodynamique de l'eau (1,2V) pénalise les batteries ZIB.



Figure 1.12 : a) Diagramme de Pourbaix de l'eau [<u>40</u>]. b) Diagramme de Pourbaix du système Zn/H<sub>2</sub>O avec (Zn<sup>2+</sup>)=10<sup>-4</sup> et ZnO solide. Reproduit de [<u>41</u>].

- 2) Son prix de production bon marché, grâce à l'abondance du zinc sur terre et la simplicité de la chaine de fabrication.
- 3) Le respect de l'environnement et la non-toxicité des matériaux utilisés.
- La capacité spécifique théorique élevée du zinc: 820 mA·h·g<sup>-1</sup> par rapport à 372 mA·h·g<sup>-1</sup> du graphite utilisé comme anode dans les LIBs.

Les performances électrochimiques d'une telle batterie dépendent des propriétés de la cathode, de l'électrolyte et de l'anode. La composition de l'électrolyte et son pH sont très importants dans

le comportement électrochimique de la cellule, car ces paramètres peuvent influencer le mécanisme électrochimique. Par ailleurs, la recherche de matériaux d'intercalation des ions pour figurer dans la cathode a été un challenge de taille pour les chercheurs dans la mesure où généralement la capacité spécifique de la cathode est le facteur limitant de la capacité globale de la cellule. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés essentiellement aux cathodes des batteries ZIB dans le cadre de cette thèse.

#### I.9. Les matériaux cathodiques des ZIB

Dans la bibliographie, différents matériaux ont été étudiés comme cathode pour les batteries Znion. Ils peuvent être classés comme suit en fonction de leur composition chimique : Les oxydes de manganèse [42], les oxydes de vanadium [43], les bleus de prusse [44] ou encore les composés organiques [45]. Les bleus de prusse sont limités par une faible capacité électrochimique (autour de 60 mA·h·g<sup>-1</sup>) [46] quant aux oxydes de vanadium, une faible tension de fonctionnement (0,9V) limite leur utilisation [47]. La figure 1.13 met en relief une comparaison des matériaux cathodiques étudiés dans les batteries zinc-ion selon la densité d'énergie, le coût de production, la cyclabilité, la capacité, etc. Il en ressort que les oxydes de manganèse se positionnent comme étant les candidats les plus prometteurs pour figurer dans la cathode des batteries ZIB.





Le manganèse est un matériau abondant sur terre, accessible et inoffensif vis-à-vis de l'environnement. Il possède plusieurs états de valence (2+, 3+, 4+ et 7+), que l'on retrouve dans divers oxydes de manganèse : MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, etc. présentant une grande variété de structures cristallines, morphologies, et états multivalents. Les oxydes de Mn présentent des propriétés électrochimiques encourageantes dans le cadre des batteries ZIB. En effet, dans ces systèmes, les cathodes à base de manganèse délivrent une tension de fonctionnement de l'ordre de 1,3 V. La capacité électrochimique théorique calculée selon le ratio  $e^{-}/_{Mn} = 1$  varient de 224 mA·h·g<sup>-1</sup> jusqu'à 377 mA·h·g<sup>-1</sup> comme le montre le tableau suivant 1.4.

Oxyde de manganèse	MnO	MnO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Capacité massique théorique (mA·h·g <sup>-</sup> 1)	377	308	339	234	224

Tableau 1.4 : Capacité massique théorique des oxydes de manganèse

Néanmoins, quelques phénomènes freinent l'utilisation des oxydes de manganèse dans les ZIB, telle que la chute de capacité lors du cyclage. Ceci peut être dû à la dissolution du Mn dans l'électrolyte, la dégradation structurale du matériau après l'insertion/extraction des ions Zn<sup>2+</sup> (expansion de volume irréversible) ou encore la transformation en phases non-actives (des structures qui ne permettent pas l'insertion des ions) [49, 50]. Les oxydes de Mn sont des semi-conducteurs (faible conductivité électrique) et avec parfois des structures non-favorables à l'insertion des ions Zn<sup>2+</sup>limitant ainsi leur potentiel pour être dans les cathodes des ZIB [51, 52].

Face à ce constat, les stratégies proposées dans la littérature pour améliorer les performances électrochimiques des cathodes à base de manganèse peuvent être résumées dans ces trois points :

- L'ingénierie microstructurale du matériau : Il a été prouvé que la cinétique de transport des ions est plus favorable quand le matériau est nanostructuré. De plus, certaines morphologies offrent plus de surface active que d'autres et améliorent l'interface solide/électrolyte. Des morphologies comme des nanobâtonnets, des longs nanofils, des nanoparticules ou encore des nano feuilles ont alors été favorisés par rapport à d'autres pour optimiser les performances des ZIB (figure 1.14-a).
- L'hybridation avec d'autres matériaux : Dans le but d'augmenter la conductivité électrique de la cathode et sa stabilité, les oxydes de manganèse sont souvent couplés avec des matrices conductrices (graphène, oxyde de graphène réduit (rGO), Nanotubes de carbone, polymères, etc.). Ces matrices peuvent jouer le rôle de revêtement comme de collecteur de courant (substrat sur lequel l'oxyde de Mn est fixé).
- Ingénierie des défauts (lacune et/ou dopage): Grâce à l'ingénierie des défauts, récemment, des progrès significatifs ont été réalisés dans le développement d'oxydes à base de manganèse pour les ZIB. En général, nous pouvons classer toutes les techniques d'ingénierie des défauts dans les ZIB en quatre grandes catégories, comme le schématise la figure 1.14-b, à savoir : 1) La création de défauts d'oxygène (O) ; 2) La création de défauts de cations (Mn) ; 3) Le dopage anionique (N) ; et 4) Le dopage cationique (Ag<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, etc.).



Figure 1.14 : Stratégies d'amélioration des performances électrochimiques des oxydes de manganèse par : a) l'ingénierie microstructurale, reproduit de [53] ; b) l'ingénierie des défauts, reproduit de [49].

La littérature traitant les stratégies d'amélioration des performances électrochimiques des cathodes à base de Mn est particulièrement riche. L'existence de plusieurs types d'oxydes de manganèse ainsi que la variation des conditions expérimentales d'une publication à une autre, rend la comparaison des résultats ainsi que la généralisation des conclusions assez délicates. Ainsi, pour constituer une veille bibliographique conséquente, nous avons choisi une approche à deux étapes : tous d'abord, nous allons présenter les différentes cathodes en fonction de leur composition, c'est-à-dire, du MnO<sub>2</sub> au ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> au travers de la présentation de résultats d'articles récents sélectionnés pour leur pertinence en matière de stratégie d'amélioration des performances électrochimiques. Ensuite, nous allons présenter dans des tableaux, se voulant les plus exhaustifs possibles, les résultats électrochimiques et les conditions expérimentales pour chaque forme d'oxyde de Mn dans le cadre des ZIB. Ce travail de rationalisation bibliographique a pour objectif de pouvoir situer notre travail par rapport à la littérature.

#### I.9.1. MnO<sub>2</sub>

Comme évoqué précédemment, les travaux de Yamamoto [37] ont ouvert la voie aux batteries à base de zinc rechargeables en 1986, en proposant la batterie  $Zn/ZnSO_4/MnO_2$ . De ce fait, la cathode  $MnO_2$  est sans doute le matériau cathodique le plus étudié dans la littérature. Le  $MnO_2$  présente plusieurs variétés de polymorphes toutes composées d'octaèdre  $MnO_6$  avec des enchainements et connexions différentes. On distingue les polymorphes en tunnels :  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (2x2),  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (1x1),  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> (1x1+1x2), R-MnO<sub>2</sub> (1x2)  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> (3x3), Romanechite-MnO<sub>2</sub> (2x3),



 $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub> et les polymorphes en feuillet :  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. La figure 1.15 schématise les différents polymorphes de MnO<sub>2</sub>.

Figure 1.15 : Structure des oxydes de manganèse reproduit de [49].

Le  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, qui présente une structure avec des tunnels de grande taille (4,6 Å), a suscité une attention particulière pour l'insertion réversible des ions Zn<sup>+2</sup> [54]. En 2016, Alfaruqi *et al.*[55] ont préparé des nano bâtonnets (100 x 7 nm) permettant d'avoir une grande surface active et 197 mA·h·g<sup>-1</sup> de capacité de rétention. Dans la même année, Pan et ses collègues [56] ont synthétisé des bâtonnets plus volumineux de quelques microns de longueur avec un diamètre de 50 nm donnant une capacité de l'ordre de 285 mA·h·g<sup>-1</sup>. Dans l'objectif d'améliorer encore plus les performances électrochimiques, quelques auteurs ont choisi d'ajouter des composés au MnO<sub>2</sub> créant ainsi des matériaux hybrides. Nous pouvons citer les travaux de Wu *et al.* [57] qui ont proposé de revêtir des nanofils de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> avec de l'oxyde de graphène réduit (rGO) pour améliorer la conductivité électrique de la cathode. Ce composite a donné une capacité de 301 mA·h·g<sup>-1</sup>. Ainsi, il a été démontré que le rGO peut améliorer la conductivité électronique et la stabilité structurale de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> sans forcément contribuer aux réactions redox opérant au niveau de la cathode de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>.

Nous avons constaté lors de cette étude bibliographique que le  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> a attiré moins l'attention comparé au  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> et au  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, bien que ce soit la variété la plus stable thermodynamiquement, probablement à cause de la présence de tunnels de taille plus faible dans sa structure (1X1) [58]. Néanmoins, Islam *et al.* [59] ont rapporté que des nanobâtonnets de  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> pouvaient présenter une capacité de décharge de 270 mA·h·g<sup>-1</sup> quand la densité de courant est à 100 mA·g<sup>-1</sup>. D'autre part, les travaux de Han *et al.* [60], montrent que les performances électrochimiques du  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ont été améliorées grâce à la création de défauts d'oxygène dans la microstructure du matériau permettant l'amélioration de la cinétique d'insertion des ions dans la structure  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. La capacité électrochimique de la cathode a ainsi atteint 302 mA·h·g<sup>-1</sup> et une tenue en cyclage de 94% sur 300 cycles.

Paradoxalement, le  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> (3x3), dont la structure présente les tunnels les plus larges, présente une capacité de rétention plus faible que le  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> et le  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. En revanche, le  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> stratifié, présentant des distances intercouches importantes de 7 Å, est théoriquement favorable à l'intercalation des ions. Zhang et al. [61] ont démontré que  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> se convertissent généralement en structures lamellaires lors des premiers cycles charges/décharges entrainant une perte de la capacité initiale. Ces observations ont amené à penser que le  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> stratifié pouvait être un matériau cathodique sans chute de capacité électrochimique lors des cycles charge décharge en supposant qu'il ne subirait pas de transformation structurale durant l'intercalation des ions Zn<sup>2+</sup>, étant déjà sous forme lamellaire. [62, 63]. Néanmoins, sa capacité délivrée reste inférieure à la capacité usuellement obtenue avec le  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> [51]. C'est pour cela que des modifications ont été apportées au  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> par Zhang et son équipe [<u>64</u>] : des défauts d'oxygène et un dopage d'azote ont été incorporés dans la matrice du matériau en chauffant le matériau à 200°C dans un environnement riche en NH<sub>3</sub>. La conductivité électrique du matériau a pu ainsi être améliorée en baissant le band gap (1,83 eV pour le MnO<sub>2</sub>, 0,12 eV pour le MnO<sub>2-x</sub> et 0,1 eV pour le N-MnO<sub>2-x</sub>). Les nano-feuilles de N-MnO<sub>2-x</sub> ont été fixées sur un lit de nano bâtonnets à base de TiC ont pu ainsi délivrer 285 mA·h·g<sup>-1</sup> à 0,2 mA·g<sup>-1</sup>.

#### Mécanismes de stockage d'énergie du MnO2

Le mécanisme réactionnel opérant dans les batteries zinc-ion aqueuses est complexe et controversé par rapport à celui de la batterie Li-ion [34, 50]. En effet, nous pouvons trouver dans la littérature plusieurs explications et modèles de réactions pour décrire le mécanisme de stockage de l'énergie de la batterie zinc-ion aqueuse. La tâche est d'autant plus difficile car une multitude d'électrolytes et de conditions opératoires ont été considérés dans la bibliographie. Nous nous contenterons ici de donner les mécanismes réactionnels les plus récurrents dans le cas des cathodes à base de MnO<sub>2</sub>:

#### • Intercalation réversible des ions Zn<sup>2+</sup>

Dans ce mécanisme, seuls les ions Zn<sup>2+</sup> sont porteurs de charge entre les deux électrodes. Durant les cycles de charge/décharge, ces ions Zn<sup>2+</sup> sont extraits/insérés dans la cathode avec un transfert de charge et un changement d'état de valence des atomes de Mn. C'est l'un des premiers mécanismes proposés dans le cas des cathodes de type MnO<sub>2</sub>. Les auteurs proposant ce mécanisme se sont probablement inspirés de l'intercalation des ions Li<sup>+</sup> dans la structure LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [65], sachant que le rayon ionique de Zn<sup>2+</sup> (0,75 Å) est très proche de celui de Li<sup>+</sup> (0,76 Å). Xu *et al.* [38] ont proposé le mécanisme d'insertion des ions Zn<sup>2+</sup> dans le matériau tunnel  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>. Cette

insertion de Zn<sup>2+</sup> conduit à la réduction de Mn<sup>4+</sup> en Mn<sup>3+</sup> pour former la structure hexagonale spinelle ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> selon la réaction suivante :

$$Zn^{2+} + 2e^- + 2MnO_2 \leftrightarrow ZnMn_2O_4 \tag{Eq.1.13}$$

Selon d'autres sources, le MnO<sub>2</sub> pourrait garder sa structure initiale lors de l'intercalation des ions Zn<sup>2+</sup>. En effet, Alfaruqi *et al.* [66] ont prouvé expérimentalement par des mesures *ex situ* au synchrotron (X-Ray Absorption Spectroscopy) que l'expansion de la taille des tunnels de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (figure 1.16-a) avec le changement réversible de l'état de valence des atomes de manganèse entre Mn<sup>4+</sup> et Mn<sup>3+</sup> s'opère lors de l'intercalation des ions Zn<sup>2+</sup>. Par ailleurs, les auteurs ont aussi proposé une insertion/extraction des ions Zn<sup>2+</sup> en deux étapes pour expliquer les deux plateaux d'oxydation/réduction dans la charge/décharge galvanostatique (figure1.16-b). Alors les deux équations suivantes ont été proposées:

$$0.5 Zn^{2+} + e^{-} + 2MnO_2 \leftrightarrow Zn_{0,5}Mn_2O_4$$
 (Eq.1.14)

$$0.5 Zn^{2+} + e^{-} + Zn_{0.5}Mn_2O_4 \leftrightarrow ZnMn_2O_4$$
(Eq.1.15)

D'autres auteurs mentionnent que l'insertion des ions  $Zn^{2+}$  peut entrainer la réduction de  $Mn^{4+}$  dans  $MnO_2$  dans un état d'oxydation inférieur à +3 en formant, entre autres, du  $Zn_xMnO_2$  type tunnel et du  $Zn_xMnO_2$  en couches appelé Zn-birnessite (figure1.16-c) [67]. En effet, Alfaruqi *et al.* [68] montrent que lors l'insertion des ions  $Zn^{2+}$ , la cathode est partiellement transformée en spinelle  $ZnMn_2O_4$  au début de la décharge. Cependant, au fur et à mesure de l'intercalation des ions  $Zn^{2+}$  dans les tunnels de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, la phase  $\gamma$ -Zn<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> tunnel commence à apparaitre. A la fin de la décharge, les tunnels entièrement remplis de  $Zn^{2+}$ , s'ouvrent pour former la structure  $Zn_xMnO_2$  stratifiée (figure 1.16-d).

#### • Co-insertion réversible de H<sup>+</sup> et Zn<sup>2+</sup>

L'insertion successive des protons H<sup>+</sup> et des ions Zn<sup>2+</sup> dans le MnO<sub>2</sub> a été proposé la première fois en 2017 par W. Sun *et al.*[69] pour interpréter la réponse électrochimique du système Zn/ZnSO<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>. En effet, la courbe de décharge galvanostatique (figure 1.17-a) de ce système est caractérisée par deux plateaux de réduction à 1,4 V et 1,26 V (appelés dans l'article région I et région II) et séparés par une pointe de tension à 1,3 V. Il est rapporté que les deux plateaux sont affectés différemment par la vitesse de décharge, indiquant que la cinétique des deux régions est différente. Cela a conduit à conclure que le système électrochimique est gouverné par deux processus distincts. Par ailleurs, le plateau à 1,26 V (2<sup>ème</sup> région, II) est obtenu en présence de l'électrolyte ZnSO<sub>4</sub> seulement, contrairement au plateau à 1,4 V qui est obtenu lorsqu'un des électrolytes MnSO<sub>4</sub> ou ZnSO<sub>4</sub> est utilisé (figure 1.17-b). A travers ce résultat, l'insertion des H<sup>+</sup> a été attribué au plateau de la première région et l'insertion des Zn<sup>2+</sup> au plateau de la deuxième région.



Figure 1.16 : Schémas illustratifs du mécanisme d'insertions des ions Zn<sup>2+</sup> dans MnO<sub>2</sub> : a et b) selon [<u>66</u>], c) selon [<u>67</u>] et d) selon [<u>68</u>].

Par ailleurs, des études ont mis en avant la formation d'une nouvelle phase cristalline à la surface de la cathode  $MnO_2$  à la fin de la décharge galvanostatique [70, 71]. Cette nouvelle phase est l'hydroxysulfate de zinc de formule brute  $Zn_4(OH)_6SO_4$ ·xH<sub>2</sub>O, et nommée ZHS. H. Pan *et al.* (70) rapportent que la formation de ZHS est le fruit de l'insertion des protons H<sup>+</sup> dans la structure de  $MnO_2$  qui conduit à des réactions de convertion selon le mécanisme suivant :

$$H_2 0 \leftrightarrow H^+ + 0 H^- \tag{Eq.1.16}$$

$$MnO_2 + H^+ + e^- \leftrightarrow MnOOH \tag{Eq.1.17}$$

$$\frac{1}{2}Zn^{2+} + OH^{-} + \frac{1}{2}ZnSO_4 + \frac{x}{6}H_2O \leftrightarrow \frac{1}{6}ZnSO_4(Zn(OH)_2)_3 \cdot xH_2O$$
(Eq.1.18)

En revanche, Lee *et al.* (69), à travers des mesure de DRX *in-situ* (figure 1.17-c), indiquent que la précipitation de ZHS à la surface de la cathode est liée à l'électrodissolution du  $MnO_2$  dans l'électrolyte qui induit un changement de pH interfacial (figure 1.17-d). En effet, les auteurs

rapportent que, durant la décharge galvanostatique, la réduction des atomes de Mn<sup>4+</sup> conduit à faire passer du Mn<sup>2+</sup> et des OH<sup>-</sup> en solution faisant augmenter le pH, selon les réactions suivantes :

$$MnO_2 + 2H_2O + 2e^- \leftrightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4OH^-$$
 (Eq.1.19)

Le pH de l'électrolyte augmente jusqu'à faire précipiter le ZHS sur la surface de la cathode, selon la réaction suivante :



$$3MnO_2 + 8Zn^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H_2O + 6e^- \leftrightarrow 3Mn^{2+} + 2Zn_4(OH)_6(SO_4) \cdot 5H_2O \downarrow$$
 (Eq.1.20)

Figure 1.17 : a) Courbes charge décharge galvanostatiques à différentes vitesses du système Zn/MnO<sub>2</sub>, b) Courbe de décharge de MnO<sub>2</sub> dans 0,2 M MnSO<sub>4</sub> avec et sans ZnSO<sub>4</sub> à 0,3 C tirées de [<u>69</u>]; c) Diagrammes RX à de la cathode MnO<sub>2</sub> à différentes étapes de charge et décharge tirée de [<u>69</u>], d) Schéma du mécanisme durant la charge/décharge du système Zn/MnO<sub>2</sub> selon [<u>69</u>].

#### • Mécanisme d'électrodissolution/électrodéposition de MnO<sub>2</sub>

Longtemps considérée comme une réaction secondaire, l'électrodissolution de MnO<sub>2</sub> en Mn<sup>2+</sup> serait le mécanisme gouvernant le système électrochimique Zn/ZnSO<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> [72-74]. Il est rapporté que l'électrodissolution se passe lors de la décharge où le Mn<sup>4+</sup> est réduit en Mn<sup>3+</sup> (Eq. 1.21). Ce dernier étant instable, devient un intermédiaire qui dismute pour former  $Mn^{2+}_{(aq)}$  et MnO<sub>2</sub>

 $(Mn_{(s)}^{4+})$  (Eq1.22). Globalement la réaction de dissolution/dépôt de MnO<sub>2</sub> est décrite par l'équation 1.19.

$$Mn_{(s)}^{4+} + e^- \leftrightarrow Mn_{(s)}^{3+} \tag{Eq.1.21}$$

$$2Mn_{(s)}^{3+} \leftrightarrow Mn_{(s)}^{4+} + Mn_{(aq)}^{2+}$$
(Eq1.22)

$$MnO_2 + 2H_2O + 2e^- \leftrightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4OH^-$$
 (Eq1.19)

Récemment, il a été rapporté que l'électrodissolution de  $MnO_2$  en  $Mn^{2+}$  nécessite la présence de protons H<sup>+</sup> qui proviendraient de la dépronotation du complexe  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  présent dans l'électrolyte  $ZnSO_4$  et qui conduiraient au dépôt de ZHS [74].

#### I.9.2. Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristallise dans une structure cubique (groupe d'espace Ia-3) (figure 1.18) où les atomes de manganèse sont à l'état +3.

Le  $Mn_2O_3$  a été testé comme cathode des ZIB pour la première fois par B. Jiang *et al.* [75]. Les auteurs rapportent la conversion structurale réversible de la structure cubique  $Mn_2O_3$  en  $Zn_xMnO_2$  (Znbirnessite) stratifié au court du cyclage (figure 1.19a, -b et –c). La capacité délivrée était de 148 mA·h·g-<sup>1</sup> cependant elle commence à baisser à partir du 15<sup>ème</sup> cycle (figure 1.19-d).



N. Liu et al. [<u>76</u>] ont introduit des lacunes d'oxygène

dans la structure de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grâce à un dopage au cuivre pour former le matériau O<sub>cu</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous forme de microsphères. Les auteurs rapportent que cette méthode permet d'avoir des lacunes uniformément distribuées dans les microsphères de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, contrairement à la modification de surface par traitement sous atmosphère réductrice. Le composé O<sub>cu</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a ainsi pu délivrer 246 mA·h·g<sup>-1</sup> de capacité et une rétention de 88% sur 600 cycles de charge/décharge. Des performances donc nettement améliorées par rapport aux résultats de B. Jiang et al. [75]. Cependant, les résultats de DRX ex-situ de N. Liu et al. [76] (figure 1.20-a) ont montré la formation de ZHS contrairement aux conclusions sur les mesures de B. Jiang et al. [75] (figure 1.20-b). De plus, les pics de diffractions de O<sub>cu</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reste apparents sur les diffractogrammes à différents stades de charge décharge, ce qui montre que la structure est stable au cours du processus. Cependant, la présence de pics supplémentaires a été observée et attribuée au composé  $Zn_xMn_2O_3$  et interprétée comme étant le résultat de l'insertion des ions  $Zn^{2+}$ . Un mécanisme de co-insertion de  $Zn^{2+}$  et H<sup>+</sup> a donc été proposé pour expliquer le fonctionnement de ce système électrochimique.

On retrouve dans la littérature d'autres stratégies pour le développement de cathodes à base de  $Mn_2O_3$  pour les batteries ZIB comme la conception de matériaux formés de particules microscopiques présentant de la nano-porosité étendue. D'un point de vue mécanique, une matrice de taille micrométrique pourrait rester stable lors des variations de volumes pendant les insertions/extractions des ions. Pour illustrer cette stratégie, nous pouvons citer les travaux de Y. Liu *et al.* **[77]** en 2019, qui ont développé pour la première fois, des micro-boites de  $Mn_2O_3$  (figure 1.21-a et -c) revêtues d'une feuille de polypyrrole (PPy) qui joue le rôle d'une 'peau'. Ce produit a été formé à partir de micro-boite de  $MnCO_3$  (figure 1.21-b) et le PPy a été obtenu par polymérisation auto-initiée. Le composite final  $Mn_2O_3/PPy$  (figure 1.21-d) a délivré une capacité réversible de 255 mA·h·g<sup>-1</sup> à 0,1 A·g<sup>-1</sup> et une rétention de ~98% après 2000 cycles à 0,4 A·g<sup>-1</sup> (figure 1.21-e). Les auteurs avance que ces performances ont été obtenues grâce à l'augmentation de la diffusion des ions dans les interfaces solide/liquide. L'utilisation du PPy a non seulement permis d'améliorer la conductivité électrique de la cathode, mais cela a aussi participé à éviter la dissolution du  $Mn_2O_3$  dans l'électrolyte.



Figure 1.19 : a) Cycles charge décharge galvanostatique, b) images MEB de la cathode Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au cours des charges décharges, c) schéma illustratif de la conversion de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d) évolution de la capacité spécifique à 100 mAg<sup>-1</sup>. Tirés de [<u>75</u>]



Figure 1.20 : Résultats DRX ex-situ de la cathode à base de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à partir des travaux de : a) N. *Liu* [76], b) B. Jiang [75].



Figure 1.21: Schéma illustrant la méthode de fabrication des micro-boites de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b)image MEB de MnCO<sub>3</sub>, c) image MEB de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d) courbes GCD à 0,1 Ag<sup>-1</sup>e) évolution de la capacité à 0,4 Ag<sup>-1</sup> sur 2000 cycles GCD de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tirés de [<u>77</u>].

#### I.9.3. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Le  $Mn_3O_4$  cristallise dans une structure tétragonale de type spinelle (groupe d'espace  $I4_1/amd$ ). Dans cette structure, 2/3 des atomes de manganèse sont à (+3) et 1/3 sont à (+2) (figure 1.22).

En 2018, J. Hao *et al.* [78] ont préparé des nanoparticules de  $Mn_3O_4$  en utilisant une méthode chimique par voie liquide simple. Ces nanoparticules de  $Mn_3O_4$  ont été testées



Figure 1.22 : Schéma de la structure de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

comme cathode de la batterie zinc-ion avec un électrolyte aqueux de  $ZnSO_4$ . D'une manière surprenante, la capacité délivrée par la cellule a augmenté graduellement de 86 mA·h·g<sup>-1</sup> à 239 mA·h·g<sup>-1</sup> lors des premiers cycles charge/décharge avec une densité de courant de 0,1 A·g<sup>-1</sup> (figure 1.23-a). Les investigations de l'équipe de J. Hao ont mis en lumière une série de transformations structurales que le  $Mn_3O_4$  pourrait subir lors des charge/décharge (figure 1.23-b). En effet, la

spinelle  $Mn_3O_4$  se transforme d'abord en  $Mn_5O_8$  ( $Mn^{2+}_2Mn^{4+}_3O_5$ ), puis en  $\delta$ - $MnO_2$  (stratifié, appelé birnessite) lors de la première décharge et ceci, sans la participation des ions  $Zn^{2+}$ . Alors, le signal galvanostatique du premier cycle serait lié à ce processus de conversion. En décharge, l'intercalation des ions  $Zn^{2+}$  conduit à la formation de  $Zn_xMnO_2$  stratifié (Zn-birnessite) (figure 1.23-c). L'augmentation de la capacité du système  $Zn/ZnSO_4/Mn_3O_4$  est expliquée par les transformations réversibles entre  $\delta$ - $MnO_2$  et  $Zn_xMnO_2$  avec l'insertion et extractions des ions  $Zn^{2+}$  et H<sup>+</sup> (figure 1.23-d).



**Figure 1.23 :** Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles et de la densité de courant de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, b) schéma illustratif de la transformation structurale de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> durant le premier cycle de charge décharge, c) diffractogrammes RX de la cathode Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> après la charge et après la décharge, d) mécanisme réactionnel proposé par J. Hao *et al.* [78]

Q. Tan *et al.* [79], en 2020 ont étudié l'effet de la présence de lacunes d'oxygène sur les propriétés électrochimiques de la spinelle  $Mn_3O_4$ . Pour cela, ils ont fixé des nano-bâtonnets de  $Mn_3O_4$  avec des lacunes d'oxygène sur les fibres d'un tissu de carbone. Le matériau ainsi obtenu a été appelé  $O_d$ - $Mn_3O_4@C$  NA/CC. Pour obtenir ce composite, la première étape a été de synthétiser une matrice organométallique à base de Mn appelée Mn-MOFs NA/CC avec une méthode solvothermale. Ce produit a été ensuite calciné à 400°C pendant 2h (figure 1.24-a). Lors de la calcination, le carbone s'oxyde en arrachant des atomes d'oxygène du réseau atomique de Mn-MOFs, ce qui conduit à la création des défauts d'oxygène et former le matériau  $O_d$ - $Mn_3O_4@C$ 

NA/CC. Grâce à cette méthode, les lacunes d'oxygène sont créées au niveau de la surface et dans le cœur du matériau. Cela a été démontré par Spectrométrie Photoélectronique X (XPS) (figure 1.24-b) et par Spectroscopie de Perte d'Energie des Electrons (EELS). La longueur des bâtonnets obtenus était entre 100 et 500 nm (figure 1.24-c et-d). La pile bouton Zn/ZnSO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub>/ O<sub>d</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C NA/CC a pu délivrer une capacité de rétention initiale de 270 mA·h·g<sup>-1</sup> à 0,2 A·g<sup>-1</sup>. Après 50 cycles de charge/décharge, la capacité a augmenté jusqu'à 396 mA·h·g<sup>-1</sup> (figure 1.24-e). Les auteurs attribuent cette augmentation de capacité à la compensation des ions Mn<sup>2+</sup> de l'électrolyte et à la phase d'activation du matériau cathodique. Par ailleurs, les capacités de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C NA/CC à différents taux de charge sont nettement supérieurs aux capacités des matériaux du même type sans les lacunes d'oxygène (figure 1.24-f). La stabilité cyclique à haute densité de courant de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C NA/CC est aussi nettement supérieure à celle de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, si bien que la cathode Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C NA/CC présente une 95,7% de rétention de capacité sur 12000 cycles à 5 A·g<sup>-1</sup> (figure 1.24-g)



Figure 1.24 : Schéma de principe pour l'élaboration de O<sub>d</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C NA/CC, b) Spectres XPS (niveau de cœur O1s) de O<sub>d</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, c) & d) images MEB de O<sub>d</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C NA/CC, e) capacité de O<sub>d</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C NA/CC à 200 mAg<sup>-1</sup>, f) évolution de la capacité en fonction des densités de courant de O<sub>d</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C NA/CC, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C NA/CC

#### I.9.4. MnO

Le MnO cristallise dans une structure cubique appartenant au groupe d'espace Fm3m (figure 1.25). C'est l'oxyde de manganèse où l'état de valence du Mn est le plus faible (+2).

Auparavant, il était considéré comme inapproprié aux intercalations des ions  $Zn^{2+}$  car sa structure cristalline ne possède pas de tunnels. Cependant, des travaux récents



Figure 1.25 : Schéma de la structure de MnO

traitant de l'activité électrochimique du  $Mn_3O_4$  et  $Mn_2O_3$  dans le cadre des batteries zinc-ion rechargeables ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique pour les structures sans tunnels. Ceci a conduit J. Wang et son équipe [80] à tester du MnO commercial dans la cathode d'une batterie ZIB, pour la première fois en 2019. Ici aussi, comme pour le Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et le Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le MnO subit une transformation de phase lors du premier cycle conduisant à l'apparition des feuilles de δ-MnO<sub>2</sub>, birnessite à la surface du MnO. Une fois activée, la cathode a délivré une capacité maximale de 330 mA·h·g<sup>-1</sup> à 0,1 A·g<sup>-1</sup> dans un électrolyte aqueux de ZnSO<sub>4</sub>. Les auteurs ont comparé l'effet de l'additif MnSO<sub>4</sub> dans l'électrolyte de base ZnSO<sub>4</sub> sur la cyclabilité de la cathode. Ils ont trouvé qu'avec l'électrolyte ZnSO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub>, la capacité atteint 452 mA·h·g<sup>-1</sup> après 140 cycles à 0,3 A·g<sup>-1</sup>, puis diminue rapidement à 300 mA·h·g<sup>-1</sup> après 300 cycles. Cette augmentation a été attribuée à l'électro-oxydation progressive des ions Mn<sup>2+</sup> en MnO<sub>2</sub>. Alors que dans l'électrolyte ZnSO<sub>4</sub>, la cathode est plus stable et préserve 81% de sa capacité initiale après les 300 cycles de charge/décharge. Ceci montre alors, que les ions Mn<sup>2+</sup> participent au mécanisme réactionnel dans le système électrochimique où le MnO peut jouer un rôle de réservoir d'ions Mn<sup>2+</sup> dans l'oxydation (activation électrochimique) progressive en MnO<sub>2</sub>. D'autre part, J. Wang et al. [30] affirment que le mécanisme réactionnel est gouverné par l'insertion de Zn<sup>2+</sup> et H<sup>+</sup> dans MnO<sub>2</sub> conduisant à la formation de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, de ZHS et de MnOOH (figure 1.26-a, -b et -c).



Figure 1.26 : a) courbe de charge décharge galvanostatique de MnO, b) diffractogrammes RX de MnO à différentes étapes de la charge décharge c) schéma illustratif du mécanisme de stockage de l'énergie de la batterie zinc-ion avec une cathode de MnO. Tirés de [80]

Quelque temps après la publication de cet article, d'autres chercheurs se sont intéressés à l'amélioration des performances électrochimiques du MnO. Par exemple, en 2020, Zhao *et al.* [81] ont enveloppé des particules de MnO avec du graphène dopé à l'azote grâce à une méthode hydrothermale modifiée. L'enrobage du MnO par du graphène pourrait contribuer à améliorer la conductivité électrique et à fournir un support structurel. Aussi, les auteurs rapportent que le matériau composite est doté de vides internes qui ont agi comme une région tampon lors de l'expansion/contraction volumique du matériau cathodique au cours de cycles répétés. Grâce à ces avantages structurels, une capacité spécifique décente de 288 mA·h·g<sup>-1</sup> a été enregistrée à une densité de courant de 0,1 A·g<sup>-1</sup>. En outre, une stabilité cyclique de 98% de rétention de capacité a été obtenue après 300 cycles à une densité de courant de 0,5 A·g<sup>-1</sup>. L'étude du mécanisme a révélé que H<sup>+</sup> et Zn<sup>2+</sup> étaient tous les deux co-insérés dans la structure de MnO. Par ailleurs, la capacité électrochimique obtenue lors des premiers cycles a été attribuée à la dissolution du Mn qui s'est avérée efficace pour initier l'activité électrochimique de la cathode MnO intrinsèquement inactive.

Bien que l'ajout de matériaux carbonés conducteurs dans la cathode de MnO puisse grandement améliorer la conductivité, l'introduction de lacunes cationiques est aussi une stratégie efficace pour améliorer plusieurs propriétés intrinsèques [82] : Ces structures contenant des défauts fournissent des sites actifs pour le stockage des ions et réduisent l'interaction électrostatique entre les ions métalliques et le matériau hôte afin de promouvoir le transport rapide des ions [83, 84]. En effet, Fekadu *et al.* [85]. ont rapporté que des défauts de manganèse/oxygène créés par le dopage de cuivre dans le MnO, favorise grandement le comportement dynamique rapide des ions et réduit la barrière électrostatique. Par conséquent, après l'étape d'activation, la capacité spécifique obtenue était de l'ordre de 320 mA·h·g<sup>-1</sup> à 0,5 C et la cyclabilité à long terme était de 70% après 1000 cycles à 3 C.

Comme autre exemple de MnO avec des lacunes d'oxygène, nous pouvons citer les travaux de P. Yu *et al.* [82] en 2021 qui ont proposé le dopage à l'azote pour créer les lacunes d'oxygène dans la structure cubique de MnO afin d'activer la phase initialement inerte et propulser cinétiquement la capacité de stockage des ions de zinc. Le matériau modifié appelé N-VO-MnO<sub>1-x</sub> a été obtenu grâce à une méthode facile à mettre en place de pyrolyse de la mélamine en une seule étape. D'une part, il a été démontré que le dopant azoté tel qu'il est généré augmente les densités d'électrons, entrainant une amélioration considérable de la conductivité électronique intrinsèque du MnO. D'autre part, l'incorporation d'une lacune d'oxygène augmenterait non seulement la quantité de sites électrochimiques actifs pour le stockage des ions de zinc, mais libèrerait également la contrainte pendant le processus d'insertion/désertion à long terme des ions, augmentant considérablement les performances électrochimiques du MnO. La cathode N-VO-MnO<sub>1-x</sub> a présenté une capacité spécifiques de 229 mA·h·g<sup>-1</sup> à 0,1 A·g<sup>-1</sup>, une capacité de cyclage prolongée : plus de 90 % de rétention après 600 cycles à 0,5 A·g<sup>-1</sup> et une densité énergétique de 306 W·h·kg<sup>-1</sup>, qui sont considérablement supérieures à celles du MnO avec une structure idéale.

Enfin, en 2023, B. He *et al.* [86] ont formé du MnO stable dopé à l'aluminium avec une méthode de co-précipitation (figure 1.27-a), pour les batteries zinc-ion aqueuses. D'après les auteurs, le dopage Al<sup>3+</sup> introduit non seulement d'abondantes lacunes de Mn<sup>2+</sup> pour améliorer la diffusion du Zn<sup>2+</sup>, mais augmente également la surface spécifique et la taille des pores du MnO (figure 1.27-b), ce qui améliore la mouillabilité de la cathode dans l'électrolyte. En utilisant Al-MnO comme matériau actif de cathode, la batterie ZIB aqueuse assemblée a offert une capacité spécifique élevée de 345 mA·h·g<sup>-1</sup> à 0,1 A·g<sup>-1</sup> (figure 1.27-c) et une performance de cyclage de 89 % de rétention de capacité après 500 cycles à 1 A·g<sup>-1</sup> ((figure 1.27-d). Le mécanisme de stockage de l'énergie est également abordé dans l'article. Associé à des caractérisations microscopiques et spectroscopiques ex-situ, un nouveau mécanisme de charge-décharge de l'Al-MnO se transformant en ramsdellite-MnO<sub>2</sub> (R-MnO<sub>2</sub>) et en Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a pu être proposé (figure 1.27-e et 1.27-f), ce qui donne un nouvel aperçu du mécanisme électrochimique des ZIB aqueux à base de MnO.



Figure 1.27: a) schéma illustratif de la méthode d'obtention de Al-MnO, b) image MEB de Al-MnO, c) évolution de la capacité spécifique de Al-MnO et MnO pur à 0,1 Ag<sup>-1</sup>, d) cyclabilité de Al-MnO et MnO à 1 Ag<sup>-1</sup>, e) résultats DRX ex-situ de Al-MnO à différentes charges décharges, f) images MEB de la surface de la cathode Al-MnO à différentes charges décharges. Tirés de [<u>86</u>].

#### I.9.5. ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Le ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ZMO) est une spinelle mixte, cristallisant dans une structure tétragonale (groupe d'espace I4<sub>1</sub>/amd) (Figure 1.28) où les atomes d'oxygène sont arrangés de manière à former deux types de sites interstitiels, à savoir des sites octaédriques et des sites tétraédriques. Les atomes de manganèse trivalents (Mn<sup>+3</sup>) occupent les sites octaédriques pour former les unités MnO<sub>6</sub> et les atomes de zinc divalents (Zn<sup>2+</sup>) occupent les sites tétraédriques pour former les unités ZnO<sub>4</sub>.



Figure 1.28 : Schéma de la structure de la spinelle ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Inspiré des propriétés électrochimiques de la spinelle LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à intercaler les ions Li<sup>+</sup> en milieu aqueux [87], de nombreux travaux de recherche ont été consacrés à l'étude de la spinelle ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en tant que cathode des batteries zinc-ion [50, 88-90]. En effet, le ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est une phase souvent présente dans les résultats de l'insertion des ions Zn<sup>2+</sup> dans les cathodes de type MnO<sub>2</sub>, comme c'est le cas dans les publications de M.H. Alfaruqi *et al.*[66, 68]. La spinelle ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est stable et robuste, à notre connaissance, il n'y a pas de travaux démontrant sa dégradation en milieux aqueux lors des cycles de charge/décharge ce qui rend l'étude de ce matériau particulièrement intéressante.

Cependant, M. Liu *et al.* [91] expliquent que la diminution de la capacité du MnO<sub>2</sub> après un long cyclage est directement liée à la formation de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En effet, sachant que le ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est un semi-conducteur, il existe une répulsion électrostatique des ions Mn<sup>3+</sup> occupant les sites octaédriques vis-à-vis des ions Zn<sup>2+</sup>. Ces derniers ayant un état de valence élevé diffusent donc difficilement dans la spinelle ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [50]. Par conséquent, il semblerait que la structure spinelle ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> n'est pas tout à fait adaptée à intercaler les ions Zn<sup>2+</sup>. X. Wu [92] et son équipe rapporte que lorsque du ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est utilisé comme cathode dans une batterie ZIB, la capacité maximale délivrée était de 120 mA·h·g<sup>-1</sup> à 0,2 A·g<sup>-1</sup>. En revanche, seulement 47% de la capacité initiale a été préservée après 300 cycles.

Afin de pallier les problèmes de répulsion électrostatiques et augmenter la conductivité électrique du  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , l'ingénierie des défauts est la stratégie la plus utilisée par la communauté scientifique. Ces défauts sont pour la plupart des lacunes de cations Mn<sup>3+</sup> ou d'anions oxygène O<sup>2-</sup>. Islam *et al.* [93] ont pu obtenir du ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec des lacunes de Mn (nommé Mn-d-ZMO@C). En mettant en contact une cathode constitué du mélange ZnO+MnO+carbone, appelée ZnO-MnO@C avec un électrolyte constitué de 2M de ZnSO<sub>4</sub> + 0,2M MnSO<sub>4</sub> placé dans une pile bouton avec du

zinc métallique comme anode pendant 24 h. Les auteurs ont pu découvrir la formation de  $ZnMn_2O_4$  avec des lacunes de Mn (Mn-d-ZMO@C) et du composé ZHS ( $Zn_4(OH)_6(SO_4)\cdot 5H_2O$ ) dans la cathode et la disparition du mélange initial de ZnO-MnO@C. La cellule ainsi formée a pu donner 194 mAh·g<sup>-1</sup> de capacité à une densité de courant de 0,1 A·g<sup>-1</sup> et une tenue en cyclage de l'ordre de 84% après 2000 cycles. Cette amélioration de la capacité a été expliquée par l'amélioration de la conductivité électronique du Mn-d-ZMO@C par rapport au ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec une structure idéale.

Par ailleurs, la conductivité du ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> peut être aussi augmentée par la création de lacunes d'oxygène comme nous le montre la publication de H. Zhang *et al.*[94]. En effet, après avoir synthétisé le ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par électrodépôt sur un tissu de carbone, les défauts d'oxygène ont été créés grâce à un traitement thermique de 200°C pendant 2h sous un mélange de gaz réducteurs  $H_2/N_2$  (ratio volumique 3/1). Le matériau ainsi formé (OD-ZMO) a été enveloppé d'un film protecteur et conducteur de PEDOT (poly 3,4-ethylenedioxythiophene) formant une cathode nommée OD-ZMO@PEDOT (figure 1.29-a). La présence de lacunes d'oxygène a été démontrée par spectrométrie photoélectronique X (figure 1.29-b). Les auteurs montrent que la résistance aux transferts de charge R<sub>ct</sub> du OD-ZMO@PEDOT est inférieure à celle du OD-ZMO qui est inférieure à celle du ZMO grâce à des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (figure 1.29-c). La capacité délivrée par OD-ZMO@PEDOT (221 mA·h·g<sup>-1</sup>) est supérieure à celle du OD-ZMO (174 mA·h·g<sup>-1</sup>) et celle du ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> parfait (99 mA·h·g<sup>-1</sup>) (figure 1.29-d). Aussi, après 300 cycles de charge/décharge, la rétention de capacité est nettement supérieure avec le OD-ZMO@PEDOT (94%) qu'avec le OD-ZMO (45%) et ZMO (35%) (figure 1.29-e). Les auteurs concluent que l'introduction de défauts d'oxygène améliore de manière conséquente la cinétique de diffusion des ions Zn<sup>2+</sup> et des protons H<sup>+</sup>.

Un dopage peut être conjointement ajouté à la création de lacunes d'oxygène pour améliorer les performances électrochimiques du ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En effet en 2022, C. Huang et al. [95] ont formé des micro cubes poreux de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopé à l'azote et avec des défauts d'oxygènes à partir de MnOOH (figure 1.30-a -b -c). La cathode ainsi élaborée a été testée dans une pile avec le mélange ZnSO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub> comme électrolyte. Les résultats obtenus indique que les performances du ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> modifié sont nettement supérieures que celle de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec une structure idéale (figure 1.30-d et –e). Une capacité réversible de l'ordre de 225 mA·h·g<sup>-1</sup> à 0,3 A·g<sup>-1</sup> a ainsi été obtenue et une cyclabilité de 1000 cycles à 3 A·g<sup>-1</sup>. Les bonnes performances de cette cathode ont été attribuées à une conductivité élevée, un transfert ionique amélioré et des sites actifs abondants. C'est trois éléments sont directement corrélés à l'ingénierie des défauts (lacune d'oxygène et dopage à l'azote) et à la microstructure du matériau. Par ailleurs, la co-insertion de H<sup>+</sup> et Zn<sup>2+</sup> a été rapportée comme mécanisme de stockage de l'énergie pour le système étudié avec la précipitation de ZHS sous forme de lamelles (figure 1.30-g). Les auteurs ont contrôlé la

structure du matériau de la cathode par diffraction des rayons X à différents potentiels durant les cycles de charge/déchage. Il est intéressant d'observer la présence systématique des pics de diffraction de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> durant la charge et la décharge, indiquant que la structure spinelle semble rester stable durant l'insertion/extraction des ions (figure 1.30-f).



Figure 1.29 : a) Image MEB du tissu de carbone revêtu par le OD-ZMO@PEDOT. b) comparaison du spectre XPS (niveau de cœur O1s) de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et OD-ZMO. c) Courbes GCD, d), Courbes EIS e) cyclabilités de ZMO, OD-ZMO et OD-ZMO@PEDOT tirés de [<u>94</u>].



Figure 1.30 : a) Principe d'élaboration, b) Schéma de la structure, c) Image MEB de la morphologie, d) c-rate, e) cyclabilité de N-ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, f) diffractogrammes à différents potentiels durant la charge et la décharge, g) images MEB de ZHS. Tirés de [<u>95</u>].

En conclusion, la bibliographie autour de l'utilisation des matériaux à base d'oxyde de manganèse et/ou de Zn dans la cathode des batteries zinc-ions aqueuses rechargeables est riche et variée. Il est difficile de comparer les performances électrochimiques de toutes les formes d'oxyde de manganèse pour en faire sortir le matériau idéal car, très souvent les conditions expérimentales, comme la plage de potentiel et la composition de l'électrolyte qui jouent un rôle essentiel dans le mécanisme électrochimique gouvernant les systèmes étudiés, changent d'une publication à une autre. A cet effet, nous avons décidé de rassembler un maximum d'information et de résultats autour des cathodes à base d'oxyde de manganèse en spécifiant à chaque fois les conditions expérimentales considérées. Les tableaux 1.5, 1.6 et 1.7 résument les résultats autour de MnO<sub>2</sub>, ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO) respectivement.

Tableau 1.5 : Résumé des conditions expérimentales et des performances électrochimiques de différentes formes de MnO2 utilisé comme cathode dans les ZIB.

Cathode	Morphologie	Collecteur courant	Electrolytes	Fenêtre de tension	Capacité spécifique	Cyclabilité	Référence
α-MnO <sub>2</sub>		Feuille d'acier inoxydable	1 M ZnSO4 / 1 M Zn(NO3)2	1,0–1,9 V	210 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,5 C	100% après 100 cycles à 6 C	[ <u>38]</u>
α-MnO <sub>2</sub>	Nanofibre	Feuille d'acier inoxydable	1 M ZnSO4	0,7–2,0 V	197 mA·h·g <sup>-1</sup> à 10 mA·g <sup>-1</sup>	60% après 30 cycles à 42 mA·g <sup>-1</sup>	[ <u>96]</u>
α-MnO2	Nanofibre	Grille en acier inoxydable	1 M ZnSO4	1,0–1,8 V	233 mA·h·g <sup>-1</sup> à 83 mA·g <sup>-1</sup>	60% après 50 cycles à 83 mA∙g-1	[ <u>97]</u>
α-MnO2	Nanofibre	Toile en d'acier inoxydable	0,1 M ZnSO4	0,9-1,9 V	103 mA·h·g <sup>-1</sup> à 300 mA·g <sup>-1</sup>	166% après 500 cycles à 900 mA∙g <sup>-1</sup>	[ <u>98]</u>
α-MnO2	Nanofibre	Feuille de carbone	2 M ZnSO4 + 0,1 M MnSO4	1,0-1,8 V	285 mA·h·g <sup>-1</sup> à 103 mA·g <sup>-1</sup>	92% après 5000 cycles à 1540 mA·g <sup>-1</sup>	[ <u>56]</u>
α- MnO <sub>2</sub> /onion- like carbon	Nanofibre	Grille en acier inoxydable	1 M ZnSO4 + 0,1 M MnSO4	1,0–1,8 V	136 mA·h·g <sup>-1</sup> à 246 mA·g <sup>-1</sup>	39% après 100 cycles 246 mA∙g-1	[ <u>99]</u>
α-MnO2/CFP	Nanofibre	Papier fibre de carbone	2 M ZnSO <sub>4</sub> + 0,2 M MnSO <sub>4</sub>	1,0–1,8 V	290 mA·h·g <sup>-1</sup> à 90 A·g <sup>-1</sup>	35% après 10.000 cycles	[ <u>100]</u>

						1950	
						mA∙g-1	
		A		10.19	272	69% après	[101]
α-MnO <sub>2</sub> /C	Nanoparticules	Acter	1 M ZnSO4	1,0-1,8	mA∙h•g⁻¹ à	50 cycles à	[ <u>101</u> ]
		liloxyuable		v	66 mA∙g-1	66 mA•g-1	
					400	100%	
α-	Nanofibre	Feuille	2 M ZnSO <sub>4</sub> +	1,0–1,9	mA·h·g-1 à	après 500	[102]
MnO2/CNT		d'acier	0,5 M MnSO4	v	1A•g-1	cycles à 5	[]
						A∙g-1	
α-MnO <sub>2</sub> /			2 M ZnSO <sub>4</sub> +		382	94% après	
graphene	Nanofibre		0,2 M	1,0-1,8	mA∙h•g-1 à	3000	[ <u>57]</u>
scrolls			MnSO <sub>4</sub>	v	300 mA·g <sup>-1</sup>	cycles a $3$	
			3 M			A•g <sup>1</sup>	
			$Zn(CF3SO3)_2$		266		
К-		Disque de	+0.2 M	0,8-1,9	mA·h·g <sup>-1</sup>	92% après	
intercalated	Nanotubes	Titane	Mn(CF3SO3) <sub>2</sub>	v	à 0,65 C	200 cycles	[ <u>103]</u>
α-MnO <sub>2</sub>			+ 3 M			à 2 C	
			K(CF3SO3)				
			3 M		225	94% après	
ß-MnOa		Feuille de	Zn(CF3SO3)2	0,8–1,9	mA∙h•g-1 à	2000	[61]
p Miloz	NationDie	Titane	+0.1 M	V	1 C	cycles à 6,5	
			Mn(CF3SO3)2			С	
			1 M ZnSO <sub>4</sub> +	1,0-1,8	270	75% après	
β-MnO <sub>2</sub>	Nanofibre		0,1 M	v	mA∙h•g-¹ à	200 cycles	[ <u>59]</u>
			MnSO <sub>4</sub>		0,1 A·g <sup>-1</sup>	à 0,2 A·g <sup>-1</sup>	
		Paulla da	3 M ZnSO <sub>4</sub> +	10.19	288	84.3%	
β-MnO <sub>2</sub>	Nanofibre	Titano	0,2 M	1,0-1,8	mA∙h•g⁻¹ à	apres 1000	[ <u>91]</u>
		Titalle	MnSO <sub>4</sub>	v	0,1 C	Cycles a 4	
					302	94% après	
$\beta$ -MnO <sub>2</sub> avec			3 M ZnSO4 +	0,8-1,8	mA•h•g-1	300 cycles	
défauts	Nanofibre		0,1 M	v	à 50 mA∙g-	à 500	[ <u>60]</u>
d'oxygène			MnSO <sub>4</sub>		1	mA∙g-1	
		Crillo on			285	37% après	
ν-MnΩ <sub>2</sub>		acier	1 M 7nSO4	0,8-1,8	mA∙h•g-1 à	40 cycles à	[68]
γ-MnO <sub>2</sub>		inoxydable	1 M 2004	v	0,05	0,5	
		mony autore			mA·cm <sup>2</sup>	mA·cm <sup>2</sup>	
			2 M ZnSO <sub>4</sub> +			~50%	
γ-MnO <sub>2</sub>	Structure	Nanotubes	0,1 M	1,0–2,0 V	260	après 1000	F ( ) ( )
/CNT	hiérarchique	de carbone	MnSO <sub>4</sub> +		mA·h·g <sup>-1</sup>	cycles à 5	[ <u>104]</u>
			gomme de		alC	С	
			xanthane				

		1					1
δ-MnO2	Structure stratifiée	Grille en acier inoxydable	1 M ZnSO4	1,0 – 1,8 V	252 mA·h·g <sup>-1</sup> à 83 mA·g <sup>-1</sup>	44% après 100 cycles à 0,5 A·g <sup>.1</sup>	[ <u>105]</u>
δ-MnO <sub>2</sub>	Nano feuillets	Grille en Titane	1 M ZnSO4 + 0,1 M MnSO4	1,0 – 1,8 V	180 mA·h·g <sup>-1</sup> à 100 mA·g <sup>-1</sup>	66.5% après 100 cycles à 100 mA·g <sup>-1</sup>	[ <u>62]</u>
δ-MnO2	Nanoparticules en forme de flocon	Aluminium revêtu de carbone	0,5 M Zn(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> dans acétonitrile	0,05 – 1,9 V	120 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,04 C	~47% après 125 cycles à 0,04 C	[ <u>63]</u>
δ-MnO2	Nanoparticules	Feuille de carbone	1 M Zn(TFSI) <sub>2</sub> + 0,1 M Mn(TFSI) <sub>2</sub> + 1 M ZnSO <sub>4</sub> + 0,1 M MnSO <sub>4</sub>	1,0 – 1,8 V	238 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,2 C	93% après 4000 cycles à 20 C	[ <u>106]</u>
δ-MnO2 Graphite	Nano fleurs	Feuille de graphite	1 M ZnSO4	1,0 – 1,8 V	235 mA·h·g <sup>-1</sup> à 200 mA·g <sup>-1</sup>	~50% après 100 cycles à 400 mA·g <sup>-1</sup>	[ <u>107]</u>
δ-MnO2 avec défauts d'oxygène	Nano feuillets	Feuille de carbone	1 M ZnSO <sub>4</sub> + 0,2 M MnSO <sub>4</sub>	1,0 – 1,8 V	345 mA·h·g <sup>-1</sup> à 200 mA·g <sup>-1</sup>	~80% après 2000 cycles à 5 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>108]</u>
λ-MnO2	Nanoparticules en forme de flocon	Feuille en acier inoxydable	1 M ZnSO4	0,7 – 2,0 V	108 mA·h·g <sup>-1</sup> à 50 mA·g <sup>-1</sup>	83% après 50 cycles à 50 mA·g <sup>-1</sup>	[ <u>109</u> ]
R-MnO2		Feuille de carbone	2 M ZnSO4 + 0,5 M	1,0 – 1,9 V	200 mA·h·g <sup>-1</sup> à 20 mA·g <sup>-1</sup>	65% après 1000 cycles à 100 mA·g <sup>-1</sup>	[ <u>110]</u>
ε-MnO2 avec défauts de Mn		Tissu en fibre de carbone	1 M ZnSO4 + 1 M MnSO4 + 0,1 M H2SO4	0,8 – 2,2 V	570 mA·h·g <sup>-1</sup> (masse de l'anode + la cathode)	92% après 1800 cycles à 30 mA·cm <sup>2</sup>	[111]

# Tableau 1.6 : Résumé des conditions expérimentales et des performances électrochimiques de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> utilisé comme cathode dans les ZIB.

Cathode	Morphologie	Collecteur courant	Electrolytes	Fenêtre de tension	Capacité spécifique maximum	Cyclabilité	Référence
AQ- ZMO	Sphère	Grille en Titane	1M ZnSO4 + 0,05M MnSO4	0,4–1,4 V	200 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,2 A·g <sup>-1</sup>	94% après 500 cycles à 0,2 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>112]</u>
ZMO@PCPs	Cubes	Feuille de carbone	1M ZnSO4 + 0,05M MnSO4	0,8-1,8 V	175 mA∙h∙g <sup>-1</sup> à 0,1 A∙g <sup>-1</sup>	90% après 2000 cycles à 1 A·g <sup>-1</sup>	[113]
ZMO NDs/rGO	Nanobatonnets	Tissu de carbone	1M ZnSO4 + 0,1M MnSO4	1,0-1,8 V	207 mA∙h·g <sup>-1</sup> à 0,2 A∙g <sup>-1</sup>	100% après 400 cycles à 1 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>114]</u>
HP-ZMO	Microsphérique	Feuille de graphite	1M ZnSO4 + 0,05M MnSO4	0,8- 1,9V	120 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,2 A·g <sup>-1</sup>	47% après 300 cycles à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>92</u> ]
ZMO poreux	Microbâtonnets	Acier inoxydable	1M ZnSO4 + 0,1M MnSO4	0,6- 1,9V	225 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	80% après 1000 cycles à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>90]</u>
ZMO@TI <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub>	Strates 3D/ Nanoparticules	Feuille de carbone	1M ZnSO4 + 0,05M MnSO4	0,8- 1.5V	175 mAh/g à 0,1 A/g	92% après 5000 cycles à 1 A·g <sup>-1</sup>	[115]
ZMO@N graphène	Nanoparticules	Grille en Titane	1M ZnSO4 + 0,05M MnSO4	0,8- 1,8V	221 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	97% après 2500 cycles à 1 A·g· <sup>1</sup>	[ <u>116]</u>
ZMO@C	Nanoparticules	Feuille en Titane	3M Zn(CF3SO3)2	0,8- 1,9V	150 mA·h·g <sup>-1</sup> à 50 mA·g <sup>-1</sup>	94% après 500 cycles à 0,5 A·g-1	[ <u>117]</u>

ZMO@C	Microsphères creuses à deux enveloppes	Grille en acier inoxydable	2M ZnSO4 + 0,1M MnSO4	1,0- 1,8V	364 mA∙h∙g <sup>-1</sup> à 0,1 A∙g <sup>-1</sup>	481 mA·h·g·1 après 110 cycles à 0,2 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>118]</u>
OD- ZMO@PEDOT	Fibres	Tissu de carbone	1M ZnSO4	0,8- 1,9V	221 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,5 mA·cm <sup>2</sup>	94% après 300 cycles à 8 mA·cm <sup>2</sup>	[ <u>94]</u>
M-ZMO@rGO	Microsphères creuses	Grille en Titane	1M ZnSO4 + 0,05M MnSO4	0,8- 1,8V	146 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,3 A·g <sup>-1</sup>	120% après 650 cycles à 1 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>119]</u>
MD-ZMO@C	Nanoparticules	Acier inoxydable	2M ZnSO4 + 0,2M MnSO4	0,8- 1,9V	233 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	84% après 2000 cycles à 3 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>120]</u>
ZMO/Mn2O3	Nanoparticules	Feuille de Graphite	1M ZnSO4	0,8- 1,9V	152 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	143% après 300 cycles à 0,5 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>121]</u>
ZNCMO@N- rGO	Nanoparticules	Feuille de Titane	2M ZnSO4 + 0,2M MnSO4	0,7- 1,7V	200 mA·h·g <sup>-1</sup> à 10 mA·g <sup>-1</sup>	79% après 900 cycles à 1 A∙g-1	[ <u>122]</u>

# Tableau 1.7: Résumé des conditions expérimentales et des performances électrochimiques de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MnO utilisés comme cathode dans les ZIB.

Cathode	Morphologie	Collecteur courant	Electrolytes	Fenêtre de tension	Capacité spécifique maximum	Cyclabilité	Référence
Oxygen- deficient Mn3O4	Nanobâtonnets	Feuille d'acier inoxydable	2 M ZnSO4 + 0,2 M MnSO4	0,8–1,9 V	386 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	272% après 500 cycles à 0,5 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>123]</u>
Mn3O4	Microfleures	Grille en acier inoxydable	2 M ZnSO4 + 0,1 M MnSO4	1,0–1,8 V	296 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	100% après 500 cycles à 0,5 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>124]</u>

				1	r		
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Nanoparticules	Feuille acier inoxydable	2 M ZnSO4	0,8–1,9 V	239 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	72% après 300 cycles à 0,5 A∙g-1	[ <u>78]</u>
O <sub>d</sub> -Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C NA/CC	Nanobâtonnets	Tissu de carbone	2 M ZnSO4 + 0,2 M MnSO4	0,2- 1,85 V	396 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,2 A·g <sup>-1</sup>	76% après 12000 cycles à 0,5 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>79</u> ]
Mn2O3	Nanoparticules	Feuille d'acier inoxydable	2 M ZnSO4 + 0,1 M MnSO4	1,0–1,9 V	148 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	92% après 2000 cycles à 2 A·g <sup>-1</sup>	[75]
Mn2O3@PPy	Microboites encapsulés dans polypyrrole	Grille en titane	2 M ZnSO4 + 0,1 M MnSO4	1,0–1,8 V	255 mA∙h∙g-1 à 0,1 A∙g-1	~98% après 2000 cycles à 0,4 A·g <sup>-1</sup>	[77]
OCu- Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Microsphères	Feuille de carbone	3 M ZnSO4 + 0,1 M MnSO4	1,0-1,8 V	241 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	88% après 600 cycles à 1 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>76]</u>
Ni doped Mn2O3	Nanoparticules	Feuille de graphite	2 M ZnSO4	0,8–1,8 V	252 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	85% après 2500 cycles à 1 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>125</u> ]
MnO commercial	Microparticules	Feuille de titane	2 M ZnSO4	1,0-1,9 V	330 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	81% après 300 cycles à 0,3 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>80]</u>
Mn deficient MnO	Nanoparticules		2 M ZnSO4 + 0,1 M MnSO4	0,8–1,8 V	300 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	99% après 1500 cycles à 1 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>126]</u>
Al doped MnO	Microsphères	Feuille de polyéthylène conductrice	1.8 M ZnSO <sub>4</sub> + 0,2 M MnSO <sub>4</sub>	1,0-1,9 V	345 mA∙h•g⁻¹ à 0,1 A∙g⁻¹	89% après 500 cycles à 1 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>86]</u>
Cu doped MnO	Nanosphéres	Grille en acier inoxydable	2 M ZnSO4 + 0,1 M MnSO4	1,0-1,8 V	320 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,5 C	70% après 1000 cycles à 3C	[ <u>85</u> ]
N-VO-MnO <sub>1-x</sub>	Nanoparticules	Tissu en carbone	2 M ZnSO4	0,8–1,9 V	345 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	90% après 600 cycles à 0,5 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>127]</u>

MnO@C	Nanoparticules	Feuille de titane	3 M ZnSO4	0,8-1,8 V	250 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	70% après 10000 cycles à 2 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>128]</u>
Mn0/C@rG0	Nanoparticules	Grille en acier inoxydable	2 M ZnSO <sub>4</sub> + 0,1 M MnSO <sub>4</sub>	0,8–1,9 V	344 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	72% après 500 cycles à 1 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>129]</u>

## Partie 4 : Elaboration des cathodes de batterie

### I.10. Constituants d'une cathode de batteries

Généralement, les cathodes fabriquées dans le cadre des batteries zinc-ion ou lithium-ion se présentent sous forme de composites constituées de trois éléments essentiels déposés sur le collecteur de courant, comme peut le schématiser la figure 1.31 :

- Le matériau actif : C'est le composant majoritaire de l'électrode (entre 70% et 90% massique) qui permet l'intercalation des ions d'où le nom de matériau « actif ». C'est le constituant responsable de la capacité et du potentiel du système électrochimique.
- Le percolant électronique : Son rôle est d'améliorer la conductivité électrique du composite.
   Plus précisément, il assure le passage des électrons entre le collecteur de courant et les différents grains du matériau actif. Le noir de carbone amorphe est souvent utilisé.
- 3) Le liant : Il maintient l'ensemble des grains du matériau actif et ceux du carbone sur le collecteur de courant. Il assure donc la tenue mécanique des électrodes. Les polymères sont de bons liants notamment le PVDF (poly(fluorure de vinylidène). Les liants à base de cellulose CMC sont aussi utilisés.
- 4) Le collecteur de courant : Généralement, une feuille d'aluminium dans le cas des cathodes des batteries Li-ion.



Composants d'une électrode de batterie



La fabrication des cathodes passe généralement par cinq étapes résumées dans la figure 1.32 :

- La synthèse du matériau actif. Une variété de techniques peut être trouvée que ce soit par voie liquide ou solide. Tout dépend des spécificités du matériau à élaborer ;
- La préparation d'une encre liquide : les trois composants de l'électrode sont mélangés dans un solvant (N-méthyl-2-pyrrolidone, NMP, par exemple) à l'aide d'outils permettant l'homogénéisation des encres préparées.
- 3) L'enduction de l'encre sur le collecteur de courant à l'aide d'une table à enduction tout en contrôlant le grammage (quantité de matériau par unité de surface en mg·cm<sup>-2</sup>). L'encre est ensuite sécher afin de faire évaporer le solvant organique.
- 4) Enfin, le film obtenu est calandrées en appliquant une pression homogène sur la surface de l'électrode pour obtenir une épaisseur et une porosité souhaitées. L'électrode peut ainsi être découpée en formes et tailles en fonction de la batterie à assembler.

La méthode de fabrication des cathodes est chronophage dans la mesure où une multitude d'étapes est nécessaire dans la chaine de fabrication.



Figure 1.32 : Chaîne de fabrication des batteries tirée de [131].

#### I.11. Elaboration du ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Dans cette thèse, nous avons considéré la phase spinelle ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ZMO) comme matériau de référence pour sa stabilité durant les cycles charge/décharge. En effet, à notre connaissance, la littérature ne mentionne pas de dégradation structurelle de ce matériau face à un électrolyte aqueux. De plus c'est une phase assez facile à obtenir. De ce fait, nous allons montrer les méthodes l'élaboration du ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> trouvées dans la littérature.

Nous avons trouvé que l'essentiel des méthodes de synthèse conventionnelles du ZMO appartiennent à la catégorie des méthodes chimiques douces telles que la méthode SolGel [<u>132-</u><u>134</u>], coprécipitation [<u>135-138</u>], hydrothermal [<u>139-141</u>], solvothermal [<u>142</u>, <u>143</u>], polyol [<u>144</u>], electrospinning [<u>145</u>], microémulsion [<u>146-148</u>], colloïdale assisté par micro-onde [<u>149</u>], solide state [<u>150</u>], template [<u>151</u>], Spray Drying [<u>152</u>], spray électrostatique [<u>153</u>]. Cependant, notre

recherche bibliographique, non exhaustive, ne nous a pas permis de trouver des méthodes de fabrication à base de plasma. Le tableau 1.8 résume les avantages et les inconvénients des méthodes de fabrication les plus utilisées pour le  $ZnMn_2O_4$ .

Méthodes	Sol-Gel	Hydrothermal	Coprécipitation	Electrospinning	Solide-state	Template
Avantages	Simplicité Pureté	Tailles de particules homogènes	Simplicité Contrôle facile des paramètres	Porosité élevée	Simplicité Cout non élevé	Surface de réaction contrôlable
Inconvénients	Floculation dans le Sol	Dépendance des équipements	Agglomération	Solvant organique difficilement récupérable	Impuretés et contaminations	Difficulté d'avoir un coffrage stable

Tableau 1.8 : Avantages /Inconvénients de quelques méthodes de fabrication de ZMO [50].

Les méthodes conventionnelles citées ci-dessus requièrent généralement le passage par un recuit de 400°C à 500°C pour obtenir du ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bien cristallisé. A titre d'exemple : nous trouvons dans la publication de Zhang *et al.*[144] que le ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fabriqué par polyol est amorphe avant l'étape de recuit. Ce n'est qu'après un traitement thermique de 500°C pendant 4h que les auteurs obtiennent un produit cristallisé (voir les diffractogrammes RX présentés dans la figure 1.33-a). Un autre exemple concerne les travaux de l'équipe de J. Yuan [153] qui ont déposé un film de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sur une mousse de Ni par électrodéposition. Le même constat peut être fait là aussi : le film était amorphe, même avec un substrat chauffé à 250°C. Un recuit de 2h à 500°C a alors été nécessaire pour faire cristalliser le film mince (voir les diffractogrammes RX de la figure 1.33-b).



Figure 1.33 : Comparaisons des diffractogrammes RX de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avant et après recuit : (a) tiré de [<u>144</u>], (b) tiré de [<u>153</u>].

Les conditions opératoires considérées dans ces deux travaux sont listées dans le tableau 1.9 :

Matériau	Three-dimensional porous ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> thin films	ZnMn2O4 Ball-in-Ball Hollow Microspheres	
Méthode de fabrication	Spray électrostatique	Microémulsion	
Précurseurs utilisés	Mn(Ac)2 + Zn(Ac)2 dans 1,2- Propanediol + Ethanol	Mn(Ac)2 + Zn(Ac)2 dans polyvinyl-pyrrolidone éthylene glycol	
Conditions opératoires	Distance substrat-buse = 3-4 cm Tension DC = 6-8 kV Substrat : Ni Température = 250°C Durée du dépôt = 4h Recuit à 500°C sous argon pendant 2h	Chauffage à 170°C pendant 90 min Recuit à 500°C sous air pendant 4h	
Résultats	Film sans recuit amorphe Film après recuit cristallisé	Poudre amorphe avant le recuit et cristallisée après le recuit	
Sources	[ <u>153]</u>	[144]	

Tableau 1.9: Conditions opératoires	d'obtention de ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	cristallin selon	[153] et	[144].
rabicau 1.7. conuntions operatori es	a obtention at 2mm204	ci istanin scion		<b>ITT</b>

## I.12. Méthodes d'élaboration des films minces par voie plasma

Il existe d'autres méthodes pour élaborer un film directement sur un substrat (figure 1.34). Parmi ces méthode, les techniques en phase gazeuse appelées aussi CVD (Chemical vapor deposition) qui permettent d'obtenir des films de haute pureté. Il s'agit de mettre en contact un substrat généralement chauffé, avec un gaz ou un mélange de gaz de telle façon à provoquer des réactions chimiques entre eux et former un dépôt solide sur le substrat. Si les précurseurs sont des organométalliques, on parle de MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition) et si un plasma est utilisé comme milieu réactionnel, on parle alors de PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition).

Le plasma est un gaz ionisé, composé de particules chargées (électrons, ions, radicaux libres..) globalement neutre. Il existe des plasmas faiblement ionisés (densité électronique de l'ordre de 10<sup>9</sup> à 10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup>) où la température des électrons est supérieure à celle des ions qui sont considérés comme « froids ». Ces plasmas sont appelés plasmas froids ou hors équilibre. Si le plasma est fortement ionisé (densité électronique supérieure à 10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup>), on parle de plasma chaud ou thermique où la température des ions est très proche de la température des électrons.

Les plasmas froids constituent un environnement réactionnel à basse température (proche de l'ambiante), ce qui permet d'envisager différentes applications de la fabrication de microprocesseurs au traitement de tissus vivants, en passant par l'élaboration de nanomatériaux.



Figure 1.34 : Liste non exhaustive des différentes méthodes d'élaboration des films minces.

Dans la littérature, nous pouvons trouver que des cathodes de batteries au Li ont été élaborées en utilisant des techniques à base de plasma. En effet, pour la première fois en 1999, Liu *et al.*[154] ont élaboré des films minces d'oxyde de Li et Mn pouvant intercaler les ions Li<sup>+</sup>. Par ailleurs, Wang et al [155] ont dopé le LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> au soufre grâce au plasma. Le LiMn<sub>2</sub>O<sub>4-x</sub>S<sub>x</sub> comme cathode a montré des performances supérieures à celles de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec une capacité élevée de 125,3 mA·h·g<sup>-1</sup> et une stabilité au cyclage considérablement améliorée (conservant 97,76 % de sa capacité de décharge initiale après 60 cycles). La conductivité électrique des films peut être aussi améliorée grâce au plasma en appliquant un revêtement de carbone comme le rapporte Marcinek et ses collaborateurs avec la cathode LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> [156].

D'après ces informations, nous pouvons constater que les procédés plasmas sont des techniques prometteuses dans l'élaboration des électrodes de batteries car elles permettent de regrouper plusieurs fonctionnalités dans un seul procédé : l'élaboration du matériau, la modification structurale et l'hybridation ou bien le revêtement avec des composés carbonés. Ces propriétés pourraient conduire à fabriquer des cathodes avec un nombre d'étapes nettement plus réduit que la méthode conventionnelle [157].

Le procédé plasma utilisé dans cette thèse a été mis en œuvre au LSPM pour l'élaboration de couches minces d'oxydes métalliques de haute qualité. Il a été développé la première fois en 2013

au cours de la thèse de K. Baba [158] pour l'élaboration de couches minces de ZnO pour des applications photovoltaïques. Puis, il a été adapté en lit fluidisé lors de la thèse de A. Rahmani [159] pour déposer des catalyseurs de types CuO, TiO<sub>2</sub>, ZnO et Ag sur des billes d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> dans le but de reformer le méthane. Il a été aussi utilisé pour élaborer des photocatalyseurs de type TiO<sub>2</sub> pour la photodégradation de polluants pharmaceutiques lors de la thèse de M. Moossavi [160]. Brièvement, c'est une technique que l'on peut classer dans les procédés PECVD faisant intervenir un plasma froid basse pression et des précurseurs liquides sous forme d'aérosol de microgouttelettes. Les précurseurs liquides sont peu onéreux par rapport aux précurseurs gazeux. Les microgouttelettes ont été choisies car elles constituent un moyen simple et efficace de transporter divers précurseurs jusqu'à la décharge plasma et chaque gouttelettes peut jouer le rôle de microréacteur individuel permettant la production de nano- et micro-matériaux [161]. A notre connaissance, l'injection d'un spray dans un réacteur plasma basse pression a été rapportée pour la première fois par Miralai *et al.* [162] en 1995.

Durant la thèse de K. Baba [158], le diagnostic de la décharge plasma ainsi que la caractérisation des films minces de ZnO obtenus ont permis de mettre en évidence le rôle de la composition plasma sur les propriétés des films de ZnO. En effet, en contrôlant la quantité d'O<sub>2</sub> injectée dans le plasma, la densité des espèces réactives ( $O_2^+, O^+, O^+$ ) qui interviennent dans le processus d'oxydation des atomes de zinc pouvait être contrôlée. Ainsi, un pourcentage de 5% d'O<sub>2</sub>, a permis l'obtention de la meilleure orientation selon l'axe-c pour les grains de ZnO.

Par conséquent, le procédé plasma utilisé ici offre la possibilité d'utiliser une multitude de compositions de gaz plasmagène pour non seulement élaborer et doper des matériaux, mais aussi de pouvoir contrôler la stœchiométrie en oxygène dans les oxydes métalliques élaborés.
## Bibliographie

- 1. *Le stockage de l'énergie.* ADEME <u>www.expertises.ademe.fr/energies/energies-renouvelables-</u> <u>enr-production-reseaux-stockage/passer-a-laction/stockage-lenergie</u> (Mis à jour le 13/03/2023 consulté le 27/03/2023).
- 2. *Marché des batteries Croissance, tendances et prévisions (2023-2028).* Mordor Intelligence https://www.mordorintelligence.com/fr/industry-reports/battery-market#faqs (consulté le 28/03/2023).
- 3. Global Battery Alliance, W.E.F., A Vision for a Sustainable Battery Value Chain in 2030 Unlocking the Full Potential to Power Sustainable Development and Climate Change Mitigation. September 2019.
- 4. IEA (2022), World Energy Outlook 2022, IEA, Paris https://<u>www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022</u>, License: CC BY 4.0 (report); CC BY NC SA 4.0 (Annex A).
- 5. IEA (2023), CO2 Emissions in 2022, IEA, Paris https://<u>www.iea.org/reports/co2-emissions-in-</u> 2022, License: CC BY 4.0.
- 6. IEA (2022), Global EV Outlook 2022, IEA, Paris https://<u>www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2022</u>, License: CC BY 4.0.
- 7. *COM*(2019). Building a Strategic Battery Value Chain in Europe, 2019.
- 8. IEA (2022), Global Supply Chains of EV Batteries, IEA, Paris https://<u>www.iea.org/reports/global-supply-chains-of-ev-batteries</u>, License: CC BY 4.0.
- 9. IEA, Installed grid scale battery storage capacity in the Net Zero Scenario 2015-2030,Paris https://<u>www.iea.org/data-and-statistics/charts/installed-grid-scale-battery-storage-</u> capacity-in-the-net-zero-scenario-2015-2030. IEA. Licence: CC BY 4.0.
- 10. When Was the Battery Invented ?– Battery University, (n.d.). (consulté le 03/04/2016).
- 11. Klein, D., et al., *Low Reversible Capacity of Nitridated Titanium Electrical Terminals.* Batteries, 2019. **5**(1): p. 17.
- 12. Reddy, D.L.a.T.B., *HANDBOOK OF BATTERIES 3rd Edition*. 2002.
- 13. Electronics), B.U.C., *https://batteryuniversity.com/article/bu-107-comparison-table-of-secondary-batteries (consulté le 05/04/2023).*
- 14. Shen, X.L., He Cheng, Xin-Bing Yan, Chong Huang, Jia-Qi, *Beyond lithium ion batteries: Higher energy density battery systems based on lithium metal anodes.* Energy Storage Materials, 2018. **12**: p. 161-175.
- 15. Liu, Y.L., Qi Xin, Le Liu, Yuzi Yang, Fan Stach, Eric A. Xie, Jian, *Making Li-metal electrodes rechargeable by controlling the dendrite growth direction.* Nature Energy, 2017. **2**(7).
- 16. Chen, Y.K., Yuqiong Zhao, Yun Wang, Li Liu, Jilei Li, Yanxi Liang, Zheng He, Xiangming Li, Xing Tavajohi, Naser Li, Baohua, *A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards.* Journal of Energy Chemistry, 2021. **59**: p. 83-99.
- 17. Wang, Q.P., Ping Zhao, Xuejuan Chu, Guanquan Sun, Jinhua Chen, Chunhua, *Thermal runaway* caused fire and explosion of lithium ion battery. Journal of Power Sources, 2012. **208**: p. 210-224.
- 18. Sun, J.L., Jigang Zhou, Tian Yang, Kai Wei, Shouping Tang, Na Dang, Nannan Li, Hong Qiu, Xinping Chen, Liquan, *Toxicity, a serious concern of thermal runaway from commercial Li-ion battery.* Nano Energy, 2016. **27**: p. 313-319.
- 19. Li, J. and J.R. Dahn, *An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si.* Journal of The Electrochemical Society, 2007. **154**(3): p. A156.
- 20. Choi, J.W. and D. Aurbach, *Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities.* Nature Reviews Materials, 2016. **1**(4).
- 21. Zhang, C., et al., *Challenges and Recent Progress on Silicon-Based Anode Materials for Next-Generation Lithium-Ion Batteries.* Small Structures, 2021. **2**(6).
- 22. Graetz, J., et al., *Highly Reversible Lithium Storage in Nanostructured Silicon*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2003. **6**(9): p. A194.

- 23. Liu, X.H., et al., *Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation*. ACS Nano, 2012. **6**(2): p. 1522-1531.
- 24. Keller, C., et al., *Effect of Size and Shape on Electrochemical Performance of Nano-Silicon-Based Lithium Battery*. Nanomaterials, 2021. **11**(2): p. 307.
- 25. Wang, Y., et al., *Design principles for solid-state lithium superionic conductors*. Nature Materials, 2015. **14**(10): p. 1026-1031.
- 26. Yao, X., et al., *High-Energy All-Solid-State Lithium Batteries with Ultralong Cycle Life.* Nano Letters, 2016. **16**(11): p. 7148-7154.
- 27. Geng, D., et al., *From Lithium-Oxygen to Lithium-Air Batteries: Challenges and Opportunities.* Advanced Energy Materials, 2016. **6**(9): p. 1502164.
- Hwang, J.Y.M., S. T. Sun, Y. K., Sodium-ion batteries: present and future. Chem Soc Rev, 2017.
   46(12): p. 3529-3614.
- 29. Rajagopalan, R.T., Yougen Ji, Xiaobo Jia, Chuankun Wang, Haiyan, Advancements and Challenges in Potassium Ion Batteries: A Comprehensive Review. Advanced Functional Materials, 2020. **30**(12): p. 1909486.
- 30. Huie, M.M.B., David C. Takeuchi, Esther S. Marschilok, Amy C. Takeuchi, Kenneth J., *Cathode materials for magnesium and magnesium-ion based batteries.* Coordination Chemistry Reviews, 2015. **287**: p. 15-27.
- 31. Ming, J.G., Jing Xia, Chuan Wang, Wenxi, Alshareef, Husam N., *Zinc-ion batteries: Materials, mechanisms, and applications.* Materials Science and Engineering: R: Reports, 2019. **135**: p. 58-84.
- 32. Gummow, R.J.V., G. Kannan, M. B. He, Y., *Calcium-Ion Batteries: Current State-of-the-Art and Future Perspectives*. Adv Mater, 2018. **30**(39): p. e1801702.
- 33. Zhang, Y.L., S. Ji, Y. Ma, J. Yu, H., *Emerging Nonaqueous Aluminum-Ion Batteries: Challenges, Status, and Perspectives.* Adv Mater, 2018. **30**(38): p. e1706310.
- 34. Zhou, A., et al., *Manganese-based cathode materials for aqueous rechargeable zinc-ion batteries: recent advance and future prospects.* Materials Today Chemistry, 2023. **27**: p. 101294.
- 35. Zeng, X., et al., *Recent progress and perspectives on aqueous Zn-based rechargeable batteries with mild aqueous electrolytes.* Energy Storage Materials, 2019. **20**: p. 410-437.
- 36. Li, H., et al., *Advanced rechargeable zinc-based batteries: Recent progress and future perspectives.* Nano Energy, 2019. **62**: p. 550-587.
- 37. Takakazu Yamamoto, T.S., *Rechargeable Zn/ZnSO*<sub>4</sub>/*MnO*<sub>2</sub>-*type cells*. Inorganica Chimica Acta, 1986. **117**(2): p. L27-L28.
- 38. Xu, C.L., B. Du, H. Kang, F., *Energetic zinc ion chemistry: the rechargeable zinc ion battery.* Angew Chem Int Ed Engl, 2012. **51**(4): p. 933-5.
- 39. Ning Zhang, X.C., Meng Yu, Zhiqiang Niu, Fangyi Cheng, Jun Chen *Materials chemistry for rechargeable zinc-ion batteries.* Chemical Society Reviews 2020(13).
- 40. *Electrolysis of water.* https://en.wikipedia.org/wiki/Electrolysis\_of\_water#/media. , consulté le 15/05/2023.
- 41. K Wippermann, J.W.S., R Kessel, J Penninger THE INHIBITION OF ZINC CORROSION BY B I SAMINO TRIAZOLE ND OTHER TRIAZOLE DERIVATIVES. Corrosion Science, 1991. **32**(2): p. 205-223, 225-230.
- 42. Zhao, Y.Z., Yunhai Zhang, Xinbo, *Challenges and perspectives for manganese-based oxides for advanced aqueous zinc-ion batteries*. InfoMat, 2019. **2**(2): p. 237-260.
- 43. Zhang, Y.C., Aibing Sun, Jie, *Promise and challenge of vanadium-based cathodes for aqueous zinc-ion batteries*. Journal of Energy Chemistry, 2021. **54**: p. 655-667.
- 44. Zampardi, G.L.M., Fabio, *Prussian blue analogues as aqueous Zn-ion batteries electrodes: Current challenges and future perspectives.* Current Opinion in Electrochemistry, 2020. **21**: p. 84-92.

- 45. Patil, N., J. Palma, and R. Marcilla, *Macromolecular Engineering of Poly(catechol) Cathodes* towards High-Performance Aqueous Zinc-Polymer Batteries. Polymers (Basel), 2021. **13**(11).
- 46. Trocoli, R. and F. La Mantia, *An aqueous zinc-ion battery based on copper hexacyanoferrate.* ChemSusChem, 2015. **8**(3): p. 481-5.
- 47. Jia, X., et al., Active Materials for Aqueous Zinc Ion Batteries: Synthesis, Crystal Structure, Morphology, and Electrochemistry. Chem Rev, 2020. **120**(15): p. 7795-7866.
- 48. Mallick, S. and C.R. Raj, *Aqueous Rechargeable Zn-ion Batteries: Strategies for Improving the Energy Storage Performance.* ChemSusChem, 2021. **14**(9): p. 1987-2022.
- 49. Xiong, T., et al., *Defect Engineering in Manganese-Based Oxides for Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Batteries: A Review.* Advanced Energy Materials, 2020. **10**(34).
- 50. Cai, K., et al., *Recent Advances on Spinel Zinc Manganate Cathode Materials for Zinc-Ion Batteries.* Chem Rec, 2022. **22**(1): p. e202100169.
- 51. Shi, W., W.S.V. Lee, and J. Xue, *Recent Development of Mn-based Oxides as Zinc-Ion Battery Cathode*. ChemSusChem, 2021. **14**(7): p. 1634-1658.
- 52. Zhao, Y., Y. Zhu, and X. Zhang, *Challenges and perspectives for manganese-based oxides for advanced aqueous zinc-ion batteries.* InfoMat, 2019. **2**(2): p. 237-260.
- 53. Pam, M.E., et al., *Microstructural Engineering of Cathode Materials for Advanced Zinc-Ion Aqueous Batteries.* Adv Sci (Weinh), 2020. **8**(1): p. 2002722.
- 54. Wei, C.X., Chengjun. Li, Baohua. Du, Hongda. Kang, Feiyu, *Preparation and characterization of manganese dioxides with nano-sized tunnel structures for zinc ion storage.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2012. **73**(12): p. 1487-1491.
- 55. Alfaruqi, M.H.I., Saiful Gim, Jihyeon Song, Jinju Kim, Sungjin Pham, Duong Tung Jo, Jeonggeun Xiu, Zhiliang Mathew, Vinod Kim, Jaekook, *A high surface area tunnel-type α*-*MnO2 nanorod cathode by a simple solvent-free synthesis for rechargeable aqueous zinc-ion batteries.* Chemical Physics Letters, 2016. **650**: p. 64-68.
- 56. Huilin Pan, Y.S., Pengfei Yan, Yingwen Cheng, Kee Sung Han, Zimin Nie, and J.Y. ChongminWang, Xiaolin Li, Priyanka Bhattacharya, Karl T. Mueller, Jun Liu, *Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions.* nature energy 1, 2016(16039).
- 57. Wu, B.Z., G.Yan, M.Xiong, T.He, P.He, L.Xu, X.Mai, L., *Graphene Scroll-Coated alpha-MnO(2) Nanowires as High-Performance Cathode Materials for Aqueous Zn-Ion Battery.* Small, 2018. **14**(13): p. e1703850.
- 58. Wang, D., et al., *beta-MnO2 as a cathode material for lithium ion batteries from first principles calculations.* Phys Chem Chem Phys, 2013. **15**(23): p. 9075-83.
- 59. Islam, S., et al., *Facile synthesis and the exploration of the zinc storage mechanism of β-MnO2 nanorods with exposed (101) planes as a novel cathode material for high performance ecofriendly zinc-ion batteries.* Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(44): p. 23299-23309.
- 60. Han, M., et al., *Oxygen Defects in β-MnO2 Enabling High-Performance Rechargeable Aqueous Zinc/Manganese Dioxide Battery.* iScience, 2020. **23**(1): p. 100797.
- 61. Zhang, N., et al., *Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities.* Nature Communications, 2017. **8**(1): p. 405.
- 62. Guo, C., et al., Ultrathin  $\delta$ -MnO2 nanosheets as cathode for aqueous rechargeable zinc ion battery. Electrochimica Acta, 2019. **304**: p. 370-377.
- 63. Han, S.-D., et al., *Mechanism of Zn Insertion into Nanostructured* δ-MnO2: A Nonaqueous Rechargeable Zn Metal Battery. Chemistry of Materials, 2017. **29**(11): p. 4874-4884.
- 64. Zhang, Y., et al., *Defect Promoted Capacity and Durability of N-MnO2–x Branch Arrays via Low-Temperature NH3 Treatment for Advanced Aqueous Zinc Ion Batteries.* Small, 2019. **15**(47): p. 1905452.
- 65. Thackeray, M.M., et al., *Electrochemical extraction of lithium from LiMn2O4*. Materials Research Bulletin, 1984. **19**(2): p. 179-187.

- 66. Alfaruqi, M.H., et al., *Enhanced reversible divalent zinc storage in a structurally stable α-MnO2 nanorod electrode.* Journal of Power Sources, 2015. **288**: p. 320-327.
- 67. Lee, B., et al., *Electrochemically-induced reversible transition from the tunneled to layered polymorphs of manganese dioxide.* Scientific Reports, 2014. **4**(1): p. 6066.
- 68. Alfaruqi, M.H., et al., *Electrochemically Induced Structural Transformation in a γ-MnO2 Cathode of a High Capacity Zinc-Ion Battery System.* Chemistry of Materials, 2015. **27**(10): p. 3609-3620.
- 69. Sun, W., et al., *Zn/MnO2 Battery Chemistry With H+ and Zn2+ Coinsertion.* Journal of the American Chemical Society, 2017. **139**(29): p. 9775-9778.
- 70. Lee, B., et al., *Critical Role of pH Evolution of Electrolyte in the Reaction Mechanism for Rechargeable Zinc Batteries.* ChemSusChem, 2016. **9**(20): p. 2948-2956.
- 71. Pan, H., et al., *Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions.* Nature Energy, 2016. **1**(5): p. 16039.
- 72. Guo, X., et al., *Zn/MnO2 battery chemistry with dissolution-deposition mechanism.* Materials Today Energy, 2020. **16**: p. 100396.
- 73. Mateos, M., et al., Accessing the Two-Electron Charge Storage Capacity of MnO2 in Mild Aqueous Electrolytes. Advanced Energy Materials, 2020. **10**(23): p. 2000332.
- 74. Aguilar, I., et al., *Identifying interfacial mechanisms limitations within aqueous Zn-MnO2 batteries and means to cure them with additives.* Energy Storage Materials, 2022. **53**: p. 238-253.
- 75. Jiang, B., et al., *Manganese Sesquioxide as Cathode Material for Multivalent Zinc Ion Battery* with High Capacity and Long Cycle Life. Electrochimica Acta, 2017. **229**: p. 422-428.
- 76. Liu, N., et al., *Constructing the Efficient Ion Diffusion Pathway by Introducing Oxygen Defects in Mn2O3 for High-Performance Aqueous Zinc-Ion Batteries.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2020. **12**(25): p. 28199-28205.
- 77. Liu, Y., et al., *Tailoring Three-Dimensional Composite Architecture for Advanced Zinc-Ion Batteries.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2019. **11**(21): p. 19191-19199.
- 78. Hao, J., et al., *Electrochemically induced spinel-layered phase transition of Mn3O4 in high performance neutral aqueous rechargeable zinc battery*. Electrochimica Acta, 2018. **259**: p. 170-178.
- 79. Tan, Q., et al., Valence Engineering via In Situ Carbon Reduction on Octahedron Sites Mn3O4 for Ultra-Long Cycle Life Aqueous Zn-Ion Battery. Advanced Energy Materials, 2020. **10**(38): p. 2001050.
- 80. Wang, J., et al., *Electrochemical activation of commercial MnO microsized particles for highperformance aqueous zinc-ion batteries.* Journal of Power Sources, 2019. **438**: p. 226951.
- 81. Li, W., et al., *Electrochemically activated MnO cathodes for high performance aqueous zinc-ion battery.* Chemical Engineering Journal, 2020. **402**: p. 125509.
- 82. Yu, P., et al., *Boosting zinc ion energy storage capability of inert MnO cathode by defect engineering*. J Colloid Interface Sci, 2021. **594**: p. 540-549.
- Ma, K., et al., Bi Doping-Enhanced Reversible-Phase Transition of α-MnO2 Raising the Cycle Capability of Aqueous Zn–Mn Batteries. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021. 13(46): p. 55208-55217.
- 84. Li, Q., et al., Copper Doped Hollow Structured Manganese Oxide Mesocrystals with Controlled Phase Structure and Morphology as Anode Materials for Lithium Ion Battery with Improved Electrochemical Performance. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013. **5**(21): p. 10975-10984.
- 85. Fenta, F.W., et al., *Electrochemical transformation reaction of Cu–MnO in aqueous rechargeable zinc-ion batteries for high performance and long cycle life.* Journal of Materials Chemistry A, 2020. **8**(34): p. 17595-17607.
- 86. He, B., et al., *Al doped manganous oxide for high-performance aqueous Zn-ion batteries.* Journal of Power Sources, 2023. **554**: p. 232353.

- 87. Qu, Q., et al., *Porous LiMn2O4 as cathode material with high power and excellent cycling for aqueous rechargeable lithium batteries.* Energy & Environmental Science, 2011. **4**(10): p. 3985-3990.
- 88. Xu, W. and Y. Wang, *Recent Progress on Zinc-Ion Rechargeable Batteries*. Nanomicro Lett, 2019. **11**(1): p. 90.
- 89. Gao, F., et al., *Rational design of ZnMn2O4 nanoparticles on carbon nanotubes for high-rate and durable aqueous zinc-ion batteries.* Chemical Engineering Journal, 2022. **448**: p. 137742.
- 90. Soundharrajan, V., et al., *The dominant role of Mn2+ additive on the electrochemical reaction in ZnMn2O4 cathode for aqueous zinc-ion batteries.* Energy Storage Materials, 2020. **28**: p. 407-417.
- 91. Liu, M., et al., *Tuning phase evolution of β-MnO2 during microwave hydrothermal synthesis for high-performance aqueous Zn ion battery*. Nano Energy, 2019. **64**: p. 103942.
- 92. Wu, X., et al., *Green-low-cost rechargeable aqueous zinc-ion batteries using hollow porous spinel ZnMn2O4 as the cathode material.* Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(34): p. 17990-17997.
- 93. Islam, S., et al., *In Situ Oriented Mn Deficient ZnMn(2)O(4)@C Nanoarchitecture for Durable Rechargeable Aqueous Zinc-Ion Batteries*. Adv Sci (Weinh), 2021. **8**(4): p. 2002636.
- 94. Zhang, H., et al., *Extracting oxygen anions from ZnMn2O4: Robust cathode for flexible all-solid-state Zn-ion batteries.* Energy Storage Materials, 2019. **21**: p. 154-161.
- 95. Huang, C., et al., *Coupling N-doping and rich oxygen vacancies in mesoporous ZnMn2O4 nanocages toward advanced aqueous zinc ion batteries.* Nano Research, 2022. **15**(9): p. 8118-8127.
- 96. Lee, B.L., Hae Ri. Kim, Haesik. Chung, Kyung Yoon. Cho, Byung Won. Oh, Si Hyoung, *Elucidating the intercalation mechanism of zinc ions into α-MnO2 for rechargeable zinc batteries*. Chemical Communications, 2015. **51**(45): p. 9265-9268.
- 97. Alfaruqi, M.H.G., Jihyeon. Kim, Sungjin. Song, Jinju. Jo, Jeonggeun. Kim, Seokhun. Mathew, Vinod. Kim, Jaekook., *Enhanced reversible divalent zinc storage in a structurally stable α-MnO2 nanorod electrode*. Journal of Power Sources, 2015. 288: p. 320-327.
- 98. Poyraz, A.S.L., Josh. Zec, Zeljka, *Improving the cycle life of cryptomelane type manganese dioxides in aqueous rechargeable zinc ion batteries: The effect of electrolyte concentration.* Electrochimica Acta, 2019. **305**: p. 423-432.
- 99. Palaniyandy, N., et al., *α-MnO2 nanorod/onion-like carbon composite cathode material for aqueous zinc-ion battery*. Materials Chemistry and Physics, 2019. **230**: p. 258-266.
- 100. Sun, W.W., Fei Hou, Singyuk Yang, Chongyin Fan, Xiulin Ma, Zhaohui Gao, Tao Han, Fudong Hu, Renzong Zhu, Min Wang, Chunsheng, *Zn/MnO2 Battery Chemistry With H+ and Zn2+ Coinsertion.* Journal of the American Chemical Society, 2017. **139**(29): p. 9775-9778.
- 101. Saiful Islam, M.H.A., Jinju Song, Sungjin Kim, Duong Tung Pham, Jeonggeun Jo, Seokhun Kim, Vinod Mathew, Joseph Paul Baboo, Zhiliang Xiu, Jaekook Kim,, *Carbon-coated manganese dioxide nanoparticles and their enhanced electrochemical properties for zinc-ion battery applications.* Journal of Energy Chemistry, 2017. **26**(4): p. 815-819.
- 102. Dongwei Xu, B.L., Chunguang Wei, Yan-Bing He, Hongda Du, Xiaodong Chu, Xianying Qin, Quan-Hong Yang, Feiyu Kang,, *Preparation and Characterization of MnO2/acid-treated CNT Nanocomposites for Energy Storage with Zinc Ions*. Electrochimica Acta, 2014. **133**: p. 254-261.
- 103. Liu, G., et al., *K*+ *pre-intercalated manganese dioxide with enhanced Zn2*+ *diffusion for high rate and durable aqueous zinc-ion batteries.* Journal of Materials Chemistry A, 2019. **7**(36): p. 20806-20812.
- 104. Zhang, S., et al., *An adaptive and stable bio-electrolyte for rechargeable Zn-ion batteries.* Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(26): p. 12237-12243.
- 105. Alfaruqi, M.H., et al., A layered  $\delta$ -MnO2 nanoflake cathode with high zinc-storage capacities for eco-friendly battery applications. Electrochemistry Communications, 2015. **60**: p. 121-125.

- 106. Jin, Y., et al., *Joint Charge Storage for High-Rate Aqueous Zinc–Manganese Dioxide Batteries.* Advanced Materials, 2019. **31**(29): p. 1900567.
- 107. Khamsanga, S., et al.,  $\delta$ -MnO2 nanoflower/graphite cathode for rechargeable aqueous zinc ion batteries. Scientific Reports, 2019. **9**(1): p. 8441.
- 108. Xiong, T., et al., *Defect Engineering of Oxygen-Deficient Manganese Oxide to Achieve High-Performing Aqueous Zinc Ion Battery.* Advanced Energy Materials, 2019. **9**(14): p. 1803815.
- 109. Lee, J., et al., *Todorokite-type MnO2 as a zinc-ion intercalating material*. Electrochimica Acta, 2013. **112**: p. 138-143.
- 110. Stoševski, I., et al., *Highly crystalline ramsdellite as a cathode material for near-neutral aqueous MnO2/Zn batteries.* Chemical Communications, 2019. **55**(14): p. 2082-2085.
- 111. Chao, D., et al., *An Electrolytic Zn–MnO2 Battery for High-Voltage and Scalable Energy Storage*. Angewandte Chemie International Edition, 2019. **58**(23): p. 7823-7828.
- 112. Yan, L., et al., *An innovation: Dendrite free quinone paired with ZnMn2O4 for zinc ion storage.* Materials Today Energy, 2019. **13**: p. 323-330.
- 113. Yang, C., et al., *In-situ probing phase evolution and electrochemical mechanism of ZnMn2O4 nanoparticles anchored on porous carbon polyhedrons in high-performance aqueous Zn-ion batteries.* Journal of Power Sources, 2020. **452**: p. 227826.
- 114. Yao, Z., et al., *Strongly coupled zinc manganate nanodots and graphene composite as an advanced cathode material for aqueous zinc ion batteries.* Ceramics International, 2020. **46**(8, Part A): p. 11237-11245.
- 115. Shi, M., et al., *3D assembly of MXene-stabilized spinel ZnMn2O4 for highly durable aqueous zinc-ion batteries*. Chemical Engineering Journal, 2020. **399**: p. 125627.
- 116. Chen, L., et al., *Advanced electrochemical performance of ZnMn2O4/N-doped graphene hybrid as cathode material for zinc ion battery*. Journal of Power Sources, 2019. **425**: p. 162-169.
- Zhang, N., et al., Cation-Deficient Spinel ZnMn2O4 Cathode in Zn(CF3SO3)2 Electrolyte for Rechargeable Aqueous Zn-Ion Battery. Journal of the American Chemical Society, 2016.
   138(39): p. 12894-12901.
- 118. Wang, S., et al., *Double–shell zinc manganate hollow microspheres embedded in carbon networks as cathode materials for high–performance aqueous zinc–ion batteries.* Journal of Colloid and Interface Science, 2020. **580**: p. 528-539.
- 119. Chen, L., et al., *Graphene-wrapped hollow ZnMn2O4 microspheres for high-performance cathode materials of aqueous zinc ion batteries.* Electrochimica Acta, 2019. **317**: p. 155-163.
- 120. Islam, S., et al., *In Situ Oriented Mn Deficient ZnMn2O4@C Nanoarchitecture for Durable Rechargeable Aqueous Zinc-Ion Batteries*. Advanced Science, 2021. **8**(4): p. 2002636.
- 121. Yang, S., et al., *The excellent electrochemical performances of ZnMn2O4/Mn2O3: The composite cathode material for potential aqueous zinc ion batteries.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019. **832**: p. 69-74.
- 122. Tao, Y., et al., *Nickel and cobalt Co-substituted spinel ZnMn2O4@N-rGO for increased capacity and stability as a cathode material for rechargeable aqueous zinc-ion battery.* Electrochimica Acta, 2020. **331**: p. 135296.
- 123. Jiang, L., et al., *Ultrafast Zinc-Ion Diffusion Ability Observed in 6.0-Nanometer Spinel Nanodots*. ACS Nano, 2019. **13**(9): p. 10376-10385.
- 124. Zhu, C., et al., *Binder-free stainless steel@Mn3O4 nanoflower composite: a high-activity aqueous zinc-ion battery cathode with high-capacity and long-cycle-life.* Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(20): p. 9677-9683.
- 125. Zhang, D., et al., Inhibition of Manganese Dissolution in Mn2O3 Cathode with Controllable Ni2+ Incorporation for High-Performance Zinc Ion Battery. Advanced Functional Materials, 2021.
   31(14): p. 2009412.
- 126. Zhu, C., et al., *Electrochemically induced cationic defect in MnO intercalation cathode for aqueous zinc-ion battery*. Energy Storage Materials, 2020. **24**: p. 394-401.

- 127. Yu, P., et al., *Boosting zinc ion energy storage capability of inert MnO cathode by defect engineering.* Journal of Colloid and Interface Science, 2021. **594**: p. 540-549.
- 128. Li, S., et al., *In-situ electrochemical induced artificial solid electrolyte interphase for MnO@C nanocomposite enabling long-lived aqueous zinc-ion batteries.* Chemical Engineering Journal, 2022. **430**: p. 132673.
- 129. Tang, F., et al., *Graphene-Wrapped MnO/C Composites by MOFs-Derived as Cathode Material for Aqueous Zinc ion Batteries.* Electrochimica Acta, 2020. **353**: p. 136570.
- 130. Gonçalves, R., S. Lanceros-Méndez, and C.M. Costa, *Electrode fabrication process and its influence in lithium-ion battery performance: State of the art and future trends.* Electrochemistry Communications, 2022. **135**: p. 107210.
- 131. https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-physique/electrochimie/leparcours-du-lithium-depuis-l-extraction-jusqu-a-la.
- 132. Gherbi, R., Y. Bessekhouad, and M. Trari, *Optical and transport properties of Sn-doped ZnMn2O4 prepared by sol–gel method.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2016. **89**: p. 69-77.
- 133. Cai, K., et al., *Synthesis and Optimization of ZnMn2O4 Cathode Material for Zinc-Ion Battery by Citric Acid Sol-Gel Method*. Journal of The Electrochemical Society, 2022. **169**(3): p. 030531.
- 134. Taghavi Fardood, S., F. Moradnia, and A. Ramazani, *Green synthesis and characterisation of ZnMn2O4 nanoparticles for photocatalytic degradation of Congo red dye and kinetic study.* Micro & Nano Letters, 2019. **14**(9): p. 986-991.
- 135. Zhang, T., et al., *Convenient and high-yielding strategy for preparing nano-ZnMn2O4 as anode material in lithium-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2016. **198**: p. 84-90.
- 136. Fang, Q., et al., *Synthetization and electrochemical performance of pomegranate-like ZnMn2O4 porous microspheres.* Journal of Alloys and Compounds, 2020. **826**: p. 154084.
- 137. Menaka, et al., *Magnetic and photocatalytic properties of nanocrystalline ZnMn2O4*. Bulletin of Materials Science, 2009. **32**(3): p. 231-237.
- 138. Cheng, S., et al., Anionic defect-enriched ZnMn2O4 nanorods with boosting pseudocapacitance for high-efficient and durable Li/Na storage. Chemical Engineering Journal, 2021. **406**: p. 126133.
- 139. Vinoth, S., et al., *Hydrothermally synthesized cubical zinc manganite nanostructure for electrocatalytic detection of sulfadiazine.* Mikrochim Acta, 2021. **188**(4): p. 131.
- 140. Courtel, F.M., Y. Abu-Lebdeh, and I.J. Davidson, *ZnMn2O4 nanoparticles synthesized by a hydrothermal method as an anode material for Li-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2012. **71**: p. 123-127.
- 141. Ni, T., et al., Optimal hydrothermal synthesis of hierarchical porous ZnMn 2 O 4 microspheres with more porous core for improved lithium storage performance. Electrochimica Acta, 2016.
   207: p. 58-65.
- 142. Song, M.S., et al., *Solvothermal synthesis of ZnMn2O4 as an anode material in lithium ion battery*. Electrochimica Acta, 2014. **137**: p. 266-272.
- 143. Zhao, L., X. Li, and J. Zhao, *Fabrication, characterization and photocatalytic activity of cubiclike ZnMn2O4.* Applied Surface Science, 2013. **268**: p. 274-277.
- 144. Zhang, G., et al., *Formation of ZnMn2O4 ball-in-ball hollow microspheres as a high-performance anode for lithium-ion batteries*. Adv Mater, 2012. **24**(34): p. 4609-13.
- 145. Zheng, Z., et al., *Enhanced electrochemical properties of graphene-wrapped ZnMn2O4nanorods for lithium-ion batteries.* J. Mater. Chem. A, 2014. **2**(1): p. 149-154.
- 146. Chen, S., et al., Facile microemulsion synthesis of mesoporous ZnMn2O4 submicrocubes as high-rate and long-life anodes for lithium ion batteries. Ceramics International, 2019. **45**(5): p. 5594-5600.
- 147. Feng, T.-t., et al., *Microemulsion synthesis of ZnMn2O4/Mn3O4 sub-microrods for Li-ion batteries and their conversion reaction mechanism.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021. **31**(1): p. 265-276.

- 148. Chen, X., et al., Porous ZnMn2O4 nanospheres: Facile synthesis through microemulsion method and excellent performance as anode of lithium ion battery. Journal of Power Sources, 2016.
   312: p. 137-145.
- 149. Moran-Lazaro, J.P., et al., Synthesis of ZnMn(2)O(4) Nanoparticles by a Microwave-Assisted Colloidal Method and their Evaluation as a Gas Sensor of Propane and Carbon Monoxide. Sensors (Basel), 2018. **18**(3).
- 150. Kim, S.-W., et al., *Electrochemical performance and ex situ analysis of ZnMn2O4 nanowires as anode materials for lithium rechargeable batteries.* Nano Research, 2011. **4**(5): p. 505-510.
- 151. Li, P., et al., *Three-dimensional ZnMn2O4/porous carbon framework from petroleum asphalt for high performance lithium-ion battery*. Electrochimica Acta, 2015. **180**(C): p. 164-172.
- 152. Park, G.D., Y.C. Kang, and J.S. Cho, *Morphological and Electrochemical Properties of ZnMn(2)O(4) Nanopowders and Their Aggregated Microspheres Prepared by Simple Spray Drying Process.* Nanomaterials (Basel), 2022. **12**(4).
- 153. Yuan, J., et al., Fabrication of three-dimensional porous ZnMn2O4 thin films on Ni foams through electrostatic spray deposition for high-performance lithium-ion battery anodes. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **696**: p. 1174-1179.
- 154. Liu, P., et al., *Lithium-Manganese-Oxide Thin-Film Cathodes Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition.* Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(6): p. 2001.
- 155. Jiang, Q., et al., *Plasma-Assisted Sulfur Doping of LiMn2O4 for High-Performance Lithium-Ion Batteries.* The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(52): p. 28776-28782.
- 156. Marcinek, M.L., et al., *Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition of Carbon Coatings on LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 for Li-lon Battery Composite Cathodes.* Journal of The Electrochemical Society, 2009. **156**(1): p. A48.
- 157. Dou, S., et al., *Plasma-Assisted Synthesis and Surface Modification of Electrode Materials for Renewable Energy*. Adv Mater, 2018. **30**(21): p. e1705850.
- 158. Baba, K., Développement et optimisation du procédé Spray Plasma de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc Application aux cellules photovoltaïques –. Thèse de Doctorat, 2013. Université PARIS 13\_Institut Galilée.
- 159. RAHMANI, A., Mise en oeuvre d'un procédé plasma–catalyse destiné à la valorisation du biogaz (CH4+CO2) en carburants liquides. Etude expérimentale et modélisations. Thèse de Doctorat, 2018. Université PARIS 13-Institut Galilée
- 160. Moosavi, F.L., Alex Bazin, Cyrille Konstantakopoulou, Maria Frégnaux, Mathieu Colbeau-Justin, Christophe Tavakoli Gheinani, Touraj Kanaev, Andrei Nikravech, Mehrdad, Photocatalytic nanocomposite anatase–rutile TiO2 coating. Applied Physics A, 2022. 128(11).
- 161. Stancampiano, A., et al., *Plasma and Aerosols: Challenges, Opportunities and Perspectives.* Applied Sciences, 2019. **9**(18): p. 3861.
- 162. Miralai, S., et al., *European patent No 9500518*. Munich, Germany: European Patent Office, 1995.

Chapitre 2 Matériel & méthodes

### Contenu

Liste	.iste des figures			
Liste	des tableaux82			
II.1.	Introduction			
II.2.	Précurseurs de zinc et de manganèse83			
II.3.	Introduction des précurseurs			
II.4.	Description du réacteur plasma basse pression85			
II.5.	Choix et préparation des substrats86			
II.6.	Vitesse de dépôt87			
II.7.	Techniques expérimentales de caractérisation des films minces87			
II.7.	1. Diffraction des rayons X (DRX) et méthode d'affinement de type Rietveld			
II.7.	2. Microscopie électronique en transmission (MET)92			
II.7.	3. Microscopie à balayage électronique (MEB)93			
II.7.4	4. Microscope à force atomique (AFM)95			
II.7.	5. Spectroscopie RAMAN96			
II.7.	6. Spectroscopie photoélectronique par rayon-X (XPS)97			
II.7.	7. Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)98			
Bibliographie :				

## Liste des figures

5
6
)S
e
7
0
e
0
4
6
7

## Liste des tableaux

### II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire succinctement le matériel et les méthodes utilisées pour élaborer et caractériser les films minces déposés par le procédé plasma. Dans un contexte particulier de confidentialité, nous ne pouvons pas détailler la description du procédé et son optimisation. Néanmoins, nous allons donner dans ce qui suit les notions essentielles nécessaires à la bonne compréhension de ce travail. Nous allons commencer par décrire les précurseurs utilisés et le réacteur plasma utiliser pour élaborer les dépôts. Ensuite, des exemples d'échantillons seront montrés avec les différents substrats utilisés dans cette thèse. Enfin, nous allons clôturer ce chapitre avec les différentes méthodes et techniques utilisées dans la caractérisation des films minces.

#### II.2. Précurseurs de zinc et de manganèse

Les oxydes de zinc et de manganèses ( $Zn_xMn_yO_z$  et  $Mn_yO_z$ ) peuvent être synthétisés à partir de précurseurs inorganiques : nitrates [1-3], chlorures [4, 5], sulfates [6, 7] ou/et à partir de précurseurs organométalliques tels que les acétates [8-11]. Pour élaborer des films minces d'oxydes de Mn et Zn, le choix des précurseurs peut être régi par les spécificités et les contraintes de la méthode de fabrication (sol-gel, spray pyrolysis, électrodéposition, PECVD) et par les propriétés souhaitées des dépôts (pureté, porosité, microstructure, épaisseur, homogénéité, fixation sur le substrat, etc..).

Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser l'acétate de Mn et l'acétylacétonate de Zn comme précurseurs pour leur compatibilité avec le procédé d'élaboration plasma, leur faible coût et dans l'objectif d'obtenir une bonne conductivité électrique. Ce choix s'est basé sur les résultats du stage de Master 2 de M. Karim Ouaras, dont le titre est « Synthèse de précurseurs organiques de zinc pour les couches d'oxydes transparents conducteurs » réalisé entre mars 2011 et juillet 2011 au LSPM-CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, et ceux de la thèse de K. Baba [12], où il a observé que la conductivité des films de ZnO était meilleure quand l'acétylacétonate de zinc est utilisé comme précurseur. Le tableau 2.1 résume quelques propriétés physicochimiques des précurseurs utilisés dans cette thèse.

Précurseurs	Acétate de Manganèse tetrahydraté	Acétylacétonate de Zinc hydraté	
Formule chimique	$\begin{bmatrix} 0 \\ H_3 C & 0 \end{bmatrix}_2 Mn^{2+} \cdot 4H_2 O$	$\begin{bmatrix} 0 & 0^{-} \\ H_{3}C & CH_{3} \end{bmatrix}_{2} Zn^{2+} \cdot xH_{2}O$	
Fournisseur et pureté	Sigma-Aldrich >99,0 %	Sigma-Aldrich -	
Propriétés physiques à 1atm	T <sub>fussion</sub> = 80°C T <sub>ébullition</sub> >300°C Solubilité dans méthanol =4,76 g/100g à 15°C	T <sub>fussion</sub> =135-138°C Soluble dans le méthanol	

Tableau 2.1 : Propriétés physicochimiques des précurseurs utilisés dans l'élaboration des films minces élaborés par plasma

## II.3. Introduction des précurseurs

La solution de précurseurs est introduite dans le réacteur plasma sous forme d'aérosol, appelé aussi spray. Un spray est un ensemble de microgouttelettes en suspension dans un gaz. Il peut être formé grâce à des systèmes d'atomisation. Le système de production de spray utilisé ici repose sur le principe de l'atomisation ultrasonique [13]. Le diamètre des microgouttelettes est un paramètre très important dans ce procédé plasma. Il peut être estimé selon des équations trouvées dans la littérature. Sachant que la fréquence de résonnance de notre nébuliseur est *f* =1,6 MHz, le diamètre des gouttelettes de méthanol (Masse volumique  $\rho$ =792 kg·m<sup>-3</sup>; Tension de surface  $\gamma$ =22,6 mN·m<sup>-1</sup>; Viscosité dynamique  $\mu$ =0,594 mPa·s à T=20°C) peut être calculé selon la formule de Lang et celle de Yasuda comme illustré dans le tableau 2.2.

Auteur	Equation	Référence	Diamètres des gouttes
Lang	$d_p = 0.34 \times \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2}\right)^{1/3}$	[ <u>13]</u>	2,22 μm
Yasuda	$d_{p} = 2.8 \times \left(\frac{\gamma}{\rho f^{2}}\right)^{1/3} \times \left(\frac{\mu_{liq}}{\mu_{eau}}\right)^{-0.18}$	[ <u>14</u> ]	2,45 µm

Le diamètre est de l'ordre de 2  $\mu$ m pour les deux équations. Il faut noter que le résultat obtenu avec l'équation de Yasuda est plus précis que celui calculé avec l'équation de Lang car elle fait intervenir en plus la viscosité du liquide.

## II.4. Description du réacteur plasma basse pression

Le réacteur est un tube cylindrique en quartz de 5 cm de diamètre positionné verticalement. Il est maintenu à 0,6 mbar à l'aide d'une pompe à palettes à deux étages de type Edwards. Le pompage se fait par le haut. L'injection du nébulisât se fait par le bas. Le porte substrat est positionné selon l'axe vertical du réacteur et orienté vers le bas. La distance injecteur-substrat peut être modifiée selon le besoin. Au niveau du porte-échantillon, une cartouche chauffante et un thermocouple type k sont placés afin d'imposer les températures souhaitées.

Les gaz plasmagènes utilisés sont : de l'argon, mélange d'argon/oxygène ou mélange d'argon/méthane. Les débits des différents gaz sont contrôlés avec des débitmètres massiques de type Bronkhorst. Le plasma est craqué grâce à un courant électrique traversant des spires inductives en cuivre enroulées autour du réacteur et alimentées par un générateur radiofréquence 13,5 MHz type Quinto 3013 de chez TRUMPF-Hütinger electronik. La gamme de puissance que peut fournir ce générateur est entre 50 W et 3000 W. Dans le but d'avoir une puissance transférée au plasma sans perte, il faut que le courant et la tension à la sortie du générateur soient en phase. Alors, nous avons raccordé un matchbox (boite d'adaptation type PFM 3000A) entre le générateur radiofréquence et la bobine pour adapter la charge réelle du générateur ( $50\Omega$ ) et celle du plasma. La puissance de la décharge plasma (P <sub>décharge</sub> = P <sub>incidente</sub> - P <sub>réfléchie</sub>) a pu être régulée à 450W durant toutes les expériences de cette thèse.



Figure 2.1 : Schéma du procédé plasma utilisé pour élaborer les films minces.

## II.5. Choix et préparation des substrats

Plusieurs types de substrats ont été utilisés dans les expériences menées au cours de cette thèse. Les échantillons destinés à la caractérisation structurale et morphologique de types (DRX, MEB, MET, AFM, Raman, ICP, XPS) ont été élaborés en utilisant des substrats de verre et de silice polie fournis par l'entreprise Neyco. Ces substrats sont présentés dans la figure 2.2-a. Le verre a été choisi car il est amorphe, ce qui facilite énormément les études de caractérisations structurales.

La caractérisation électrochimique nécessite des substrats conducteurs de courant électrique. Il fallait alors déposer le matériau sur une surface métallique. Notre choix s'est porté sur le platine car c'est un matériau noble qui ne s'oxyde pas (ne participe pas aux réactions électrochimiques). Une fine couche de platine a été déposée sur nos substrats de verre par Mme Florence Billon (ingénieur d'étude au laboratoire LISE CNRS UMR 8235, Sorbonne Université) pour obtenir une surface conductrice. Par ailleurs, nous avons aussi utilisé des substrats d'aluminium, de cuivre et d'acier inoxydable, qui étaient à notre disposition au LSPM. Ces différents substrats métalliques sont présentés dans la figure 2.2-b.

Néanmoins, quel que soit le type de substrat utilisé, il était indispensable d'avoir une surface propre. A cet effet, tous les substrats ont été nettoyés préalablement à l'acétone et à l'isopropanol, puis, une fois à l'intérieur du réacteur ils subissaient un traitement sous plasma d'argon pendant 5 min avant d'injecter l'aérosol.



Figure 2.2: Exemples de dépôts élaborés sur différents substrats avec le procédé plasma

## II.6. Vitesse de dépôt

La quantité de matière constituant la cathode (son épaisseur) est un paramètre important dans la quête de performances électrochimiques élevées. La quantité de matériau déposée par le procédé plasma dépend, entre autres, du temps de dépôt. Il a été dimensionné de telle sorte à avoir une épaisseur de film correcte dans un temps relativement court. La figure 2.3-a montre quatre films déposés à différents temps de dépôt et le graphique de la figure 2.3-b montre la masse relative à chaque film. Ici, les substrats de verre ont été utilisés. La vitesse de dépôt calculée est de l'ordre de 20  $\mu$ g·min<sup>-1</sup>. Après 30 min de temps de dépôt, une masse de 590±10  $\mu$ g a pu être obtenue avec une épaisseur de l'ordre de 2 à 3  $\mu$ m (Figure 2.3-b). Considérant que cette quantité de matière est suffisante pour faire les différentes caractérisations du matériau et de ses propriétés électrochimiques, nous avons fixé donc le temps de dépôt à 30 min pour toutes les expériences.



Figure 2.3 : a) Echantillons élaborés à différents temps de déports. b) Masse des films en fonction du temps de dépôt. c) Image MEB de l'épaisseur du film élaboré à 30 min de temps de dépôt sur un substrat de silicium.

## II.7. Techniques expérimentales de caractérisation des films minces

Dans cette partie du chapitre 2, nous allons présenter les différentes méthodes d'analyse structurale, microstructurale et morphologique utilisées dans ce travail pour caractériser les films minces  $Zn_xMn_yO_z$  et  $Mn_yO_z$  élaborés par le procédé plasma.

## II.7.1. Diffraction des rayons X (DRX) et méthode d'affinement de type Rietveld

La diffraction des rayons X nous a permis d'identifier les différentes phases présentes dans les films minces élaborées, d'obtenir des informations structurales et microstructurales sur les cristallites constituant ces films. Parmi ces informations, nous pouvons notamment citer la taille apparente des nanocristaux et des indications relatives à leurs formes. Dans le cas des échantillons polyphasés, la DRX nous a également permis de déterminer le pourcentage massique des phases présentes dans les films minces.

#### Principe

Le principe de la DRX consiste à irradier un échantillon avec un faisceau de rayons X (quasi)monochromatique et de mesurer l'intensité des rayons diffractés par l'échantillon sous un angle 20. On obtient alors un diagramme de diffraction ou diffractogramme, constitué d'un ensemble de pics superposés à un fond continu. La position des pics est donnée par l'équation de Bragg (Eq. 2.1)

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \tag{Eq. 2.1}$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la source de rayon X utilisée ; h,k,l sont les indices de Miller d'un plan cristallin considéré;  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire et  $\theta$  l'angle de Bragg.

L'allure du diffractogramme dépend de la structure et de la microstructure de l'échantillon. L'analyse de la position des pics et de leur intensité renseigne sur la structure de l'échantillon tandis que l'analyse de leur largeur renseigne sur sa microstructure, en particulier sur la taille des cristallites et sur la présence de microdéformations.

La loi de Scherrer (Eq. 2.2) relie la taille apparente des cristallites à la largeur à mi-hauteur des pics comme suit :

$$\beta (2\theta) = \frac{\lambda}{T_{hkl} cos\theta}$$
(Eq. 2.2)

Avec  $\beta$  la largeur intégral d'un pic et  $T_{hkl}$  la taille moyenne apparente des cristallites [15].

La contribution des microdéformations dans l'élargissement des pics peut être exprimée selon l'équation 2.3 :

$$\beta (2\theta) = \eta tan\theta \tag{Eq. 2.3}$$

Avec  $\eta$  les microdéformations apparentes,  $\beta$  la largeur intégral d'un pic et  $\theta$  l'angle de Bragg.

Les différents diffractogrammes dans ce travail ont été obtenus en utilisant un diffractomètre Empyrean Panalytical (Figure 2.4) équipé d'une anticathode de cuivre. La longueur d'onde du rayonnement initial est  $\lambda_{CuK\alpha 1}$ = 1,5406 Å. Les acquisitions de données ont été réalisées par Dr. Cyrille Bazin (ingénieur de recherche au laboratoire LISE CNRS, Sorbonne Université).

Le diffractométre Empyrean Panalytical offre la possibilité de mesurer l'intensité des rayons X avec deux configurations différentes, comme schématisées dans la figure 2.5 :

- La configuration en incidence rasante ( $\omega$ -2 $\theta$ ) : Dans ce montage, le tube à rayon X incidents reste fixe. Il est positionné selon un angle d'incidence  $\omega$  par rapport à l'échantillon. Le détecteur des rayons X diffractés se déplace de manière circulaire (orbite) autour de l'échantillon et selon un l'angle 2 $\theta$  (figure 2.5-a). Il existe une relation entre l'angle d'incidence  $\omega$  et la profondeur de pénétration des rayons X dans l'échantillon. Plus  $\omega$  est faible, moins la pénétration des rayons X dans l'échantillon est importante. Pour un bulk de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, nous avons estimé qu'avec  $\omega$ =1°, la profondeur de l'échantillon irradié est de l'ordre de 200 nm à 400 nm [<u>16</u>]. Cette configuration est donc sensible à la surface des échantillons et particulièrement efficace pour caractériser des films très minces. Néanmoins, la faible quantité de matière analysée ainsi que la faible quantité de rayons X diffractés impactent l'intensité mesurée, ce qui rend le rapport intensité des pics de diffraction sur le bruit de fond élevé. Alors, il faut des temps d'acquisition élevés pour améliorer la qualité des diffractogrammes obtenus avec ce montage.
- Configuration classique Bragg-Brentano  $(\theta \theta)$  : Ici, la source des rayons X incidents et le détecteur sont mobiles. Ils tournent autour de l'échantillon selon un angle  $\theta$  (figure 2.5-b). Le fait que l'angle d'incidence  $\theta$  augmente au cours de l'acquisition, la profondeur de pénétration des rayons X dans l'échantillon augmente. Par exemple, à  $\theta = 10^{\circ}$ , la profondeur de matériau irradiée est estimée entre 2 µm et 4 µm, à  $\theta = 45^{\circ}$ , la profondeur est autour de 10 µm et 13 µm [<u>16</u>]. Cette configuration est adaptée alors aux échantillons épais (bulk, poudre).

Durant ces 3 années de thèse, nous avons élaborés différents types de films minces avec des épaisseurs et des surfaces variables. Dans certains cas, la configuration classique Bragg-Brentano induisait une trop grande contribution du substrat par rapport à la contribution du film. Nous avons donc changé de configuration en passant en incidence rasante, avec  $\omega=1^{\circ}$ , afin de diminuer la profondeur de pénétration des RX dans l'échantillon (film+substrat) et donc augmenter la contribution de la surface par rapport au celle du volume réduisant au passage drastiquement l'intensité du signal.

En configuration classique Bragg-Brentano ( $\theta$ - $\theta$ ), les données ont été acquises sur la plage angulaire 5°-90° avec un pas de 0,105° pour un temps équivalent par pas de 1187 s. En revanche, en utilisant le montage en incidence rasante, nous avons diminué le pas à 0,05° avec un temps équivalent par pas de 44 s.

Dans les deux configurations, un filtre a été mis pour éliminer la contribution de la K beta. Nous avons mis aussi masque au niveau de la source des rayons X pour éviter que le faisceau irradie touche autre chose que l'échantillon analysé.



Figure 2.4: Diffractomètre à rayons X Empyrean Panalytical utilisé



Figure 2.5 : Schémas de principe de la configuration en incidence rasante (a) et la configuration classique Bragg-Brentano (b).

Le traitement des données est réalisé à l'aide d'une méthode de type Rietveld [<u>17</u>, <u>18</u>]. Nous allons voir au chapitre 3 que les tailles caractéristiques apparentes des cristallites constituant les films minces de Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> sont relativement faibles (de l'ordre de 10-20 nm). Ceci induit un

élargissement important des pics de diffraction rendant l'analyse des diffractogrammes difficile à cause du recouvrement potentiel des pics de diffraction. L'utilisation de la méthode de Rietveld est alors particulièrement pertinente dans l'analyse des diffractogrammes obtenus dans le cadre de cette thèse car elle permet de s'affranchir de ce type de problème.

Cette méthode permet d'accéder aux paramètres structuraux et microstructuraux des échantillons.

Le principe de l'affinement selon la méthode de Rietvled consiste à ajuster par la méthode des moindres carrés un diffractogramme calculé à partir d'un modèle structural et microstructural au diffractogramme expérimentale.

La modélisation du profil des pics a été obtenue en utilisant une combinaison linéaire d'une fonction lorentzienne (L) et d'une fonction Gaussienne (G) appelée la fonction pseudo-Voigt et définie par l'équation 2.4 :

$$pV = (2\theta) + (1 - \eta)(2\theta)$$
 (Eq. 2.4)

Dans la formulation de Thompson-Cox, le paramètre de mélange  $\eta$  est calculé à partir des largeurs lorentzienne ( $\Gamma L$ ) et gaussienne ( $\Gamma G$ ) d'une fonction de Voigt équivalente avec :

$$\Gamma_L = X \tan\theta + Y/\cos\theta \tag{Eq. 2.5}$$

$$\Gamma_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z \cos^2 \theta)^{0.5}$$
 (Eq. 2.6)

Les paramètres U, V, W, X, Y, et Z peuvent être affinés. Ils correspondent à des élargissements Lorentziens et Gaussiens dus aux effets suivants :

Paramètres	Elargissement des pic du à
Y & Z	La taille des cristallites
U & X	Les microdéformations
V & W	L'appareil de mesure

Tableau 2.3: Paramètres affinés dans une fonction Pseudo-Voigt

Nous avons imposé V=W=0 pour négliger la fonction instrumentale. Nous considérons que l'élargissement provenant de l'instrument est négligeable par rapport aux élargissements dus à la taille des cristallites et à la présence de microdéformation. La contribution du fond continu a été modélisée manuellement afin de prendre en compte la présence quasi-systématique d'une contribution liée au substrat sur lesquels ont été déposés les films minces. Un grand nombre de points ont été systématiquement considérés afin de reproduire au mieux l'allure des fonds

continus. Cette sélection s'est faite en ayant pris la précaution de vérifier l'allure du diffractogramme caractéristique d'un substrat nu afin de ne pas intégrer dans le fond continu une contribution pouvant provenir de l'échantillon. Les coefficients correspondants aux différents points du fond continu manuel ont été affinés en dernier lors de la procédure d'affinement. Dans certains cas, la présence de pics de diffraction avec des largeurs non-constantes sur le diffractogramme nous a conduits à envisager la présence de particules non-sphérique avec des directions d'élongation préférentielle. Pour prendre en compte cet effet, nous avons utilisé un modèle de taille anisotrope basé sur la décomposition de la forme en harmoniques sphériques [19]. Enfin, la présence de ratio d'intensité entre certains pics de diffraction expérimentaux non conformes à ceux observés sur les diffractogrammes simulés des phases concernés et difficilement reproductible lors des affinements nous a amené à prendre en considération la présence d'orientations préférentielles des cristallites dans les films minces.

Dans certains cas où la méthode de Rietveld n'était pas applicable (pics très larges, peu intenses et peu résolus) ou pas nécéssaire, nous avons utilisé le logiciel Peakoc qui permet de faire un affinement pic par pic pour obtenir la largeur à mi-hauteur de pics de diffraction afin de trouver la taille apparente des cristallites (par l'utilisation de la loi de Scherrer). La fonction pseudo-Voigt a également été utilisée dans ce cas là pour modéliser le profil des pics de diffraction.

Les affinements de type Rietveld réalisés durant cette thèse ont été réalisés en collaboration avec Dr. Alex Lemarchand (maître de Conférences à l'université Sorbonne Paris Nord et chercheur au LSPM).

## II.7.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (Tansmission electronic microscopy, TEM) est une technique de caractérisation structurale et morphologique à l'échelle nanométrique. Elle nous a permis d'accéder à la taille et à la forme des nanocristaux constituant les films minces et d'identifier les phases cristallines en présence via des mesures de distances interréticulaires sur les clichés obtenus. Les informations obtenues grâce à cette technique ont permis de confirmer les résultats de DRX et des affinements de type Rietveld.

#### Le principe

Un faisceau d'électrons (émis généralement en chauffant un filament de tungstène) est accélérer à l'aide d'une tension allant de 100 kV à 2000 kV pour passer à travers un échantillon de faible épaisseur (20 nm environ). Le faisceau d'électrons transmis, diffusés ou diffractés est focalisé vers l'écran pour composer une image grâce à des lentilles magnétiques. On peut s'appuyer sur trois modes lorsqu'on utilise un MET : le mode image, le mode diffraction et le mode hauterésolution.

- Mode image : les électrons sont plus ou moins absorbés par l'échantillon selon sa densité, et son épaisseur. En plaçant le détecteur dans le plan focal image, il est possible d'avoir une image reconstruite de l'échantillon étudié et de jouer sur son agrandissement en jouant sur les lentilles intermédiaires.
- Mode diffraction : il est basé lui sur le comportement ondulatoire des électrons. En recueillant plusieurs faisceaux diffractés dans le plan focal, un cliché de diffraction de l'échantillon est alors obtenu. On peut ainsi caractériser les cristaux (organisation des atomes, orientation...)
- Le mode haute-résolution : Le faisceau transmis est interféré en ligne directe avec un faisceau diffracté. Une image d'interférence où apparaissent des colonnes atomiques (points blancs, noirs ou entre les deux) est alors obtenue. Ces images permettent de calculer des distances interréticulaires et de les correspondre aux familles de plans de diffraction, ce qui permet d'identifier les phases présentes dans l'échantillon. Par ailleurs, les images en hautes-résolutions permettent aussi de caractériser les défauts (joints de grain, dislocations, lacunes...) s'ils sont présents dans l'échantillon.

Le TEM utilisé dans cette thèse est un JEOL 2011 qui fonctionne avec une tension d'accélération de 200 kV et équipé d'un filtre GIF 2000 de chez Gatan. La préparation des échantillons à analyser s'est faite en grattant la surface des films minces avec une pointe de diamant. Les morceaux grattés sont ensuite placés sur la grille d'analyse en cuivre du MET.

Les images MET de cette thèse ont été obtenues en collaboration avec Mme. Maria konstantakopoulou (Ingénieur d'étude et responsable du service microscopie du LSPM).

## II.7.3. Microscopie à balayage électronique (MEB)

Le microscope électronique à balayage (Scanning electronic microscopy, SEM) est l'outil indispensable pour explorer le monde microscopique. Il nous a permis de visualiser l'état de surface des films minces, leur épaisseur, et les particules nanométriques qui composent les dépôts. D'une manière générale, le MEB nous a permis de caractériser la morphologie des différents échantillons élaborés dans cette thèse.

#### Principe

Son principe est basé sur l'irradiation de la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons et d'en détecter les différentes interactions qui en résultent. L'irradiation se fait en balayage ligne par ligne. La figure 2.6 illustre les différentes émissions résultantes de l'interaction des électrons du faisceau incident dits primaires avec l'échantillon.



Faisceau d'électrons incident

Figure 2.6: Interaction entre les électrons incidents et l'échantillon dans un MEB

En général, les microscopes électroniques à balayage sont équipés de 3 détecteurs : Un pour les électrons secondaires (SE), un pour les électrons rétrodiffusés (AsB) et un pour les photons X (EDX).

Les électrons secondaires sont créés par l'ionisation des atomes de l'échantillon (après le passage des électrons primaires). Leur énergie cinétique ne dépassant pas les 50 eV, seuls les électrons proches de la surface sont détectés (10 nm). Alors, grâce à ces électrons secondaires, les informations topographiques de l'échantillon sont recueillies.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons issus de collisions élastiques (électron primaire et noyau d'atome de l'échantillon). Ils sont dispersés dans toutes les directions sans perte d'énergie. Du fait de leur énergie élevée, ces électrons peuvent parvenir d'une plus grande profondeur et par conséquent, ils ont une sensibilité à la surface nettement inférieure à celle des électrons secondaires. La quantité d'électrons rétrodiffusés est proportionnelle au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Alors, des informations sur le contraste chimique peuvent être obtenues en utilisant le détecteur des électrons rétrodiffusés (AsB).

Les photons X sont émis quand un atome ionisé revient à son état fondamental. Chaque élément chimique émet un photon X avec une énergie caractéristique. Alors grâce au détecteur (EDX), nous pouvons connaitre la composition de l'échantillon. A noter que les photons X pénètrent en profondeur avec une poire de l'ordre du micron cube. C'est pour cela, que le signal du substrat est quasiment toujours détecté en utilisant cette technique avec nos films minces.

Deux MEB ont été utilisés au cours de cette thèse :

- Un FEG SUPRA 40VP de chez ZEISS au LSPM pour les images en SE (électrons secondaires) et AsB (électrons rétrodiffusés)
- Un FEG ULTRA 55 de chez ZEISS aussi au LISE, pour les analyses élémentaires par spectrométrie EDX (en utilisant les photons X). Ces analyses ont été réalisées en collaboration avec Mme Françoise Pillier, (responsable du service de microscopie électronique à balayage du LISE).

Une métallisation des échantillons au carbone (une couche de 5 nm) a été réalisée avant le passage au MEB pour les échantillons non conducteurs de courant.

## II.7.4. Microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM) mesure l'aspérité de la surface d'un échantillon. Il permet entre autres d'accéder à la rugosité des films.

#### **Principe**

Son principe est d'utiliser les forces atomiques (attractives ou répulsives) entre une sonde équipée d'une très fine pointe et l'échantillon. La mesure s'effectue en déplaçant un microlevier flexible (cantilever), contenant la sonde à son extrémité, à proximité de la surface de l'échantillon. L'analyse de la déviation du levier, à l'aide d'un laser, permet à la fois de déterminer le parcours exact de la pointe et de mesurer les forces d'interactions entre cette dernière et l'échantillon. La figure 2.7 schématise le principe du microscope à force atomique.



Figure 2.7 : Schéma de principe de la microscopie à force atomique

Les clichés AFM ont été obtenus en milieu ambiant et en mode «tapping» utilisant un microscope à force atomique Bruker ICON.

La mesure de la rugosité des couches minces  $Zn_xMn_yO_z$  s'est faite par le calcul de la moyenne des écarts quadratiques des hauteurs mesurées par rapport au plan moyen. Cette moyenne est notée Rms (Root mean square) et définie par l'équation 2.7.

$$Rms = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (Z_i - Z)^2}{N}}$$
(Eq. 2.7)

Avec: Z<sub>i</sub>: La hauteur du point i, N : le nombre total de points de mesure et Z : la hauteur moyenne définie par l'équation 2.8 :

$$Z = \frac{1}{N} \times \sum_{i=1}^{N} Z_i \tag{Eq. 2.8}$$

#### II.7.5. Spectroscopie RAMAN

L'analyse sous le spectromètre Raman nous a permis essentiellement de caractériser les liaisons métal-oxygène et les liaisons faisant intervenir le carbone dans les dépôts. Ceci a été déterminant dans l'identification de la composition chimique des différents échantillons élaborés au cours de cette thèse.

#### **Principe**

La spectroscopie Raman est une analyse qualitative se basant sur l'interaction entre la matière et la lumière. Concrètement, l'échantillon est excité par un faisceau de lumière monochromatique de fréquence  $v_0$  émis par un laser. Suite à cela, la matière peut absorber, transmettre, réfléchir ou diffuser les photons. Dans le cas de la diffusion, le système moléculaire transite d'un état d'excitation vibrationnel à un autre. Les trois types de diffusion possibles sont schématisés dans la figure 2.8 :

- Diffusion de Rayleigh : Si la lumière est diffusée sans changement de fréquence. On parle ici d'un phénomène élastique.
- Diffusion Raman Stockes : Si la fréquence de la lumière diffusée est inférieure à la fréquence de la lumière incidente. On parle ici d'un phénomène inélastique.
- Diffusion Raman Anti-Stokes : Si la fréquence de la lumière diffusée supérieure à la fréquence de la lumière incidente. On parle ici aussi d'un phénomène inélastique.



Figure 2.8: Schéma des transitions vibrationnelles lors d'interactions matière-photon.

Dans cette thèse, nous avons utilisé un appareil Raman de type Jobin-Yvon HR800. La longueur d'onde d'excitation utilisée est 472,9 nm et la gamme spectrale était de 100 cm<sup>-1</sup> à 3200 cm<sup>-1</sup>.

## II.7.6. Spectroscopie photoélectronique par rayon-X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) est une technique de caractérisation de surface couramment utilisée dans le domaine des matériaux. Elle nous a permis d'identifier la composition chimique de la surface des dépôts ainsi que l'état de valence de chaque élément chimique. Les résultats de la spectroscopie des photoélectrons X sont venus enrichir la discussion autour de la nature du carbone et des potentiels défauts en oxygène dans les films minces élaborés par plasma.

#### <u>Le principe</u> :

En irradiant la surface de l'échantillon par un faisceau de rayon X monochromatique, l'énergie cinétique et le nombre de photoélectrons qui s'échappent de la surface du matériau est mesurée

pour obtenir le spectre XPS. L'énergie de liaison des électrons de cœur des atomes est alors déduite de l'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons collectés.

Le type d'informations obtenues peut être:

- Qualitatif : la nature des atomes et leur environnement chimique par analyse de la position des pics.
- Semi-quantitatif : la composition chimique de la surface en pourcentage atomique par l'analyse de l'aire des pics.

La profondeur de pénétration du faisceau de rayon x dépend du libre parcours moyen inélastique effectif des photoélectrons et de l'énergie du rayonnement X incident. Généralement, la profondeur d'analyse de l'XPS est de 10 nm, ce qui rend cette technique sensible à la surface du matériau uniquement.

Les mesures XPS ont été conduites par Dr. Mathieu Frégnaux (Ingénieur de recherche à l'Institut Lavoisier CNRS, UMR 8180, Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines). Le spectromètre est de type Thermofisher Scientific Nexsa avec une taille de spot de 400  $\mu$ m. La source monochromatique de rayons X correspond à la raie K $\alpha$  de l'aluminium ( $\lambda$  = 1486,6 eV, Pass energy (survey/HR) 200 eV / 20 eV, dwell Lme 100 ms, step (survey/HR) 1 eV / 0.1 eV). La quantification est effectuée sur la base des zones de photo-peak après une soustraction de fond de type Shirley en utilisant le logiciel Thermofisher Scientific Avantage© et sa bibliothèque "ALTHERMO1".

## II.7.7. Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)

La spectrométrie à plasma à couplage inductif (Inductively coupled plasma, ICP) est une méthode physique d'analyse qui nous a permis de doser les éléments métalliques dans les films minces élaborés par le procédé plasma.

Cette technique repose sur le principe d'ionisation des différents éléments chimiques de l'échantillon dans un plasma (d'argon usuellement) craqué grâce à un couplage inductif. Le plasma peut être thermique ou froid qui permet l'analyse des molécules organiques.

Tout d'abord, l'échantillon est injecté dans le plasma sous forme de particules dispersées ne dépassant pas le micromètre, car les puissances généralement utilisées (puissance incidente < 2000 W), ne permettent pas de traiter des particules avec des tailles supérieures au micron durant leur temps de résidence au sein du plasma. Les particules peuvent être solides ou liquides. Elles sont introduites au centre du plasma parallèlement au flux de gaz plasmagène.

L'échantillon injecté subit les changements d'état suivants : Fusion (pour les solides), vaporisation et ionisation. Lors de la désexcitation des ions, ces derniers émettent des photons aux longueurs d'ondes spécifiques de chaque élément. La détection de ces photons à l'aide de la spectroscopie d'émission optique permet d'identifier les ions formés et les quantifier.

Dans cette thèse, nous avons utilisé le spectromètre ICP-OES modèle iCAP 6000 de Thermo Scientific TM utilisant un plasma froid d'argon. Pour accéder à la masse de zinc et de manganèse dans les films minces, nous avons tout d'abord dissous les films dans 5 mL d'acide nitrique (90%) pendant toute une nuit à température ambiante. Après que le dépôt ait été totalement dissout, les 5 mL d'acide nitrique ont été dilués dans de l'eau distillée pour obtenir des concentrations dans la gamme de concentrations des solutions étalons. Les résultats ICP ont été obtenus en collaboration avec M. Virgil Tranoy (Maître de Conférences à l'université Sorbonne Paris Nord et chercheur au LSPM).

## **Bibliographie** :

- 1. Park, G.D., Y.C. Kang, and J.S. Cho, *Morphological and Electrochemical Properties of ZnMn(2)O(4) Nanopowders and Their Aggregated Microspheres Prepared by Simple Spray Drying Process.* Nanomaterials (Basel), 2022. **12**(4).
- 2. Cheng, S., et al., Anionic defect-enriched ZnMn2O4 nanorods with boosting pseudocapacitance for high-efficient and durable Li/Na storage. Chemical Engineering Journal, 2021. **406**: p. 126133.
- 3. Moran-Lazaro, J.P., et al., *Synthesis of ZnMn(2)O(4) Nanoparticles by a Microwave-Assisted Colloidal Method and their Evaluation as a Gas Sensor of Propane and Carbon Monoxide.* Sensors (Basel), 2018. **18**(3).
- 4. Aruchamy, K., et al., One-step green route synthesis of spinel ZnMn2O4 nanoparticles decorated on MWCNTs as a novel electrode material for supercapacitor. Materials Science and Engineering: B, 2020. **252**: p. 114481.
- 5. Feng, T.-t., et al., *Microemulsion synthesis of ZnMn2O4/Mn3O4 sub-microrods for Li-ion batteries and their conversion reaction mechanism.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021. **31**(1): p. 265-276.
- 6. Chen, S., et al., Facile microemulsion synthesis of mesoporous ZnMn2O4 submicrocubes as high-rate and long-life anodes for lithium ion batteries. Ceramics International, 2019. **45**(5): p. 5594-5600.
- 7. He, B., et al., *Al doped manganous oxide for high-performance aqueous Zn-ion batteries.* Journal of Power Sources, 2023. **554**: p. 232353.
- 8. Wei, X.Q., et al., *Synthesis and improvement of photocatalytic performance of ZnMn2O4/ZnMgO composite layered microspheres.* Applied Physics A, 2019. **125**(10).
- 9. Dang, W., et al., *Synthesis and electrochemical properties of ZnMn2O4 microspheres for lithium-ion battery application*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **690**: p. 72-79.
- 10. Jiang, L., et al., Ultrafast Zinc-Ion Diffusion Ability Observed in 6.0-Nanometer Spinel Nanodots. ACS Nano, 2019. **13**(9): p. 10376-10385.
- 11. Islam, S., et al., *Carbon-coated manganese dioxide nanoparticles and their enhanced electrochemical properties for zinc-ion battery applications.* Journal of Energy Chemistry, 2017. **26**(4): p. 815-819.
- 12. Baba, K., Développement et optimisation du procédé Spray Plasma de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc Application aux cellules photovoltaïques –. Thèse de Doctorat, 2013. Université PARIS 13\_Institut Galilée.
- 13. Lang, R.J., *Ultrasonic Atomization of Liquids.* The Journal of the Acoustical Society of America, 1962. **34**(1): p. 6-8.
- 14. Yasuda, K.B., Y. Yamaguchi, S. Nakamura, M. Oda, A. Kawase, Y., *Analysis of concentration characteristics in ultrasonic atomization by droplet diameter distribution*. Ultrason Sonochem, 2005. **12**(1-2): p. 37-41.
- 15. Scherrer, P., « *Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen ».* achrichten Von Ges. Wiss. Zu Gött. Math.-Phys. Kl., vol. 1918, p. 98-100, 1918.
- 16. https://gixa.ati.tuwien.ac.at/tools/penetrationdepth.xhtml.
- 17. Rietveld, H.M., *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of Applied Crystallography, 1969. **2**(2): p. 65-71.
- 18. Young, R., *The Rietveld method Oxford Univ*, 1995, Press.
- 19. Popa, N., *The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement*. Journal of Applied Crystallography, 1998. **31**(2): p. 176-180.

# Chapitre 3

# Simulation numérique sous Fluent

## Contenu

Liste des	iste des figures			
III.1. In	troduc	tion	104	
III.2. Pr	océdu	re numérique	104	
III.2.1	Géo	métrie et conditions aux limites	105	
III.2.2	Le g	az vecteur et les microgouttelettes	106	
III.2.3	Les	équations intervenant dans le modèle	106	
III.2.	3.1.	Les équations de Navier-Stokes	.106	
III.2.	3.2.	Les équations décrivant les interactions gouttelettes-gaz	. 107	
III.2.4	Cho	ix du type de maillage	108	
III.3. Ré	ésultats	s des calculs numériques	109	
III.3.1.	Мос	lélisation de l'écoulement de l'argon	109	
III.3	1.1.	Régime permanant	109	
III.3	1.2.	Evolution temporelle	. 113	
III.3.2.	Sim	ulation de l'écoulement des microgouttelettes	. 117	
III.3	2.1.	Influence des microgouttelettes sur l'écoulement du gaz vecteur	. 117	
III.3	2.2.	Etude de l'écoulement des microgouttelettes	118	
III.3.3.	Influ	uence de la géométrie du réacteur sur l'écoulement dynamique des		
microg	gouttele	ettes	. 125	
III.3.	3.1.	Influence de la longueur de la canne	126	
III.3	3.2.	Ajout d'un diffuseur	. 127	
III.4. Co	onclusi	on	129	
Annexe			130	
1. Re	ésultats	s obtenus pour l'argon (sans diffuseur, L <sub>canne</sub> =10 cm)	130	
2. Ré	ésultats	s obtenus pour les microgouttelettes (avec diffuseur L <sub>canne</sub> =10cm)	131	
3. Comparaison des résultats obtenus pour les microgouttelettes avec et sans diffuseur à t=0,15 s (L <sub>canne</sub> =10cm et 13,5cm)134				

## Liste des figures

Figure 3.1 : Géométrie de la section médiane du réacteur et conditions aux limites considérées dans le
modèle105
Figure 3.2: Maillage structuré utilisé.    109
Figure 3.3 : Résultats obtenus pour le gaz vecteur (argon) en régime stationnaire : Profils de pression (a),
de vitesse (c), de températures (e) et lignes de courant (g). Influence du nombre de maille sur l'évolution
de la pression (b), de la vitesse (d) et de la température (f) le long de l'axe de symétrie. Evolution de la
vitesse en sortie de buse (en x=0,1 m) en fonction du nombre de mailles112
Figure 3.4 : a) Courbes de pression ; b) courbes de vitesse de l'argon sur le long de l'axe de symétrie pour
différents modèles de turbulence113
Figure 3.5 : Profils de pression du gaz vecteur (l'argon) à $t=3\cdot10^{-4}$ s, $t=9\cdot10^{-3}$ s, $t=2\cdot10^{-2}$ s, $t=4,6\cdot10^{-2}$ s et
t=0,15 s 114
Figure 3.6: Profils de vitesse du gaz vecteur (l'argon) à t= $3\cdot10^{-4}$ s, t= $9\cdot10^{-3}$ s, t= $2\cdot10^{-2}$ s, t= $4,6\cdot10^{-2}$ s et
t=0,15 s115
Figure 3.7: Lignes de courant du gaz vecteur à t=3·10 <sup>-4</sup> s, t=9·10 <sup>-3</sup> s, t=2·10 <sup>-2</sup> s, t=4,6·10 <sup>-2</sup> s et t=0,15 s: _116
Figure 3.8 : Evolution temporelle de la vitesse du gaz vecteur en sortie de buse avec et sans injection de
microgouttelettes118
Figure 3.9: Vitesse des microgouttelettes à t= $3 \cdot 10^{-4}$ s, t= $9 \cdot 10^{-3}$ s, t= $2 \cdot 10^{-2}$ s, t= $4,6 \cdot 10^{-2}$ s et t= $0,15$ s 120
Figure 3.10 : Vitesse du gaz vecteur (argon) sur l'axe de symétrie du réacteur à t= $3 \cdot 10^{-4}$ s, t= $9 \cdot 10^{-3}$ s,
$t=2\cdot10^{-2}$ s, $t=4,6\cdot10^{-2}$ s et $t=0,15$ s 121
Figure 3.11 : Diamètre des microgouttelettes à t= $3 \cdot 10^{-4}$ s, t= $9 \cdot 10^{-3}$ s, t= $2 \cdot 10^{-2}$ s, t= $4,6 \cdot 10^{-2}$ s et t= $0,15$ s _ 122
Figure 3.12 : Pression du gaz vecteur (l'argon) le long de l'axe de symétrie à t= $\{3\cdot10^{-4}, 9\cdot10^{-3} \text{ s}, 2\cdot10^{-2} \text{ s}, 10^{-2}  s$
4,6·10 <sup>-2</sup> s} avec injection de microgouttelettes123
Figure 3.13 : Fraction massique du méthanol le long de l'axe de symétrie à t= $\{3\cdot10^{-4}, 9\cdot10^{-3} \text{ s}, 2\cdot10^{-2} \text{ s}, 10^{-2} \text{ s}, 1$
4,6·10 <sup>-2</sup> s}123
Figure 3.14: Fraction massique du méthanol dans le réacteur à t=0,15 s 124
Figure 3.15: Profils de la température des microgouttelettes à t= $3 \cdot 10^{-4}$ s, t= $9 \cdot 10^{-3}$ s, t= $2 \cdot 10^{-2}$ s, t= $4,6 \cdot 10^{-2}$ s
et t=0,15 s 125
Figure 3.16 : Profils de vitesse des microgouttelettes à t=0,15 s pour les distances de canne: a) 10 cm, b)
13,5 cm et c) 15 cm 127
Figure 3.17 : Diamètres des microgouttelettes à t=4,6 $10^{-2}$ s : a) géométrie avec diffuseur, b) sans
diffuseur ; et à t=0,15 s: c) avec diffuseur, d) sans diffuseur128

#### **III.1**. Introduction

L'étude de l'écoulement qui se met en place dans le réacteur basse pression est un enjeu fondamental dans la conception du procédé plasma dans la mesure où les propriétés des microgouttelettes (température, diamètre, vitesse, état physique, distribution) déterminent la qualité et les caractéristiques du dépôt. Ce type de réacteur est un système complexe où les mesures expérimentales sont difficiles à mettre en place en raison de l'environnement plasma basse pression. La simulation numérique offre la possibilité d'obtenir une analyse détaillée de l'écoulement concernant les champs de vitesse, la distribution des réactifs, la distribution de la température, etc. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la simulation numérique du comportement des microgouttelettes quand elles passent d'un environnement à pression atmosphérique à un environnement basse pression jusqu'à atteindre le substrat. Cette simulation s'est faite avec le logiciel Ansys Fluent Après avoir défini la géométrie et les conditions aux limites du système, et afin d'optimiser le temps de calcul, une étude sur l'influence du maillage et du modèle de turbulence sur les résultats numériques a été réalisée en régime stationnaire. Ensuite, des simulations en régime transitoire ont été menées pour suivre à la fois le comportement du gaz vecteur et celui des microgouttelettes. Il s'agit ici d'étudier les profils de vitesse, de température et l'évolution du diamètre des microgouttelettes dans la basse pression en fonction du temps et de leur position. Enfin, nous avons étudié l'influence de la géométrie sur ces profils dans une optique d'optimisation du procédé plasma. Cette étude numérique s'inscrit dans la continuité d'une recherche initiée durant la thèse de K. Baba. Ce travail a également bénéficié des conseils avisés de M. B. Sarh (Professeur à l'université d'Orléans) et a été réalisé au sein du LSPM en collaboration avec Mme. O. Haddad (Maîtresse de conférence à l'université Sorbonne Paris Nord et chercheuse au LPSM).

#### III.2. Procédure numérique

Pour suivre la dynamique de l'écoulement et le trajet des microgouttelettes à partir de la chambre d'injection jusqu'à leur arrivée sur le substrat, des simulations numériques en régime transitoire ont été réalisées en utilisant le logiciel Ansys Fluent C'est un logiciel CFD (« Computational Fluid Dynamics ») basé sur la méthode des volumes finis et particulièrement adapté dans l'étude 3D des écoulements complexes.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, le procédé plasma s'appuie sur une architecture et des phénomènes complexes. Il s'avère compliqué de modéliser l'intégralité du procédé pour plusieurs raisons :

1) La géométrie complexe du procédé est marquée par une importante variation de diamètre entre la chambre de dépôt et la buse d'injection ;

- L'énorme différence de pression entre la chambre d'injection des microgouttelettes et la chambre de dépôt qui conduit à des vitesses très élevées et des évolutions temporelles très rapides ;
- 3) Plusieurs phénomènes physico-chimiques complexes sont à considérer dans le procédé, aussi bien d'un point de vue interactions : plasma-liquide, liquide-liquide, liquide-parois, liquide-gaz, que d'un point de vu mécanismes réactionnels des précurseurs.

Dans ce contexte, pour simplifier la modélisation, nous avons décidé de ne pas faire intervenir le plasma, de négliger les interactions liquide-liquide et de considérer qu'il n'y pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur.

## III.2.1 Géométrie et conditions aux limites

Le réacteur est composé de deux chambres connectées par une buse (figure 3.1) : une chambre d'injection des microgouttelettes et une chambre de dépôt basse pression où la décharge plasma est créée. Une pression de 1 bar est imposée à l'entrée de la chambre d'injection et une pression de 60 Pa est imposée à la sortie de la chambre de dépôt. Les parois sont maintenues isothermes à 293K. Tous les éléments sont cylindriques. Pour réduire les temps de calculs, nous avons modélisé dans le logiciel une demi-section médiane du réacteur et imposé une condition d'axisymétrie. Pour faciliter la visualisation et l'analyse des phénomènes mis en jeu, les figures de ce chapitre représentent la section médiane complète du réacteur, comme nous pouvons le voir dans la figure 3.1.



Figure 3.1 : Géométrie de la section médiane du réacteur et conditions aux limites considérées dans le modèle.

## III.2.2 Le gaz vecteur et les microgouttelettes

Plusieurs espèces chimiques interviennent dans le procédé plasma lors de l'élaboration des dépôts. Dans le cadre de la simulation numérique, le gaz vecteur est formé d'argon uniquement considéré comme un gaz parfait en raison de la basse pression dans la chambre de dépôt. Les microgouttelettes sont composées uniquement de méthanol. Initialement, environ 7000 microgouttelettes de 10  $\mu$ m de diamètre sont positionnées uniformément sur 21 lignes orientées selon l'axe y dans la chambre d'injection. Un apport continu en microgouttelettes est effectué à un débit d'environ 13 $\mu$ L/s pour simuler un flux continu de précurseurs entrant dans la chambre de dépôt.

### III.2.3 Les équations intervenant dans le modèle

#### III.2.3.1. Les équations de Navier-Stokes

Pour calculer localement les valeurs des vitesses, des pressions et des températures, le logiciel résout numériquement les équations de conservation de Navier-Stokes après discrétisation spatiale et temporelle du domaine de calcul. Fluent prend en considération les équations suivantes de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie:

• Equation de conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla . \left( \rho \vec{v} \right) = Sm \tag{Eq. 3.1}$$

avec  $\rho$  (kg. m<sup>-3</sup>) la masse volumique du fluide,  $\overline{\upsilon}$  (m · s<sup>-1</sup>) la vitesse du fluide, *Sm* représente le terme source qui fait référence à la quantité de matière (les gouttelettes) ajoutée au fluide présent dans le réacteur (l'argon).

• Equation de conservation de la quantité de mouvement :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + \nabla . (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla P + \nabla . (\bar{\bar{t}}) + \rho \vec{g} + \vec{F}$$
(Eq. 3.2)

avec *P* (Pa) la pression statique,  $\overline{\tau}$  (N.m<sup>-2</sup>) le tenseur des contraintes visqueuses,  $\overline{g}$  (kg.m<sup>2</sup>.s<sup>-2</sup>) l'accélération gravitationnelle et  $\vec{F}$  (N) les forces extérieures résultantes par exemple de l'interaction entre la phase continue (l'argon) et la phase dispersée (les gouttelettes).

• Equation de conservation de l'énergie :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \left(\vec{v}(\rho E + p)\right) = \nabla \left(k\nabla T - \sum_{j} h_{j}\vec{J}_{j} + (\bar{\tau}\,\vec{v})\right) + Sh$$
(Eq. 3.3)

avec E (J) l'énergie totale du fluide, *T* (*K*) la température statique, *k* (W. m<sup>-2</sup>. K<sup>-1</sup>) la conductivité thermique effective du fluide,  $h_j$  (J) l'enthalpie spécifique,  $J_j$  (mol m<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) le flux de diffusion de l'espèce j, *Sh* le terme source.

## III.2.3.2. Les équations décrivant les interactions gouttelettes-gaz

La présence des gouttelettes amène à considérer un système bi-phasique avec des phénomènes physiques d'interaction entre le gaz vecteur (phase continue) et les microgouttelettes liquides (phase discrète). Pour simplifier le modèle, les interactions gouttelette-gouttelette et gouttelettes-paroi sont négligées (c'est-à-dire, la coalescence des gouttelettes et leur étalement sur les parois sont négligés). Les microgouttelettes sont considérées parfaitement sphériques. Ainsi, seuls les échanges de matière, de chaleur et de quantité de mouvements entre les microgouttelettes et le gaz vecteur sont pris en compte.

• Equation de transfert de matière entre les gouttelettes et le gaz :

Sous l'effet de la basse pression, le transfert de matière se fait essentiellement de la phase liquide à la phase gazeuse via l'évaporation des gouttelettes. Le flux molaire de vapeur peut être décrit comme suit :

$$N'_{i} = k_{c} \left[ \left( \frac{P_{sat}(T_{p})}{RT_{p}} \right) - \left( X'_{i} \frac{P_{op}}{RT_{\infty}} \right) \right]$$
(Eq. 3.4)

avec  $N'_i$  (mol m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>) le flux de matière de vapeur,  $k_c$  (m.s<sup>-1</sup>) le coefficient de transfert de matière déterminé par la corrélation du type Nusselt-Reynolds-Schmidt suivante :

$$Nu = \frac{k_c D_p}{D_{i,m}^i} = 2,0 + 0,6 \ Re^{1/2} Sc^{1/3}$$
(Eq. 3.5)

 $D_p$  (m) le diamètre de la particule,  $D_{i.m}^i$  (m · s<sup>-1</sup>) le coefficient de diffusion de la vapeur dans la phase gazeuse en, *Sc* le nombre de Schmidt,  $P_{sat}$  (Pa) la pression de vapeur saturante à la température de la microgouttelette  $T_p(K)$ ,  $X'_i$  la fraction molaire de l'espèce i dans la phase gazeuse,  $P_{op}$  (Pa) la pression opératoire et  $T_{\infty}$  (K) la température locale de la phase gazeuse,

Une fois déterminé, le flux de matière issu de la vaporisation intervient dans les équations de transport des espèces gazeuses à travers le terme *Sm*.

#### • Equation de transfert de quantité de mouvement entre les microgouttelettes et le gaz vecteur

Les microgouttelettes sont entraînées par l'écoulement du flux gazeux. Leur déplacement est donc régi par les forces exercées par le mouvement du gaz vecteur. La deuxième loi de Newton permet décrire ce transfert de quantité de mouvement comme suit :

$$\frac{\partial v_P}{\partial t} = F_D(v - v_P) + g_x \left(\frac{\rho_P - \rho}{\rho_P}\right) + F_x$$
(Eq. 3.6)

avec v (m/s) la vitesse de la phase gazeuse,  $v_P$ (m/s) la vitesse de la particule considérée,  $\rho$  (kg.m<sup>-3</sup>) la densité de la phase gazeuse,  $\rho_P$  (kg.m<sup>-3</sup>) la densité des particules,  $F_D$  (N) la force de traînée,  $F_x$  (N) représente les autres forces qui peuvent agir sur la microgouttelette (par exemple la force due au gradient de pression ou le poids des microgouttelettes)

• Equation de transfert de chaleur entre les microgouttelettes et le gaz vecteur :

L'évaporation est souvent une transformation endothermique, alors il existe un échange de chaleur entre le gaz vecteur et les microgouttelettes. L'équation qui caractérise cet échange thermique est la suivante :

$$m_c C_P \frac{dT_P}{dt} = \pi d_P^2 \lambda_g \left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{rp} + h\pi d_P^2 (T_\infty - T_P) + \frac{dm_P}{dt} h_{fg} + \pi d_P^2 \varepsilon_P \sigma(\theta_R^4 + T_P^4)$$
(Eq. 3.7)

avec  $\lambda_g$  (W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>) la conductivité thermique du gaz, h (W·m<sup>-2</sup>·K<sup>-1</sup>) le coefficient de transfert convectif,  $T_{\infty}$  (K) la température du gaz vecteur,  $T_P$  (K) la température de la microgouttelette,  $\sigma$ =5,67.10<sup>-8</sup> W·m<sup>-2</sup>·K<sup>-4</sup> la constante de Stephan-Boltzmann (5,67.10<sup>-8</sup> W·m<sup>-2</sup>·K<sup>-4</sup>) et  $\theta_R$  (K) la température de radiation.

#### III.2.4 Choix du type de maillage

Dans le modèle numérique, le domaine de calcul est une demi-section 2D composée de formes géométriques simples (rectangles). Nous avons opté pour un maillage structuré afin d'obtenir des mailles avec une distribution en taille uniforme dans tout le domaine. De plus, comme notre configuration est caractérisée par d'importants rapports de forme, nous avons utilisé des éléments quadrilatéraux permettant une minimisation de la diffusion numérique (alignement de l'écoulement avec le maillage). Notre maillage est représenté dans la figure 3.2.


Figure 3.2: Maillage structuré utilisé.

#### III.3. Résultats des calculs numériques

#### III.3.1. Modélisation de l'écoulement de l'argon

Dans un premier temps, nous avons réalisé des calculs en considérant le système monophasique constitué du gaz vecteur uniquement (sans l'injection des microgouttelettes). Ces calculs ont pour objectif d'accéder aux champs de vitesse, de température et de pression de l'argon qui pourraient permettre de mieux comprendre le rôle du flux de gaz vecteur dans le transport des microgouttelettes dans le réacteur basse pression. Les premiers calculs concernent le régime permanent. Puis, dans un deuxième temps, nous avons lancé des simulations en régime transitoire.

#### III.3.1.1. Régime permanant

Pour simuler l'écoulement de l'argon en régime permanent, nous avons dû choisir une taille des éléments du maillage et un modèle de turbulence parmi ceux proposés par Fluent. Ce choix a été déterminé en fonction de la convergence des résultats vers une solution unique tout en prenant en compte le temps de calcul.

#### a. Influence de la taille des éléments du maillage

Avec Fluent, il est possible d'imposer une taille aux éléments du maillage. Plus le nombre d'éléments augmente, plus la taille de l'élément est petite, et plus les résultats sont précis, mais c'est sans oublier que cela implique des temps de calcul relativement longs. Il a fallu donc trouver un bon compromis entre le temps de calcul et la précision des résultats. Pour ce faire, nous avons simulé l'écoulement de l'argon, en régime permanent, en faisant varier le nombre

d'éléments constituant le maillage quadratique. Onze maillages ont été testés avec un nombre de maille variant entre 28 723 et 1 128 146 éléments.

La figure 3.3-a montre le profil de pression dans l'ensemble de la géométrie et la figure 3.3-b montre les valeurs de la pression sur l'axe de symétrie du réacteur pour différents nombres de mailles. Dans la chambre d'injection des microgouttelettes (0 < x < 0,05m, zone i), la pression est quasiment égale à la pression atmosphérique. A l'entrée de la buse (x=0,05m), la pression chute brusquement pour atteindre 4,5·10<sup>4</sup> Pa. Dans la buse (0,05 < x < 0,1m, zone ii), la pression baisse progressivement de 4,5·10<sup>4</sup> Pa à 88 Pa. Enfin, entre la buse et le porte substrat (0,1 < x < 0,245m, zone iii), la pression baisse très légèrement jusqu'à arriver à des valeurs autour de 66 Pa. Nous remarquons ici que, quel que soit le nombre d'éléments, globalement, les courbes se superposent, indiquant que le maillage n'a pas d'influence sur les résultats de la pression.

La figure 3.3-c montre le profil de vitesse de l'argon dans l'ensemble de la géométrie et la figure 3.3-d montre les valeurs de la vitesse sur l'axe de symétrie du réacteur pour différents nombre de mailles. La vitesse de l'argon est très faible (<2 m·s<sup>-1</sup>) dans la chambre d'injection des microgouttelettes qui est à pression atmosphérique (0<x<0,05 m, zone i), car le gradient de pression est quasiment nul dans cette zone. A l'entrée de la buse (x=0,05 m), la vitesse augmente brusquement pour atteindre 200 m·s<sup>-1</sup>. Cela est dû au fort gradient de pression local qui génère une aspiration intense du gaz à travers la buse. Dans la buse (0,05 <x<0,1 m, zone ii), après une légère baisse, probablement causée par des effets de frottement du fluide contre les parois, la vitesse augmente graduellement jusqu'à des valeurs maximales autour de 245 m·s<sup>-1</sup>. A la sortie de la buse, la vitesse reste maximale sur une distance de 1 cm dans le réacteur basse pression (0,1<x<0,11 m, zone iii). Après cela, comme le gradient de pression devient quasiment nul, la vitesse de l'argon chute brusquement jusqu'à atteindre des valeurs nulles au niveau du porte substrat (x=0,245 m, zone iii). Ici, nous remarquons que les courbes de vitesses (figure 3.3-d) sont sensibles au nombre de mailles. En effet, à x>0,13 m, plus le nombre de mailles est élevé, plus la chute de vitesse est rapide.

La figure 3.3-e montre le profil de température de l'argon dans l'ensemble de la géométrie et la figure 3.3-f montre les valeurs de la température sur l'axe de symétrie du réacteur pour différents nombres de mailles. Dans la chambre d'injection des microgouttelettes (0 < x < 0,05m, zone i), l'argon a une température uniforme de 293 K. A l'entrée de la buse (x=0,05m), la température du gaz vecteur chute brutalement à 255 K causée par la détente endothermique de l'argon. A l'intérieur de la buse (0,05 < x < 0,1m, zone ii), après une augmentation due probablement aux effets de frottement du fluide contre les parois, la température diminue

progressivement de 270 K à 244 K. A la sortie de la buse, le fluide se réchauffe rapidement pour retrouver la température de paroi du porte substrat fixée à 293K.

La figure 3.3-g montre les lignes de courant de l'argon reliant l'entrée de la chambre d'injection à la sortie du réacteur basse pression. Nous remarquons que ces trajectoires sont unidirectionnelles et effleurent le porte-substrat avant de se séparer en deux parties pour quitter le réacteur. Ces lignes permettraient éventuellement de prédire les trajectoires empruntées par les microgouttelettes.

Afin de choisir le nombre de mailles optimal pour les prochains calculs, nous avons rapporté dans la figure 3.3-h les valeurs de la vitesse de l'argon à la sortie de la buse (x=0,1 m) en fonction du nombre de mailles. Nous nous sommes placés à cet endroit car la vitesse, la pression et la température atteignent un extrémum local. Nous remarquons que la vitesse augmente avec l'augmentation du nombre de mailles jusqu'à atteindre un plateau à 245 m.s<sup>-1</sup> à partir de 320 551 éléments dans le maillage. En effet, à partir de ce nombre d'élément la variation de la vitesse de l'argon en sortie de buse est inférieure à 1%. Cela montre qu'à un nombre d'éléments égal ou supérieur à 320 551, nous obtenons des résultats qui convergent vers une solution unique, ce qui fait que ce maillage est optimal pour nos calculs.



Figure 3.3 : Résultats obtenus pour le gaz vecteur (argon) en régime stationnaire : Profils de pression (a), de vitesse (c), de températures (e) et lignes de courant (g). Influence du nombre de maille sur l'évolution de la pression (b), de la vitesse (d) et de la température (f) le long de l'axe de symétrie. Evolution de la vitesse en sortie de buse (en x=0,1 m) en fonction du nombre de mailles.

#### b. Influence du modèle de turbulence

Dans le réacteur plasma basse pression, les écoulements fluidiques sont caractérisés par des fluctuations irrégulières de la vitesse et de la pression favorisant l'apparition de mouvements chaotiques tourbillonnaires : c'est le phénomène de turbulence. Pour modéliser cette turbulence, le logiciel Ansys Fluent propose un certain nombre de modèles. Nous avons étudié l'influence de ces différents modèles sur l'écoulement du gaz vecteur. Les résultats obtenus en régime stationnaire sont représentés dans la figure 3.4. Nous avons tracé les valeurs de la pression statique (figure 3.4-a) et les valeurs de la vitesse (figure 3.4-b) de l'argon sur l'axe de symétrie du réacteur en faisant varier les modèles de turbulence proposés dans Fluent. Globalement,

l'allure de ces courbes est identique quel que soit le modèle sélectionné. Néanmoins, les valeurs des vitesses peuvent changer plus ou moins significativement en particulier dans la buse (0,05<x<0,1m) ainsi qu'en aval de celle-ci, au niveau de la zone iii (0,1m<x<0,2m). L'absence de valeurs expérimentales de vitesse rend difficile la validation des résultats obtenus avec un modèle de turbulence par rapport à un autre. Cela dit, pour la suite de l'étude numérique, nous avons décidé d'utiliser le modèle de turbulence k- $\varepsilon$  Standard très prisé en ingénierie pour le niveau de précision qu'il peut donner et son temps de calcul raisonnable. Ce modèle se base sur deux équations de transport qui mettent en jeu l'énergie cinétique turbulente k et le taux de dissipation  $\varepsilon$ .

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + Y_M$$
 (Eq. 3.8)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho\varepsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_{\varepsilon}} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + Y_M$$
(Eq. 3.9)

Nous avons pris en compte les effets de compressibilités par l'intermédiaire du terme  $Y_M$  afin de mieux prédire le comportement de la turbulence lorsque le nombre de Mach devient important. Le terme  $\mu_t$  représente la viscosité turbulente qui est une fonction de k et  $\varepsilon$  et les termes  $\sigma_k$  et  $\sigma_{\varepsilon}$  sont des constantes empiriques.



Figure 3.4 : a) Courbes de pression ; b) courbes de vitesse de l'argon sur le long de l'axe de symétrie pour différents modèles de turbulence.

#### III.3.1.2. Evolution temporelle

Après avoir validé le maillage et le modèle de turbulence, des simulations ont été réalisées en régime transitoire afin de suivre l'évolution temporelle des champs de pression, de vitesse et de température dans toute la géométrie du réacteur plasma. Ayant vu en régime permanent que les vitesses du flux gazeux sont très élevées, il s'avère que la dynamique des phénomènes dans le

réacteur se déroule sur des temps très courts. Nous avons sélectionné 5 temps caractéristiques pour décrire les évolutions des phénomènes dynamiques dans le réacteur. Ces instants sont :  $3 \cdot 10^{-4}$  s,  $9 \cdot 10^{-3}$  s,  $2 \cdot 10^{-2}$  s,  $4,6 \cdot 10^{-2}$  s et 0,15 s. Les profils de pression et de vitesse, ainsi que les lignes de courant dans l'ensemble de la géométrie du réacteur enregistrés à ces instants, sont présentés dans la figure 3.5, 3.6 et 3.7 respectivement.



Figure 3.5 : Profils de pression du gaz vecteur (l'argon) à t=3·10<sup>-4</sup> s, t=9·10<sup>-3</sup> s, t=2·10<sup>-2</sup> s, t=4,6·10<sup>-2</sup> s et t=0,15 s

A l'instant initial, t=0 (temps correspondant à la mise en route de la pompe à vide), le réacteur est à la pression atmosphérique. Une onde de dépression se crée à la sortie du réacteur et avance vers la chambre d'injection des microgouttelettes avec le temps. A t= $9\cdot10^{-3}$  s, cette onde arrive au niveau de la buse (zone ii), faisant baisser la pression localement à environ  $5\cdot10^4$  Pa. Autour

de la buse, la pression atteint des valeurs minimales. A partir de t=0,15 s, le régime stationnaire est atteint, les valeurs de pression se stabilisent à la pression atmosphérique dans la chambre d'injection et aux alentours de 60 Pa dans la chambre de dépôt basse pression.



Figure 3.6: Profils de vitesse du gaz vecteur (l'argon) à t=3·10<sup>-4</sup> s, t=9·10<sup>-3</sup> s, t=2·10<sup>-2</sup> s, t=4,6·10<sup>-2</sup> s et t=0,15 s.



Figure 3.7: Lignes de courant du gaz vecteur à t=3·10<sup>-4</sup> s, t=9·10<sup>-3</sup> s, t=2·10<sup>-2</sup> s, t=4,6·10<sup>-2</sup> s et t=0,15 s:

Au niveau des profils de vitesse (figure 3.6), à t=0 s, la vitesse est nulle en chaque point de la géométrie, le fluide est totalement immobile. A t= $3 \cdot 10^{-4}$  s, le gaz se met en mouvement et la vitesse augmente localement près de la sortie du réacteur (zone iiii) et atteint 128 m·s<sup>-1</sup>, conséquence de la formation de l'onde de dépression dans cette zone. A t=  $9 \cdot 10^{-3}$  s, lorsque l'onde de dépression arrive au niveau de la buse, la vitesse augmente jusqu'à atteindre 291 m·s<sup>-1</sup>. C'est la vitesse maximale atteinte par l'argon car la pression y est minimale, phénomène vérifié par la loi de Bernoulli. En sortie de buse, le gaz a un mouvement rotatif caractéristique de la convection (figure 3.7). Les cellules de convection grossissent à mesure que le temps s'écoule. A t=0,15 s, le régime stationnaire est atteint, la vitesse se stabilise dans toute la géométrie avec un

maximum atteint au niveau de la buse (239 m·s<sup>-1</sup>). Les cellules de convections ont atteint le porte-substrat, le mouvement convectif du gaz vecteur disparait laissant place à un mouvement unidirectionnel ascendant allant de l'entrée de la chambre d'injection vers la sortie du réacteur basse pression.

#### III.3.2. Simulation de l'écoulement des microgouttelettes

Maintenant que les caractéristiques (vitesse, pression, température) de l'argon sont connues, nous allons injecter les microgouttelettes à l'instant initial t=0 et étudier l'évolution temporelle de leurs propriétés (vitesse, température, trajectoire, diamètre) aux mêmes instants considérés dans la modélisation de l'écoulement de l'argon :  $3 \cdot 10^{-4}$  s,  $9 \cdot 10^{-3}$  s,  $2 \cdot 10^{-2}$  s,  $4,6 \cdot 10^{-2}$  s et 0,15 s.

#### III.3.2.1. Influence des microgouttelettes sur l'écoulement du gaz vecteur

L'étude sur l'écoulement du gaz vecteur décrite précédemment constitue une base pour analyser de manière approfondie la dynamique des microgouttelettes au sein du réacteur. Cependant, il est important de préciser que la présence des microgouttelettes a une influence sur l'écoulement du gaz vecteur. En effet, du fait de leur inertie, les microgouttelettes freinent l'avancée du gaz vecteur, notamment au niveau de la sortie de la buse, zone où la vitesse est maximale. La figure 3.8 présente l'évolution temporelle de la vitesse du gaz vecteur au niveau de la sortie de la buse (x=0,1m) en présence et en absence des microgouttelettes. La vitesse maximale atteinte par l'argon est de de 291 m.s<sup>-1</sup> en absence de microgouttelettes contre 258 m.s<sup>-1</sup> en présence de microgouttelettes. A partir de ce résultat, nous pouvons tirer deux informations : la première est que la vitesse du gaz vecteur est plus élevée dans le régime transitoire que dans le régime permanant. La deuxième est que la présence des microgouttelettes n'influence pas la vitesse de l'argon une fois que le régime d'équilibre est atteint, contrairement au **le** régime transitoire.



Figure 3.8 : Evolution temporelle de la vitesse du gaz vecteur en sortie de buse avec et sans injection de microgouttelettes

Les profils de pression, vitesse, température et les lignes de courants du gaz vecteur présentés dans les figures 3.5, 3.6 et 3.7 étudiés précédemment doivent être utilisés avec précaution dans les futures interprétations, notamment dans le régime transitoire, car ils correspondent à l'écoulement du gaz vecteur sans microgouttelettes.

#### III.3.2.2. Etude de l'écoulement des microgouttelettes

La figure 3.9 montre les profils de vitesse des microgouttelettes ainsi que leur trajectoire dans le réacteur aux différents instants mentionnés plus haut. Nous remarquons qu'à t=3·10<sup>-4</sup> s, les microgouttelettes sont immobiles dans la chambre d'injection car le gaz d'argon a une vitesse nulle à cet instant (voir figure 3.6). A t=9·10<sup>-3</sup> s, les premières microgouttelettes sortent de la buse avec une vitesse pouvant atteindre 231 m·s-1. Le début du déplacement des microgouttelettes correspond à l'instant où l'onde de dépression arrive au niveau de la buse qui crée une différence de pression de  $5 \cdot 10^4$  Pa ( $10^5 - 5 \cdot 10^4 = 5 \cdot 10^4$ , voir figure 3.5). Cette différence de pression donne une vitesse à l'argon qui fait entraîner les microgouttelettes. En effet, les microgouttelettes sont entrainées par l'écoulement du gaz par l'effet de la traînée visqueuse avec une vitesse plus faible que celle de l'argon du fait de leur inertie. Au fur et à mesure que l'on avance dans le temps, de plus en plus de microgouttelettes sortent de la chambre d'injection et avancent dans le réacteur plasma basse pression, si bien que le jet de microgouttelettes arrive au niveau du porte-substrat à t=  $4,6\cdot 10^{-2}$  s. A cet instant, la vitesse des microgouttelettes au niveau de la sortie de la buse augmente à 239 m·s<sup>-1</sup> et est quasiment nulle au niveau du porte-substrat, zone où les microgouttelettes ont une vitesse nulle du fait de la condition de non-glissement imposée aux parois. Au temps t=0,15 s, le jet de microgouttelettes s'arrête à x=0,21 m, c'est-àdire à 3,5 cm du porte substrat. Le fait que les microgouttelettes n'arrivent plus au portesubstrat aux temps longs, peut s'expliquer par l'évolution de la vitesse de l'argon et l'évaporation des microgouttelettes au cours du temps. En effet, nous avons vu dans la figure 3.7 que la vitesse de l'argon est plus élevée dans le régime transitoire que dans le régime permanent. Alors, l'argon pourrait entraîner les microgouttelettes sur des distances plus longues dans le régime transitoire que dans le régime permanent. Cependant, la vitesse des microgouttelettes ne semble pas suivre l'évolution de la vitesse de l'argon dans le temps car, les microgouttelettes sont plus rapides dans le régime permanent que dans le régime transitoire, contrairement à l'argon.

Il est alors probable que la distance parcourue par les microgouttelettes ne dépende pas que de la vitesse de l'argon en sortie de buse. Pour développer cette hypothèse, nous avons tracé les valeurs de la vitesse de l'argon sur l'axe de symétrie et aux différents temps : 3·10<sup>-4</sup> s, 9·10<sup>-3</sup> s, 2·10<sup>-2</sup> s, 4,6·10<sup>-2</sup> s et 0,15 s dans la figure 3.10. L'évolution de la vitesse de l'argon sur l'axe de symétrie du réacteur est en adéquation avec nos observations sur les profils de vitesse de la figure 3.6. En regardant de plus près les vitesses entre x=0,165 m et x=0,245 m, nous pouvons remarquer qu'au régime transitoire (typiquement à  $t=9\cdot10^{-3}$  s), la vitesse de l'argon dans cette zone augmente dans un premier temps, puis diminue à partir de x=0,215 m (qui est à peu près la position où s'arrêtent les microgouttelettes dans le régime d'équilibre), alors que dans le régime permanent (typiquement à t=0,15 s) la vitesse baisse graduellement pour devenir nulle partir de x=0,225 m. Il peut être avancé que la vitesse de l'argon près du porte-substrat pourrait jouer un rôle dans la distance maximale parcourue par les microgouttelettes. D'une manière générale, les évolutions de la vitesse de l'argon suite aux perturbations de la pression dans le régime transitoire, conduisent à ce que les microgouttelettes arrivent au porte-substrat. En revanche, dans le régime permanent où le champ de vitesse est stable, les microgouttelettes se déplacent de la chambre d'injection jusqu'à la position x=0,21 m et n'arrivent pas au niveau du portesubstrat.



Figure 3.9: Vitesse des microgouttelettes à t=3·10<sup>-4</sup> s, t=9·10<sup>-3</sup> s, t=2·10<sup>-2</sup> s, t=4,6·10<sup>-2</sup> s et t=0,15 s.



Figure 3.10 : Vitesse du gaz vecteur (argon) sur l'axe de symétrie du réacteur à t= $3 \cdot 10^{-4}$  s, t= $9 \cdot 10^{-3}$  s, t= $2 \cdot 10^{-2}$  s, t= $4,6 \cdot 10^{-2}$  s et t=0,15 s

D'autre part, les microgouttelettes de méthanol, sous l'effet de la basse pression, s'évaporent au fur et à mesure qu'elles avancent dans le réacteur plasma jusqu'à ce qu'elles disparaissent totalement (évaporation complète). La distance maximale que les microgouttelettes peuvent parcourir peut donc être liée à leur temps de séjour dans le réacteur, leur vitesse et leur taux d'évaporation. Si les microgouttelettes sont complètement évaporées à x = 0,21 m, elles n'avancent plus parce qu'elles n'existent tout simplement plus sous forme de particules liquides dans le réacteur.

Pour confirmer l'hypothèse de la disparition des microgouttelettes par évaporation, nous nous sommes intéressés au diamètre des particules. La figure 3.11 présente les profils de diamètre des particules aux instants :  $3 \cdot 10^{-4}$  s,  $9 \cdot 10^{-3}$  s,  $2 \cdot 10^{-2}$  s,  $4, 6 \cdot 10^{-2}$  s et 0,15 s. Initialement (t=0 s), les microgouttelettes ont un diamètre de 10  $\mu$ m. A l'instant t = 3.10<sup>-4</sup> s, le diamètre des microgouttelettes dans la chambre d'injection (zone i) a légèrement diminué (entre 9,864 et 9,87 µm). Cette diminution est d'autant plus importante au niveau de l'entrée de la buse en x=0,05 m. A t= $9\cdot10^{-3}$  s, la chambre d'injection (zone i) contient un nombre de particules plus important. Les couleurs associées aux diamètres de ces particules sont difficilement distinguables et semblent être réparties sur toute l'échelle de couleur. Cela est dû à l'apport continu en microgouttelettes de 10 µm dans la chambre d'injection. Dans la chambre de dépôt basse pression (zone iii), les microgouttelettes à l'extrémité du « jet » ont un diamètre plus petit que les microgouttelettes situées dans la chambre d'injection aux instants suivants  $t=4,6\cdot10^{-2}$  s et à t=0,15 s. En effet, au niveau de la chambre d'injection les microgouttelettes sont de toutes les couleurs, tandis qu'au niveau du porte substrat, les couleurs sont plus proches du bleu et vert. Cela indique que la taille des microgouttelettes baisse entre les deux chambres du réacteur (zones i et iii) de 10  $\mu$ m à 0,13  $\mu$ m, ce qui prouve que le taux d'évaporation du méthanol est

significatif lors de son déplacement dans le réacteur basse pression. Néanmoins, le diamètre le plus petit obtenu 0,13 μm ne prouve pas que les microgouttelettes s'évaporent totalement.



Figure 3.11 : Diamètre des microgouttelettes à t=3·10<sup>-4</sup> s, t=9·10<sup>-3</sup> s, t=2·10<sup>-2</sup> s, t=4,6·10<sup>-2</sup> s et t=0,15 s

La diminution du diamètre des microgouttelettes est le résultat du transfert de matière du méthanol de la phase liquide (microgouttelettes) vers la phase gaz (argon) par évaporation. Sachant que la pression de vapeur saturante du méthanol est de l'ordre de 12,3 kPa à 293K, la basse pression au niveau de la chambre de dépôt (proche de 60 Pa) est largement inférieure à cette valeur, ce qui conduit à accentuer le phénomène d'évaporation du méthanol dans le réacteur. Pour illustrer ceci, la Figure 3.12 représente l'évolution de la pression de l'argon (avec injection de microgouttelettes) le long de l'axe de symétrie pour les cinq instants considérés. A

partir de t=  $4,6\cdot10^{-2}$  s, la cinétique d'évaporation intervient. En effet, à x=0,09m la pression du gaz vecteur devient inférieure à la pression de vapeur saturante du méthanol favorisant ainsi le changement de phase liquide-vapeur des microgouttelettes.



Figure 3.12 : Pression du gaz vecteur (l'argon) le long de l'axe de symétrie à t={3·10<sup>-4</sup>, 9·10<sup>-3</sup> s, 2·10<sup>-2</sup> s, 4,6·10<sup>-2</sup> s} avec injection de microgouttelettes

Il est important de préciser que les microgouttelettes observées sur les profils (figures 3.9 et 3.11) correspondent uniquement aux microgouttelettes dans leur état liquide. Les observations de la figure 3.13 laissent penser que le méthanol peut arriver sous forme de vapeur au niveau du substrat. Pour accéder à cette information, nous nous sommes intéressés à la fraction massique de méthanol, définie dans Fluent comme le rapport entre la masse de méthanol vapeur et la masse totale de gaz (argon gazeux + méthanol vapeur)). La figure 3.13 présente l'évolution de la fraction massique du méthanol le long de l'axe de symétrie aux différents instants considérés et la figure 3.14 présentent le profil de la fraction massique de méthanol dans toute la géométrie au régime permanant, t=0,15 s.



Figure 3.13 : Fraction massique du méthanol le long de l'axe de symétrie à t={3·10·4, 9·10·3 s, 2·10·2 s, 4,6·10·2 s}.

La fraction massique de méthanol augmente avec le temps. Elle est plus importante dans la chambre d'injection que dans la chambre de dépôt basse pression. Cependant, à l'instant t=0,15 s, près du porte substrat (en x=0,245 m), la fraction massique vaut  $5,5.10^{-4}$  ce qui confirme le fait que le méthanol arrive au niveau du porte substrat à l'état de vapeur.



Figure 3.14: Fraction massique du méthanol dans le réacteur à t=0,15 s

La température des microgouttelettes est une information très importante dans la mesure où c'est un paramètre qui peut être déterminant dans la cinétique des réactions chimiques conduisant à la formation des oxydes de manganèse. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés aux profils de température et à leur évolution dans le temps.

La figure 3.15 montre les profils de température des microgouttelettes aux instants  $6 \cdot 10^{-6}$  s,  $3 \cdot 10^{-4}$  s,  $9 \cdot 10^{-3}$  s,  $2 \cdot 10^{-2}$  s,  $4, 6 \cdot 10^{-2}$  s et 0,15 s. Après que les microgouttelettes aient été injectées à 293K, leur température baisse de 10 ° dans la chambre d'injection après  $3 \cdot 10^{-4}$  s seulement. La baisse de la température des microgouttelettes dans la chambre d'injection à pression atmosphérique peut être attribuée à l'évaporation endothermique du méthanol, qui est un produit très volatil. La dimension micrométrique des gouttelettes facilite leur évaporation car la surface de contact liquide-gaz est d'autant plus importante.

En régime transitoire, les microgouttelettes subissent des variations de température en fonction de la position où elles se trouvent. Ces variations dépendent de leur vitesse, du taux d'évaporation et de la pression du milieu. En régime d'équilibre, la température des microgouttelettes est plus stable avec des valeurs proches 275K dans la chambre d'injection, 256K à la sortie de la buse et 275K dans le réacteur plasma.

En comparant avec les profils de température de l'argon (annexe : profils de température de l'argon page 27), nous remarquons qu'en régime permanent, la température des microgouttelettes suit l'évolution de la température de l'argon, de telle sorte qu'elles refroidissent au niveau de la buse, puis reprennent la même température que lorsqu'elles étaient dans la chambre d'injection. Les valeurs de température des microgouttelettes sont très importantes pour mener à bien les modélisations des réactions chimiques ayant lieu dans le

réacteur plasma. Ces résultats constituent donc une bonne base à de nouveaux calculs plus poussés.





# III.3.3. Influence de la géométrie du réacteur sur l'écoulement dynamique des microgouttelettes

La géométrie du réacteur a un rôle important dans l'écoulement dynamique des gaz et dans la dispersion des microgouttelettes dans le réacteur plasma. Afin d'explorer l'effet des éventuelles géométries sur le jet de microgouttelettes et surtout sur la qualité des dépôts finaux, nous avons mené une étude sur l'influence de la géométrie. Deux types de modifications ont été apportés à la géométrie d'origine (figure 3.1). La première modification concerne la longueur de la canne :

nous avons choisi trois longueurs différentes 10 cm, 13,5 cm et 15 cm. La deuxième modification est l'ajout d'un hypothétique diffuseur au niveau du réacteur plasma. Il s'agit de diviser la chambre de dépôt basse pression en deux chambres connectées par des orifices de petits diamètres. Dans ce qui suit, nous allons voir les résultats des calculs sous Fluent avec ces deux modifications. Dans cette partie, seuls les résultats relatifs à l'instant t=0.15 s (régime permanent) seront présentés. Les profils correspondant aux autres instants sont consultables dans l'annexe de ce chapitre 3. »

#### III.3.3.1. Influence de la longueur de la canne

La figure 3.16 présente les profils de vitesse des microgouttelettes dans les trois géométries avec les longueurs de canne : 10 cm (figure 3.16-a) ; 13,5 cm (figure 3.16-b) et 15 cm (figure 3.16-c). Nous rappelons qu'avec une canne de 10 cm, les microgouttelettes s'arrêtent à une certaine distance du porte-substrat (x=0,21 m), alors les microgouttelettes n'arrivent pas au porte-substrat en étant liquide (figure 3.16-a). En augmentant la longueur de la canne à 13,5 cm (figure 3.16-b), nous remarquons que les microgouttelettes arrivent à toucher le porte-substrat en étant toujours liquide. Le jet de gouttelettes heurte le porte substrat et se divise en deux parties qui glissent sur toute sa surface. En augmentant encore plus la longueur de la canne à 15 cm (figure 3.16-c), le jet de gouttelettes heurte le poste-substrat avec une vitesse plus élevée qui conduit à projeter les microgouttelettes sur les parois du réacteur autour du porte-substrat. Cette dernière configuration est moins intéressante car nous aurions beaucoup de pertes de matière.

Par ailleurs, quand la longueur de la canne est de 13,5 cm ou 15 cm, la vitesse au niveau de la buse est autour de 254 m·s<sup>-1</sup>, une vitesse plus élevée que celle calculée avec la canne de 10 cm de longueur. Il semblerait donc que nous puissions faire accélérer le flux de microgouttelettes en augmentant la longueur de la canne

En variant la longueur de la canne, c'est la distance buse-substrat qui change. Cette distance est un paramètre déterminant dans la conception du procédé plasma dans la mesure où nous avons remarqué que les microgouttelettes parcourent une certaine distance puis s'évaporent totalement. En fonction de l'aspect et de la qualité du film souhaité, nous pouvons tout simplement raccourcir ou allonger la distance buse-substrat, en changeant la longueur de la canne, pour mettre en contact le substrat avec du liquide, de la vapeur ou un mélange des deux phases.



Figure 3.16 : Profils de vitesse des microgouttelettes à t=0,15 s pour les distances de canne: a) 10 cm, b) 13,5 cm et c) 15 cm.

#### III.3.3.2. Ajout d'un diffuseur

La figure 3.17 montre la comparaison du diamètre des microgouttelettes aux instants t=4,6·10<sup>-2</sup> s et t=0,15 s dans les deux géométries : avec le diffuseur et sans le diffuseur. Nous avons noté que les microgouttelettes arrivent au niveau du porte-substrat au même moment, que ce soit dans la géométrie avec diffuseur ou dans la géométrie sans diffuseur. Par contre, une fois que les microgouttelettes passent à travers le diffuseur, le jet se divise en plusieurs canaux de microgouttelettes (figure 3.17-a), contrairement au flux centré de microgouttelettes dans le réacteur sans diffuseur où les microgouttelettes sont collées les unes aux autres (figure 3.17-b). La même remarque peut être avancée à l'instant t=0,15 s. Nous remarquons aussi qu'en régime permanent, la distance maximale parcourue par les microgouttelettes est identique dans les deux géométries. Cependant, il semble que les microgouttelettes dans la géométries al sortie du diffuseur (0,07  $\mu$ m, figure 3.17-c) que les microgouttelettes dans la géométrie sans diffuseur (0,2  $\mu$ m, figure 3.17-d).

A travers cette comparaison, nous pouvons situer l'influence d'un tel diffuseur sur l'écoulement dynamique des microgouttelettes dans le recteur plasma. En effet, le diffuseur permet de faire augmenter la section du jet de microgouttelettes en le divisant en plusieurs canaux. Ceci peut être très intéressant dans l'optique d'obtenir des films avec des surfaces importantes. Par ailleurs, le diffuseur permet aussi d'obtenir des microgouttelettes de plus petites tailles avec une meilleure dispersion dans la section du jet. Cela pourrait conduire à améliorer l'homogénéité de surface des films minces déposés par cette configuration de réacteur plasma.



Figure 3.17 : Diamètres des microgouttelettes à t=4,6 10<sup>-2</sup> s : a) géométrie avec diffuseur, b) sans diffuseur ; et à t=0,15 s: c) avec diffuseur, d) sans diffuseur.

#### III.4. Conclusion

Grâce aux différents calculs effectués avec le logiciel Fluent, nous avons pu obtenir des informations très intéressantes concernant l'écoulement du gaz vecteur (l'argon) et le transport de microgouttelettes de méthanol de la chambre d'injection à pression atmosphérique jusqu'à la chambre de dépôt basse pression. En effet, nous avons trouvé que la vitesse maximale des microgouttelettes se situe à la sortie de la buse où elle atteint 239 m·s<sup>-1</sup> quand l'équilibre des pressions entre les deux chambres est atteint. Après 9.10<sup>-3</sup> s seulement, les gouttelettes arrivent au niveau du substrat qui est à 0,235 m de la buse. Néanmoins, dans le régime permanent cette distance baisse à 0,21 m, ce qui implique que les gouttelettes n'atteignent pas les substrats qui sont positionnés à distances supérieures à celle-ci. Sous la basse pression, le méthanol s'évapore, ce qui conduit à la diminution du diamètre des microgouttelettes d'un facteur de 77 entre l'entrée et la sortie du réacteur. Typiquement, une microgouttelette de 10 microns de diamètre rétrécit dans le réacteur plasma basse pression et son diamètre devient 0,13 microns environ. Cette évaporation est accompagnée par une baisse de la température. En effet, les particules de méthanol, initialement injectées à 20°C, refroidissent rapidement, de telle sorte qu'au niveau de la buse, leur température est de -17° C seulement et 2°C dans la chambre de dépôt basse pression.

Nous avons vu aussi que le jet de microgouttelettes peut être évasé en ajoutant un diffuseur dans le réacteur plasma sans pour autant modifier la langueur du jet. Ceci peut améliorer l'état de surface des films minces et potentiellement augmenter leur surface. L'installation d'un diffuseur dans le réacteur permettrait donc de modifier l'hydrodynamique des flux. C'est cet effet que nous avons cherché à calculer.

Enfin, des mesures sont nécessaires pour confronter nos résultats numériques à des valeurs expérimentales. Notre modèle numérique pourrait être complété en rajoutant l'effet de la décharge plasma. Ceci permettrait d'améliorer notre compréhension des différents phénomènes qui se réalisent dans le procédé plasma.

#### Annexe



# 1. Résultats obtenus pour l'argon (sans diffuseur, L<sub>canne</sub>=10 cm)

Figure 3. 18 : Température de l'argon à t=3·10<sup>-4</sup> s, t=9·10<sup>-3</sup> s, t=2·10<sup>-2</sup> s, t=4,6·10<sup>-2</sup> s et t=0,15 s.

# 2. Résultats obtenus pour les microgouttelettes (avec diffuseur L<sub>canne</sub>=10cm)



Figure 3. 19 : Profils des vitesses des microgouttelettes dans un réacteur contenant un diffuseur aux temps t=3·10<sup>-4</sup> s, t=9·10<sup>-3</sup> s, t=2·10<sup>-2</sup> s, t=4,6·10<sup>-2</sup> s et t=0,15 s.



Figure 3.20 : Profils des températures des microgouttelettes dans un réacteur contenant un diffuseur aux temps t=3·10<sup>-4</sup> s, t=9·10<sup>-3</sup> s, t=2·10<sup>-2</sup> s, t=4,6·10<sup>-2</sup> s et t=0,15 s.



 $\label{eq:Figure 3.21: Profils des diamètres des microgouttelettes dans un réacteur contenant un diffuseur aux temps t=3\cdot10^{\cdot4} s, t=9\cdot10^{\cdot3} s, t=2\cdot10^{\cdot2} s, t=4,6\cdot10^{\cdot2} s et t=0,15 s.$ 

3. Comparaison des résultats obtenus pour les microgouttelettes avec et sans diffuseur à t=0,15 s ( $L_{canne}$ =10cm et 13,5cm)



Figure 3.22 : Diamètres des microgouttelettes à t=0,15 s avec diffuseur, sans diffuseur pour des longueurs de canne égales à 10 et 13,5 cm



Figure 3.23: Diamètres des microgouttelettes à t=0,15 s avec diffuseur, sans diffuseur pour des longueurs de canne égales à 10 et 13,5 cm



Figure 3.24: Vitesses des microgouttelettes à t=0,15 s avec diffuseur, sans diffuseur pour des longueurs de canne égales à 10 et 13,5 cm

# Chapitre 4

Caractérisation structurale, microstructurale & morphologique des films minces élaborés par plasma.

Liste des figures	139
Liste des tableaux	140
IV.1. Introduction	141
IV.2. Système $Zn_xMn_yO_z$	141
IV.2.1. Elaboration des films minces $Zn_xMn_yO_z$ par Plasma	141
IV.2.1.1. Introduction	141
IV.2.1.2. Structure et microstructure	142
IV.2.1.3. Composition chimique	148
IV.2.1.4. Morphologie	149
IV.2.1.5. Conclusion sur le rôle du plasma et la température du substrat sur l'obtention films de Zn <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	n des 152
IV.2.2. Effet de la composition du plasma sur les films minces Zn <sub>x</sub> M <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	153
IV.2.2.1. Introduction	153
IV.2.2.2. Structure et microstructure	154
IV.2.2.3. Composition chimique	164
IV.2.2.4. Morphologie	172
IV.2.2.5. Homogénéité chimique	178
IV.2.2.6. Conclusion sur l'effet de la composition du plasma sur les caractéristiques de minces Zn <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	s films 182
IV.3. Système Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	183
IV.3.1. Effet de la composition du plasma sur les propriétés des films Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	183
IV.3.1.1. Introduction	183
IV.3.1.2. Structure et microstructure	184
IV.3.1.3. Composition chimique	190
IV.3.1.4. Morphologie	191
IV.3.1.5. Conclusion sur l'effet de la composition plasma sur les caractéristiques des fil minces Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	lms 193
IV.4. Discussion du chapitre	194
Annexe	196
Bibliographie	197

# Liste des figures

Figure 4.1: Diffractogrammes RX des films minces ZMO 250°C, P-ZMO 50° C, P-ZMO 75° C, P-ZMO 145° (
P-ZMO 175° C et P-ZMO 200° C14
Figure 4.2: a) et D) Resultats de l'anniement de Rietveid de P-ZMO 200°C, c) images fix i EM du finit minic
F-ZMO 200°C, avec les distances interreticulaires inesurées et inéoriques14
2 500°C pondant 5h
a 500°C pendant 5h17 Figure 4.4: Spectres Roman de 7MO 250°C D-7MO 50°C D-7MO 75°C D-7MO 145°C D-7MO 175°C et P
$\frac{1}{1}$
Figure 4.5 Images MFB à différents agrandissement de P-7MO 50° C et de P-7MO 200°C faibl
Figure 4.5 images MED a uniferents agrandissement de $r^{-2}MO 50$ Cet de $r^{-2}MO 200$ C. fabi agrandissement a of d moven agrandissement h of a fort agrandissement c of f
$\frac{15}{15}$
Figure 4.0. Resultats AFM des depois F-2M0 50 C et F-2M0 200 C15.
15 CH / D 7MO 506 CH / D 7MO 7 506 CH / ot D 7MO 12 506 CH /
Eigure 4.9: a) Diffractogramme DV b. c) Désultate de l'affinement de Dietveld eur. d) Images HDTEM d
l'échantillon P-ZMO 17,5%O <sub>2</sub> 15
Figure 4.9: a) Diffractogramme RX. b, c) Résultats de l'affinement de Rietveld sur le diffractogramme. d Images HRTEM de l'échantillon P-ZMO 7,5 % 0215'
Figure 4.10: a) Diffractogramme RX. b, c) Résultats de l'affinement de Rietveld sur le diffractogramme d P-ZMO 5% O2.
Figure 4.11: Diffractogrammes RX de P-ZMO 0% O <sub>2</sub> , 0% CH <sub>4</sub> , P-ZMO 5% CH <sub>4</sub> , P-ZMO 7,5% CH <sub>4</sub> et P-ZMO
12,5% CH <sub>4</sub> 16
Figure 4.12: Spectres Raman des films minces Zn <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub> élaborés à diverses compositions de gaz plasma 16.
Figure 4.13: Résultats XPS de l'échantillon P-ZMO 17,5% O <sub>2</sub> : a) Spectre global ; b) Niveau de cœur Mn2p
c) Niveau de cœur Zn2p ; d) Niveau de cœur O1s ; e) Niveau de cœur C1s. Pour les figures d et e, courb
bleue foncée : données expérimentales, courbe rouge : signal calculé, courbe orange : déconvolution de
contributions, courbe bleue sur la partie supérieure : résidu16
Figure 4.14 Comparaison des résultats XPS des échantillons P-ZMO 17,5% O <sub>2</sub> , P-ZMO 7,5% O <sub>2</sub> , P-ZMO 5%
O <sub>2</sub> , P-ZMO 0% O <sub>2</sub> , 0% CH <sub>4</sub> , P-ZMO 7,5% CH <sub>4</sub> : a) Niveau de cœur Mn2p ; b) Niveau de cœur Zn2p ; c
Niveau de cœur O1s ; d) Niveau de cœur C1s17
Figure 4.15: Images MEB de: a) P-ZMO 17,5% O <sub>2</sub> ; b) P-ZMO 7,5% O <sub>2</sub> ; c) P-ZMO 5% O <sub>2</sub> ; d) P-ZMO 0% O <sub>2</sub> , 0%
CH <sub>4</sub> ; e) P-ZMO 5% CH <sub>4</sub> ; f) P-ZMO 7,5% CH <sub>4</sub> ; g) P-ZMO 12,5% CH <sub>4</sub> 17
Figure 4.16: Images MEB des tranches de a) P-ZMO 17,5% O <sub>2</sub> , b) P-ZMO 0% O <sub>2</sub> , 0% CH <sub>4</sub> déposés sur u
substrat de silicium17
Figure 4.17: Image AsB de la tranche de P-ZMO 0%U <sub>2</sub> , 0%CH <sub>4</sub> depose sur un substrat de Silicium17
Figure 4.18: Comparaison entre les diffractogrammes RX en configuration Bragg-Brentano et e
configuration incidence rasante des échantillons : a) P-ZMO 17,5% O <sub>2</sub> ; b) P-ZMO 17,5% O <sub>2</sub> ; c) P-ZMO 09
0 <sub>2</sub> , 0% CH <sub>4</sub> 17 <sup>4</sup>
Figure 4.19: Résultats EDX sur la tranche de : a,b et c) P-ZMO 17,5% $O_2$ , d, e et f) P-ZMO 0% $O_2$ , 0% CH <sub>4</sub> 18
Figure 4.20: cartographie chimique élémentaire des tranches P-ZMO 17,5% O <sub>2</sub> et P-ZMO 0% O <sub>2</sub> , 0% CH 18:
Figure 4.21 Diffractogrammes RX des échantillons P-MO 17,5% O <sub>2</sub> , P-MO 7,5% O <sub>2</sub> et P-MO 0% O <sub>2</sub> 18
Figure 4.22: a et b) Résultats de l'affinement de Rietveld sur le diffractogramme de P-MO 17,5% O <sub>2</sub> , c
Images HRTEM de P-MO 17,5% O218
Figure 4.23: Résultats de l'affinement de Rietveld sur le diffractogramme de P-MO 7,5% O218
Figure 4.24: Résultats de l'affinement de Rietveld sur le diffractogramme de P-MO 0% O218
Figure 4.25: Spectres Raman des dépôts P-MO 17,5%O2, P-MO 7,5%O2 et P-MO 0%O219
Figure 4.26: Images MEB à différents agrandissement de la surface des échantillons: P-MO 17,5% O <sub>2</sub> , P-M
7,5% O <sub>2</sub> et P-MO 0% O <sub>2</sub> 19

Figure 4.27: Schéma récapitulatif de l'effet de la composition plasma sur les propriétés des films minces Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> et Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>. \_\_\_\_\_\_195

# Liste des tableaux

Tableau 4.1: Conditions opératoires d'élaboration des films ZMO 250° C, P-ZMO 50° C, P-ZMO 75° C, P-
ZMO 145° C, P-ZMO 175° C, P-ZMO 200° C142
Tableau 4.2: Tailles des cristallites de P-ZMO 145° C, P-ZMO 175° C et P-ZMO 200° C estimées par la
méthode de Scherrer partir des pics (112) et (211)144
Tableau 4.3: Conditions opératoires prises en compte dans le dépôt des films $Zn_xMn_yO_z$ à différentes
compositions de gaz plasma154
Tableau 4.4: Récapitulatif de la composition phasique, la taille des cristallites et l'état d'oxydation du Mn
dans les échantillons Zn <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub> élaborés à diverses compositions de gaz plasma163
Tableau 4.5: Récapitulatif de la composition chimique des films minces Zn <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub> élaborés à diverses
compositions de gaz plasma168
Tableau 4.6 : Ratios atomiques Oxygène/Manganèse des échantillons élaborés à diverses compositions de
gaz plasma171
Tableau 4.7: Ratios Zn/Mn atomiques des échantillons P-ZMO 17,5%O <sub>2</sub> , P-ZMO 7,5%O <sub>2</sub> et P-ZMO 0%O <sub>2</sub> ,
0%CH <sub>4</sub> 182
Tableau 4.8: Conditions opératoires prises en compte dans la fabrication des films minces Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub> 183
Tableau 4.9: Récapitulatif de la composition phasique, la taille des cristallites et l'état d'oxydation du Mn

dans les échantillons MnyOz élaborés à diverses compositions de gaz plasma. \_\_\_\_\_\_189

### IV.1. Introduction

Le procédé Plasma développé au LSPM permet d'élaborer des couches minces d'oxydes métalliques à partir de solutions liquides. Cela permet l'utilisation d'un certain nombre de précurseurs différents. Dans cette thèse, deux systèmes de matériaux différents ont été élaborés: le système Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> et le système Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>. Ce chapitre est dédié à la caractérisation structurale, microstructurale et morphologique des films minces obtenus pour chacun de ces systèmes chimiques. La méthodologie de caractérisation des films minces s'appuie ici sur la diffraction des rayons X, sur la microscopie électronique, la spectroscopie Raman, la microscopie à force atomique et la spectroscopie de photoélectrons X.

En premier lieu, nous avons étudié l'effet du plasma et la température du substrat sur l'obtention de  $ZnMn_2O_4$  cristallin. Puis, nous avons mené une étude sur l'effet de la composition du plasma sur les caractéristiques des systèmes  $Zn_xMn_yO_z$  et  $Mn_yO_z$ .

Remarque importante : Au cours de cette thèse, le procédé plasma n'a cessé d'être optimisé. Pour des raisons de confidentialité, il n'est pas possible de donner les détails de cette optimisation.

## IV.2. Système Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>

Les films minces d'oxyde mixte de zinc et de manganèse ont été élaborés à partir d'une solution contenant un mélange d'acétylacétonate de zinc et d'acétate de manganèse.

## IV.2.1. Elaboration des films minces $Zn_xMn_yO_z$ par Plasma

#### IV.2.1.1. Introduction

La présence d'une décharge plasma et la température du substrat sont extrêmement importants dans l'élaboration des couches minces par le procédé plasma. Pour illustrer le rôle de chacun de ces éléments sur l'obtention des films minces  $Zn_xMn_yO_z$ :

- Nous avons élaboré un dépôt sans décharge plasma, mais avec le substrat chauffé à 250° C, l'échantillon ainsi élaboré est appelé ZMO 250° C;
- Ensuite, nous avons déposé cinq films en présence de la décharge plasma avec une puissance fixée à 450 W. Dans ces conditions, nous avons fait varier la température du substrat aux valeurs suivantes : 50° C, 75° C, 145° C, 175° C et 200° C. Les échantillons ainsi élaborés sont nommés P-ZMO 50°C, P-ZMO 75°C, P-ZMO 145°C, P-ZMO 175°C et P-ZMO 200° C, respectivement.

Le temps de dépôt a été fixé à 30 minutes pour tous les échantillons. Des substrats de silice fondue ont été choisis pour cette étude. Avant chaque dépôt, ces substrats ont été lavés à l'isopropanol et séchés à l'air. Aucun traitement n'a été appliqué sur les échantillons après la

phase de revêtement. L'ensemble des conditions opératoires est détaillé dans le tableau 4.1 suivant.

Echantillons	Décharge plasma de 450 W	Température du substrat (°C)	Pression dans le réacteur plasma (mbar)	Débit de gaz plasmagène (Ar+17,5%O2) (mL/min)	Substrat	Temps de dépôt (min)
ZMO 250°C	NON	250				
P-ZMO 50°C		50			.1.	
P-ZMO 75°C	OUI	75	0,6	400	fondue	30
P-ZMO 145°C		145				
P-ZMO 175°C		175				
P-ZMO 200°C		200				

# Tableau 4.1: Conditions opératoires d'élaboration des films ZMO 250° C, P-ZMO 50° C, P-ZMO 75° C, P-ZMO 145° C, P-ZMO 175° C, P-ZMO 200° C

#### IV.2.1.2. Structure et microstructure

Afin d'accéder aux informations structurales et microstructurales des films **ZMO 250° C**, **P-ZMO 50°C**, **P-ZMO 75°C**, **P-ZMO 145°C**, **P-ZMO 175°C et P-ZMO 200° C**, la diffraction des rayons X, en s'appuyant notamment sur un affinement structural de type Rietveld, et la microscopie électronique en transmission ont été utilisés.

La figure 4.1 présente les diffractogrammes RX des échantillons **ZMO 250° C, P-ZMO 50°C, P-ZMO 75°C, P-ZMO 145°C, P-ZMO 175°C** et **P-ZMO 200° C**, tous obtenu en incidence rasante entre 2θ=15° et 2θ=70°.

Le diffractogramme de l'échantillon **ZMO 250° C** ne montre qu'une contribution très large à  $2\theta$  = 21° qui est attribuée au substrat de silice amorphe. Il est clair que le film mince déposé en l'absence de plasma est amorphe, même si le substrat est porté à une température élevée de 250°C. En revanche, tous les diffractogrammes des échantillons élaborés en présence de la décharge plasma, quelle que soit la température du substrat, montrent des pics de diffraction caractéristiques de la phase spinelle ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Par conséquent, ces observations mettent en évidence le rôle essentiel de la décharge plasma dans l'obtention de dépôts de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> polycristallin.



Figure 4.1: Diffractogrammes RX des films minces ZMO 250°C, P-ZMO 50° C, P-ZMO 75° C, P-ZMO 145° C, P-ZMO 175° C et P-ZMO 200° C.

De manière générale, l'obtention de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cristallin par des méthodes chimiques douce en phase liquide nécessite un recuit à une température de 500°C [1]. Le fait d'obtenir des films minces de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cristallisés à des températures entre 50°C et 200°C en utilisant le procédé plasma est probablement lié au caractère hors équilibre thermodynamique des plasmas basse pression. Moosavi *et al*[2]. ont observé la formation du mélange des deux variétés de TiO<sub>2</sub> rutile/anatase en utilisant le même procédé plasma inductif basse pression après un recuit à 450°C, alors que la cristallisation de la phase rutile nécessite le recuit à 600 °C. Les auteurs attribuent la formation de la phase rutile à des phénomènes locaux de recombinaison exothermique des radicaux sur la surface du dépôt conduisant à des surchauffes très localisés. Par ailleurs, Youssef *et al.* [3] ont pu démontrer la possibilité de déposer des films de TiO<sub>2</sub> anatase cristallisés, en utilisant un plasma basse fréquence avec une puissance de 64W et une température de substrat de 350°C seulement et sans avoir besoin de recuit.

Dans le cas des échantillons déposés avec le plasma, lorsque la température du substrat augmente de 50° C à 200° C, la largeur des pics de diffraction diminue fortement. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la taille des cristallites. En effet, les pics de diffraction très larges observés dans les diffractogrammes de **P-ZMO 50° C et P-ZMO 75°** suggèrent la présence de domaines cristallins très petits (quelques nanomètres seulement). Par ailleurs, le calcul de la taille apparente des cristaux, par la méthode de Scherrer, à partir des pics (112) et (211) des diffractogrammes de **P-ZMO 145° C, P-ZMO 175° C et P-ZMO 200° C** donne des tailles de l'ordre de 5 nm, 11 nm et 14 nm respectivement (voir tableau 4.2). Ces observations montrent que l'augmentation de la température du substrat fait augmenter la taille des cristallites de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Tableau 4.2: Tailles des cristallites de P-ZMO 145° C, P-ZMO 175° C et P-ZMO 200° C estimées par la méthode
de Scherrer partir des pics (112) et (211).

Echantillon	(112)	(211)
P-ZMO 200° C	14 nm	16 nm
P-ZMO 175° C	11 nm	11 nm
P-ZMO 145° C	5 nm	5 nm

Les résultats de diffraction des rayons X des échantillons ZMO 250° C, P-ZMO 50°C, P-ZMO 75°C, P-ZMO 145°C, P-ZMO 175°C et P-ZMO 200° C conduisent à une première série de conclusions :

- Des films minces polycristallins de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> peuvent être obtenus sans recuit et relativement à basse température en utilisant le procédé plasma ;
- Le rôle du plasma apparait essentiel à ce phénomène de cristallisation à basse température;
- L'augmentation de la température du substrat favorise la croissance des cristaux de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Le diffractogramme de l'échantillon **P-ZMO 200° C**, présente deux caractéristiques particulières :

- le ratio d'intensité des pics (211) et (103) observé sur le diffractogramme expérimental ( $I_{(211)}/I_{(103)} = 2,46$ ) est différent du même ratio dans le diffractogramme simulé à partir du fichier CIF, COD <u>9012842</u>, de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $I_{(211)}/I_{(103)} = 1,30$ ).
- La largeur des pics n'est pas constante sur tous les pics du diffractogramme expérimental. Par exemple, le pic (200) est plus étroit que le pic (103).

Cela suggère la présence d'une anisotropie en taille des nanocristaux constituant le film **P-ZMO 200° C**. Afin d'accéder aux informations structurales et microstructurales de l'échantillon, un affinement de type Rietveld a été réalisé. Les résultats de l'affinement sont présentés dans la figure 4.2-a et 4.2-b.

La bonne qualité de l'affinement de Rietvled confirme la formation de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocristallin. Les paramètres microstructuraux affinés correspondent à :

- Un taux de microdéformations négligeables ;
- Une taille moyenne apparente de particules l'ordre de 13,5 nm ;
- Une anisotropie en taille des particules avec une taille plus importante dans la direction perpendiculaire au plan (200), soit selon l'axe a de la maille, et plus petite dans la direction perpendiculaire au plan (004), soit selon l'axe c. Ces observations laissent penser que les nanoparticules de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pourraient être sous une forme de plaquette.
L'analyse des paramètres de maille obtenues suite à l'affinement suggère une contraction de la maille de  $ZnMn_2O_4$ , constituant le film **P-ZMO 200° C**, selon l'axe c ainsi qu'une dilatation selon les axes a et b. Cette observation peut s'expliquer par le fait que le matériau ait été fabriqué sous forme de film mince et/ou que la taille des particules est extrêmement faible (<20 nm). Ces résultats viennent également confirmer les premières estimations de taille faites par la loi Scherrer.

Pour compléter les résultats de diffraction des rayons X et visualiser les nanoparticules constituant le film, des analyses de microscopie électronique en transmission en haute résolution ont été réalisées sur la couche **P-ZMO 200° C** (l'échantillon a été préparé en arrachant des fragments du film et en les déposant sur la grille du MET). Les clichés présentés dans la figure 4.2-c montrent la présence de nanoparticules bien cristallisées anisotropes de faible taille comprises entre de 10 et 20 nm (entourées en jaune). A partir des clichés présentés dans a figure 4.2-d, des mesures de distances interréticulaires ont été réalisées. Les distances obtenues ont pu être attribuées sans ambiguïté aux familles de plans (101), (112) et (211) de la phase spinelle ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ces observations viennent confirmer les résultats de diffraction des rayons X.

Pour étudier l'effet d'un recuit en fonction des paramètres d'élaboration des films minces trois échantillons ont été soumis à un recuit à 500°C sous un flux d'air pendant 5h. Le premier échantillon a été élaboré sans plasma à 250°C (**ZMO 250° C**), le deuxième avec plasma à 50°C (**P-ZMO 50° C**) et le troisième avec plasma à 145°C (**P-ZMO 145° C**). La figure 4.3 montre les diffractogrammes RX mesurés entre  $2\theta = 15^\circ$  et  $2\theta = 50^\circ$  de ces couches avant et après l'étape de recuit.

Le diffractogramme du film **ZMO 250° C** après recuit présente deux pics très larges et peu intenses à  $2\theta = 33,1°$  et  $2\theta = 36,3°$ , en plus de la contribution du substrat amorphe à  $2\theta = 21°$ . Ces deux pics pourraient être la contribution des deux familles de plans interéticulaires (103) et (211) caractéristiques de la structure spinelle ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Sachant que le film **ZMO 250° C** est amorphe avant le traitement thermique, le recuit semble amorcer la cristallisation. Néanmoins, les pics sont très larges et leur intensité est très faible. Cela est probablement dû à la faible quantité de matière sur le dépôt ou à la très faible taille des cristaux constituant le film.



Figure 4.2: a) et b) Résultats de l'affinement de Rietveld de P-ZMO 200° C, c) Images HRTEM du film mince P-ZMO 200°C, avec les distances interréticulaires mesurées et théoriques.

Comme mentionné précédemment, dans les méthodes classiques de fabrication de  $ZnMn_2O_4$  par voie liquide (méthode de co-précipitation par exemple), un recuit à 500°C suffit à obtenir un produit bien cristallisé avec des tailles de grains autour de 90 nm [4]. L'hypothèse d'une faible

quantité de matière dans le film **ZMO 250°C** semble alors la plus plausible. Par conséquent, l'utilisation du plasma permettrait donc de déposer plus de matière sur le substrat.



Figure 4.3 Diffractogrammes RX des films ZMO 250° C, P-ZMO 50° C et P-ZMO 145° C avant et après recuit à 500°C pendant 5h.

Le diffractogramme du film **P-ZMO 50° C** (échantillon élaboré à basse température) avant le traitement thermique, présente un pic très large à  $2\theta = 35,8°$  correspondant au recouvrement des pics (103) et (211), probablement. En revanche, après le recuit, des pics plus intenses et plus fins apparaissent. Ces pics sont facilement identifiables comme étant les pics de la structure tétragonale ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La taille des cristallites de **P-ZMO 50° C** après recuit est estimée à 12 nm par la loi Scherrer. Le recuit a permis alors d'améliorer la cristallinité du film **P-ZMO 50° C**, tout en promouvant la croissance des cristaux initialement formés par plasma. A ce stade, il est difficile d'affirmer catégoriquement que le film **P-ZMO 50° C**, avant le recuit, est totalement cristallisé ou s'il contient une part d'amorphe. Néanmoins, il est évident que du ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est formé à basse température grâce au plasma.

Dans le cas de l'échantillon **P-ZMO 145° C** (élaboré à haute température), une diminution de la largeur des pics est observée après le recuit, correspondant à une augmentation de la taille des nanocristaux de  $ZnMn_2O_4$ . En effet, la taille des particules passe de 5 nm à 13 nm selon la loi Scherrer.

Enfin, l'allure du diffractogramme de P-ZMO 50° C avec recuit (figure 4.3) et le diffractogramme de P-ZMO 175°C (figure 4.1) sans recuit sont relativement similaires. Ceci montre l'apport bénéfique de l'association du plasma à une température de substrat modérée (175°C) pour l'obtention de  $ZnMn_2O_4$  nanocristallins sans passer par une étape de recuit.

#### En conclusion :

Nous avons montré qu'avec un plasma de 450 W et des températures de substrat modérées T =  $50-200^{\circ}$ C, des dépôts de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> polycristallins peuvent être obtenus en une seule étape. L'étape de recuit nécessaire à la cristallisation du ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans les méthodes conventionnelles [<u>1</u>, <u>4-6</u>] est donc évitée. Nous avons également mis en évidence que les particules formées sont anisotropes (probablement sous forme de plaquettes) avec des tailles moyennes apparentes de 13,5 nm. La haute réactivité des espèces oxydantes dans le plasma permettrait donc la formation des nanocristaux de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et l'énergie thermique apportée par le chauffage du substrat favoriserait la croissance de ces cristaux. Enfin, le procédé plasma favoriserait l'obtention de nanoparticules anisotropes de faible taille.

## IV.2.1.3. Composition chimique

La spectroscopie Raman peut être un bon moyen d'explorer la composition chimique des films minces déposés par le procédé plasma. Sachant que les précurseurs utilisés sont des organométalliques, il est important de voir si la partie organique est complètement éliminée lors du processus d'élaboration ou si des composés carbonés résiduels sont présents avec le ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Pour étudier cet aspect, les échantillons ZMO 250° C, P-ZMO 50° C, P-ZMO 75° C, P-ZMO 145° C, P-ZMO 175° C et P-ZMO 200° C ont été caractérisés par la spectroscopie Raman et les spectres correspondants sont présentés à la figure 4.4.



Figure 4.4: Spectres Raman de ZMO 250° C, P-ZMO 50° C, P-ZMO 75° C, P-ZMO 145° C, P-ZMO 175° C et P-ZMO 200° C sans recuit.

Théoriquement, selon l'analyse factorielle des groupes, les spinelles de type  $AMn_2O_4$ , (avec A= Mn, Mg, Zn), présentent les modes photoniques suivants T= 2A1g + 3B1g + B2g + 4Eg [7]. Dans le cas de nos échantillons, tous les spectres Raman des couches élaborées avec ou sans plasma présentent des bandes vibrationnelles. Le spectre Raman de **ZMO 250°C** présente un mode vibrationnel à 665 cm<sup>-1</sup> qui pourrait correspondre à des liaisons métal-oxygène. Il semble donc que le chauffage à 250°C entraîne la formation de liaisons manganèse-oxygène et/ou zinc-oxygène et donc la probable présence de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> amorphe.

Les spectres de **P-ZMO 50° C, P-ZMO 75° C, P-ZMO 145° C, P-ZMO 175° C** et **P-ZMO 200° C** montrent trois modes vibrationnels à 311, 356 et 666 cm<sup>-1</sup> qui correspondent bien aux modes photoniques de la spinelle de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Les bandes à basse fréquence (311 et 356 cm<sup>-1</sup>) peuvent être la contribution du site tétraédrique ZnO<sub>4</sub>; la bande à haute fréquence 666 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée aux vibrations impliquant le mouvement des oxygènes à l'intérieur de l'unité octaédrique MnO<sub>6</sub> qui peut représenter la symétrie A1g [<u>7</u>, <u>8</u>].Ainsi, la formation des liaisons Mn-O et Zn-O propres à l'environnement des cations dans la spinelle ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ne semble pas dépendre de la température du substrat, lors de l'élaboration par le procédé plasma.

Cependant, à basse température (50° C), deux larges bandes sont observées à 1358 cm<sup>-1</sup> et 1590 cm<sup>-1</sup> dans le spectre Raman de **P-ZMO 50° C**. Elles peuvent être attribuées à la bande D et à la bande G+D' des composés carbonés [9]. Cela signifie qu'à basse température du substrat, il y a du carbone provenant des précurseurs organométalliques dans le film mince. Il semblerait alors qu'à la température de 50°C, les précurseurs d'acétylacétonate et/ou d'acétate ne sont pas totalement décomposés par le plasma. Par contre aux températures supérieures ou égales à 75°C, les bande G et D des composés carbonés ne sont pas présentes dans les spectres Raman des films **P-ZMO 75° C, P-ZMO 145° C, P-ZMO 175° C et P-ZMO 200° C**. Cela montre qu'il n'y a pas de phase organique dans ces dépôts. Donc, une meilleure décomposition des précurseurs peut avoir lieu sous ces températures. Le carbone pourrait s'être oxydé sous forme de CO et CO<sub>2</sub> et sortir du réacteur avec les flux gazeux. Cela est probablement lié à la stabilité thermodynamique relative des espèces C=C et CO, CO<sub>2</sub> dans les mélanges C, O<sub>2</sub> en fonction de la température (voir le diagramme d'Ellingham en annexe).

## IV.2.1.4. Morphologie

L'exploration de la morphologie des films minces de  $ZnMn_2O_4$  a été menée grâce à des observations avec la microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique.

La figure 4.5-a, -b et -c présente les images MEB de la surface de l'échantillon **P-ZMO 50° C.** La surface du film **P-ZMO 50° C** est composée de sphères éparpillées aléatoirement sur le substrat. Leur taille peut atteindre deux microns et leur surface paraît lisse. Les sphères observées

pourraient être le résultat de la projection de microgouttelettes liquides sur la surface froide du substrat (50°C). L'oxydation et la solidification de la surface de ces ballons sous l'effet du plasma pourrait arriver en même temps que l'évaporation du solvant sous l'effet de la basse pression. C'est ce qui pourrait expliquer cette forme de « ballons », partiellement ou totalement, dégonflés. A fort agrandissement (figure 4.5-c), nous remarquons que les formes «ballons» sont recouverts de grains très petits qui font une dizaine de nanomètres, ce qui conforte l'hypothèse de la solidification de la surface des microgouttelettes avant leur totale évaporation.

Quant à la surface du film mince **P-ZMO 200° C**, présentée dans la figure 4.5-d, -e et –f, elle est plus dense et recouvre toute la surface du substrat comparé au **P-ZMO 50° C**. La morphologie peut être décrite comme étant des agglomérats sphériques micrométriques, avec des tailles allant de 1  $\mu$ m à 4  $\mu$ m, entassés et collés les uns aux autres donnant un aspect très rugueux. Les agglomérats sont eux-même constitués d'agrégats plus petits de tailles entre 200 nm et 700 nm. Dans la figure 4.5-f, nous pouvons remarquer que les agrégats sont composés de grains de petites tailles. Dans le médaillon de la même figure, nous pouvons apercevoir la taille des grains qui peut aller de 45 nm à 130 nm.

La morphologie du film **P-ZMO 200° C** pourrait s'expliquer par l'effet de la température élevée du substrat. En effet, sous l'effet de la chaleur du substrat, le solvant s'évapore plus rapidement et la vapeur, pouvant être composée de précurseurs organométalliques, formée à proximité du substrat chaud, s'adsorbent à la surface, diffuse et donne lieu à une nucléation de fines particules solides qui se déposent sur le substrat (principe du mécanisme de dépôt dans la technique CVD chemical vapor deposition).

En comparant les morphologies de **P-ZMO 50°C** et **P-ZMO 200°C**, nous pouvons déduire que la taille des grains de **P-ZMO 200°C** est nettement plus élevée que celle des grains de **P-ZMO 50°C**, à peine observables dans la figure 4.5-c. Par conséquent, l'effet de la température peut être conclu sur la nucléation et la croissance de particules de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ces observations au MEB vont dans le même sens que les résultats de la diffraction des rayons X car la température semble promouvoir la formation de grains et d'agglomérats plus volumineux.

La rugosité est une information très importante dans l'application finale à laquelle sont destinées les couches déposées par le procédé plasma dans la mesure où une rugosité plus importante équivaut une surface active plus grande et donc potentiellement une meilleure capacité électrochimique. L'état de rugosité des films **P-ZMO 50° C** et **P-ZMO 200° C** a donc été quantifié par microscopie à force atomique. La topographie AFM (2D et 3D avec des scans de 20 µm x 20 µm), des deux échantillons **P-ZMO 50° C** et **P-ZMO 200° C** est présentée respectivement dans la figure 4.6-a et figure 4.6-b. Nous observons que les deux surfaces sont très rugueuses offrant une surface spécifique importante. Ces clichés topographiques confirment les

observations MEB avec la présence de formes sphériques avec une hauteur maximale de 2,2 microns pour le **P-ZMO 50° C** et de 2,9 microns pour le **P-ZMO 200° C**. La surface des sphères dans **P-ZMO 50° C** parait lisse, alors que dans le cas de **P-ZMO 200° C**, nous remarquons la présence d'aspérités. La rugosité moyenne quadratique (Rms) calculée pour **P-ZMO 50° C** est de 323,7 nm et celle calculée pour **P-ZMO 200° C** est de 327,4 nm. Cela confirme la rugosité des deux échantillons et que la température du substrat n'a pas d'influence notable sur cet aspect. La rugosité des films est plus dépendante de la technique d'élaboration.



Figure 4.5 Images MEB à différents agrandissement de P-ZMO 50° C et de P-ZMO 200°C : faible agrandissement a et d, moyen agrandissement b et e, fort agrandissement c et f.



Figure 4.6: Résultats AFM des dépôts P-ZMO 50°C et P-ZMO 200°C.

# IV.2.1.5. Conclusion sur le rôle du plasma et la température du substrat sur l'obtention des films de $Zn_xMn_yO_z$

Cette première étude menée sur le rôle du plasma et de la température du substrat dans l'obtention de films minces de  $ZnMn_2O_4$  par le procédé plasma a permis de tirer plusieurs conclusions :

- Des films minces polycristallins de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> peuvent être obtenus sans recuit et en une seule étape avec des tailles moyennes apparentes de particules de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Ceci constitue un résultat fort intéressant suggérant l'utilisation possible de substrats sensibles aux hautes températures et l'élaboration de cathodes de ce type à des coûts réduits.
- La température du substrat à une influence importante sur la taille des cristallites. Une augmentation de la température du substrat se traduit par une augmentation de la taille des cristallites et une modification importante de la microstructure. En revanche, une température élevée du substrat sans la présence du plasma ne permet pas d'obtenir un matériau bien cristallisé. La température du substrat influence également la décomposition

des précurseurs organométalliques. Une basse température du substrat favorise la présence de carbone résiduel dans les échantillons tandis qu'une température importante favorise la formation d'un produit inorganique pur.

Au travers de cette première étude, nous avons pu valider un jeu de paramètres expérimentaux, à savoir une puissance plasma de 450 W et une température de substrat de 200°C permettant d'obtenir des films minces polycristallins de bonne qualité. Ces paramètres seront fixés systématiquement dans la suite de ce travail.

## IV.2.2. Effet de la composition du plasma sur les films minces $Zn_xM_yO_z$

## IV.2.2.1. Introduction

Comme présenté dans le chapitre 1, deux méthodes bien documentées sont proposées dans la littérature pour améliorer les performances électrochimiques du ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: la création de lacunes d'oxygènes à l'intérieur du réseau cristallin et l'hybridation avec des matériaux carbonés (graphène et nanotubes de carbone essentiellement) donnant lieu à un matériau modifié et/ou hybride.

Le procédé plasma offre la possibilité de contrôler la quantité d'agents oxydants (O, O\*, O<sub>2</sub>\*, O+) et d'agents réducteurs (C\*, C<sub>2</sub>\*, CO, CO<sub>2</sub>) susceptibles de réagir avec les précurseurs de Zn et Mn. Ceci est possible en contrôlant le taux du dioxygène et celui du méthane injectés dans le gaz plasma. L'objectif de cette partie est d'étudier l'impact de la composition du plasma sur les caractéristiques (structure, microstructure, composition chimique et morphologie) des films minces  $Zn_xMn_yO_z$ .

Pour cela, nous avons élaboré des films minces en faisant varier le pourcentage d'O<sub>2</sub> et celui du CH<sub>4</sub> injectés avec l'argon dans le plasma. Trois échantillons ont été déposés en fixant le pourcentage d'O<sub>2</sub> à 17,5%, à 7,5% et à 5%, et appelés respectivement, **P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 5% O<sub>2</sub>**. Un échantillon a été déposé en utilisant uniquement de l'argon comme gaz plasma, appelé **P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>**. Enfin, trois autres échantillons ont été élaborés en fixant le pourcentage de CH<sub>4</sub> à 5%, à 7,5% et à 12,5%, appelés : **P-ZMO 5% CH<sub>4</sub>**, **P-ZMO 7,5% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 12,5% CH<sub>4</sub>**. Dans cette étude, la solution de précurseurs est identique à celle utilisée dans la partie précédente. Des substrats de verre ont été utilisés avec une température fixée à 200°C. La puissance plasma est de 450 W pour tous les dépôts de cette série d'échantillons. Le temps de déposition est toujours de 30 min. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau 4.3.

Echantillons	% O <sub>2</sub> -%CH <sub>4</sub> dans le volume de gaz plasmagène total (400 mL/min)	Puissance de la décharge plasma (W)	Pression dans le réacteur plasma (mbar)	Substrat	Température du substrat (°C)	Temps de dépôt (min)
P-ZMO 17,5%O <sub>2</sub>	%02=17,5/%CH4=0					
P-ZMO 7,5%O2	%0 <sub>2</sub> =7,5 / %CH <sub>4</sub> =0					
P-ZMO 5%O2	%02=5 / %CH4=0		0,6	Verre	200	30
P-ZMO 0%O2, 0%CH4	%02=0 / %CH4=0	450				
<b>P-ZMO 5%CH</b> <sub>4</sub>	%0 <sub>2</sub> =0 / %CH <sub>4</sub> =5					
P-ZMO 7,5%CH <sub>4</sub>	%02=0 / %CH4 =7,5					
P-ZMO 12,5%CH <sub>4</sub>	%02=0 / %CH4 =12,5					

## Tableau 4.3: Conditions opératoires prises en compte dans le dépôt des films Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> à différentes compositions de gaz plasma.

## IV.2.2.2. Structure et microstructure

L'étude des propriétés structurales et microstructurales de ces échantillons a été menée en utilisant, comme précédemment, la diffraction des RX, en s'appuyant sur des affinements structuraux de type Rietveld, et la microscopie électronique en transmission.

Les diffractogrammes des échantillons élaborés à différentes compostions de gaz plasma cités dans le tableau 4.3 sont présentés dans la figure 4.7. Dans cette série d'échantillons, l'épaisseur des films a été suffisante pour permettre une acquisition des données en configuration classique Bragg-Brentano  $\Theta$ - $\Theta$ .

Tous les diffractogrammes des films déposés avec de l'oxygène dans le plasma (P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 5% O<sub>2</sub>) présentent des pics de diffraction attestant du caractère cristallin des matériaux élaborés. Il en est de même, pour les films élaborés avec de l'argon pur P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> et un mélange argon+5% de CH<sub>4</sub>, P-ZMO 5% CH<sub>4</sub>. En revanche, les diffractogrammes des couches déposées avec 7,5% de CH<sub>4</sub> et 12,5% de CH<sub>4</sub>, P-ZMO 7,5% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 12,5% CH<sub>4</sub> ne présentent aucun pic de diffraction, indiquant que les films élaborés dans ces conditions sont amorphes. Cette première observation met déjà en évidence le fort impact de la composition du plasma sur les propriétés structurales des couches.



Figure 4.7: Diffractogrammes des films P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>, P-ZMO 5% CH<sub>4</sub>, P-ZMO 7,5% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 12,5% CH<sub>4</sub>.

Dans ce qui suit, les résultats d'analyses fines réalisées pour chacun des diffractogrammes de la figure 4.7 sont présentées :

#### • P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>

Tous les pics de diffraction de l'échantillon P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> peuvent être attribués sans ambiguïté à la phase spinelle de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (figure 4.8-a). Nous remarquons que le ratio d'intensité  $I_{(211)}/I_{(103)} = 0,86$  est différent du même ratio donné par le diffractogramme de l'échantillon P-ZMO 200° C  $I_{(211)}/I_{(103)} = 2,46$  (figure 4.2-a). Cette différence est attribuée à l'évolution de la configuration du procédé plasma entre les deux séries d'échantillons. Nous remarquons que le ratio de P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> est également différent du ratio donné dans le fichier CIF COD <u>9012842</u> ( $I_{(211)}/I_{(103)} = 1,30$ ). Deux hypothèses ont été envisagées pour expliquer cette singularité :

- La présence d'une orientation préférentielle des grains au sein du film ;
- La présence de nanoparticules anisotropes.



Figure 4.8: a) Diffractogramme RX. b, c) Résultats de l'affinement de Rietveld sur. d) Images HRTEM de l'échantillon P-ZMO 17,5%O<sub>2</sub>.

La largeur à mi-hauteur des pics semblant relativement constante sur tous les pics du diffractogramme, un premier affinement de type Rietveld a été réalisé en considérant des particules isotropes avec différentes orientations préférentielles. Une amélioration notable de la qualité de l'affinement a été observée en sélectionnant une orientation préférentielle selon la direction [001]. Néanmoins, cet affinement étant toujours perfectible, un modèle permettant de prendre en compte des particules anisotropes a été ajouté. Les résultats de l'affinement sont présentés dans la figure 4.8-b et 4.8-c. (Remarque : L'affinement a été réalisé sur le diffractogramme de l'échantillon P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> obtenu en incidence rasante afin de limiter la contribution du substrat).

La bonne qualité de l'affinement de Rietveld confirme la formation de  $ZnMn_2O_4$  nanocristallin. Les paramètres microstructuraux affinés correspondent à :

- Un taux de microdéformations négligeables ;
- Une orientation préférentielle des grains selon la direction [001] ;
- Une taille moyenne apparente de particules l'ordre de 20,8 nm ;
- Une anisotropie en taille des particules avec une taille plus importante dans la direction perpendiculaire au plan (200), soit selon l'axe a de la maille, et plus petite dans la direction perpendiculaire au plan (004), soit selon l'axe c. Ces observations laissent penser que les nanoparticules de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pourraient être sous forme de plaquettes plus épaisses que dans le cas du film P-ZMO 200°C ;
- Les valeurs des paramètres de maille sont conformes à celle présentées dans la littérature.

Les clichés HRTEM de l'échantillon **P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>** sont présentés dans la figure 4.8-d. La présence de nanoparticules bien cristallisées y est observée comme suggérée par la DRX. Des mesures de distances interréticulaires ont été réalisées et correspondent toutes aux distances interréticulaires de la spinelle ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ces résultats viennent donc confirmer les résultats de diffraction des RX.

## • P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>

Le diffractogramme de l'échantillon P-ZMO 7,5%  $O_2$  est présenté dans la figure 4.9-a. En plus des pics de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (labellisés a), des pics supplémentaires sont observés dans le diffactogramme et ont pu être attribués respectivement à la phase ZnO wurtzite (labellisés b) et la phase cubique MnO (labellisés c). Afin de déterminer les proportions et d'étudier les propriétés structurales et microstructurales de chaque phase dans l'échantillon, un affinement de type Rietveld a été réalisé sur le diffractogramme de l'échantillon P-ZMO 7,5%  $O_2$ . Les résultats de l'affinement sont présentés dans la figure 4.9-b et 4.9-c.

La bonne qualité de l'affinement de Rietvled confirme que le film mince P-ZMO 7,5%  $O_2$  est bien constitué d'un mélange ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnO et ZnO nanocristallins. Les paramètres microstructuraux affinés correspondent à :

- Un taux de microdéformations négligeables ;
- Les tailles moyennes apparentes des grains des différentes phases sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres : 29 nm pour ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 13 nm pour MnO et 13 nm pour ZnO. Néanmoins, les résultats de l'affinement suggèrent de l'anisotropie pour chacune des phases.



#### Figure 4.9: a) Diffractogramme RX. b, c) Résultats de l'affinement de Rietveld sur le diffractogramme. d) Images HRTEM de l'échantillon P-ZMO 7,5 % 02.

 Les paramètres de maille obtenus sont globalement conformes à ceux des fichiers CIF pour les trois différentes phases. De la même manière, que pour P-ZMO 200° C, on remarque néanmoins une dilatation de la maille de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> selon l'axe c.

Les résultats de l'affinement de Rietveld permettent d'obtenir les proportions massiques des phases comme suit :

- ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 64% (phase majoritaire);
- ZnO 29%;
- MnO 7%.

Les clichés HRTEM de l'échantillon P-ZMO 7,5%  $O_2$  sont présentés dans la figure 4.9-d. Nous observons bel et bien des particules cristallisées. Des mesures de distances interréticulaires ont été réalisées. Dans ce cas, il est difficile de correspondre chaque distance intéréticulaire à sa phase, car les distances interréticulaires du ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, du MnO et du ZnO sont très proches l'une de l'autre. Cependant, nous avons pu identifier la distance interréticulaire 0,482 nm correspondante à la famille de plans (101) du cristal ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et la distance interréticulaire 0,223 nm correspondante à la famille de plans (200) du cristal MnO. Ces résultats viennent confirmer les résultats de diffraction des RX.

#### • P-ZMO 5% O<sub>2</sub>

Le diffractogramme de l'échantillon P-ZMO 5%  $O_2$  est présenté dans la figure 4.10-a. Comme avec l'échantillon précédent, les pics des phases ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (labellisés a), ZnO wurtzit (labellisés b) et MnO cubique (labellisés c) ont été identifié dans le diffactogramme de P-ZMO 5% O<sub>2</sub>. En revanche, contrairement au diffractogramme de P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>, l'intensité du pic (200) de la phase MnO est plus intense que tous les pics du diffractogramme P-ZMO 5% O<sub>2</sub>. Cela pourrait indiquer des proportions massiques de chaque phase différentes de l'échantillon précédent. Alors, afin de déterminer les proportions et d'étudier les propriétés structurales et microstructurales de chaque phase dans l'échantillon, un affinement de type Rietveld a été réalisé sur le diffractogramme de l'échantillon P-ZMO 5% O<sub>2</sub>. Les résultats de l'affinement sont présentés dans la figure 4.10-b et 4.10-c.

La bonne qualité de l'affinement de Rietvled confirme que le film mince P-ZMO 5%  $O_2$  est bien constitué d'un mélange ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnO et ZnO nanocristallins. Les paramètres microstructuraux affinés correspondent à :

- Un taux de microdéformations négligeables ;
- Une orientation préférentielle des grains de MnO selon la direction [100] ;
- Les tailles moyennes apparentes des grains des différentes phases sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres : 30 nm pour ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 35 nm pour MnO et 14 nm pour ZnO. Néanmoins, les résultats de l'affinement suggèrent la présence de nanoparticules anisotropes seulement pour la phase ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Les résultats de l'affinement de Rietveld permettent d'obtenir les proportions massiques des phases comme suit :

- ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 57% (phase majoritaire);
- ZnO:6%;
- Mn0:37%.

#### • P-ZMO 0% 02, 0% CH4, P-ZMO 5% CH4, P-ZMO 7,5% CH4, P-ZMO 12,5% CH4:

Le diffractogramme des échantillons P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>, P-ZMO 5% CH<sub>4</sub>, P-ZMO 7,5% CH<sub>4</sub>, P-ZMO 12,5% CH<sub>4</sub> sont présentés dans la figure 4.11. Les pics de la phase MnO (labellisés c) sont identifiables sur les diffractogrammes de P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 5% CH<sub>4</sub>. Un pic observé à 20=9,46° (labellisé  $\gamma$ ) correspondant au pic (002) de l'oxyde de graphène [10-12] et deux autres petits pics (labellisés  $\varphi$  à 33,62° et 44,23°) sont observés sur le diffractogramme de P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>. Au niveau des diffractogrammes de P-ZMO 7,5% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 12,5% CH<sub>4</sub>, deux petites contributions, très larges, à 35,5° et à 44,23° ( $\varphi$ ) pourraient correspondre à des composés organiques ou aux pics de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A ce stade il est difficile de conclure sur l'origine de ces contributions.

Des analyses de fonctions de distribution de paires atomiques (méthode PDF) ont été entreprises afin d'étudier la structure locale de ces échantillons. Cette méthode, basée sur des mesures de diffusion totale des rayons X, est un outil très puissant permettant de décrire la structure atomique locale des nanomatériaux. Elle est capable de fournir des informations quantitatives sur les ordres à courte, moyenne et longue distances dans la structure atomique d'un échantillon en incluant toutes les déviations par rapport à la structure atomique idéale du cristal. Elle n'est pas limitée par les échantillons dépourvus d'ordre à longue distance comme les nanoparticules de très faible taille et les matériaux amorphes, comme c'est le cas pour les échantillons **P-ZMO 7,5% CH**<sub>4</sub> et **P-ZMO 12,5% CH**<sub>4</sub>. Les mesures de diffusion totale des rayons X ont été réalisées au synchrotron DESY (Allemagne) et sont actuellement en cours d'analyse.

Cependant la faible quantité de matière déposée, la contribution importante du substrat et la présence d'éléments chimiques très légers dans le film rendent très complexes cette démarche.

a a b a b a b c a b c a b c a b c a b c a c a b c a c a b b c a a b b b c a a b b b b c a a c a a c a a c a a c a a c a a c a a c a a c a a c a a c a a a c a a a c a a a a c a a a a a a a a a a a a a	Phases $\begin{bmatrix} a & ZnMn_2O_4 \\ b & ZnO \\ C & MnO \end{bmatrix}$ P-ZMO 5% $O_2$	b B B B B B B C C C C C C C C C C C C C	16,8 5,7 • Di • Di • Di • Di • Po 5% O <sub>2</sub>	agramme expérimental agramme calculé fférence ssitions des pics		
15 20 25 30 35 40	45 50 55 60 65	70 10 20	30 40 50	60 70 80 90		
C 26	) (°)		20 (°)			
Phase 1 (% massique)	ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (57%)					
Groupe d'espace		Tétragor	a I <sub>41/a</sub> md			
	Résultat	Rietveld	Fichier CIF: COD 9012842			
Paramètres de maille	a, b	5,75 Å	a, b	5,72 Å		
	С	9,31 Å	С	9,24 Å		
	(200)	28,3 nm				
Tailla dan mintallitan	(004)	34,4 nm				
Taille des cristallites	(101)	29,7 nm	]			
	Moyenne apparente	30,3 nm	]			
Phase 2 (% massique)	MnO (37%)					
Groupe d'espace	Cubique Fm3m					
Denemètres de meille	Résultat	Rietveld	Fichier CIF: COD 1514226			
Parametres de maine	a, b, c	4,40 Å	a, b, c	4,49 Å		
Taille des cristallites	Moyenne apparente	35,2 nm				
Phase 3 (% massique)	ZnO (6%)					
Groupe d'espace	Hexagonal P6 <sub>3</sub> mc					
	Résultat	Rietveld	Fichier CIF: COD 2300450			
Paramètres de maille	a, b	3,26 Å	a, b	3,25 Å		
	С	5,23 Å	С	5,21 Å		
Taille des cristallites	Moyenne apparente	14,4 nm				

Figure 4.10: a) Diffractogramme RX. b, c) Résultats de l'affinement de Rietveld sur le diffractogramme de P-ZMO 5% O<sub>2</sub>.



Figure 4.11: Diffractogrammes RX de P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>, P-ZMO 5% CH<sub>4</sub>, P-ZMO 7,5% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 12,5% CH<sub>4</sub>.

## Synthèse sur l'influence de la composition plasma sur les propriétés structurales et microstructurales des films minces Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>

Lorsque la quantité d'O<sub>2</sub> dans le plasma baisse, la quantité d'agents oxydants (O, O\*) baisse ce qui fait baisser la stœchiométrie en oxygène dans le système  $Zn_xMn_yO_z$ . Alors, les phases MnO et ZnO commence à se former dès lors que la quantité d'agents oxydants n'est plus suffisante pour former le ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ceci peut expliquer qu'à 17,5% O<sub>2</sub> (P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>), nous observons la formation de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mais à des taux d'O<sub>2</sub> intermédiaires 7,5% et 5% (P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 5% O<sub>2</sub>), nous obtenons le mélange ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnO et ZnO.

Nous pouvons observer aussi que quand le plasma devient réducteur, la formation de MnO est favorisée au détriment des autres phases. Si bien qu'à 0% O<sub>2</sub> et 5% CH<sub>4</sub> (**P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>**, **P-ZMO 5% CH<sub>4</sub>**), seule la phase MnO est présente dans les films minces.

Quand le plasma est très réducteur, typiquement avec 7,5% CH<sub>4</sub> et 12,5% CH<sub>4</sub>, les films minces **P-ZMO 7,5% CH<sub>4</sub>** et **P-ZMO 12,5% CH<sub>4</sub>** sont amorphes. Dans ces conditions, il semblerait que le plasma est extrêmement pauvre en agents oxydants pour former le système Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> cristallisé.

D'après les proportions massiques des phases dans les films, nous pouvons remarquer que globalement, l'état d'oxydation des atomes de Mn présents dans les différents échantillons passe de +3 à 2+ quand le plasma passe d'oxydant à réducteur.

Nous remarquons aussi que la présence de zinc dans les films est dépendante de la composition du gaz plasma. Les phases contenant du zinc n'apparaissent que si le % d'O<sub>2</sub> est égal ou

supérieur à 5%. A ce stade, deux hypothèses peuvent être avancées : 1) les films ne contiennent pas de zinc quand le plasma est réducteur. 2) Le zinc est sous forme d'oxyde amorphe dans le dépôt. Dans les deux cas, d'autres investigations sont nécessaires pour approfondir cet aspect. Pour tenter d'expliquer la formation de MnO à l'instar de ZnO à 0% O<sub>2</sub> ou 5% CH<sub>4</sub> dans le plasma, nous présentons le diagramme d'Elingham en annexe où nous remarquons que l'énergie libre de formation de MnO est plus faible que l'énergie libre de formation de ZnO, ce qui pourrait justifier la formation de MnO plutôt que ZnO dans les films **P-ZMO 5% CH**<sub>4</sub> et **P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH**<sub>4</sub>.

Par ailleurs, la composition du plasma ne semble pas avoir un impact très conséquent sur la taille des particules comme c'est le cas avec la température du substrat. La taille des cristallites est entre 12 nm et 35 nm. Par contre, la composition plasma a un effet sur l'orientation des cristallites. En effet, nous observons une orientation préférentielle des grains de  $ZnMn_2O_4$  selon la direction [001] dans le film P-ZMO 17,5%  $O_2$  et une orientation préférentielle des grains de MnO selon la direction [100] dans le film P-ZMO 5%  $O_2$ . Cette dernière observation va dans le sens des observations de K. baba lors de sa thèse sur l'effet du taux d' $O_2$  dans le plasma sur l'orientation préférentielle des grains de ZnO recuits.

En conclusion, les phases formées à partir de la solution de Zn+Mn, dépendent fortement de la composition de gaz plasma ainsi que de leur stabilité thermodynamique. Il est clair donc que la composition du gaz plasma a une influence directe sur les propriétés structurales et microstructurales des films minces  $Zn_xMn_yO_z$ . Le tableau 4.4 synthétise l'effet de la nature du plasma sur la composition phasique, la taille des cristallites et l'état d'oxydation des atomes de Mn dans les films minces élaborés à diverses compositions de gaz plasma  $Zn_xMn_yO_z$ :

Echantillon	Composition phasique (% massique)		Taille des cristallites			Etat d'oxydation des atomes de Mn	
P-ZMO 17,5% O <sub>2</sub>	ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			~100% Mn <sup>3+</sup>	
	100 /0			20,0 mm			
	ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Zn0	MnO	ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnO	MnO	90% Mn <sup>3+</sup> 10% Mn <sup>2+</sup>
P-ZMO 7,5% O <sub>2</sub>	67%	29%	7%	29,3 nm	12,8 nm	12,5 nm	
	ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Zn0	MnO	ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnO	MnO	60% Mn <sup>3+</sup> 40% Mn <sup>2+</sup>
P-ZMO 5% O <sub>2</sub>	57%	6%	37%	30,3 nm	14,4 nm	35,2 nm	
P-ZMO 0% O2, 0% CH4	MnO		/			~100% Mn <sup>2+</sup>	
P-ZMO 5% CH4	MnO		/			~100% Mn <sup>2+</sup>	
P-ZMO 7,5% CH4	Amorphe		/			/	
P-ZMO 12,5% CH <sub>4</sub>	Amorphe		/			/	

Tableau 4.4: Récapitulatif de la composition phasique, la taille des cristallites et l'état d'oxydation du Mn dans les échantillons Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> élaborés à diverses compositions de gaz plasma.

## IV.2.2.3. Composition chimique

Les films minces P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>, P-ZMO 5% CH<sub>4</sub> P-ZMO 7,5% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 12,5% CH<sub>4</sub> ont été caractérisés par la spectroscopie Raman afin d'explorer leur composition chimique. Les spectres Raman sont présentés à la figure 4.12. D'une manière générale, deux types de contributions peuvent être observées :

- 1) Les réponses des vibrations des liaisons métal-oxygène du système Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, à savoir :
- Les bandes 311 cm<sup>-1</sup> et 359 cm<sup>-1</sup> correspondantes aux liaisons Zn-O dans les sites tétraédriques de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [<u>8</u>, <u>13</u>, <u>14</u>]. Néanmoins, il faut noter aussi que ces bandes peuvent être trouvées dans les spectres d'oxydes de manganèse (MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>) [<u>15-18</u>] ;
- La bande 666 cm<sup>-1</sup> correspondante aux liaisons Mn-O dans les sites octaédriques du ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [<u>7</u>];
- 2) Les réponses des vibrations des liaisons contenant du carbone [19, 20], qui sont :
  - La bande G à 1583 cm<sup>-1</sup> associée à un mode de phonon doublement dégénéré au centre la zone de Brillouin des réseaux de carbones hybridés sp<sup>2</sup> (Graphite, Graphène, Oxyde de graphéne, Oxyde de graphène réduit (rGO) etc.) ;
  - Les bandes D (1367 cm<sup>-1</sup>) et D' (1622 cm<sup>-1</sup>) qui sont des contributions induites par des défauts ou du désordre. ces défauts peuvent se présenter sous forme de : substitutions dans les sites interstitiels, joints de grains, oxydation (liaisons C-O), contrainte, plis (wrinkles), etc. Une manière de quantifier les défauts dans les matériaux graphitiques est de calculer le ratio d'intensité *I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>*. Plus ce ratio est élevé plus il y a des défauts. D'autre part, ce ratio est inversement proportionnel à la taille des domaines graphitiques cristallins [21, 22] [23];
  - La bande G' (2713 cm<sup>-1</sup>), aussi appelée 2D, car situé au double de la fréquence de la bande D, est sensible à l'ordre d'empilement de feuilles de graphène le long de l'axe c. Plus le ratio I<sub>G</sub>, /I<sub>G</sub> est élevé moins il y a de feuilles de graphène sur l'axe c.



Figure 4.12: Spectres Raman des films minces  $Zn_xMn_yO_z$  élaborés à diverses compositions de gaz plasma. <u>Observations sur les contributions de</u>  $Zn_xMn_yO_z$ :

- Le spectre Raman de l'échantillon **P-ZMO 17,5% O**<sub>2</sub> montre la présence des bandes caractéristiques des liaisons Zn-O et Mn-O ;
- Lorsque le plasma passe d'oxydant à réducteur, du spectre Raman de P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub> au spectre raman de P-ZMO 7,5% CH<sub>4</sub>, l'intensité des bandes des liaisons Zn-O et la largeur à mi-hauteur de la bande de la liaison Mn-O baissent progressivement. Aussi, un shift vers les basses fréquences d'environ 12 cm<sup>-1</sup> est observé pour la bande Mn-O ;
- Le spectre de l'échantillon **P-ZMO 12,5% CH**<sub>4</sub> ne présente aucune bande dans la gamme spectrale de 100 cm<sup>-1</sup> à 1000 cm<sup>-1</sup>.

#### Interprétations & réflexions :

- Le spectre Raman de P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> est typique de la spinelle ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ces observations sont en adéquation avec l'analyse DRX du même échantillon et le spectre Raman de P-ZMO 200° C dans la figure 4.4 ;
- La diminution progressive de l'intensité des bandes Zn-O dans les spectres de P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 5% O<sub>2</sub> correspond à la baisse progressive de la quantité de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans les

films comme vu avec les résultats de l'affinement de Rietveld sur les diffractogrammes de ces deux échantillons ;

- Le shift de la bande de Mn-O indique la réduction du manganèse, en se référant aux travaux de S. Bernardini *et al.* [24] qui en parfaite adéquation avec les résultats de DRX montrent que la quantité de MnO (+2) augmente et celle de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (+3) diminuent quand le plasma passe d'oxydant à réducteur. Alors la bande Mn-O à 654 cm<sup>-1</sup> dans le spectre Raman de P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 5% CH<sub>4</sub> correspond à la phase MnO constituant majoritaire de ces échantillons ;
- Le spectre de **P-ZMO 7,5% CH**<sub>4</sub> présente la bande de Mn-O. En tenant compte des résultats de DRX pour cet échantillon, nous pouvons conclure que ce film est constitué de MnO amorphe ;
- L'absence de la bande Mn-O sur le spectre Raman de la couche **P-ZMO 12,5% CH**<sub>4</sub> indique l'absence de MnO dans l'échantillon.

#### Observations sur les contributions de carbone:

- Tous les spectres Raman présentent des contributions dans la gamme spectrale de 1000 cm<sup>-1</sup> à 3200 cm<sup>-1</sup> liées aux composés carbonés sauf le spectre de l'échantillon P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> qui ne présente aucune contribution dans cette gamme spectrale ;
- Les spectres Raman des échantillons P-ZMO 7,5 % O<sub>2</sub> et P-ZMO 5% O<sub>2</sub> présentent deux bandes peu intenses et très larges : la première peut être attribuée à la bande D et la deuxième pourrait être le résultat de la convolution des deux bandes G et D' appelée ici G+D' ;
- En plus des bandes D et G, le spectre du film **P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH**<sub>4</sub> montre la présence de la bande G' avec une très faible intensité ;
- Quand le taux de méthane augmente dans le plasma, typiquement lors de l'élaboration des films P-ZMO 5% CH<sub>4</sub>, P-ZMO 7,5% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 12,5% CH<sub>4</sub>, les bandes D et G et G' deviennent plus intenses et plus fines ce qui permet l'observation des bandes D' et G+D.
- Une contribution de faible intensité visible à 2333 cm<sup>-1</sup> est présente sur tous les spectres raman de cette série d'échantillons. C'est la réponse de N<sub>2</sub> présent dans l'air entre le faisceau de laser et l'échantillon [20].

Interprétations:

- •Le carbone présent dans les films minces peut provenir de la partie organique des précurseurs d'acétylacétonate de zinc et d'acétate de manganèse. Il peut prévenir aussi du méthane ajouté au gaz plasmagène ;
- L'absence de contribution des composés carbonés dans le spectre du film P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> peut s'expliquer par le caractère très oxydant du plasma ainsi formé. Il semblerait qu'à cette quantité d'oxygène, le carbone s'oxyde totalement et peut s'échapper du réacteur sous forme de CO et/ou CO<sub>2</sub>;
- Les deux bandes très larges à D: 1362 cm<sup>-1</sup> et G+D': 1589 cm<sup>-1</sup> présentent dans les spectres de P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 5%O<sub>2</sub> pourraient indiquer la présence de carbone amorphe dans ces deux échantillons. En effet, la largeur des bandes D et G+D' indique une présence conséquente de désordre [25, 26].
- Dans le spectre de l'échantillon P-ZMO 0%O<sub>2</sub>, 0%CH<sub>4</sub>, la diminution de la largeur de la bande G+D' fait mieux apparaître la bande G du graphite. Ceci est accompagné de l'apparition de la bande G', habituellement apparente que dans le carbone graphènique bien cristallin [26]. Ces observations, dirigent la reflexion vers la présence de carbone ordonné dans le film mince. D'autres parts, le fait que la valeur du rapport d'intensités  $I_D/I_G$  soit proche de 1 indique la présence de défauts. La présence d'un mélange de plusieurs phases organique/inorganique, dont l'organisation n'est pas idéale dans le dépôt, contribue probablement à faire augmenter ce rapport. Compte tenu de ces éléments et en se référant aux résultats de DRX de l'échantillon P-ZMO 0%O<sub>2</sub>, 0%CH<sub>4</sub> l'hypothèse de la formation de feuilles d'oxyde de graphène est privilégiée dans ce film mince [10, 26-28].
- Lorsque le plasma est réducteur (plasma contenant du méthane), la largeur des bandes de carbone diminue fortement et l'intensité des bandes G et G' augmentent. Ceci indique l'augmentation de la taille des domaines d'oxyde de graphène et l'amélioration de sa qualité cristalline. La valeur du rapport  $I_D/I_G$  dans les spectres de P-ZMO 5% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 7,5% CH<sub>4</sub> est respectivement de 1,0 et 1,1 mettant en évidence relativement la bonne qualité cristalline des feuilles de graphène. Cela laisse penser que de l'oxyde de graphène réduit (rGO) est formé dans ces échantillons [26, 29-31]. Néanmoins, le rapport  $I_D/I_G$  augmente et atteint 1,27 pour l'échantillon P-ZMO 12,5% CH<sub>4</sub> indiquant un taux de défauts très important et une qualité cristalline moins bonne que les deux échantillons précédents.

En conclusion, grâce à la spectroscopie Raman, nous avons pu mettre en évidence la forte influence de la composition du gaz plasma sur la composition des dépôts  $Zn_xMn_yO_z$  en apportant

notamment plus de précisions sur la partie organique de ces films. Le tableau 4.5 récapitule les caractéristiques des différents échantillons élaborés en variant la composition du gaz plasma.

Echantillon	Partie inorganique	Partie organique	
P-ZMO 17,5% O <sub>2</sub>	Zn-O et Mn-O (ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	/	
P-ZMO 7,5% O <sub>2</sub> P-ZMO 5% O <sub>2</sub>	Zn-0 et Mn-0 (ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + ZnO + MnO)	Carbone amorphe	
P-ZMO 0% O <sub>2</sub> , 0% CH <sub>4</sub>	Mn-0 (MnO)	Oxyde de graphène	
P-ZMO 5% CH4	Mn-0 (MnO)	Oxyde de graphène réduit	
P-ZMO 7,5% CH <sub>4</sub>	Mn-O (amorphe)	Oxyde de graphène réduit	
P-ZMO 12,5% CH4	/	Oxyde de graphène réduit avec beaucoup de défauts.	

Tableau 4.5: Récapitulatif de la composition chimique des films minces Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> élaborés à diverses compositions de gaz plasma

Les surfaces des films minces déposés à diverses compositions de gaz plasma : P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>, et P-ZMO 7,5% CH<sub>4</sub>, ont été caractérisées par XPS. L'objectif est d'étudier la nature des éléments chimiques, leurs valences, d'explorer les éventuels défauts microstructuraux ainsi que l'homogénéité chimique de surface des films. Ces mesures ont été effectuées par M. Frégnaux, ingénieur de recherche, à l'Institut Lavoisier (ILV UMR 8180 CNRS) de l'université de Versailles Saint Quentin en Yvelines.

Comme l'échantillon **P-ZMO 17,5% O**<sub>2</sub> a servi de référence dans ce travail, son spectre XPS à large balayage est présenté à la figure 4.13-a. Des pics relatifs aux éléments Zn, Mn, O et C sont apparents. L'élément Na issu de la diffusion du substrat est aussi présent dans le spectre.

La figure 4.13-b montre le spectre XPS du niveau de cœur Mn2p où les deux pics centrés à 640,98 eV et 653,08eV correspondent aux Mn2p<sub>3/2</sub> et Mn2p<sub>1/2</sub> respectivement. Aussi, ils sont séparés par un  $\Delta E=12,1$  eV confirmant la présence de Mn (+3) dans le ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [<u>32-34</u>]. La figure 4.13-c illustre le spectre XPS relatif au niveau de cœur Zn2p. Les deux pics situés à 1020,88 eV et 1043,98 eV correspondent aux Zn2p<sub>3/2</sub> et Zn2p<sub>1/2</sub> du Zn (2+).  $\Delta E=23,1$  eV sépare les deux pics, ce qui est en adéquation avec la littérature [<u>30</u>, <u>35</u>]. Le spectre du niveau de cœur O1s, présenté à la figure 4.13-d, présente une contribution suivie d'un épaulement. Après une déconvolution, la contribution à 529,55 eV correspond aux oxygènes des oxydes métalliques (Mn-O et Zn-O) [<u>36</u>, <u>37</u>]. La contribution à 531,43 eV pourrait correspondre aux groupements – OH et C-O [<u>30</u>] et/ou aux espèces oxydées adsorbées à la surface, telle que la vapeur d'eau [<u>37</u>, <u>38</u>]. Enfin, dans la figure 4.13-e, le spectre XPS du niveau de cœur C1s est présenté. La déconvolution du spectre donne lieu à trois contributions : 285,05 eV relatifs aux groupements

C-C (carbone hybridé sp3), 286,25 eV relatifs aux C-O et 288,55 eV relatifs aux O-C=O [38]. Sachant, que le spectre Raman (figure 4.12, P-ZMO 17,5%  $O_2$ ) de cet échantillon ne présente aucune contribution liée au carbone, une contamination est probable pour expliquer les contributions du C1s.



Figure 4.13: Résultats XPS de l'échantillon P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> : a) Spectre global ; b) Niveau de cœur Mn2p ; c) Niveau de cœur Zn2p ; d) Niveau de cœur O1s ; e) Niveau de cœur C1s. Pour les figures d et e, courbe bleue foncée : données expérimentales, courbe rouge : signal calculé, courbe orange : déconvolution des contributions, courbe bleue sur la partie supérieure : résidu.

La figure 4.14 montre la comparaison des spectres XPS normalisés des niveaux de cœur Mn2p, Zn2p, O1s et C1s des échantillons **P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>**, **P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>**, **P-ZMO 5% O<sub>2</sub>**, **P-ZMO 0%**  **O**<sub>2</sub>, **0% CH**<sub>4</sub>, **P-ZMO 7,5% CH**<sub>4</sub>. Au niveau des spectres de Mn2p (Figure 4.14-a), une contribution en plus de Mn2p<sub>1/2</sub> et Mn2p<sub>3/2</sub> se trouve dans les échantillons **P-ZMO 5% O**<sub>2</sub>, **P-ZMO 0% O**<sub>2</sub>, **0% CH**<sub>4</sub>, et **P-ZMO 7,5% CH**<sub>4</sub>. Cette contribution, appelée fonction satellite, indique la présence de Mn<sup>2+</sup> (MnO) [<u>39</u>, <u>40</u>].



Figure 4.14 Comparaison des résultats XPS des échantillons P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>, P-ZMO 7,5% CH<sub>4</sub> : a) Niveau de cœur Mn2p ; b) Niveau de cœur Zn2p ; c) Niveau de cœur O1s ; d) Niveau de cœur C1s.

Alors, nous pouvons conclure que pour les pourcentages d'O<sub>2</sub> supérieurs à 5% dans le plasma, le  $Mn^{3+}$  (ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) est prédominant en surface des films minces. Alors que pour des pourcentages inférieurs à 5% d'O<sub>2</sub>, c'est le Mn<sup>2+</sup> (MnO) qui prédomine. Ce résultat vient confirmer les analyses de phases faites grâce à la DRX. La figure 4.14-b présente les spectres XPS du niveau de cœur Zn2p. Les contributions Zn2p<sub>3/2</sub> et Zn2p<sub>1/2</sub> ne sont présentes que dans les spectres de **P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 5% O<sub>2</sub>.** Aucune contribution notable de Zn 2p<sub>3/2</sub> et Zn 2p<sub>1/2</sub> n'apparaît dans les spectres des échantillons **P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH**<sub>4</sub> et **P-ZMO 7,5% CH**<sub>4</sub>. Ceci était attendu car les deux échantillons sont composés uniquement de la phase MnO. Les niveaux de cœur normalisés de O1s sont présentés à la figure 4.14-c. Les mêmes contributions sont présentes dans tous les spectres des échantillons élaborés à diverses compositions de gaz plasma : oxydes métalliques : 529,55 eV et carbonates, hydroxydes ou oxyhydroxydes : 531,43 eV. Par ailleurs, une augmentation de l'intensité de la contribution à 531,43 eV est observée

lorsque le taux d'oxygène baisse dans le plasma. Puis, elle diminue pour l'échantillon **P-ZMO 7,5% CH**<sub>4</sub>. Selon la littérature [41-45], ce phénomène peut être expliqué par la création de défauts d'oxygène dans la maille des oxydes métalliques : En effet, l'augmentation de cette contribution est souvent interprétée comme étant la preuve de la présence de lacunes d'oxygènes au niveau de la surface des oxydes métalliques. La quantité d'oxygène dans le système Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> peut être quantifiée en calculant le ratio atomique O1s(oxyde)/Mn2p (tableau 4.6). Les échantillons **P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH**<sub>4</sub> et **P-ZMO 7,5% CH**<sub>4</sub> sont monophasiques, ce qui permet d'établir cette étude. Le ratio O/Mn à la surface du film **P-ZMO 17,5% O**<sub>2</sub> est de 1,96, une valeur légèrement inférieure à la valeur stœchiométrique dans ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2/1). D'autre part, ce ratio dans **P-ZMO 0% O**<sub>2</sub>, **0% CH**<sub>4</sub> et **P-ZMO 7,5% CH**<sub>4</sub> est de 0,74 et 0,72, respectivement. Là aussi, le ratio O/Mn est inférieur à la valeur stœchiométrique dans MnO (1/1). Ceci pourrait indiquer donc la présence de lacunes d'oxygènes à la surface des échantillons **P-ZMO 7,5% CH**<sub>4</sub>.

Tableau 4.6 : Ratios atomiques Oxygène/Manganèse des échantillons élaborés à diverses compositions de gaz plasma

Echantillons	P-ZMO 17,5% O <sub>2</sub>	P-ZMO 0% O <sub>2</sub> , 0% CH <sub>4</sub>	P-ZMO 7,5% CH <sub>4</sub>
Ratio 01s(oxyde)/Mn2p	1,96	0,74	0,72

Néanmoins, H. Idriss [46] a montré qu'il est impossible d'émettre des conclusions à partir de la contribution à 531,43 eV si les mesures se font en *ex-situ*. Discuter les concentrations de défauts d'oxygènes dans les oxydes métalliques nécessiterait des mesures *in-situ*, tout en surveillant le signal des cations métalliques (oxydation/réduction). La raison est que les oxydes métalliques exposés à la vapeur d'eau présentent le signal XPS à 531,43 eV qui correspond finalement aux molécules d'eau adsorbées à la surface et aux hydroxyles (formés après l'adsorption dissociative de H<sub>2</sub>O). Dans notre cas, une réduction des atomes de Mn suit bel et bien l'apparition de la contribution à 531,43 eV pouvant indiquer la présence de lacunes d'oxygènes. Cependant, Cette réduction du Mn peut être aussi le signal caractéristique de Mn (2+) dans la phase MnO. (L'idéal aurait été que la structure de la spinelle ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reste conservée quand le taux d'O<sub>2</sub> baisse et qu'on observe le signal de réduction de Mn équivalent à la création de défauts d'oxygène).

La comparaison des spectres au niveau des niveaux de cœur C1s (285,05 eV), présentée à la figure 4.14-d, montre la présence de carbone sp3 dans les échantillons **P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 5% O<sub>2</sub> et même <b>P-ZMO 7,5% CH**<sub>4</sub>. Alors que le shift observé pour l'échantillon **P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH**<sub>4</sub> (284,5 eV) indique la présence de carbone hybridé sp2. Ceci confirme la

présence d'oxyde de graphène dans cet échantillon comme vu précédemment avec la spectroscopie Raman (figure 4.12). Néanmoins, la présence de carbone sp<sup>3</sup> dans l'échantillon **P-ZMO 7,5% CH**<sup>4</sup> est contradictoire aux résultats de spectroscopie Raman pour cet échantillon car le spectre Raman de cet échantillon présente la bande G caractéristique du réseau de carbone sp2. Cette contradiction peut être due au fait que l'analyse XPS est plus sensible à la surface de l'échantillon que l'analyse par spectroscopie Raman et que la surface est constituée de carbone sp3 alors que le cœur de l'échantillon contient du carbone sp2 ou tout simplement à une pollution de l'échantillon.

Globalement, les résultats des analyses XPS vont dans le sens des résultats de la spectroscopie Raman et de la DRX, permettant de confirmer l'effet de la composition du gaz plasma sur la composition chimique des dépôts. Par ailleurs, la technique XPS a permis de discuter des éventuelles lacunes d'oxygène à la surface des dépôts causées par la réduction du plasma. En effet, il a été observé que le rapport atomique oxygène/manganèse est inférieur aux valeurs stœchiométriques dans les échantillons **P-ZMO 0 %O<sub>2</sub>, 0% CH**<sub>4</sub> et **P-ZMO 7,5% CH**<sub>4</sub>. D'un autre côté, la formation de carbone hybridé sp2 a été mise en évidence dans le film déposé sans O<sub>2</sub> et sans CH<sub>4</sub>.

## IV.2.2.4. Morphologie

Après avoir étudié les propriétés structurales, microstructurales et de compositions chimiques des films minces élaborés à diverses compositions de gaz plasma, nous allons nous intéresser à l'influence de la composition du gaz plasma sur la morphologie des dépôts. Pour ce faire, des observations par microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur la surface des films ainsi qu'en coupe transversale permettant d'avoir une vision globale de la morphologie des dépôts.

Les images MEB de la surface des films minces P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>, P-ZMO 5% CH<sub>4</sub>, P-ZMO 7,5% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 12,5% CH<sub>4</sub> sont présentées dans la figure 4.15. Deux agrandissements ont été choisis pour chaque film : X 10.000 et X 40.000.

La surface de l'échantillon **P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>** (figure 4.15-a) est caractérisée par la présence d'un film homogène et continu, composée d'un assemblage complexe de nanoparticules sphériques d'une centaine de nanomètres de diamètre. Dans la littérature, nous trouvons souvent le ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sous cette forme sphérique [<u>4</u>, <u>37</u>, <u>47-49</u>], indiquant probablement que c'est la forme plus facile à obtenir. La surface des films minces **P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 5% O<sub>2</sub>** (figure 4.15-b et figure 4.15-c) est relativement homogène. Elle est composée de nanoparticules d'une cinquantaine de nanomètres agglomérées pouvant avoir la forme de plaquettes et formant des

« choux-fleurs » dispersées uniformément sur toute la surface des deux échantillons. La croissance verticale de ces formes de « choux-fleurs » crée de la rugosité qui pourrait offrir une surface spécifique importante. Les différentes phases des deux échantillons ne peuvent être distinguées selon la morphologie. La couche déposée avec un plasma d'argon pur **P-ZMO 0% O<sub>2</sub>**, **0% CH<sub>4</sub>** (figure 4.15-d) montre une morphologie totalement différente des autres échantillons. En effet, la surface est recouverte de formes 2D pouvant s'apparenter à des « pétales de fleur » orientées dans toutes les directions de l'espace. Ces pétales pourraient être de l'oxyde de graphène. Les échantillons **P-ZMO 5% CH<sub>4</sub>**, **P-ZMO 7,5% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 12,5% CH<sub>4</sub> (figure 4.15-e, figure 4.15-g) présentent des morphologies relativement semblables. Les surfaces sont composées de forêts de nanoparticules « pétales de fleur » plus petites et plus épaisses que les pétales de l'échantillon <b>P-ZMO 0%O<sub>2</sub>**, **0%CH<sub>4</sub>** donnant un aspect plus dense et plus compact aux dépôts.









Figure 4.15: Images MEB de: a) P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>; b) P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>; c) P-ZMO 5% O<sub>2</sub>; d) P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>; e) P-ZMO 5% CH<sub>4</sub>; f) P-ZMO 7,5% CH<sub>4</sub>; g) P-ZMO 12,5% CH<sub>4</sub>.

Deux films ont été déposés sur un substrat de silicium en reprenant les mêmes conditions opératoires d'élaborations des deux échantillons P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> exposées dans le tableau 4.3. Nous avons utilisé ce substrat car il permet de réaliser des coupes transversales permettant d'observer la tranche des échantillons au MEB. Les images MEB de la tranche verticale des deux échantillons P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> déposés sur le silicium sont présentées dans la figure 4.16.

La première information tirée de ces clichés MEB est que l'épaisseur des deux films est autour de 2  $\mu m.$ 

La figure 4.16-a montre que l'épaisseur du film P-ZMO 17,5%  $O_2$  est constituée d'une superposition de plusieurs monocouches avec des épaisseurs allant de 50 nm à 100 nm. Nous remarquons des distorsions au niveau des monocouches qui sont probablement causées par les vides/creux dans le cœur de la couche P-ZMO 17,5%  $O_2$  (porosité fermée). Chaque monocouche est formée par des grains qui sont identiques aux grains observés à la surface du dépôt. Aussi, la surface est quasiment identique à la surface de l'échantillon P-ZMO 17,5%  $O_2$  déposé sur du verre ce qui pourrait indiquer que le processus de formation du film est le même que ce soit sur le substrat de verre ou sur celui de silicium.

Les photographies MEB de la tranche de l'échantillon P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> sont particulièrement intéressantes car, elles nous renseignent sur le processus de dépôt en présence d'un plasma très oxydant. Les formes sphériques à la surface du dépôt pourraient être finalement creuses, car nous pensons qu'elles sont de même nature que les creux dans le cœur du film. Ces formes (en surface et dans le bulk) sont le résultat des microgouttelettes, projetées sur le substrat, qui peuvent se déformer ou s'aplatir. Elles peuvent aussi se déposer sur la couche déjà présente sur le substrat et prendre sa forme. Cela pourrait expliquer que les monocouches soient gondolées. Nous pensons que les microgouttelettes, quand elles atteignent le substrat, peuvent être pâteuses, donc déformables, ou avec une couverture solide et un cœur liquide. Les vides seraient alors le résultat de l'évaporation de la partie liquide (solvant essentiellement). D'autre part, le taux élevé d'agents oxydants dans le plasma conduit à l'oxydation du zinc et du manganèse, peut-être, avant que les gouttelettes n'atteignent le substrat. Cela pourrait conduire à la formation de la couverture solide d'oxyde métallique à la surface des gouttes. Le plasma pourrait aussi oxyder la surface du film au fur et mesure que la couche se dépose, ce qui conduit à solidifier la surface et créer les monocouches.

L'épaisseur du film **P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH**<sup>4</sup> (figure 4.16-b) semble plus homogène est plus dense que le film **P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>** (figure 4.16-a). Nous remarquons deux aspects dans le film: 1) Une première couche, proche de l'interface substrat-matériau sous forme de bloc dense avec des grains ayant l'air de croitre verticalement. 2) Une superposition de feuillets très fins au-dessus de la première couche. Il semblerait que dans le cas du film **P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH**<sup>4</sup>, le plasma peu oxydant conduit à des monocouches très minces par rapport à un plasma très oxydant. Ces monocouches peuvent être composées de carbone et de MnO. A ce stade, nous ne pouvons pas faire de distinction entre les deux phases. Ces monocouches sont très peu gondolées par rapport à l'échantillon précédent, car nous remarquons beaucoup moins de creux à l'intérieur du bulk. Cela voudrait dire que le processus de dépôt est relativement différent en fonction de la nature du plasma. Néanmoins, l'élément commun dans les deux mécanismes de dépôt est le fait que les films minces semblent se former couche après couche.

En conclusion, un plasma riche en oxygène conduit à un dépôt hétérogène, alors qu'un plasma pauvre en oxygène conduit à un dépôt plus homogène.



Figure 4.16: Images MEB des tranches de a) P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, b) P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> déposés sur un substrat de silicium

Les observations sur l'épaisseur du film **P-ZMO 0%O<sub>2</sub>, 0%CH<sub>4</sub>** nous a amené à explorer sa composition chimique. Nous avons réalisé une observation aux électrons rétrodiffusés sur la tranche de la couche **P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>** déposée sur le silicium et le résultat est présenté dans la figure 4.17.

Ce type d'analyse renseigne sur le contraste chimique de l'échantillon : Plus le numéro atomique est élevée plus la zone analysée est blanche. Moins il est élevé, plus la zone est noire. Nous remarquons sur la figure 4.17 que la première couche proche du substrat est blanche. Au-dessus de cette première couche, apparait une succession de noir et de blanc donnant l'impression d'un empilement de feuilles. Ces feuilles pourraient être de l'oxyde de graphène mélangé à du MnO comme vu précédemment avec l'analyse DRX de l'échantillon **P-ZMO 0% O**<sub>2</sub>, **0% CH**<sub>4</sub> déposé sur le verre. La première couche contient des éléments chimiques plus lourds, ce qui fait penser au manganèse et au zinc. Enfin, la figure 4.17 a démontré qu'il y a une distribution hétérogène des éléments chimiques en fonction de l'épaisseur du dépôt **P-ZMO 0% O**<sub>2</sub>, **0% CH**<sub>4</sub>.

En conclusion, grâce aux observations MEB de la surface et du bulk des échantillons Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, nous pouvons voir qu'avec un plasma riche en oxygène, les dépôts sont hétérogènes et composés de nanoparticules 3D. Par contre avec un plasma réducteur, les dépôts sont plus homogènes et denses et sont formés de nanoparticules 2D. Par ailleurs, les films sont formés par une superposition de monocouches épaisses dans le cas d'un plasma riche en oxygène et beaucoup plus minces dans le cas d'un plasma pauvre en oxygène. Par conséquent, il est clair que la composition du gaz plasma a un impact aussi sur la morphologie des films minces.



Figure 4.17: Image AsB de la tranche de P-ZMO 0%O<sub>2</sub>, 0%CH<sub>4</sub> déposé sur un substrat de Silicium.

## IV.2.2.5. Homogénéité chimique

Après avoir étudié l'effet de la composition plasma sur la composition chimique des films minces élaborés par le procède plasma ainsi que sur leurs propriétés structurales, microstructurales et morphologiques, nous allons à présent nous intéresser à l'influence de la composition du gaz plasma sur l'homogénéité des films. Pour mener à bien cette étude, des mesures DRX en incidence rasante et en configuration Bragg-Brentano, des analyses EDX et des mesures par ICP ont été réalisées.

La figure 4.18 présente la comparaison des diffractogrammes RX en incidence rasante et en configuration Bragg-Brentano des échantillons : P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>.

Les diffractogrammes RX en incidence rasante et en configuration Bragg-Brentano de l'échantillon P-ZMO 17,5%  $O_2$  (figure 4.18-a) sont relativement similaires en termes de phase, de positions et largeurs des pics et d'intensités (si la contribution du substrat est négligée). Cependant, des différences notables sont observées entre les diffractogrammes en incidence rasante et en configuration Bragg-Brentano des échantillons P-ZMO 5%  $O_2$  (figure 4.18-b) et P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub> (figure 4.18-c). Pour l'échantillon P-ZMO 5%  $O_2$  (figure 4.18-b), nous retrouvons les mêmes pics de diffraction dans les deux diffractogrammes. En revanche, une différence notable se situe au niveau de l'intensité du pic (200) de la phase MnO qui est beaucoup plus importante dans le diffractogramme Bragg-Brentano que dans le diffractogramme en incidence rasante. Pour l'échantillon P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub>, seuls les pics de la phase MnO sont présents dans le diffractogramme en incidence rasante, alors que le pic relatif à l'oxyde de graphène (2 $\theta$ =9,46°) ainsi que les deux pics à 2 $\theta$ =33,62° et 2 $\theta$ =44,23° sont

présents au niveau du diffractogramme Bragg-Brentano et nous pouvons noter la même tendance pour le pic (200) du MnO que dans l'échantillon précédent, ce qui indique que cet échantillon est hétérogène.

La diminution importante de l'intensité du pic (200) entre la configuration incidence rasante et Bragg-Brentano du diffractogramme P-ZMO 5%  $O_2$  pourrait venir de l'orientation préférentielle des grains de MnO selon la direction [001]. En effet, dans la configuration incidence rasante, le signal de diffraction est moins sensible à une orientation préférentielle dans la direction parallèle à la croissance. Cette observation peut également questionner l'homogénéité chimique dans le volume de l'échantillon.



Figure 4.18: Comparaison entre les diffractogrammes RX en configuration Bragg-Brentano et en configuration incidence rasante des échantillons : a) P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> ; b) P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> ; c) P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>.

Nous pouvons finalement déduire que l'échantillon P-ZMO 17,5%  $O_2$  et P-ZMO 5%  $O_2$  sont assez homogènes par rapport à l'échantillon et P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub>.

Pour investiguer la distribution des éléments chimiques dans l'échantillon, des analyses par EDX ont été réalisées sur la tranche des échantillons P-ZMO 17,5%  $O_2$  et P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub> et les résultats sont présentés dans la figure 4.19. Afin de voir la distribution atomique selon la verticale, les mesures ont été localisées sur 9 zones numérotées de 1 à 9 : trois lignes de profondeur différentes : en surface, au milieu et à l'interface film-substrat. Trois points sur chaque ligne ont été considérés, constituant une matrice de zones de 3X3, comme indiqué sur les clichés de la figure 4.19-d.

Les spectres EDX mesurés sur les trois zones différentes 1, 2 et 3 sur la tranche P-ZMO **17,5%**  $O_2$  (figure 4.19-b) montrent la présence des éléments : Mn, Zn, O, Si (substrat), C et des traces de Al lié au porte échantillon de l'appareil de mesure. Les intensités des bandes élémentaires des trois zones se superposent. Sauf le signal du Si qui augmente au fur et à mesure que l'on se rapproche du substrat. Les ratios moyens Zn/Mn sur chaque ligne donnent 0,36 (figure 4.19-c). Cette valeur est inférieure au ratio Zn/Mn dans la spinelle ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,5). L'erreur peut être due à la

faible quantité de matière analysée pour ce genre de technique d'analyse. Néanmoins, ce ratio est relativement constant en fonction des différentes profondeurs considérées ce qui indique une bonne homogénéité chimique (Zn, Mn) sur toute l'épaisseur de l'échantillon.

Pour la tranche de l'échantillon **P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0 % CH<sub>4</sub>**, les spectres EDX (figure 4.19-e) présentent la même composition atomique que celle de l'échantillon précédent. Néanmoins, l'intensité de la bande de Zn augmente au fur et à mesure que l'on rentre en profondeur dans la couche. En effet, au niveau de la surface, le ratio Zn/Mn est quasiment nul (0,02). Au centre de la couche, il est de 0,14 et augmente à 0,18 à l'interface film-substrat (figure 4.19-f). Ce résultat montre finalement qu'il y a des atomes de Zn dans l'échantillon même s'il est constitué de la phase MnO. Cette quantité de Zn, même faible, pourrait expliquer l'origine des deux pics de diffraction  $2\theta=33,62^{\circ}$  et  $2\theta=44,23^{\circ}$  observé dans le diffractogramme Bragg-Brentano de l'échantillon **P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH**<sub>4</sub>. Ce dernier résultat montre aussi que la composition du gaz plasma influe sur la distribution des atomes de Zn dans les dépôts.

Pour visualiser ce phénomène, les cartographies élémentaires des deux tranches P-ZMO 17,5%  $O_2$  et P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub> ont été acquises et sont présentées dans la figure 4.20. La coupe P-ZMO 17,5%  $O_2$  montre une distribution homogène des atomes de Zn, Mn, O et C. Par ailleurs, au niveau de la coupe P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub>, contrairement aux distributions de Mn et O, les atomes de Zn se concentrent dans les couches internes (ou profondes, près de l'interface matériau/substrat) du matériau alors que la surface est pauvre en Zn. En fait, en surface, la présence des atomes de Zn au cœur du film mince P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub> est plus probable compte tenu de la présence d'atomes de Zinc dans cette partie du film. La distribution des atomes de carbone est elle aussi variable selon l'épaisseur du film. Il semblerait que le carbone présent dans le film se situe plus près de la surface qu'en profondeur.


Figure 4.19: Résultats EDX sur la tranche de : a,b et c) P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, d, e et f) P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>

Enfin, des analyses ICP ont été réalisées sur les échantillons P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>, et P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> afin d'obtenir leurs compositions chimiques globales et de voir comment évolue la quantité de Zn par rapport à celle de Mn en fonction de la quantité d'oxygène dans le plasma dans tout le volume des échantillons. Les ratios Zn/Mn calculés à partir des résultats ICP sont présentés dans le tableau 4.7. Le ratio Zn/Mn dans les échantillons P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub> est de 0,55. Cependant, dans l'échantillon P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>, ce ratio Zn/Mn est de 0,07. Ces résultats ICP confirment les observations en EDX, montrant que l'échantillon P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> constitué de la phase MnO, contient en effet, une quantité de Zn, mais très faible par rapport à la quantité de Mn. D'autre part, les résultats ICP montrent que le ratio Zn/Mn de l'échantillon P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> constitué de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est proche de la valeur stœchiométrique (0,5). Nous pouvons conclure donc que plus le plasma est oxydant plus la proportion de Zn dans les dépôts Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> augmente. La diminution importante de zinc

lorsque le taux d'oxygène dans le plasma diminue est assez surprenante et difficilement explicable à ce stade. L'hypothèse la plus plausible est que le zinc sort du réacteur avec les flux gazeux. D'autres investigations plus poussées sont nécessaires pour lever le voile sur ce phénomène. En conclusion, la composition du gaz plasma est un paramètre important permettant de contrôler la stœchiométrie en oxygène et en zinc des dépôts élaborés par le procédé plasma.



Figure 4.20: cartographie chimique élémentaire des tranches P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> Tableau 4.7: Ratios Zn/Mn atomiques des échantillons P-ZMO 17,5%O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5%O<sub>2</sub> et P-ZMO 0%O<sub>2</sub>,

0%CH4

Echantillons	P-ZMO 17,5% O2	P-ZMO 7,5% O2	P-ZMO 0% O <sub>2</sub> , 0% CH <sub>4</sub>
Ratio molaire Zn/Mn (ICP)	0,55	0,55	0,07

# IV.2.2.6. Conclusion sur l'effet de la composition du plasma sur les caractéristiques des films minces Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>

Grâce aux différentes investigations menées sur l'effet de la composition du plasma sur les propriétés des films minces  $Zn_xMn_yO_z$ , nous pouvons conclure que lorsque le plasma passe d'oxydant à réducteur, les phénomènes suivent se réalisent :

- La variation des phases formées :  $ZnMn_2O_4 \rightarrow ZnMn_2O_4 + MnO + ZnO \rightarrow MnO \rightarrow amorphe$ ;
- La baisse de l'état d'oxydation des atomes de Mn de 3+ à 2+ ;

- La baisse de la stœchiométrie en oxygène d'une phase à l'autre dans les dépôts ;
- La baisse de la quantité de zinc dans les films ;
- La formation de carbone de la manière suivante : amorphe  $\rightarrow$  GO  $\rightarrow$  rGO ;
- Le passage d'une morphologie caractérisée par la présence de « choux-fleurs », composés de grains plus ou moins fins pouvant être sphériques ou sous forme de plaquettes, d'aspect rugueux vers des morphologies caractérisées par la présence de pétales plus ou moins épaisses donnant aux couches un aspect plus dense et plus homogène.

Par conséquent, la composition du plasma est un paramètre déterminant dans le contrôle des propriétés structurales, microstructurales, de composition chimique et de morphologies des films minces élaborés par le procédé plasma.

# IV.3. Système $Mn_yO_z$

Les films minces d'oxyde de manganèse ont été élaborés à partir d'une solution contenant de l'acétate de manganèse seulement.

# IV.3.1. Effet de la composition du plasma sur les propriétés des films $Mn_yO_z$

# IV.3.1.1. Introduction

Après avoir étudié l'effet de la composition du gaz plasma sur l'élaboration des films minces  $Zn_xMn_yO_z$ , par le procédé plasma, nous allons à présent explorer l'effet de la composition du gaz plasma sur le système  $Mn_xO_y$ . Il s'agit plus précisément d'étudier le rôle de la quantité d'O<sub>2</sub> injectée dans le plasma sur la structure, la microstructure et la morphologie des films minces  $Mn_yO_z$ . A cet effet, une série d'échantillons a été élaborée en faisant varier le taux d'oxygène dans le plasma. Ainsi l'échantillon **P-MO 17,5% O**<sub>2</sub> est élaboré à 17,5% d'O<sub>2</sub> dans le plasma, l'échantillon **P-MO 7,5% O**<sub>2</sub> à 5% d'O<sub>2</sub> et **P-MO 0% O**<sub>2</sub> à 0% d'O<sub>2</sub>. Les mêmes conditions opératoires prises en compte lors de la fabrication des films  $Zn_xMn_yO_z$  sont reproduites pour les films  $Mn_yO_z$  et sont résumées dans le tableau 4.8.

Tableau 4.8: Conditions opératoires prises en compte	dans la fabrication des films minces MnyOz.
--	---

Echantillons	% O₂ -%CH₄ dans le volume de gaz plasmagène total (400 mL/min)	Puissance de la décharge plasma de (W)	Pression dans le réacteur plasma (mbar)	Substrat	Température du substrat (°C)	Temps de dépôt (min)
<b>P-MO 17,5% O</b> <sub>2</sub>	%O <sub>2</sub> =17,5/ %CH <sub>4</sub> =0					
<b>P-MO 7,5% O</b> <sub>2</sub>	%O <sub>2</sub> =7,5 / %CH <sub>4</sub> =0	450	0,6	Verre	200	30
P-MO 0% 02	%O <sub>2</sub> =0 / %CH <sub>4</sub> =0					

#### IV.3.1.2. Structure et microstructure

Comme avec les films  $Zn_xMn_yO_z$ , l'étude des propriétés structurales et microstructurales des échantillons P-MO 17,5%  $O_2$ , P-MO 7,5%  $O_2$  et P-MO 0%  $O_2$  a été menée en utilisant la diffraction des RX, en s'appuyant notamment une méthode d'affinement des diffractogrammes expérimentaux de type Rietveld, et la microscopie électronique en transmission.

La figure 4.21 montre les diffractogrammes des échantillons P-MO 17,5% O<sub>2</sub>, P-MO 7,5% O<sub>2</sub> et P-MO 0% O<sub>2</sub>, obtenus en incidence rasante. Des pics de diffraction sont clairement visibles sur tous les diffractogrammes attestant du caractère cristallin des trois films minces. Après identification des phases, les pics du diffractogramme P-MO 17,5% O<sub>2</sub> ont été attribués aux phases Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les pics du diffractogramme P-MO 7,5% O<sub>2</sub> à la phase Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et les pics du diffractogramme P-MO 7,5% O<sub>2</sub> à la phase Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et les pics du diffractogramme P-MO 7,5% O<sub>2</sub> à la phase Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et les pics du diffractogramme P-MO 7,5% O<sub>2</sub> à la phase Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et les pics du diffractogramme P-MO 0% O<sub>2</sub> aux phases MnO et Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ce premier résultat montre que des films d'oxyde de manganèse cristallins peuvent être obtenus sans recuit tout comme les dépôts Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> et que la composition du plasma détermine les phases formées.



Figure 4.21 Diffractogrammes RX des échantillons P-MO 17,5% O<sub>2</sub>, P-MO 7,5% O<sub>2</sub> et P-MO 0% O<sub>2</sub> Dans ce qui suit, les résultats des analyses plus détaillées des diffractogrammes X des trois échantillons sont présentés :

### • P-MO 17,5% O<sub>2</sub>

Tous les pics de diffraction de l'échantillon **P-MO 17,5% O**<sub>2</sub> peuvent être attribués sans ambiguïté à la phase spinelle  $Mn_3O_4$  (labellisée  $\omega$ ) et la phase cubique  $Mn_2O_3$  (labellisée  $\xi$ ). Afin de déterminer les proportions de chaque phase et d'étudier leurs propriétés structurales et microstructurales, un affinement de type Rietvld a été réalisé sur le diffractogramme de l'échantillon **P-MO 17,5% O**<sub>2</sub>. Les résultats de l'affinement sont présentés dans la figure 4.22-a et 4.22-b. La bonne qualité de l'affinement de Rietveld confirme que le film mince **P-MO 17,5% O**<sub>2</sub> est bien constitué d'un mélange  $Mn_3O_4$  et  $Mn_2O_3$  nanocristallins. Les paramètres microstructuraux affinés correspondent à :

- Un taux de microdéformations négligeables ;
- Les paramètres de maille obtenus sont globalement conformes à ceux des fichiers CIF ;
- Les tailles moyennes apparentes des grains des différentes phases sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres : 24 nm pour Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et 45 nm pour Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Néanmoins, les résultats de l'affinement suggèrent la présence de particules anisotropes pour chacune des phases.





Figure 4.22: a et b) Résultats de l'affinement de Rietveld sur le diffractogramme de P-MO 17,5% O<sub>2</sub>, c) Images HRTEM de P-MO 17,5% O<sub>2</sub>.

Les résultats de l'affinement de Rietveld permettent d'obtenir les proportions massiques des phases comme suit :

- $Mn_2O_3 61\%$ ;
- Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 39% ;

Les clichés HRTEM de l'échantillon **P-MO 17,5% O**<sub>2</sub> sont présentés dans la figure 4.22-c. Des mesures de distances interréticulaires ont été réalisées et correspondent aux distances interréticulaires de la spinelle  $Mn_3O_4$ , et de la phase cubique  $Mn_2O_3$ . Ces résultats viennent confirmer les résultats de diffraction des RX.

#### • P-MO 7,5% O<sub>2</sub>

Tous les pics de diffraction de l'échantillon **P-MO 7,5% O**<sub>2</sub> peuvent être attribués sans ambiguïté à la phase spinelle  $Mn_3O_4$  (labellisée  $\omega$ ). Les résultats de l'affinement de Rietveld sur le diffractogramme de **P-MO 7,5% O**<sub>2</sub> sont présentés dans la figure 4.23-a et 4.23-b. La bonne qualité de l'affinement de Rietveld confirme que le film mince **P-MO 7,5% O**<sub>2</sub> est bien constitué seulement de  $Mn_3O_4$  nanocristallin. Les paramètres microstructuraux affinés correspondent à :

- Un taux de microdéformations négligeables ;
- Les paramètres de maille obtenus sont globalement conformes à ceux des fichiers CIF ;
- La taille moyenne apparente des grains est de l'ordre de 15 nm. Le caractère anisotrope de la taille des particules semble moins marqué ici par rapport à l'échantillon précédent.



Phase	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			
Groupe d'espace	Tétragonal I <sub>41/a</sub> md			
	Résultats Rietveld		Fichier CIF : COD 1011262	
Paramètres de maille	a, b	5,76 Å	a, b	5,76 Å
	С	9,43 Å	С	9,44 Å
Taille des cristallites	(200)	17,4 nm		
	(004)	10,2 nm		
	(101)	15,8 nm		
	Moyenne apparente	15,0 nm		



#### • **P-MO 0% 0**<sub>2</sub>

b

Tous les pics de diffraction de l'échantillon P-MO 0% O<sub>2</sub> peuvent être attribués sans ambiguïté à la phase spinelle  $Mn_3O_4$  (labellisée  $\omega$ ) et la phase cubique MnO (labellisée  $\pi$ ). Afin de déterminer les proportions de chaque phase et d'étudier leurs propriétés structurales et microstructurales, un affinement de type Rietveld a été réalisé sur le diffractogramme de l'échantillon P-MO 0% O<sub>2</sub>. Les résultats de l'affinement sont présentés dans la figure 4.24-a et 4.24-b. La bonne qualité de

l'affinement de Rietveld confirme que le film mince P-MO 0% O<sub>2</sub> est bien constitué d'un mélange Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et MnO nanocristallins. Les paramètres microstructuraux affinés correspondent à :

- Un taux de microdéformations négligeables ;
- Les paramètres de maille obtenus sont globalement conformes à ceux des fichiers CIF ;
- Les tailles moyennes apparentes des grains des différentes phases sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres : 11 nm pour Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et 4 nm pour MnO. Néanmoins, les résultats de l'affinement suggèrent la présence de nanoparticules anisotropes pour la phase Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Les résultats de l'affinement de Rietveld permettent d'obtenir les proportions massiques des phases comme suit :

- Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 59%;
- MnO 41%;



b

Phase 1	Mn <sub>3</sub> 0 <sub>4</sub> (59%)				
Groupe d'espace		Tétragonal I <sub>41/a</sub> md			
	Résultat	Rietveld	CIF		
Paramètres de maille	a, b	5,76 Å	a, b 5,76 Å		
	С	9,41 Å	С	9,44 Å	
	(200)	15,1 nm			
Tailla das gristallitas	(004)	6,5 nm			
I diffe des ci istallites	(101)	11,1 nm			
	Moyenne apparente	11,0 nm			
Phase 2	MnO (41%)				
Groupe d'espace	Cubique Fm3m				
	Résultat	Rietveld	CIF		
Paramètres de maille	a, b, c	4,43 Å	a, b, c	4,49 Å	
Taille des cristallites	Moyenne apparente 4,2 nm				

Figure 4.24: Résultats de l'affinement de Rietveld sur le diffractogramme de P-MO 0% 02.

# • <u>Synthèse sur l'influence de la composition plasma sur les propriétés structurales et</u> <u>microstructurales des films minces Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub></u>

A taux élevé d'oxygène dans le plasma, les phases  $Mn_2O_3$  et  $Mn_3O_4$  se forment. Lorsque la quantité d'O<sub>2</sub> dans le plasma baisse, la quantité d'agents oxydant (O, O\*) baisse, ce qui fait baisser la stœchiométrie en oxygène dans le système  $Mn_yO_z$ . Cela implique la formation de  $Mn_3O_4$  à 7,5%  $O_2$  et le mélange  $Mn_3O_4$  et MnO à 0%  $O_2$ .

D'après les proportions massiques des phases dans les films, nous pouvons remarquer que globalement, l'état d'oxydation des atomes de Mn présents dans les différents échantillons passe de +3 à 2+ quand le plasma passe d'oxydant à réducteur, tout comme c'est le cas avec les oxydes  $Zn_xMn_yO_z$ .

Par ailleurs, la composition du plasma semble avoir un impact sur la taille des particules, dans le cas des oxydes  $Mn_yO_z$ . En effet, les tailles moyennes apparentes augmente de 4 nm à 45 nm lorsque le pourcentage d'oxygène plasma augmente de 0% à 17,5%.

En conclusion, les phases formées à partir de la solution de Mn, dépendent fortement de la composition du gaz plasma. Il est clair donc que la composition du gaz plasma a une influence directe sur les propriétés structurales et microstructurales des films minces  $Mn_yO_z$ . Le polymorphisme observé dans le système  $Mn_yO_z$  est plus marquant que dans le cas du système  $Zn_xMn_yO_z$ , probablement parce qu'en présence de Zn, le  $ZnMn_2O_4$  reste la forme la plus favorable à être formée.

Le tableau 4.9 synthétise l'effet de la nature du plasma sur la composition phasique, la taille des cristallites et l'état d'oxydation du Mn dans les films minces élaborés à diverses compositions de gaz plasma  $Mn_yO_z$ :

Echantillon	Composition phasique (% massique)		Taille des cristallites		Etat d'oxydation des atomes de Mn
	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	87% Mn <sup>3+</sup> 13% Mn <sup>2+</sup>
P-MO 17,5% O <sub>2</sub>	61%	39%	45 nm	24 nm	
	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Mn	$Mn_3O_4$	
<b>P-MO 7,5% O</b> <sub>2</sub>	2 100%		15	nm	
P-MO 0% 02	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO	$Mn_3O_4$	MnO	39% Mn <sup>3+</sup> 61% Mn <sup>2+</sup>
	59%	41%	11 nm	4 nm	

Tableau 4.9: Récapitulatif de la composition phasique, la taille des cristallites et l'état d'oxydation du Mn dans les échantillons MnyOz élaborés à diverses compositions de gaz plasma.

#### IV.3.1.3. Composition chimique

Les spectres Raman des échantillons **P-MO 17,5% O<sub>2</sub>**, **P-MO 7,5% O<sub>2</sub>** et **P-MO 0% O<sub>2</sub>** sont présentés dans la figure 4.25. Les signatures Raman des trois échantillons montre une bande intense autour de 650 cm<sup>-1</sup> et deux bandes faibles autour de 362 cm<sup>-1</sup> et 293 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes sont en adéquation avec les spectres Raman de M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et MnO trouvés dans la littérature [15-18]. Un décalage de la bande Mn-O à 647 cm<sup>-1</sup> vers les hautes longueurs d'onde est observé quand le % d'O<sub>2</sub> augmente (649 cm<sup>-1</sup> pour **P-MO 0% O<sub>2</sub>**, 648 cm<sup>-1</sup> pour **P-MO 7,5% O<sub>2</sub>** et 656 cm<sup>-1</sup> pour **P-MO 17,5% O<sub>2</sub>**). Cela valide l'oxydation progressive de Mn<sup>2+</sup> vers Mn<sup>3+</sup> [24] dans les dépôts Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> avec l'augmentation de la quantité d'oxygène dans le plasma.

Les bandes G (1598 cm<sup>-1</sup>) et D (1362 cm<sup>-1</sup>) du carbone sont présentes dans le spectre de l'échantillon élaboré sans  $O_2$  dans le plasma **P-MO 0% O**<sub>2</sub>. Ces bandes sont très larges indiquant la présence de carbone amorphe [25, 26]. En revanche, elles sont absentes dans les deux autres spectres. En comparant avec les spectres Raman de la série d'échantillons  $Zn_xMn_yO_z$  (figure 4.12), nous constatons que le carbone est éliminé à partir d'un taux d'O<sub>2</sub>>0 dans le cas des  $Mn_yO_z$  et à partir d'un taux d'O<sub>2</sub>>7,5% dans le cas des  $Zn_xMn_yO_z$ . Il semblerait alors qu'il suffit d'une quantité d'oxygène moins importante pour éliminer le carbone du précurseur dans le cas des dépôts  $Mn_yO_z$  que dans le cas des dépôts  $Zn_xMn_yO_z$ . De plus, dans le dépôt **P-ZMO 0%O<sub>2</sub>, 0% CH**<sub>4</sub> le carbone est structuré (figure 4.12), alors que ce n'est pas le cas dans le dépôt **P-MO 0%O<sub>2</sub>**. Cette différence peut être due à l'absence d'acétylacétonate de zinc dans la solution de précurseurs. Ce composé contient 10 atomes de carbone qui pourrait être une source aux composés graphéniques.



Figure 4.25: Spectres Raman des dépôts P-MO 17,5%O<sub>2</sub>, P-MO 7,5%O<sub>2</sub> et P-MO 0%O<sub>2</sub>.

#### IV.3.1.4. Morphologie

La figure 4.26 présente les images MEB de la surface des échantillons d'oxydes de manganèse élaborés à différents taux d'oxygène dans le plasma. La surface de l'échantillon P-MO 17,5% O<sub>2</sub> (figure 4.26-a) est composée d'aspérités donnant un relief rugueux. Nous remarquons, selon la zone observée, deux morphologies différentes : 1) Des nanoparticules éparpillées (figure 4.26b). 2) Des agrégats sous forme de cubes compactés (figure 4.26-c). Sachant que le dépôt se compose du mélange Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, une hypothèse consisterait à attribuer chaque microstruture à une phase. La surface du film P-MO 7,5% O<sub>2</sub> (figure 4.26-d) se compose de grains sphériques d'une centaine de nanomètres. Des creux ou vides sont entourés par ces grains donnant une image de cratères. Les grains sont composés de nanoparticules de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui peuvent avoir la forme de plaquettes (figure 4.26-e). Enfin, la surface du dépôt P-MO 0% 02 (figure 4.26-f) est beaucoup plus homogène que les précédentes. En revanche, elle est composée du même type de nanoparticules (figure 4.26-g). Les films minces Mn<sub>v</sub>O<sub>z</sub> ont en commun la présence de la phase Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ce qui peut justifier les similitudes dans la microstructure des films minces. En comparant avec le système Zn<sub>x</sub>Mn<sub>v</sub>O<sub>z</sub>, la variation de microstructure est moins nette dans le cas du système Mn<sub>v</sub>O<sub>z</sub>. La raison de cette différence est attribuée à l'absence de l'acétylacétonate dans la solution de précurseurs. En effet, Les deux compositions de précurseurs donnent lieu à deux systèmes de matériaux différents avec des compositions chimiques différentes qui conduisent à des microstructures différentes.





Figure 4.26: Images MEB à différents agrandissement de la surface des échantillons: P-MO 17,5% O<sub>2</sub>, P-MO 7,5% O<sub>2</sub> et P-MO 0% O<sub>2</sub>.

# IV.3.1.5. Conclusion sur l'effet de la composition plasma sur les caractéristiques des films minces Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>

Grâce aux différentes investigations menées sur l'effet de la composition plasma sur les propriétés des films minces  $Mn_yO_z$ , nous pouvons conclure que lorsque le plasma passe d'oxydant à réducteur, les phénomènes suivants se réalisent :

- La variation des phases formées :  $Mn_2O_3+Mn_3O_4 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow Mn0+Mn_3O_4$ ;
- La baisse de l'état d'oxydation des atomes de Mn de 3+ à 2+ ;
- La baisse de la stœchiométrie en oxygène d'une phase à une autre dans les dépôts ;
- La formation de carbone amorphe à 0% O<sub>2</sub>;
- Le passage d'une morphologie caractérisée par la présence de grains fins formant des agglomérats de taille importante pouvant prendre la forme de polyèdres complexes à des morphologies caractérisés par la présence des mêmes grains fins, ayant moins tendance à s'agglomérer, dont la répartition est plus homogène.

A travers l'étude sur les oxydes de manganèse Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, nous démontrons une nouvelle fois que la composition plasma est un paramètre déterminant dans les propriétés des films minces élaborés par le procédé plasma. Globalement, la même tendance pour l'état d'oxydation du Mn et la stœchiométrie en oxygène est remarquée pour les deux systèmes Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> et Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>. Cependant, des différences sont notables, notamment sur la partie organique et sur la morphologie des films. Ces différences sont directement liées au précurseur d'acétylacétonate de Zn qui joue manifestement un rôle important dans la composition, la formation et les caractéristiques des films Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>.

# IV.4. Discussion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié deux systèmes d'oxydes métalliques, à savoir  $Zn_xMn_yO_z$  et  $Mn_yO_z$ , pour l'élaboration de films minces. Nous avons utilisé une méthode d'élaboration innovante basée sur l'utilisation d'un plasma basse pression qui a permis d'obtenir des films nanocristallins, de 2 microns d'épaisseur, avec une taille de cristallites de quelques dizaines de nanomètres à une température modérée de 200 °C. Ces films ont été obtenus en une seule étape, sans recuit et après 30 min de temps de dépôt.

A travers cette étude, nous avons démontré que les caractéristiques de des dépôts, à savoir la structure, la composition chimique, la microstructure et la morphologie, sont fortement dépendantes de la composition du gaz plasma.

La première tendance que nous avons pu tirer de cette étude est que plus le plasma est riche en oxygène et donc en agents oxydants, plus le degré d'oxydation de la phase formée est élevé:  $ZnMn_2O_4$  pour le système  $Zn_xMn_yO_z$  et  $Mn_2O_3$  pour le système  $Mn_yO_z$ . A l'inverse, plus le plasma est pauvre en oxygène, moins le degré d'oxydation de la phase formée est élevé : MnO pour les deux systèmes  $Zn_xMn_yO_z$  et  $Mn_yO_z$ . Dans le cas du système  $Zn_xMn_yO_z$ , la disparition des phases à base de zinc est assez surprenante, de même que le polymorphisme observé dans le cas du système  $Mn_yO_z$ . Il semble qu'il existe un phénomène de compétition complexe entre l'oxydation des deux cations métalliques Mn et Zn en fonction de la teneur du plasma en agents oxydants. Il semble également que la phase  $ZnMn_2O_4$  soit la plus stable dans des conditions oxydantes. Néanmoins, une atmosphère trop peu oxydante conduit à la formation d'un mélange de phases témoignant de la complexité des phénomènes mis en jeu.

La seconde tendance concerne la présence de carbone résiduel dans les films minces. Dans le cas du système Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, des composés graphéniques (Oxyde de graphène, rGO) sont formés quand le plasma est réducteur, alors que le carbone semble disparaitre quand le plasma est oxydant. En revanche, dans le cas des Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, la partie organique est moins présente et surtout non structurée indiquant une différence de comportement par rapport au système Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>. Il apparait donc que la composition de la solution de précurseurs et le type de précurseur (acétate ou acétylacétonate) sont aussi déterminants pour les caractéristiques des films minces élaborés par plasma. Dans le contexte d'une application comme matériau de cathode dans les batteries ZIB, le choix des organométalliques comme précurseurs dans notre procédé plasma semble être un choix judicieux étant donné que du carbone conducteur est généralement ajouté au matériau actif, en post synthèse, pour la fabrication des cathodes de batteries.

Une dernière tendance a pu être dégagée et concerne la morphologie des films qui est également fortement dépendante de la composition du gaz plasma. En effet, dans le cas du système  $Zn_xMn_yO_z$ , la morphologie peut être en « choux-fleurs » lorsque le plasma est oxydant et en « pétales » lorsque le plasma est réducteur. En revanche, dans le système  $Mn_yO_z$ , la morphologie est composée de grains agglomérés ou non selon si le plasma est oxydant ou réducteur.

Nous avons mis ici en évidence que l'utilisation du procédé plasma pour l'élaboration des films minces à base d'oxydes de zinc et de manganèse pouvant être des cathodes dans les ZIB s'avère très pertinente et riche. Ce procédé présente en effet de nombreux leviers pour contrôler les caractéristiques des films, ce qui pourrait être un atout non-négligeable dans l'optimisation de leurs performances électrochimiques. Le prochain chapitre sera dédié à la caractérisation électrochimique des films minces élaborés au cours de ce travail.



Figure 4.27: Schéma récapitulatif de l'effet de la composition plasma sur les propriétés des films minces Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> et Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>.

# Annexe



Diagramme d'Ellingham

# Bibliographie

- 1. Zhang, G., et al., *Formation of ZnMn2O4 ball-in-ball hollow microspheres as a high-performance anode for lithium-ion batteries.* Adv Mater, 2012. **24**(34): p. 4609-13.
- 2. Moosavi, F., et al., *Photocatalytic nanocomposite anatase–rutile TiO2 coating*. Applied Physics A, 2022. **128**(11).
- 3. Youssef, L., et al., *Optimization of N-doped TiO2 multifunctional thin layers by low frequency PECVD process*. Journal of the European Ceramic Society, 2017. **37**(16): p. 5289-5303.
- 4. Fang, Q., et al., *Synthetization and electrochemical performance of pomegranate-like ZnMn2O4 porous microspheres.* Journal of Alloys and Compounds, 2020. **826**: p. 154084.
- 5. Yuan, J., et al., *Fabrication of three-dimensional porous ZnMn2O4 thin films on Ni foams through electrostatic spray deposition for high-performance lithium-ion battery anodes.* Journal of Alloys and Compounds, 2017. **696**: p. 1174-1179.
- 6. Park, G.D., Y.C. Kang, and J.S. Cho, *Morphological and Electrochemical Properties of ZnMn(2)O(4) Nanopowders and Their Aggregated Microspheres Prepared by Simple Spray Drying Process.* Nanomaterials (Basel), 2022. **12**(4).
- 7. Malavasi, L., et al., *Raman spectroscopy of AMn2O4 (A = Mn, Mg and Zn) spinels*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2002. **4**(15): p. 3876-3880.
- 8. Shi, M., et al., *3D assembly of MXene-stabilized spinel ZnMn2O4 for highly durable aqueous zinc-ion batteries.* Chemical Engineering Journal, 2020. **399**: p. 125627.
- 9. Venkatesh, K., et al., Nanomolar level detection of non-steroidal antiandrogen drug flutamide based on ZnMn(2)O(4) nanoparticles decorated porous reduced graphene oxide nanocomposite electrode. J Hazard Mater, 2021. **405**: p. 124096.
- 10. Marcano, D.C., et al., *Improved Synthesis of Graphene Oxide*. ACS Nano, 2010. **4**(8): p. 4806-4814.
- 11. Ranjan, P., et al., *A Low-Cost Non-explosive Synthesis of Graphene Oxide for Scalable Applications.* Scientific Reports, 2018. **8**(1): p. 12007.
- 12. Meti, S., et al., *Chemical free synthesis of graphene oxide in the preparation of reduced graphene oxide-zinc oxide nanocomposite with improved photocatalytic properties.* Applied Surface Science, 2018. **451**: p. 67-75.
- 13. Zhang, N., et al., *Cation-Deficient Spinel ZnMn(2)O(4) Cathode in Zn(CF(3)SO(3))(2) Electrolyte for Rechargeable Aqueous Zn-Ion Battery*. J Am Chem Soc, 2016. **138**(39): p. 12894-12901.
- 14. Gao, F., et al., *Rational design of ZnMn2O4 nanoparticles on carbon nanotubes for high-rate and durable aqueous zinc-ion batteries*. Chemical Engineering Journal, 2022. **448**: p. 137742.
- 15. Shah, H.U., et al., *In-situ growth of MnO2 nanorods forest on carbon textile as efficient electrode material for supercapacitors.* Journal of Energy Storage, 2018. **17**: p. 318-326.
- 16. Lin, Y., et al., *Petal cell-derived MnO nanoparticle-incorporated biocarbon composite and its enhanced lithium storage performance.* Journal of Materials Science, 2020. **55**(5): p. 2139-2154.
- 17. Rahaman, H., et al., *Fabrication of Mn2O3 nanorods: an efficient catalyst for selective transformation of alcohols to aldehydes.* RSC Advances, 2015. **5**(43): p. 33923-33929.
- 18. Lan, D., et al., *Synthesis, characterization and microwave transparent properties of Mn3O4 microspheres.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019. **30**(9): p. 8771-8776.
- 19. Wu, J.-B., et al., *Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices.* Chem Soc Rev, 2018. **47**(5): p. 1822-1873.
- 20. Pimenta, M.A., et al., *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*. Phys Chem Chem Phys, 2007. **9**(11): p. 1276-91.
- 21. Tuinstra, F. and J.L. Koenig, *Characterization of Graphite Fiber Surfaces with Raman Spectroscopy.* Journal of Composite Materials, 2016. **4**(4): p. 492-499.
- 22. Tuinstra, F. and J.L. Koenig, *Raman Spectrum of Graphite*. The Journal of Chemical Physics, 1970. **53**(3): p. 1126-1130.

- 23. Pimenta, M.A., et al., *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2007. **9**(11): p. 1276-1290.
- 24. Bernardini, S., et al., A Reliable Method for Determining the Oxidation State of Manganese at the Microscale in Mn Oxides via Raman Spectroscopy. Geostandards and Geoanalytical Research, 2020. **45**(1): p. 223-244.
- 25. Merlen, A., J.G. Buijnsters, and C. Pardanaud, A Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids: from Graphene to Amorphous Carbons. Coatings, 2017. **7**(10): p. 153.
- 26. Wu, J.B., et al., *Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices.* Chem Soc Rev, 2018. **47**(5): p. 1822-1873.
- 27. Scardaci, V. and G. Compagnini, *Raman Spectroscopy Investigation of Graphene Oxide Reduction by Laser Scribing.* C, 2021. **7**(2): p. 48.
- 28. López-Díaz, D., et al., *Evolution of the Raman Spectrum with the Chemical Composition of Graphene Oxide*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(37): p. 20489-20497.
- 29. Zhu, D., et al., *Healing of reduced graphene oxide with methane + hydrogen plasma*. Carbon, 2017. **120**: p. 274-280.
- 30. Chen, L., et al., *Graphene-wrapped hollow ZnMn2O4 microspheres for high-performance cathode materials of aqueous zinc ion batteries.* Electrochimica Acta, 2019. **317**: p. 155-163.
- 31. Zhang, T., et al., *Synthesis of graphene-wrapped ZnMn2O4 hollow microspheres as high performance anode materials for lithium ion batteries.* RSC Advances, 2015. **5**(120): p. 99107-99114.
- 32. Yuan, C., et al., *Heterostructured core—shell ZnMn2O4 nanosheets@carbon nanotubes' coaxial nanocables: a competitive anode towards high-performance Li-ion batteries.* Nanotechnology, 2015. **26**(14): p. 145401.
- 33. Saranya, P.E. and S. Selladurai, *Efficient electrochemical performance of ZnMn2O4 nanoparticles with rGO nanosheets for electrodes in supercapacitor applications.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017. **29**(4): p. 3326-3339.
- 34. Kim, J.G., et al., *Fabrication of free-standing ZnMn2O4 mesoscale tubular arrays for lithiumion anodes with highly reversible lithium storage properties.* ACS Appl Mater Interfaces, 2013. **5**(21): p. 11321-8.
- 35. Kim, J.G., et al., *Fabrication of Free-Standing ZnMn2O4 Mesoscale Tubular Arrays for Lithium-Ion Anodes with Highly Reversible Lithium Storage Properties.* ACS Appl Mater Interfaces, 2013. **5**(21): p. 11321-11328.
- 36. Zhang, P., et al., *Synthesis and optical property of one-dimensional spinel ZnMn2O4 nanorods.* Nanoscale Research Letters, 2011. **6**(1): p. 323.
- 37. Chen, X., et al., *Porous ZnMn2O4 nanospheres: Facile synthesis through microemulsion method and excellent performance as anode of lithium ion battery.* Journal of Power Sources, 2016. **312**: p. 137-145.
- 38. Shamitha, C., et al., *Sol–gel electrospun mesoporous ZnMn2O4 nanofibers with superior specific surface area.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017. **28**(21): p. 15846-15860.
- Biesinger, M.C., et al., *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni.* Applied Surface Science, 2011. 257(7): p. 2717-2730.
- 40. Gan, Q., et al., Preparation of N-doped porous carbon coated MnO nanospheres through solvent-free in-situ growth of ZIF-8 on ZnMn2O4 for high-performance lithium-ion battery anodes. Electrochimica Acta, 2018. **266**: p. 254-262.
- 41. Zhang, H., et al., *Extracting oxygen anions from ZnMn2O4: Robust cathode for flexible all-solid-state Zn-ion batteries.* Energy Storage Materials, 2019. **21**: p. 154-161.
- 42. Cai, Z., et al., *Single-Crystalline Ultrathin Co3O4 Nanosheets with Massive Vacancy Defects for Enhanced Electrocatalysis.* Advanced Energy Materials, 2018. **8**(3): p. 1701694.

- 43. Lu, X., et al., *Oxygen-Deficient Hematite Nanorods as High-Performance and Novel Negative Electrodes for Flexible Asymmetric Supercapacitors*. Advanced Materials, 2014. **26**(19): p. 3148-3155.
- 44. Qiu, W., et al., *Defect modulation of ZnMn2O4 nanotube arrays as high-rate and durable cathode for flexible quasi-solid-state zinc ion battery*. Chemical Engineering Journal, 2021. **422**: p. 129890.
- 45. Huang, C., et al., *Coupling N-doping and rich oxygen vacancies in mesoporous ZnMn2O4 nanocages toward advanced aqueous zinc ion batteries.* Nano Research, 2022. **15**(9): p. 8118-8127.
- 46. Idriss, H., On the wrong assignment of the XPS O1s signal at 531–532 eV attributed to oxygen vacancies in photo- and electro-catalysts for water splitting and other materials applications. Surface Science, 2021. **712**: p. 121894.
- 47. Guo, N., et al., *Synthesis and property of spinel porous ZnMn2O4 microspheres*. Applied Surface Science, 2015. **356**: p. 1127-1134.
- 48. Rong, H., et al., *Hierarchical porous ZnMn2O4 microspheres architectured with subnanoparticles as a high performance anode for lithium ion batteries.* Journal of Alloys and Compounds, 2016. **679**: p. 231-238.
- 49. Sahoo, A. and Y. Sharma, *Synthesis and characterization of nanostructured ternary zinc manganese oxide as novel supercapacitor material.* Materials Chemistry and Physics, 2015. **149-150**: p. 721-727.

Chapitre 5

# Propriétés électrochimiques des films minces élaborés par le procédé plasma

Liste de	s figure	<sup>9</sup> S	203
Liste de	s tablea	1ux	204
V.1. <i>I</i>	ntroduc	ction	205
V.2. N	<i>latérie</i>	ls et méthodes électrochimiques	205
V.2.1.	Сус	leur potentiostat galvanostat	205
V.2.2.	Vol	tammétrie cyclique (CV)	206
V.2.3.	Сус	eles de charge/décharge galvanostatique (GCD)	206
V.2.4.	Cel	lules électrochimiques	206
V.2	.4.1.	Cellule à trois électrodes (demi-pile)	206
V.2	.4.2.	Pile bouton (cellule à deux électrodes ou pile complète)	207
V.2.5.	Ele	ctrolyte	209
V.2.6.	Dép	pôts sur le platine	209
V.3. F pile 2	Propriét 210	tés électrochimiques des cathodes élaborées par plasma en configuration de	emi-
V.3.1.	Cas	de la cathode P-ZMO 17,5 % O2	211
V.3	.1.1.	Introduction	211
V.3	.1.2.	Voltammètrie cyclique	211
V.3	.1.3.	Charge/décharge galvanostatique	213
V.3	.1.4.	Vitesse de décharge (C-rates)	217
V.3	.1.5.	Cyclabilité (tenue en cyclage)	218
V.3	.1.6.	Cinétique électrochimique	220
V.3	.1.7.	Conclusion sur l'échantillon P-ZMO 17,5% $O_2$	222
V.3.2. catho	Effe des Zn <sub>x</sub>	et de la composition du gaz plasma sur les propriétés électrochimiques des Mn <sub>y</sub> O <sub>Z</sub>	223
V.3	.2.1.	Introduction	223
V.3	.2.2.	Voltammétrie cyclique	224
V.3	.2.3.	Cycles de charge/décharge galvanostatiques	225
V.3	.2.4.	Vitesse de décharge	226
V.3	.2.5.	Cyclabilité :	227
V.3	.2.6.	Mesures de conductivité électrique	229
V.3 chi	.2.7. miques	Corrélation entre les propriétés électrochimiques et les propriétés physico des films Zn <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	)- 230
V.3	.2.8.	Conclusion	233
V.3.3.	Effe	et de la composition de la solution de précurseurs	233
V.3	.3.1.	Introduction	233

V.3.3	.2. Voltammétrie cyclique	234
V.3.3	.3. Charges/décharges galvanostatiques	
V.3.3	.4. Vitesse de décharge (c-rates ou rate capability)	
V.3.3	.5. Cyclabilité (Tenu en cyclage)	237
V.3.3	.6. Conclusion	238
V.3.4.	Sélection de la meilleure cathode et comparaison avec la littérature	
V.3.5.	Choix du collecteur de courant	241
V.4. Pil	es complètes fabriquées au LSPM	244
V.4.1.	Démonstrateur 12 V	
V.5. Co	nclusion du chapitre	
Bibliogra	phie	250

# Liste des figures

Figure 5.1: Cycleur Origalys	205
Figure 5.2: Schéma explicatif de la configuration à trois électrodes	207
Figure 5.3: a) Schéma de la section droite de la cellule électrochimique à trois électrodes. b) Photos	s de la
cellule à trois électrodes et d'un exemple d'échantillon. En médaillon : vue de dessus sans le couverc	le. 208
Figure 5.4: a) Pile bouton CR 2032. b) Composants de la pile bouton CR 2032. c) Composants de	la pile
bouton fabriquée au LSPM. d) Boitier positif de la pile bouton avant dépôt et après dépôt	208
Figure 5.5: a) Diagramme RX expérimental de l'échantillon P-ZMO 17,5% O2 (noir) déposé sur le	platine
comparé aux diagrammes RX théoriques du platine (bleu) et du ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (rouge). b) Les spectres l	Raman
de P-ZMO 17,5% O2 déposé sur le verre et P-ZMO 17,5% O2 déposé sur le platine	210
Figure 5.6 : Courbes CV de P-ZMO 17,5%O2 aux vitesses de balayage : a) 1 mV·s <sup>-1</sup> ; b) 0,1 mV·s <sup>-1</sup> .	213
Figure 5.7: Cycles de charge/décharge en fonction du temps de P-ZMO 17,5% O <sub>2</sub> à 100 mAh·g <sup>-1</sup>	214
Figure 5.8: Courbes GCD de P-ZMO 17,5% O2 à 100 mAh·g <sup>-1</sup>	214
Figure 5.9: Diffractogramme RX et image MEB de l'échantillon P-ZMO 17,5% O2 après la décharge.	216
Figure 5.10: Profiles de CGD de P-ZMO 17,5% O2 à diverses densités de courant	217
Figure 5.11: Evolution de la capacité spécifique de P-ZMO 17,5% O2 en fonction du nombre de cyc	les à 1
A·g <sup>-1</sup>	218
Figure 5.12: Profiles CGD de P-ZMO 17,5% O <sub>2</sub> en fonction du nombre de cycles à 1 A·g <sup>-1</sup>	219
Figure 5.13: Evolution de la capacité spécifique de P-ZMO 17,5% O2 en fonction du nombre de cyc	les à 4
A·g-1	220
Figure 5.14: Profils CV de P-ZMO 17,5 % O2 avant et après les 3000 cycles GCD	221
Figure 5.15: a) Courbes CV a différentes vitesses de balayage. b) log de l'intensité des pics de cour	ant en
fonction de log de la vitesse de balayage. c) Pourcentages des contributions capacitive et de diffus	ion en
fonction de lavitesse de balayage et d) Contribution capacitive et de diffusion à 2 m·Vs <sup>-1</sup>	223
Figure 5. 16 : Profils CV à 1 mV·s <sup>-1</sup> des cathodes $Zn_xMn_yO_z$ élaborées à différentes compositions	de gaz
plasma	225
Figure 5.17 : Courbes GCD à 200 mA·g <sup>-1</sup> des cathodes Zn <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub> à différentes compositions de gaz p	lasma.
	226
Figure 5.18 : Capacités de décharges à différentes densités de courants des échantillons Zn <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	227
Figure 5.19 : Evolution des capacités des cathodes Zn <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub> à 1 A·g <sup>-1</sup> sur 1000 cycles.	228
Figure 5.20 : Evolution des capacités des cathodes P-ZMO 17,5% $O_2$ et P-ZMO 0% $O_2$ , 0% CH <sub>4</sub> à 4 A	g-1 sur
2000 cycles	229

Figure 5.21 : Conductivité électrique des échantillons Zn <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub> 2	29
Figure 5.22: Profils CV de P-MO 17,5 %O <sub>2</sub> et P-ZMO 17,5 %O <sub>2</sub> à 0,1 mV·s <sup>-1</sup> 2	35
Figure 5.23: Profils GCD de P-MO 17,5 %O2 et P-ZMO 17,5% O2 à 100 mA·h·g-1 2	36
Figure 5. 24: Capacité spécifique de décharge de l'échantillon P-MO 17,5% O2 et P-ZMO 17,5 % O	<sub>2</sub> à
diverses densités de courant2	36
Figure 5.25 : Evolution de la capacité spécifique de décharge de P-MO 17,5% O <sub>2</sub> et P-ZMO 17,5% O <sub>2</sub> à	à 1
A·g <sup>-1</sup> sur 1700 cycles2	37
Figure 5. 26: a) Capacité spécifique de P-MO 17,5% O2 en fonction des cycles à 4 A·g-1. b) Capac	ité
spécifique de P-ZMO 17,5% O2 en fonction des cycles à 4 A·g <sup>-1</sup> 2	38
Figure 5.27: a) C-rates, b) Diagramme de Ragone de P-ZMO 0% O <sub>2</sub> , 0% CH <sub>4</sub> et P-MO 17,5% O <sub>2</sub> 2	41
Figure 5.28: Profils CV à 1 mV·s <sup>-1</sup> : a) P-ZMO/Cu, b) P-ZMO/Al et c) P-ZMO/SS2	43
Figure 5.29: Evolution de la capacité spécifique et de l'efficacité coulombique à 1Ag-1 de: a)P-ZMO/A	Al;
b) P-ZMO/SS2	44
Figure 5. 30: Performances électrochimiques de la pile Zn/ZnSO4+MnSO4/P-ZMO 5%-0% O2/SS:	a)
Courbes GCD à diverses densités de courant ;b) Diagramme de Ragone comparé à [11] ; c) Cyclage à 2 A	l·g-
12	46
Figure 5.31: a) Photographie d'une LED de 2 V allumée grâce à 3 piles fabriquées au LSPM. b) Prototype	de
batterie 12 V fabriqué au LSPM2	47

# Liste des tableaux

Tableau 5.1 : Conditions principales d'obtention de l'échantillon P-ZMO 17,5% O2 et ses caractéristiqu	es
22	11
Tableau 5.2: Principales caractéristiques des cathodes P-ZMO 17,5 %O <sub>2</sub> , P-ZMO 7,5 %O	) <sub>2</sub> ,
P-ZMO 0 %O <sub>2</sub> , 0 %CH <sub>4</sub> , et P-ZMO 5% CH <sub>4</sub> 22	24
Tableau 5.3 : Valeurs de capacités en décharge au 1 <sup>er</sup> et au 1000 <sup>ième</sup> cycle à 1 A·g-1 des cathodes Zn <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>2</sub>	z à
différentes compositions de gaz plasma22	28
Tableau 5.4 : Conductivité électriques de certains oxydes de manganèse et de composés carbonés23	30
Tableau 5.5: Conditions d'élaboration et principales caractéristiques des cathodes P-MO 17,5% O2 et	P-
ZMO 17,5% O <sub>2</sub> 23	34
Tableau 5.6: Comaparaison des performances électrochimiques de P-ZMO 0% O <sub>2</sub> , 0% CH <sub>4</sub> et P-MO 17,5	%
O2 avec la littérature22	39
Tableau 5.7 :Conditions d'élaboration des échantillons P-ZMO/Cu, P-ZMO/Al et P-ZMO/SS24	42

# V.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré que des films minces d'oxyde de manganèse et de zinc Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> et des films d'oxyde de manganèse Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> pouvaient être élaborés en une seule étape et à relativement basse température. Aussi, nous avons observé que la composition du gaz plasma permettait de contrôler les propriétés structurales, microstructurales et morphologiques des échantillons élaborés donnant lieu à des dépôts avec différentes compositions chimiques et caractéristiques microstructurales. Cela étant fait, on passe maintenant à la caractérisation électrochimique des films minces pour mettre en évidence leur fonctionnalité dans le cadre d'une application comme cathode des batteries zinc-ions aqueuses. Ce chapitre est alors dédié aux études électrochimiques menées sur les échantillons élaborés par le procédé Plasma. Il s'agira principalement d'étudier le comportement des matériaux, déposés sur des substrats métalliques, face à un électrolyte aqueux contenant les ions Zn<sup>2+</sup>. En utilisant une cellule électrochimique à trois électrodes, les propriétés électrochimiques du système seront étudiées par voltammétrie cyclique. Les capacités spécifiques seront obtenues grâce aux cycles de charge/décharge galvanostatiques. La comparaison des performances électrochimiques des différents films sera établie afin de corréler les paramètres du procédé aux propriétés électrochimiques des dépôts. Elle permettra notamment de mettre en lumière l'effet de la composition du gaz plasma sur les propriétés électrochimiques des cathodes élaborées. Une fois les performances optimales trouvées, une étude sur une pile complète zinc-ion sera aussi présentée dans ce chapitre.

# V.2. Matériels et méthodes électrochimiques

# V.2.1. Cycleur potentiostat galvanostat

Un potentiostat/galvanostat est un instrument couramment utilisé dans la caractérisation des matériaux d'électrode pour les batteries, les électrolyseurs et les supercondensateurs. En fonctionnement potentiostatique, il mesure le courant à un potentiel appliqué et en fonctionnement galvanostatique, il mesure le potentiel à un courant imposé. Dans le cadre des batteries, cet instrument est particulièrement intéressant car, il permet d'effectuer plusieurs milliers de cycles à potentiel contrôlé

ou courant imposé sur des dizaines de cellules en parallèles.



Figure 5.1: Cycleur Origalys

Le cycleur potentiostat galvanostat utilisé dans le cadre de cette thèse est un OrigaFlex-OGF01A

de la marque Origalys (figure 5.1). Il est doté de neuf gammes de courants : de ±10 nA à 1 A avec une résolution de 0,003 % de la gamme. Il est piloté par une unité de pilotage (OrigaFlex-OGFDRV) pouvant contrôler jusqu'à dix voies. Les expériences réalisées avec cet appareils ont été faites à la fois au LISE et au LSPM.

## V.2.2. Voltammétrie cyclique (CV)

La voltammétrie cyclique est une technique expérimentale de caractérisation électrochimique courante. Elle est utilisée dans les premières investigations pour vérifier et dégrossir la réponse des systèmes électrochimiques. Non seulement, elle permet d'avoir des informations sur la nature des réactions d'oxydoréduction et leur réversibilité, mais aussi d'accéder à la cinétique de transfert de charge. Concrètement, il s'agit de balayer une gamme de potentiels avec une vitesse définie et de mesurer l'intensité du courant lié aux processus électrochimiques. Un voltamogramme est obtenu avec un balayage alternatif du potentiel entre deux valeurs min et max de façon à avoir des cycles, d'où la dénomination de voltammétrie « cyclique ». Le paramètre vitesse de balayage est aussi à considérer pour accéder à différentes informations.

## V.2.3. Cycles de charge/décharge galvanostatique (GCD)

Les cycles de charge/décharge galvanostatique, ou la chronopotentiométrie, permettent de mesurer la capacité de charge/décharge d'un système électrochimique. En appliquant un courant constant I, la réponse du potentiel U au cours du temps est mesurée entre deux valeurs min et max. La capacité spécifique peut être considérée comme étant le nombre total d'électrons mis en jeu dans le processus de charge ou de décharge. Alors, pour calculer la capacité, il suffit de multiplier le courant imposé par le temps de l'étape de charge ou de décharge. Afin de comparer entre les différents échantillons, la capacité est ici normalisée par rapport à la masse du matériau actif. La vitesse de charge/décharge (rate capability ou C-rates) peut être étudiée en utilisant différentes densités de courant. La tenue en capacité (cyclage) est vérifiée en analysant la variation de la capacité et celle de l'efficacité coulombique en fonction d'un nombre de cycles. Généralement, des densités de courant élevées sont appliquées dans ce cas.

# V.2.4. Cellules électrochimiques

# V.2.4.1. Cellule à trois électrodes (demi-pile)

Une cellule à trois électrodes (figure 5.2) comprend une électrode de travail où les réactions électrochimiques ont lieu, une contre électrode (appelée aussi auxiliaire) qui sert à fermer le circuit, et enfin, une électrode de référence avec un potentiel stable (ne participe pas aux réactions Redox) qui va permettre de mesurer les variations de potentiel par rapport à l'électrode de travail. Ainsi, cette configuration à trois électrodes permet de découpler les

phénomènes opérant à l'anode et à la cathode afin de les examiner séparément. Cette configuration a été utilisée pour évaluer les propriétés électrochimiques des matériaux cathodiques élaborés par le procédé plasma, indépendamment des potentielles contraintes liées à l'anode (corrosion du zinc, possibilité de croissance de dendrites) et pouvoir ainsi comparer les réponses des différents échantillons.



Figure 5.2: Schéma explicatif de la configuration à trois électrodes.

La cellule à trois électrodes utilisée dans cette thèse est présentée dans la figure 5.3-a et-b. Elle a été conçue et développée au laboratoire LISE. Il s'agit d'une cavité en plexiglas fermée par un couvercle pour éviter l'évaporation de l'électrolyte aqueux. Le volume de l'électrolyte est de 5 mL. L'électrode de référence et la contre électrode sont deux lames de zinc métallique (2,0 x 1,2 cm) plongées dans l'électrolyte et maintenues grâce à des petites visses. L'électrode de travail est un des échantillons déposé par le procédé plasma sur un substrat de platine. En fait, le substrat est un quartz amorphe revêtu d'une première couche d'accroche de titane, puis, d'une deuxième couche de platine. Le platine a été choisi car, c'est un métal noble très résistant à la corrosion, en particulier face au plasma et qui ne participe pas aux réactions électrochimiques dans notre cellule. L'échantillon à analyser est posé au fond de la cellule (voir la photo en médaillon de la figure 5.3-b) et le courant est collecté à l'aide d'une fine feuille d'or en contact avec le platine. La section de matériau en contact avec l'électrolyte est de 0,20 cm<sup>2</sup>. Enfin, un joint et quatre vis de serrage assurent l'étanchéité de la cellule.

### V.2.4.2. Pile bouton (cellule à deux électrodes ou pile complète)

L'évaluation des performances des matériaux d'électrodes peut se faire dans une configuration « réelle », c'est-à-dire, à deux électrodes (électrode de travail et contre électrode) en utilisant des piles boutons [1], des cellules Swagelok© [2] ou des cellules de type "pouch" [3].

La pile bouton (figure 5.4-a) est la configuration couramment utilisée dans la littérature car, c'est un système compact et bon marché qui offre un environnement bien contrôlé et reproductible. Une pile bouton (figure 5.4-b), est typiquement constituée de deux boîtiers en inox (ou en aluminium) qui contiennent une anode et une cathode séparées par une feuille de fibre de verre imbibée de l'électrolyte. Un ressort et une cale en inox permettent d'assurer le contact électrique entre l'anode et le boîtier. Le joint quant à lui permet d'éviter les fuites de l'électrolyte liquide. Différentes tailles de pile bouton peuvent être trouvées sur le marché.



Figure 5.3: a) Schéma de la section droite de la cellule électrochimique à trois électrodes. b) Photos de la cellule à trois électrodes et d'un exemple d'échantillon. En médaillon : vue de dessus sans le couvercle.



Figure 5.4: a) Pile bouton CR 2032. b) Composants de la pile bouton CR 2032. c) Composants de la pile bouton fabriquée au LSPM. d) Boitier positif de la pile bouton avant dépôt et après dépôt.

Dans cette thèse, les CR 2032 (diamètre 20 mm ; épaisseur 3,2 mm) ont été utilisées. Dans l'optique de réduire le nombre de composants dans les piles (figure 5.4-c), il a été décidé de déposer le matériau actif directement sur le boîtier positif en acier inoxydable de la pile (figure

5.4-d). Le boitier positif sert alors de cathode dans les piles fabriquées au LSPM. Sachant que l'anode est un disque de zinc assez rigide, la cale en inox a été écartée. Grâce à cette nouvelle composition, les feuilles de cuivre et d'aluminium qui servent de collecteurs de courants dans les piles boutons classiques ont pu être supprimées ici, ce qui est un atout non négligeable en termes économiques.

## V.2.5. Electrolyte

Le choix de l'électrolyte est un paramètre très important pour nos dispositifs car il peut entraîner des réactions non souhaitées, former des couches de passivation (SEI) et aussi affecter la stabilité des microstructures. Dans la littérature, plusieurs sels de zinc ont été testés pour constituer l'électrolyte des batteries zinc-ion aqueuses. Parmi eux : ZnSO<sub>4</sub> [4-7], ZnCl<sub>2</sub> [8, 9], ZnNO<sub>3</sub> [10], Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [10, 11], Zn(TFSI)<sub>2</sub> [12]. Le sulfate de zinc ZnSO<sub>4</sub> est le candidat, sans doute, le plus étudié pour son bas prix et pour sa comptabilité avec les différentes électrodes [13]. En effet, l'anode de Zn présenterait une cinétique de dissolution/dépôt élevée, une croissance dendritique relativement légère et une faible corrosion dans des électrolytes "doux" comme ZnSO<sub>4</sub> [14].

Il a été mis en évidence que les cathodes de type  $MnO_2$  subissaient une électrodissolution des ions  $Mn^{2+}$  lorsque l'électrolyte utilisé est le sulfate de zinc. Alors, afin de pallier ce problème, des additifs à base de manganèse sont souvent ajouté au  $ZnSO_4$  [9, 15, 16] pour modifier l'équilibre de dissolution des ions  $Mn^{2+}$  et entraver la perte de masse de  $MnO_2$  [17].

Dans ce contexte, l'électrolyte utilisé dans les travaux de cette thèse est le mélange de  $ZnSO_4$ (1M) + MnSO\_4 (0,05M) dissous dans de l'eau distillée. La fenêtre de potentiel choisie est 0,8 V – 1,8 V (*vs.* Zn/Zn<sup>2+</sup>) dans toutes les mesures électrochimiques afin de rester dans les limites de la stabilité de l'eau qui a un potentiel dépendant du pH (1,23 V-0,06·pH(*vs.*(SHE))).

### V.2.6. Dépôts sur le platine

Avant de commencer la caractérisation électrochimique des films élaborés, il est primordial de s'assurer que les dépôts, élaborés sur le platine conservent les mêmes phases caractéristiques que ceux déposés sur le verre (chapitre 4). À cet effet, le film référence P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> déposé sur le platine a été analysé par DRX et en spectroscopie Raman. La figure 5.5-a, montre le diffractogramme RX de l'échantillon en question et la figure 5.5-b montre son spectre Raman et la comparaison avec le spectre de P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> déposé sur le verre.

Au niveau du diffractogramme RX de P-ZMO 17,5%  $O_2$ /platine, quatre pics de diffraction peuvent être attribués aux pics de diffraction de la spinelle ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Néanmoins, le signal est relativement faible par rapport à celui du platine qui empêche une meilleure analyse du film

mince. D'autres parts, la spectroscopie Raman montre une ressemblance flagrante entre P-ZMO 17,5%  $O_2$ /platine et P-ZMO 17,5%  $O_2$ /verre confirmant ainsi que la phase de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est bel et bien retrouvée dans l'échantillon P-ZMO 17,5%  $O_2$ /platine. À partir de ces résultats, il peut être considéré que les conclusions tirées de la caractérisation microstructurale des films déposés sur le verre, faite au chapitre 4, peuvent être considérées dans le cas des films déposés sur le platine.



Figure 5.5: a) Diagramme RX expérimental de l'échantillon P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> (noir) déposé sur le platine comparé aux diagrammes RX théoriques du platine (bleu) et du ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (rouge). b) Les spectres Raman de P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> déposé sur le verre et P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> déposé sur le platine.

# V.3. Propriétés électrochimiques des cathodes élaborées par plasma en configuration demi-pile

En utilisant la cellule à trois électrodes, les cathodes P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>, P-ZMO 7,5% CH<sub>4</sub> et P-MO 17,5% O<sub>2</sub> ont été caractérisées dans le but d'étudier :

- a. Les propriétés électrochimiques du  $ZnMn_2O_4$  élaboré par Plasma ;
- b. L'effet de la composition du gaz plasma sur les propriétés électrochimiques du système  $\mbox{Z}n_x\mbox{M}n_y\mbox{O}_z$  ;
- c. L'effet de la composition de la solution de précurseurs (comparaison entre ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et le mélange Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

La caractérisation électrochimique aura pour but de vérifier la fonctionnalité d'intercalation/désintercalation des ions Zn<sup>2+</sup> et l'évaluation de la capacité spécifique des cathodes dans l'objectif de corréler les propriétés électrochimiques aux autres caractéristiques des films minces : composition chimique, propriétés microstructurales et propriétés morphologiques. Cela permettra également d'établir une relation entre les conditions

expérimentales et les propriétés électrochimiques des films minces. Enfin, cette étude permettra aussi de déterminer quelles sont les caractéristiques des films minces qui permettent de d'obtenir les meilleures performances dans l'optique d'une intégration dans une batterie zincion aqueuse et de faire le lien avec les conditions d'élaboration des films.

# V.3.1. Cas de la cathode P-ZMO 17,5 % O<sub>2</sub>

#### V.3.1.1. Introduction

Étant donné que le  $ZnMn_2O_4$  a été le matériau de référence dans cette thèse, il est tout à fait logique de commencer la caractérisation électrochimique par l'échantillon P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> car c'est une couche constituée uniquement de nanoparticules de  $ZnMn_2O_4$ , avec une taille moyenne apparente de 21 nm. Sachant que c'est une couche déposée à un taux très élevé d'O<sub>2</sub> dans le plasma, l'échantillon ne contient pas de carbone et présente une morphologie sphérique et un aspect rugueux. Le tableau 5.1 résume les conditions expérimentales ainsi que les principales caractéristiques de la cathode P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>.

Tableau 5.1 : Conditions principales d'obtention de l'échantillon P-ZMO 17,5% O2 et ses caractéristiques.

Echantillons	Précurseurs utilisés	Composition plasma	Phases formées	Composition chimique	Morphologie	Masse du dépôt (mg)
P-ZMO 17,5 % O <sub>2</sub>	Zn + Mn	Argon+17,5% 02	100% ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnMn2O4 sans carbone	Nano-sphères	0,03 ±0,01

La mesure de la masse des dépôts est un paramètre très important dans les caractérisations électrochimiques que nous avons menées, notamment pour calculer les capacités spécifiques. Nous avons mesuré la masse des dépôts en utilisant une balance avec une précision de 10<sup>-5</sup> g. Les films déposés ont un diamètre entre 10 et 25 mm, alors que le diamètre de la cellule électrochimique est de 5 mm. La masse de l'échantillon considérée est alors rapportée à une partie de l'échantillon en contact avec l'électrolyte. La faible quantité de matière dont la surface est délimitée par cette cellule de mesure explique la faible intensité des signaux électriques et par ailleurs, entache nos résultats d'une erreur systématique qui permet néanmoins de discuter des tendances.

### V.3.1.2. Voltammètrie cyclique

La figure 5.6 présente les profils de voltammétrie cyclique de la cathode P-ZMO 17,5%  $O_2$  entre 0,8 V et 1,8 V, établis aux vitesses de balayage de 1 mV·s<sup>-1</sup> (figure 5.6-a) et 0,1 mV·s<sup>-1</sup> (figure 5.6-

b). À vitesse élevée, les courbes CV montrent l'apparition d'un pic d'oxydation à 1,55 V lors du balayage anodique et deux pics de réduction à 1,19 V et 1,37 V lors du balayage cathodique. À basse vitesse de balayage, cette fois-ci, deux pics d'oxydation à 1,53 V et 1,61 V sont observés. Par ailleurs, les deux pics de réduction sont toujours visibles à 1,19 V et 1,37 V lors du balayage cathodique. D'après la littérature, l'interprétation de ces pics de courant reste controversée dans la mesure où il n'y a pas de consensus sur les mécanismes réactionnels opérants dans ce type de batteries [18]. Même si un nombre important d'articles traite de la cathode MnO<sub>2</sub>, très peu proposent des mécanismes réactionnels pour la cathode ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Néanmoins, deux mécanismes peuvent être considérés dans le cas des travaux de cette thèse :

- Intercalation et extraction des ions Zn<sup>2+</sup>: Les pics d'oxydation au niveau des profils CV de P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> correspondraient à l'oxydation des atomes de manganèse tétravalent dans la structure spinelle de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> causée par l'extraction des ions Zn<sup>2+</sup>. Cette extraction serait attribuée à la forte répulsion électrostatique des cations Mn présents dans les sites octaédriques voisins. Les pics de réduction auraient pour origine la réduction des atomes de manganèse dans la spinelle ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> causée par l'intercalation des ions Zn<sup>2+</sup>. Le fait qu'il y ait deux pics d'oxydation et deux pics de réduction est interprété, respectivement, par l'extraction et l'intercalation par étape des ions Zn<sup>2+</sup> (voir Eq.1.14 et Eq.1.15 du chapitre 1) [15, 16, 19-21].
- 2. <u>Co-insertion/co-extraction de H<sup>+</sup> et Zn<sup>2+</sup></u>: D'autres sources avancent que la présence de deux pics que ce soit pour le courant anodique ou pour le courant cathodique signifierait que le système est gouverné par deux processus électrochimiques distincts : L'insertion réversible des protons H<sup>+</sup> et des ions Zn<sup>2+</sup> accompagnant l'oxydation/réduction du manganèse dans la structure de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [7, 22, 23]. Dans ce cas, quelques auteurs, rapportent la précipitation de sulfate d'hydroxyde de zinc (Zn<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O) dénommé ZHS à la surface de la cathode. L'insertion des protons dans les oxydes de manganèse entraîne un déficit d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> à l'interface solide/liquide conduisant l'augmentation du pH et donc, à la déposition de ZHS [7]. (voir la réaction Eq.1.18, du chapitre 1).



Figure 5.6 : Courbes CV de P-ZMO 17,5%O2 aux vitesses de balayage : a) 1 mV·s·1; b) 0,1 mV·s·1.

À partir de 1,75 V, on remarque un début de pic d'oxydation. Il pourrait s'agir de l'oxydation de l'eau en  $O_2$  (D'après la littérature, ceci est évité si l'on s'arrête à 1,8 V (*vs.* Zn/Zn<sup>2+</sup>)) ou bien, il pourrait s'agir de l'effet des ions Mn<sup>2+</sup> (MnSO<sub>4</sub>) ajoutés comme additifs à l'électrolyte ZnSO<sub>4</sub>. En effet, les travaux de J. Kim *et al.* [24] prouvent que les ions Mn<sup>2+</sup> participent à des réactions électrochimiques d'électrodéposition/dissolution *in-situ* de phases MnO<sub>x</sub> à la surface de la cathode et qui interviennent à un potentiel autour de 1,8 V.

Les profils CV de P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> montrent que l'intensité des pics de courant est faible par rapport aux valeurs trouvées dans la littérature. Cela pourrait être expliqué par la faible quantité de matériau actif présente dans l'échantillon (étant donné que l'intensité des pics est proportionnelle, entre autres, à la quantité de matière qui réagit) ainsi qu'à l'absence de carbone conducteur dans l'échantillon, sachant que le ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> conduit mal le courant du fait qu'il soit un semi-conducteur. Néanmoins, une augmentation de l'intensité des pics de courant est notée à partir du deuxième cycle quelle que soit la vitesse de balayage. Ceci laisse supposer l'existence d'un processus d'activation ou une meilleure pénétration de l'électrolyte dans le matériau augmentant ainsi la surface d'échange solide-liquide.

D'après ces résultats, le film P-ZMO 17,5%  $O_2$  constitué de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et élaboré par le procédé plasma, sans aucun additif, présente bel et bien des propriétés d'oxydoréduction dans une configuration de batterie ZIB.

### V.3.1.3. Charge/décharge galvanostatique

La figure 5.7 présente cinq cycles de charge et décharge galvanostatique de l'échantillon P-ZMO 17,5%  $O_2$  entre 0,8 V et 1,8V à une densité de courant de 100 mA·g<sup>-1</sup>. Les profils de

charge/décharge sont identiques montrant la réversibilité des processus électrochimiques opérant dans le système.



Figure 5.7: Cycles de charge/décharge en fonction du temps de P-ZMO 17,5% O2 à 100 mA·h·g·1.

Afin de voir plus en détails l'allure des courbes galvanostatiques et de voir l'évolution de la capacité spécifique en fonction des cycles, les profils de charge/décharge sont superposés dans la figure 5.8 où l'axe des abscisses (le temps) a été converti en charges électriques échangées par unité de masse de la cathode (après avoir multiplié le temps des cycles par la densité de courant appliquée), c'est-à-dire, en capacité spécifique massique en mA·h·g<sup>-1</sup>.



Figure 5.8: Courbes GCD de P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> à 100 mA·h·g·1.

Au niveau des courbes de charges, deux plateaux d'oxydation à 1,50 V et à 1,57 V peuvent être observés. Deux pseudo-plateaux de réduction autour de 1,24 V et 1,38 V apparaissent dans les courbes de décharge. La position de ces plateaux et pseudo-plateaux est relativement proche des potentiels des pics d'oxydation et de réduction observés sur les profils de voltammètrie cyclique et concorde avec les valeurs trouvées dans la bibliographie [6, 15, 19, 20, 23, 25, 26]. Par ailleurs, ce qui ressemble à un début de plateau d'oxydation apparaît à partir de 1,75 V qui pourrait justifier le dépôt d'une couche de MnO<sub>x</sub> à partir des ions Mn<sup>2+</sup> de l'électrolyte MnSO<sub>4</sub> sur la cathode P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> et ceci juste après l'extraction des ions Zn<sup>2+</sup> de la spinelle ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [24]. Les plateaux de décharge sont séparés par un point d'inflexion, appelé aussi, pointe de tension, à 1,26 V, généralement observé dans les cathodes à base de manganèse dans un électrolyte de ZnSO<sub>4</sub>. Cette pointe de tension est interprétée comme le point de nucléation de ZHS selon [7] et de ralentissement du coefficient de diffusion des ions selon une autre référence [27]. Dans ce cas, le profil galvanostatique en décharge de P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> peut être donc décomposé en deux régions : région I, avant la pointe 1,26 V et région II, après la pointe 1,26 V.

La capacité globale augmente avec les cycles (tableau de la figure 5.8). En effet, le premier cycle délivre seulement 56 mA·h·g<sup>-1</sup> en charge et 66 mA·h·g<sup>-1</sup> en décharge. Au deuxième cycle, 70 mA·h·g<sup>-1</sup> sont délivrés par la décharge ce qui fait 6% de gain de capacité. La capacité continue d'augmenter jusqu'à atteindre 82 mA·h·g<sup>-1</sup> au cinquième cycle, ce qui fait un gain de 24% par rapport au premier cycle. Cette augmentation de la capacité confirme l'observation faite sur les profils CV de P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>. En regardant de plus près les deux régions I et II, il peut être constaté que la capacité de la région I est supérieure à la capacité de la région II quel que soit le nombre de cycles. De plus, la contribution de la première région augmente plus rapidement que celle de la deuxième région (tableau de la figure 5.8). Cela montre clairement que les deux régions sont liées à deux cinétiques électrochimiques différentes. Selon la littérature, la région I serait la capacité liée à l'étape d'insertion des protons H<sup>+</sup> et la région II serait la capacité de l'intercalation des ions Zn<sup>2+</sup> [<u>6</u>].

À la fin de la décharge, l'échantillon P-ZMO 17,5%  $O_2$  a été caractérisé par microscopie électronique à balayage et DRX. Les résultats sont présentés dans la figure 5.9. Le diffractogramme RX montre la présence des pics de diffraction caractéristiques de la phase  $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 4H_2O$  et l'image MEB de la surface de l'échantillon P-ZMO 17,5%  $O_2$  à la fin de la décharge montrent la présence de structures lamellaires totalement différentes de la morphologie de l'échantillon avant les cycles de charge/décharge. D'après la littérature [23], ces structures sont caractéristiques des dépôts de ZHS à la surface des cathodes d'oxyde de manganèse après la pointe de tension 1,26 V en décharge. Par conséquent, il peut être conclu que le ZHS se dépose à la surface de l'échantillon P-ZMO 17,5%  $O_2$  durant la décharge et que ce processus contribue au signal électrochimique enregistré.



Figure 5.9: Diffractogramme RX et image MEB de l'échantillon P-ZMO 17,5% O2 après la décharge.

Sachant que le mécanisme réactionnel dans ce type de système reste complexe, les résultats présentés ci-dessus ne permettent pas d'identifier clairement tous les processus chimiques responsables du signal électrochimique étudié. Néanmoins, en conjuguant ces résultats aux conclusions tirées de la bibliographie, le mécanisme de co-insertion de H<sup>+</sup> et de Zn<sup>2+</sup> accompagné de l'électrodéposition/dissolution de ZHS et MnO<sub>x</sub> peut être plausible pour expliquer les propriétés électrochimiques de la cathode P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>. Dans ce contexte, les réactions suivantes peuvent avoir lieu dans le système électrochimique Zn/ZnSO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub>/P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>:

À l'anode 
$$Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$
 (Eq.5.1)

À la cathode 
$$ZnMn_2O_4 \leftrightarrow Zn_{1-x}Mn_2O_4 + xZn^{2+} + 2xe^-$$
 (Eq.5.2)

$$4Zn^{2+} + 60H^{-} + SO_4^{2-} + 4H_20 \leftrightarrow Zn_4(0H)_6SO_4 \cdot 4H_20$$
 (Eq.5.3)

$$Mn^{2+} + xH_20 \leftrightarrow MnO_x + 2xH^+ + 2e^-$$
 (Eq.5.4)

$$MnO_{v} + xZn^{2+} + 2xe^{-} \leftrightarrow Zn_{x}MnO_{v}$$
 (Eq.5.5)
Il aurait fallu faire des investigations plus poussées, EQCM par exemple, ou la DRX à différentes tensions lors des cycles charge décharge, afin d'écarter un éventuel mécanisme de conversion de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et de valider le mécanisme que nous venons de proposé.

## V.3.1.4. Vitesse de décharge (C-rates)

La cinétique de transfert de charge peut être affectée par la vitesse de charge ou de la décharge de la cellule électrochimique. Afin d'étudier l'effet de la vitesse de charge sur la capacité que peut délivrer l'échantillon P-ZMO 17,5% O2, d'autres cycles GCD ont été réalisés en faisant varier la densité de courant et sont présentés dans la figure 5.10. La capacité globale est considérablement affectée par la densité de courant. En effet, lorsque la densité de courant augmente de 100 mA·g<sup>-1</sup> à 800 mA·g<sup>-1</sup>, la capacité spécifique de décharge diminue de 82 mA·h·g<sup>-1</sup> à 17 mA·h·g<sup>-1</sup>. A 600 mA·g<sup>-1</sup> et 800 mA·g<sup>-1</sup>, un seul pseudo-plateau à 1,38 V est observé. Deux hypothèses peuvent être proposées ici : 1) La suppression de la région II, ce qui indiquerait que le mécanisme est gouverné par l'insertion des protons  $H^+$ . 2) On ne peut plus faire de distinction entre les deux régions. Dans les deux cas, l'effet de la vitesse de charge sur la précipitation de ZHS reste sans réponse. De plus, il semble que le taux de conversion de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans les deux étapes ait été impacté par le taux de charge/décharge. Selon les travaux de W. Sun et al. [17] qui ont proposé le mécanisme de co-insertion de H<sup>+</sup> et Zn<sup>2+</sup> pour le système  $Zn/ZnSO_4+MnSO_4/MnO_2$ , le taux de conversion de  $MnO_2$  reste identique dans la région I quelle que soit la vitesse de décharge. Or, ce n'est pas cas de P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>. Cela pourrait indiquer que la cinétique d'insertion de H<sup>+</sup> dans le ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est lente par rapport à MnO<sub>2</sub> dans travaux de W. Sun et al.



Figure 5.10: Profiles de CGD de P-ZMO 17,5% O2 à diverses densités de courant.

Les propriétés d'intercalation des ions (Zn<sup>2+</sup> et H<sup>+</sup>) de la cathode P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> peuvent s'expliquer grâce aux caractéristiques de la structure spinelle. En effet, dans cette structure, les atomes d'oxygène sont étroitement entassés dans des cubes, les cations Zn<sup>2+</sup> occupent un huitième des sites tétraédriques, alors que les cations manganèse Mn<sup>3+</sup> occupent 50% des sites octaédriques. Les espaces entre les octaèdres forment un espace tridimensionnel qui pourrait accueillir les ions [19]. Néanmoins, des phénomènes de répulsion électrostatique entre la structure spinelle de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et les ions bivalents Zn<sup>2+</sup> peuvent avoir lieu [21, 28], ce qui peut justifier la faible capacité électrochimique de P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>. Un autre élément peut aussi justifier cette faible capacité : l'absence d'agent conducteur électrique. Sachant que le ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est un semi-conducteur, il a été démontré que sa capacité est faible sans un apport conséquent de carbone conducteur [15, 16, 20].

### V.3.1.5. Cyclabilité (tenue en cyclage)

Dans le but d'étudier le comportement de la cathode P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> sur un nombre de cycles élevé et à une haute densité de courant, l'échantillon a été cyclé à 1 A·g<sup>-1</sup> pendant 1000 cycles. La figure 5.11 représente l'évolution de la capacité en charge et en décharge ainsi que l'évolution de l'éfficacité coulombique durant ce cyclage. La figure 5.12 montre les courbes de charge/décharge du 1<sup>er</sup>, 100<sup>ième</sup>, 200<sup>ième</sup>, 500<sup>ième</sup>, 800<sup>ième</sup>, 900<sup>ième</sup> et 1000<sup>ième</sup> cycle.





courbes de la figure 5.12, l'augmentation de la capacité s'explique par l'allongement du plateau à 1,50 V (charge) et du pseudo-plateau autour de 1,38 V (décharge).



Figure 5.12: Profiles CGD de P-ZMO 17,5% O2 en fonction du nombre de cycles à 1 A·g·1.

L'augmentation de la capacité au long du cyclage pourrait indiquer la présence d'une phase d'activation du matériau qui pourrait avoir comme source l'amélioration de la mouillabilité de l'échantillon et/ou la conversion (ou modification) structurale du matériau. Ce phénomène a déjà été rencontré dans la littérature. À titre d'exemple, les travaux de L.Chen *et al.*[15] montrent une phase d'activation d'un matériau à base de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ils ont réalisé des expériences de spectroscopie d'impédance électrochimique sur le matériau avant et après les cycles d'activation et ont constaté que la résistance au transfert de charge diminue considérablement après cette phase d'activation. Alors, en se basant sur cette information et en sachant que le film P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> est un matériau rugueux, il n'est pas aberrant d'avancer que le processus d'activation est dû à la pénétration de l'électrolyte entre les particules de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec le temps. Une meilleure pénétration de l'électrolyte dans la couche est synonyme de l'augmentation du nombre de sites actifs et l'amélioration de la mobilité des ions dans l'interface solide-liquide.

L'augmentation de la capacité spécifique pourrait aussi se justifier par l'effet de dépôt de ZHS et de  $MnO_x$ . Sachant que la formation de ZHS [29] et de  $MnO_x$  [24] pourrait être réversible, il serait possible que la quantité de ces deux composés augmente au fur et à mesure du cyclage dans la mesure où le volume de l'électrolyte est énorme par rapport à la quantité de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans la cathode. D'autre part, selon S. Li *et al.* [30] la couche de ZHS formée sur la surface de la cathode pourrait jouer le rôle d'une couche de passivation (EIS) améliorant la tenue en cyclage de la cathode. Zhao *et al.* [29] ont même obtenu une capacité spécifique de décharge de l'ordre de 123 mA·h·g<sup>-1</sup> en utilisant une cathode de ZHS seulement.



Figure 5.13: Evolution de la capacité spécifique de P-ZMO 17,5% O2 en fonction du nombre de cycles à 4 A·g·1.

Une deuxième étape de cyclage a été réalisée sur l'échantillon P-ZMO 17,5%  $O_2$  en élevant la densité de courant à 4 A·g<sup>-1</sup> sur 2000 cycles (3000 cycles en tout). La figure 5.13 montre l'évolution de la capacité spécifique ainsi que l'efficacité coulombique de P-ZMO 17,5%  $O_2$  durant ce cyclage.

Une capacité de 96 mA·h·g<sup>-1</sup> en décharge est obtenue lors du premier cycle (1001<sup>ième</sup>). Ici aussi, la capacité spécifique augmente jusqu'à 126 mA·h·g<sup>-1</sup> après 100 cycles (1100<sup>iéme</sup>). Cependant, la capacité chute à 68 mA·h·g<sup>-1</sup> au bout de 1000 (2000<sup>iéme</sup>) cycles. Après cela, elle reste constante jusqu'au 2000<sup>ième</sup> (3000<sup>iéme</sup>) cycles. Cela fait une chute de capacité de 46% (calcul sur 126 mA·h·g<sup>-1</sup>). Il semblerait qu'à cette densité de courant, les phénomènes conduisant à l'augmentation de la capacité spécifique ne se produisent pas ou se produisent moins. On peut avancer alors que la cinétique de ces réactions est relativement lente. La chute de capacité pourrait être expliquée aussi avec la dégradation structurale de la cathode, de la consommation irréversible des ions Mn<sup>2+</sup> pour former (ZnMn<sub>3</sub>O<sub>7·2</sub>H<sub>2</sub>O) [29] qui pourrait être inerte ou tout simplement à la perte de masse due à la délamination d'une partie de matière active du collecteur de courant, sachant que la durée du cyclage ici a été de 2 mois environ. À ce stade, il reste compliqué de donner de réelles explications à cette baisse de capacité.

### V.3.1.6. Cinétique électrochimique

La cinétique électrochimique de l'échantillon P-ZMO 17,5%  $O_2$  a été étudiée après les 3000 cycles de charge et décharge afin de mieux comprendre l'évolution des propriétés électrochimiques de l'échantillon. La figure 5.14 montre la comparaison entre les profils CV de l'échantillon avant les 3000 cycles GCD et ceux après les 3000 cycles GCD. Il est intéressant de voir que le profil CV à 1 mV·s<sup>-1</sup> a bien évolué après le cyclage. En effet, les pics de courant sont

devenus considérablement plus intenses et plus larges qu'en début de cyclage de la cathode. Un shift est observé pour le pic d'oxydation à 1,55 V qui vient se positionner à 1,59 V.



Figure 5.14: Profils CV de P-ZMO 17,5 % O2 avant et après les 3000 cycles GCD.

La forme du profil CV après les 3000 cycles montre clairement une contribution des phénomènes capacitifs (modification des charges électriques au niveau de la double couche électrochimique qui n'entraine pas de changement dans la composition chimique du matériau) plus importante par rapport aux phénomènes Faradiques (réactions d'oxydation ou de réduction qui conduisent à une modification de la composition chimique du matériau).

Afin d'étudier la cinétique électrochimique, les courbes de voltammétrie cycliques à différentes vitesses de balayage : 0,5 ; 0,75 ; 1; 2 ; 5 et 8 mV·s<sup>-1</sup> ont été enregistrées après les 3000 cycles de GCD (figure 5.15-a). Il peut être observé que plus la vitesse de balayage augmente plus l'intensité des pics de courant augmentent et s'élargissent. En même temps, les pics d'oxydation se décalent vers les hauts potentiels et les pics de réduction vers les bas potentiels mais la forme globale des CV reste stable. D'un point de vue classique, l'intensité du courant I et de la vitesse de balayage de potentiel v sont liées par la relation suivante :

$$I = av^b \tag{Eq. 5.6}$$

où a et b sont des constantes. La valeur de b peut varier de 0,5 à 1. Elle indique si le processus de stockage des ions est dominé par la diffusion (b=0,5) ou s'il est contrôlé par l'aspect capacitif (b=1). En traçant log(I) en fonction de log(v) aux potentiels des pics de courants (figure 5.15-b), les valeurs de la constante b sont obtenues. Elles sont 0,5 ; 0,51 ; 0,65 et 0,64 pour les quatre pics de courant de P-ZMO 17,5 %O<sub>2</sub>. Ceci indique bel et bien que la cinétique électrochimique caractéristique dans le matériau relève à la fois des phénomènes capacitifs et faradiques. Dans ce cas, l'intensité I est alors la somme du courant faradique et du courant capacitif selon l'équation (5.7) :

# $I = k_1 v + k_2 v^{0,5}$

(Eq.5.7)

avec  $k_1$  et  $k_2$  des constantes,  $k_1 v$  représente la contribution capacitive et  $k_2 v^{0.5}$  représente la contribution de la diffusion. La méthode de Dunn [31, 32] est usuellement utilisée pour quantifier la contribution de chaque phénomène à un potentiel donné. En effet, en traçant  $l/_{v^{0.5}}$  en fonction de  $v^{0.5}$ , les valeurs de  $k_1$  et  $k_2$  sont obtenues. La figure 5.15-c présente la contribution en pourcentage de chaque phénomène en fonction de la vitesse de balayage. A noter qu'ici, les valeurs obtenues ne sont pas très précises du fait du shift des pics de courants. Aussi, les valeurs de  $k_1$  et  $k_2$  peuvent différer d'une tension à une autre. Ils sont donc présentés à titre indicatif. Aux vitesses basses, les deux phénomènes (capacitif et diffusion) contribuent équitablement à la réponse électrochimique. Aux vitesses élevées, en revanche, la cinétique est dominée par le processus capacitif. À titre d'exemple, le profil CV à 2 mV·s<sup>-1</sup> a été décomposé en courant capacitif (66%) et courant faradique (34%) dans la figure 5.15-d.

## V.3.1.7. Conclusion sur l'échantillon P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>

Nous avons mis en évidence que le film mince P-ZMO 17,5 % O<sub>2</sub> possède des propriétés électrochimiques d'intercalation des ions. Bien que l'étude sur le mécanisme réactionnel reste incomplète, des éléments tels que la précipitation de ZHS a pu être démontré. Globalement, une co-insertion de H<sup>+</sup> et Zn<sup>2+</sup> accompagné de l'électrodépôt des ions Mn<sup>2+</sup> pourrait être responsable du signal électrochimique. Bien que la capacité spécifique de la cathode aux premiers cycles soit relativement faible, elle augmente de manière surprenante sur 1000 cycles pour atteindre 133 mA·h·g<sup>-1</sup> à 1 A·g<sup>-1</sup> et 75 mA·h·g<sup>-1</sup> à 4 A·g<sup>-1</sup> même après 3000 cycles GCD. Les raisons de cette spécificité restent complexes. La réalisation de mesures (EQCM, DRX, Raman Operando...) est nécessaire pour élucider ce phénomène. De telles propriétés restent néanmoins intéressantes dans le cas des batteries zinc-ions aqueuses sachant que la cathode est fabriquée en une seule étape sans recuit et sans aucun additif.



Figure 5.15: a) Courbes CV a différentes vitesses de balayage. b) log de l'intensité des pics de courant en fonction de log de la vitesse de balayage. c) Pourcentages des contributions capacitive et de diffusion en fonction de lavitesse de balayage et d) Contribution capacitive et de diffusion à 2 m·Vs<sup>-1</sup>.

# V.3.2. Effet de la composition du gaz plasma sur les propriétés électrochimiques des cathodes Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>Z</sub>

### V.3.2.1. Introduction

La capacité spécifique est un critère très important pour les cathodes. Or, l'échantillon P-ZMO 17,5%  $O_2$  constitué de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> délivre une faible capacité en début de cyclage. De ce fait, un travail d'optimisation a été réalisé afin d'améliorer les performances électrochimiques des cathodes élaborées par notre approche plasma. Ce travail d'optimisation a eu comme stratégie la modification des propriétés structurales et microstructurales des films et l'hybridation avec des matériaux carbonés, tout comme le préconise la littérature [33, 34]. Sachant que ces deux propriétés peuvent être contrôlées grâce aux propriétés Redox du plasma, plusieurs échantillons ont été élaborés en faisant varier la composition du gaz plasma et caractérisés comme cathode des batteries zinc-ion en configuration trois électrodes. Il s'agit des échantillons P-ZMO 17,5%  $O_2$ , P-ZMO 7,5%  $O_2$ , P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 5% CH<sub>4</sub>. Le tableau 5.2 résume les

principales caractéristiques de ces échantillons mis en évidence dans le chapitre précédent. L'objectif de cette étude est de voir l'influence de la composition du gaz plasma sur les propriétés électrochimiques en s'appuyant sur les propriétés structurales, microstructurales et morphologiques des différentes cathodes.

		Composition	Compositi	on chimique		Masse du	
Echantillons	Précurseurs	plasma	Phases métalliques	Phases carbonées	Morphologie	dépôt (mg)	
		1 1	ques	,		0.00 + 0.01	
P-ZMO 17,5 % O <sub>2</sub>	Zn + Mn	Argon+17,5% 02	ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	/	Spherique	0,03 ± 0,01	
	Zn + Mn Argon+		ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	carbone	a a	0,05 ± 0,01	
P-ZMO 7,5 % O <sub>2</sub>		Argon+7,5% 02	+ZnO +MnO	amorphe	Chou-fleur		
P-ZMO	7 · M	A	M0	Oxyde de	pétales de	0.05 + 0.01	
0 % O <sub>2</sub> , 0 % CH <sub>4</sub>	Zn + Mn	Argon	MnO	graphène (GO)	fleurs	0,05 ± 0,01	
				Oxyde de	<i>/.</i>		
<b>P-ZMO 5 % CH</b> ₄	Zn + Mn	Argon+5% CH₄	MnO	graphène	petales de	$0.06 \pm 0.01$	
			ráduit (rCO)	fleurs			
				reunit (160)			

Tableau 5.2: Principales caractéristiques des cathodes P-ZMO 17,5 %O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5 %O<sub>2</sub>, P-ZMO 0 %O<sub>2</sub>, 0 %CH<sub>4</sub>, et P-ZMO 5% CH<sub>4</sub>.

# V.3.2.2. Voltammétrie cyclique

La figure 5.16-a présente les profils CV à 1 mV·s<sup>-1</sup> des échantillons P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 5% CH<sub>4</sub>. Des pics d'oxydation et de réduction sont apparents sur tous les profils, assurant la présence de réactions d'oxydoréduction au sein de toutes les cathodes. Les pics de courants se situent relativement aux mêmes potentiels, ce qui indiquerait que globalement le même type de mécanisme réactionnel gouverne le système électrochimique quelle que soit la nature de la cathode, à savoir le mécanisme de co-insertion de H<sup>+</sup> et Zn<sup>2+</sup> avec l'électrodépôt/dissolution des ions Mn<sup>2+</sup>. Néanmoins, l'intensité des pics de courant augmente lorsque le plasma passe d'oxydant à réducteur avec un maximum donné par l'échantillon P-ZMO 0%O<sub>2</sub>, 0%CH<sub>4</sub>. La forme du profil CV de l'échantillon P-ZMO 7,5% CH<sub>4</sub> est relativement différente des autres, avec notamment une largeur plus importante des pics de courant. La quantité élevée de carbone constituant ce dernier échantillon pourrait expliquer la part importante de courant capacitif (comme le carbone a de bonnes propriétés d'électroadsorption à l'origine des phénomènes capacitifs)

Une analyse plus fine des courbes CV de l'échantillon P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> (figure 5.16-b), permet de remarquer que lors du 1<sup>er</sup> et du 2<sup>ième</sup> cycle, un seul pic d'oxydation est présent à 1,57 V, alors que sur les cycles suivants, deux pics d'oxydation apparaissent. Sachant que cet échantillon est composé essentiellement de MnO et le Zn est sous forme de trace (ratio ICP Zn/Mn = 0,07, voir résultats ICP du chapitre 4) alors, le pic d'oxydation du premier cycle n'est

sûrement pas dû à l'extraction des ions  $Zn^{2+}$  (du moins, pas principalement). Selon la littérature, il s'agirait d'une phase de transition, appelé processus d'activation, pouvant être irréversible, et qui pourrait se manifester par une transformation structurale du matériau. Alors, le MnO pourrait se transformer en  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> selon les références [<u>35</u>, <u>36</u>], en R-MnO<sub>2</sub> et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon d'autres sources [<u>37</u>]. Une fois, la phase d'activation dépassée, le mécanisme de co-insertion de H<sup>+</sup> et Zn<sup>2+</sup> avec une potentielle électrodéposition/dissolution des ions Mn<sup>2+</sup> gouvernerait le système électrochimique.

Enfin, ces résultats de voltammétrie cyclique indiquent que toutes les cathodes  $Zn_xMn_yO_z$ , élaborées à divers types de plasma, présentent des propriétés d'oxydoréduction face à la solution de  $ZnSO_4+MnSO_4$  et que les intensités de courant les plus élevées sont données par P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub>.



Figure 5. 16 : Profils CV à 1 mV·s·1 des cathodes Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> élaborées à différentes compositions de gaz plasma.

# V.3.2.3. Cycles de charge/décharge galvanostatiques

La figure 5.17 présente les courbes de charge et de décharge à la densité de courant de 200 mA·g<sup>-1</sup> des échantillons P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 5% CH<sub>4</sub>. Deux plateaux d'oxydation sur les courbes de charge et deux pseudo-plateaux de réduction sur les courbes de décharge sont présents quel que soit l'échantillon. Aussi, la position des plateaux en potentiel est quasiment identique pour tous les échantillons : 1,50 V et à 1,57 V pour les plateaux d'oxydation ; 1,38 V et 1,20 V pour les pseudo-plateaux de réduction. La pointe de tension à 1,26 V est aussi présente sur toutes les courbes de décharge, ce qui montre la précipitation de ZHS sur toutes les cathodes. Ces résultats, en harmonie avec la voltammétrie cyclique, confirment que le même mécanisme réactionnel se produit dans le système

Zn/ZnSO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub>/Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> quelle que soit la composition du gaz plasmagène. En revanche, la capacité spécifique délivrée par les différentes cathodes est différente. En effet, à cette densité de courant, les capacités de décharge délivrées par les échantillons sont comme suit : **42 mA·h·g**<sup>-1</sup> (P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>) ; **83 mA·h·g**<sup>-1</sup> (P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>) ; **170 mA·h·g**<sup>-1</sup> (P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>) et **105 mA·h·g**<sup>-1</sup> (P-ZMO 5% CH<sub>4</sub>).



Figure 5.17 : Courbes GCD à 200 mA·g<sup>-1</sup> des cathodes Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> à différentes compositions de gaz plasma.

### V.3.2.4. Vitesse de décharge

D'autres cycles de charge/décharge ont été effectués sur les cathodes P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>, P-ZMO 5% CH<sub>4</sub>, mais cette fois-ci, en faisant varier la densité de courant de 1000 mA·g<sup>-1</sup> à 100 mA·g<sup>-1</sup>. A chaque densité de courant, quatre cycles ont été enregistrés pour vérifier la réversibilité de la capacité. La figure 5.18 rassemble les capacités de décharges des quatre échantillons à différentes densités de courant en fonction du nombre de cycles. Il peut être observé que la capacité spécifique des quatre échantillons est affectée par la vitesse de décharge si bien qu'elle augmente lorsque la densité de courant diminue. Cet aspect est caractéristique des matériaux d'électrode de batteries. Par ailleurs, quelle que soit la densité de courant considérée, l'évolution de la capacité spécifique en fonction de la composition de gaz plasma est identique, à savoir une augmentation de la capacité quand la quantité d'O<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> diminue avec un maximum à 0% O<sub>2</sub> et 0% CH<sub>4</sub>. Par conséquent, l'échantillon P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> délivre les capacités les plus élevées qui sont : 112, 124, 140, 161, 192 et 220 mA·h·g<sup>-1</sup> aux densités de courant 1000, 800, 600, 400, 200 et 100 mA·g<sup>-1</sup> respectivement.

À partir de ces résultats, nous pouvons donc conclure que la capacité spécifique est impactée par les caractéristiques des films minces (composition chimique, propriétés structurales, microstructurales et morphologiques) qui sont eux-mêmes contrôlées par la composition du plasma lors de l'élaboration des couches minces. Ainsi, grâce au contrôle de la quantité d'agents oxydants et d'agents réducteurs dans le plasma, la capacité spécifique du système Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> peut être améliorée.



Figure 5.18 : Capacités de décharges à différentes densités de courants des échantillons Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>.

#### V.3.2.5. Cyclabilité :

Les échantillons P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 5% CH<sub>4</sub> ont été cyclés à 1 A·g<sup>-1</sup> pendant 1000 cycles afin de voir l'évolution de leur capacité à un taux élevé de décharge. La figure 5.19 représente la capacité spécifique de décharge en fonction des cycles. L'analyse de ces données a permis de dégager deux tendances : la capacité spécifique de P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> augmente alors que celle de P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 5% CH<sub>4</sub> diminue. Le taux de rétention de capacité est de l'ordre de 95% et 62% pour les échantillons P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 5% CH<sub>4</sub> respectivement (voir tableau 5.3). Alors que la capacité finale des échantillons P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> représente 665% et 186% de la capacité initiale, respectivement. En effet, la capacité de P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> augmente de 164 mA·h·g<sup>-1</sup> à 306 mA·h·g<sup>-1</sup>.

Le cyclage a été poursuivis à un taux de décharge élevé de 4 A·g<sup>-1</sup> pour les échantillons P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 0%O<sub>2</sub>, 0%CH<sub>4</sub>. La figure 5.20 montre l'évolution de la capacité spécifique de décharge de ces deux échantillons sur 2000 cycles. Après avoir atteint un maximum de 126 mA·h·g<sup>-1</sup>, la capacité de l'échantillon P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> chute à 68 mA·h·g<sup>-1</sup> après les 2000 cycles ce qui fait 54% de rétention de capacité. En revanche, l'échantillon P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> a délivré une capacité spécifique de l'ordre de 218 mA·h·g<sup>-1</sup> au premier cycle, 212 mA·h·g<sup>-1</sup> au 100<sup>ième</sup> et 190 mA·h·g<sup>-1</sup> au 2000<sup>iéme</sup> Ce qui fait une conservation de capacité de 87%. L'efficacité

coulombique dans le cas des deux échantillons reste entre 99% et 100% tout au long des 2000 cycles à 4 A·g<sup>-1</sup>. En conclusion, l'échantillon P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub> donne non seulement la meilleure capacité en début de cyclage, mais assure également la meilleure stabilité cyclique des quatre échantillons étudiés ici.



Figure 5.19 : Evolution des capacités des cathodes  $Zn_xMn_yO_z$  à 1 A·g<sup>-1</sup> sur 1000 cycles.

Tableau 5.3 : Valeurs de capacités en décharge au 1er et au 1000ième cycle à 1 A·g <sup>1</sup> des cathodes Zn <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> O <sub>z</sub> à
différentes compositions de gaz plasma

Capacité spécifique de Capacité spécifité spécifique de Capacité spécifique de Capa		Capacité spécifique de décharge au 1000 <sup>ième</sup> cycle (mA·h·g <sup>-1</sup> )	Pourcentage de rétention de capacité (%)
P-ZMO 17,5% O2	20	133	665
<b>P-ZMO 7,5% O</b> <sub>2</sub>	67	64	95
P-ZMO 0% O <sub>2</sub> , 0% CH <sub>4</sub>	164	306	186
P-ZMO 5% CH <sub>4</sub>	66	41	62

En conclusion, les propriétés des films minces  $Zn_xMn_yO_z$ , contrôlées par la composition du plasma, ont une influence sur la cyclabilité des cathodes. Même si une tendance entre ces propriétés et la tenue en cyclage ne peut être tirée de cette étude, la meilleure performance en cyclage est donnée par l'échantillon P-ZMO 0%O<sub>2</sub>, 0%CH<sub>4</sub> ce qui va dans le sens des études précédentes.



Figure 5.20 : Evolution des capacités des cathodes P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> à 4 A·g<sup>-1</sup> sur 2000 cycles.

## V.3.2.6. Mesures de conductivité électrique

Afin d'explorer les potentielles raisons à la variation des performances électrochimiques des cathodes  $Zn_xMn_yO_z$ , la conductivité électrique des échantillons P-ZMO 17,5%  $O_2$ , P-ZMO 7,5%  $O_2$ ,P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 5% CH<sub>4</sub> déposés sur du verre (substrat non-conducteur, contrairement au platine, pour éviter toute contribution du substrat) a été mesurée en utilisant la technique des quatre pointes. L'appareil de mesure utilisé est un Pack 4PP de chez Microworld, qui comprend un stand de mesure Signatone S302, une tête de mesure SP4 (1mm entre chaque pointe ; pointe en Tungsten) et le logiciel Rezist de chez Microworld. Les mesures ont été effectuées au laboratoire LISE et les résultats sont présentés à la figure 5.21.



Figure 5.21 : Conductivité électrique des échantillons Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>.

Les deux échantillons P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub> ne manifestent presque aucune conductivité électrique, en dessous du seuil de détectabilité de l'appareil de mesure utilisé. En revanche, la conductivité moyenne des deux échantillons P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 5% CH<sub>4</sub> est 1,06 S·cm<sup>-1</sup> et 1,22 S·cm<sup>-1</sup> (en considérant une épaisseur de 2  $\mu$ m pour les deux couches). Alors, la composition chimique des films a un effet sur la conductivité électrique des cathodes Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> élaborées le procédé plasma. La conductivité électrique est relativement améliorée lorsque le plasma est sans oxygène ou avec une quantité de 5% de CH<sub>4</sub>, c'est-à-dire, lorsqu'il est réducteur. Sachant que tous les oxydes de manganèse ont une mauvaise conductivité électrique, les valeurs mesurées pour P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 5% CH<sub>4</sub> sont sûrement dues à la présence des composés carbonés comme en attestent les valeurs de conductivité électriques des matériaux impliquées dans cette étude trouvées dans la littérature et données dans le tableau 5.4.

Matériau	Conductivité électrique (S·cm <sup>-1</sup> )	Source
ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,75 × 10 <sup>-11</sup>	[ <u>38]</u>
$ZnMn_2O_4 + rGO$	8,55 × 10 <sup>-8</sup>	[ <u>38]</u>
MnO	0	[ <u>39]</u>
ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,3 × 10 <sup>-5</sup>	[ <u>20]</u>
ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sur nanotubes de carbone (ZMO/CNTS)	3,5 × 10 <sup>-2</sup>	[ <u>20]</u>
MnO @ lacunes d'oxygène et dopage d'azote (N-VO-MnO <sub>1-x</sub> )	7,8	[ <u>39]</u>
Graphite	25	[ <u>40]</u>
Oxyde de graphène (GO)	2,1 × 10 <sup>-4</sup>	[ <u>40]</u>
Oxyde de graphène réduit (rGO)	24	[ <u>41]</u>
Graphène (monocouche)	$(1,46 \pm 0,82) \times 10^4$	[ <u>42]</u>

Tableau 5.4 : Conductivité électriques de certains oxydes de manganèse et de composés carbonés.

# V.3.2.7. Corrélation entre les propriétés électrochimiques et les propriétés physico-chimiques des films Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>

En compilant les différents résultats obtenus ci-dessus, deux constats peuvent être établis :

D'un point de vue thermodynamique : les cathodes P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 5% CH<sub>4</sub> présentent toutes des propriétés d'oxydoréduction dans le

cadre du système Zn/ZnSO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub>/Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>. Quelle que soit la composition chimique et quelles que soient les propriétés microstructurales et morphologiques des échantillons, globalement, le même processus électrochimique se réalise. C'est-à-dire, une co-insertion des ions Zn<sup>2+</sup> et H<sup>+</sup>, la précipitation de ZHS et l'électrodépôt/dissolution des ions Mn<sup>2+</sup>. Il faut cependant mentionner que les cathodes P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 5% CH<sub>4</sub> composées essentiellement de la phase MnO subissent une étape d'activation où le MnO pourrait se transformer en de MnO<sub>2</sub>.

 D'un point de vue cinétique : la capacité spécifique délivrée par les cathodes P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 5% CH<sub>4</sub> ainsi que leur stabilité cyclique sont sensiblement affectées par les caractéristiques des films qui sont directement liées à la composition du gaz plasma considérée lors de l'étape de l'élaboration des cathodes.

Pour détailler ce second constat, il faut rappeler que la composition du gaz plasma contrôle la composition chimique, les propriétés microstructurales et la morphologie des cathodes  $Zn_xMn_yO_z$ . Il a été vu au chapitre 4 que lorsque le plasma passe d'oxydant à réducteur, les phénomènes suivants sont observés :

- La diminution de la stœchiométrie en oxygène dans le système  $Zn_xMn_yO_z$ ;
- La diminution de l'état d'oxydation du Mn dans le système  $Zn_xMn_yO_z$  de 3+ à 2+ ;
- La diminution du ratio Zn/Mn ;
- Le changement des phases cristallines de la manière suivante :  $ZnMn_2O_4 \rightarrow mélange ZnMn_2O_4 + MnO + ZnO \rightarrow MnO \rightarrow matériau amorphe ;$
- La création de défauts en oxygène (diminution du ratio O/Mn) ;
- La présence de carbone sous les formes suivantes : amorphe  $\rightarrow$  GO  $\rightarrow$  rGO ;
- Le ratio carbone/oxyde métallique augmente ;
- Le passage d'une morphologie caractérisée par la présence de « choux-fleurs », composés de grains plus ou moins fins pouvant être sphériques ou sous forme de plaquettes, d'aspect rugueux vers des morphologies caractérisées par la présence de pétales plus ou moins épaisses donnant aux couches un aspect plus denses et plus homogène.

A partir de ces éléments, l'évolution des performances électrochimiques, quand le plasma passe d'oxydant à réducteur, pourrait s'expliquer par :

1) Les propriétés cristallographiques (ou microstructurales) :

Le ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec une structure spinelle sans défauts n'est pas connu pour avoir de bonnes performances électrochimiques [<u>28</u>] ce qui explique les résultats de l'échantillon P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>. La capacité spécifique de l'échantillon P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub> (composé du mélange ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> **67%** + ZnO **29%** + MnO **7%**) est supérieure à celles de P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> (composé seulement de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Théoriquement, le MnO présente une capacité plus élevée que le ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Alors, le fait qu'il y ait du MnO dans l'échantillon pourrait justifier l'augmentation de la capacité spécifique en baissant la quantité d'O<sub>2</sub> dans le plasma de 17,5% à 7,5%. Néanmoins, le ZnO n'est pas censé avoir de propriétés d'intercalation des ions Zn<sup>2+</sup> (c'est une quantité de matière inerte dans ce cas) ce qui pourrait expliquer les performances électrochimiques moyennes de l'échantillon P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>. La cathode P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> composée de MnO présente la meilleure capacité électrochimique confirmant ainsi que la phase MnO pourrait être plus adaptée aux intercalations des ions, grâce à la conversion en MnO<sub>2</sub> tunnel et/ou strate. Enfin, une des potentielles raisons aux performances électrochimiques (capacité et stabilité) de l'échantillon P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> pourrait être la présence de lacunes d'oxygène car il a été démontré que ces défauts d'oxygène dans la matrice cubique de MnO améliorent nettement ses propriétés électrochimiques en augmentant le nombre de sites actifs pour intercaler les ions et en diminuant les contraintes pendant l'insertion/désinsertion des ions à long terme [<u>39</u>].

#### 2) <u>L'hybridation avec le carbone</u> (ou la composition) :

Lorsque le plasma passe d'oxydant à réducteur, la présence de carbone résiduel est observée avec les oxydes métalliques ce qui pourrait justifier l'amélioration des performances électrochimiques. Les composés tels que le graphène et le rGO améliorent la conductivité électrique des cathodes  $Zn_xMn_yO_z$  et pourraient assurer leur stabilité lors des changements de volumes liés à l'insertion et extraction des ions  $Zn^{2+}$ [15]. La faible capacité de P-ZMO 17,5%  $O_2$ pourrait alors se justifier par l'absence de carbone dans la cathode. Le carbone amorphe pourrait expliquer les performances électrochimiques moyennes de P-ZMO 7,5%  $O_2$  et le carbone structuré (GO) dans P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub> pourrait être la raison de la capacité élevée de cette cathode. Néanmoins, il ne faut pas oublier que le carbone ne participe pas aux réactions d'oxydoréduction mais sert à conduire le courant électrique. Alors, sans doute, il existe un ratio « oxyde de manganèse/carbone » optimal conduisant aux meilleures performances électrochimiques et manifestement, c'est le cas de l'échantillon P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub> pourrait être due au faible ratio MnO/carbone.

#### 3) <u>La morphologie</u> :

Les formes de « nano-pétales » présentes dans les échantillons P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 5% CH<sub>4</sub> pourraient offrir une surface solide/liquide plus élevée que les formes « choux-fleurs », présentes dans les échantillons P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>. D'autre part, le fait que le film P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> soit dense et plus homogène pourrait présenter une adhésion au substrat plus importante que le l'échantillon P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> qui est caractérisé par des creux à

l'intérieur de sa couche. Ces explications pourraient aussi justifier l'amélioration des performances électrochimiques des cathodes  $Zn_xMn_yO_z$  lorsque le plasma passe d'oxydant à réducteur.

En résumé, le chevauchement de tous ces phénomènes ne permet pas d'isoler une seule et unique raison aux variations des performances électrochimiques des cathodes P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>,P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 5% CH<sub>4</sub>. Il est donc plus judicieux de considérer toutes leurs propriétés et caractéristiques comme étant un ensemble d'éléments responsables de leur activité électrochimique.

#### V.3.2.8. Conclusion

Au travers de la caractérisation électrochimique des cathodes P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 7,5% O<sub>2</sub>, P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> et P-ZMO 5% CH<sub>4</sub>, nous avons étudié l'effet des propriétés physicochimiques des films minces élaborés par plasma sur leurs propriétés électrochimiques dans le cadre des ZIB. En passant d'un plasma oxydant vers un plasma réducteur, la structure, la microstructure, la morphologie et la composition chimique des dépôts Zn<sub>x</sub>Mn<sub>v</sub>O<sub>z</sub> varient, ce qui a un impact sur les performances électrochimiques enregistrées. En effet, nous avons constaté que la capacité électrochimique réversible délivrée par nos échantillons augmente lorsqu'on passe de P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> constitué de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec une morphologie sphérique à P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> constitué de MnO et de carbone structuré avec une morphologie en « pétale ». La nature du plasma est donc décisive, à travers un ensemble de propriétés structurales, microstructurales et morphologiques, pour obtenir des performances électrochimiques optimales. Dans le cadre de notre étude, nous avons trouvé donc que l'échantillon P-ZMO 0%O<sub>2</sub>, 0%CH<sub>4</sub> élaboré avec de l'argon pur délivre les meilleures performances électrochimiques, à savoir une capacité spécifique de 220 mA·h·g<sup>-1</sup> à 100 mA·g<sup>-1</sup> et 190 mA·h·g<sup>-1</sup> à 4000 mA·g<sup>-1</sup> après 3000 cycles de charge décharge. Néanmoins, il est difficile de déterminer l'impact prépondérant d'une caractéristique physico-chimique sur les propriétés électrochimiques des couches car, en variant la composition du gaz plasma, l'ensemble des propriétés de structure, microstructure, morphologie varie.

# V.3.3. Effet de la composition de la solution de précurseurs

## V.3.3.1. Introduction

Il est aussi possible d'étudier l'effet de la phase cristalline sur les propriétés électrochimiques des cathodes en faisant varier la composition de la solution de précurseurs. La formation de carbone peut être supprimée en fixant un taux élevé d' $O_2$  dans le plasma. Comme démontré au

chapitre 4, avec un plasma composé d'argon+17,5% O<sub>2</sub>, la cathode P-MO 17,5% O<sub>2</sub> composée de  $Mn_2O_3$  (61%) +  $Mn_3O_4$  (39%) peut être obtenue à partir d'une solution d'acétate de Mn et la cathode P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> composée de Zn $Mn_2O_4$  peut être obtenue à partir du ménage d'acétate de Mn + d'acétylacétonate de Zn. En comparant les propriétés électrochimiques de ces deux échantillons, l'influence des propriétés microstructurales sur les performances électrochimiques des cathodes peut être étudiée. Le tableau 5.5 résume les principales caractéristiques des cathodes P-MO 17,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>.

Tableau 5.5: Conditions d'élaboration et principales caractéristiques des cathodes P-MO 17,5% O2 et P-ZMO17,5% O2.

Echantillons	Précurseurs	Composition plasma	Composition	Morphologie	Masse du dépôt (mg)
<b>P-MO 17,5% O</b> <sub>2</sub>	Mn	Argon+17,5% 0 <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (61%) + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (39%)	Nanoparticules	0,04 ±0,01
P-ZMO 17,5 % O <sub>2</sub>	Zn + Mn	Argon+17,5% 02	ZnMn2O4 (100%)	Sphérique	0,03±0,01

# V.3.3.2. Voltammétrie cyclique

La figure 5.22-a présente les courbes CV des deux échantillons P-MO 17,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> à une vitesse de balayage de 0,1 mV·s<sup>-1</sup>. Au niveau du profil CV de P-MO 17,5% O<sub>2</sub>, deux pics d'oxydation et deux pics de réduction apparaissent tout comme les échantillons précédents. Néanmoins, en comparant avec l'échantillon P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>, la position des pics d'oxydation est légèrement différente : 1,58 V et 1,62V au lieu de 1,52 V et 1,56 V. D'un autre côté, la position des pics de réduction est identique à celle de P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>. Le décalage au niveau des pics d'oxydation est en harmonie avec la littérature dans la mesure où les cathodes constituées de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> présentent deux pics d'oxydation autour de 1,58 et 1,62 V [<u>43</u>, <u>44</u>].

Le premier cycle de voltammétrie de P-MO 17,5%  $O_2$  montre un seul pic d'oxydation contrairement au deux cycles suivants qui en montrent deux (figure 5.22-b). Ici aussi, il semblerait qu'il y ait une phase d'activation. Le  $Mn_2O_3$  pourrait se transformer en  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> selon la référence [45] et le  $Mn_3O_4$  en  $Mn_5O_8$  puis, Zn- $\delta$ -MnO<sub>2</sub> selon [46]. À partir du deuxième cycle, la forme du profil CV de P-MO 17,5%  $O_2$  devient stable avec deux pics d'oxydation et deux pics de réduction. Par contre, l'intensité des pics de courant augmente au fur et à mesure des cycles. Ceci montre qu'à partir du deuxième cycle, le processus électrochimique devient réversible et ressemble à celui du ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



Figure 5.22: Profils CV de P-MO 17,5 %O2 et P-ZMO 17,5 %O2 à 0,1 mV·s-1.

# V.3.3.3. Charges/décharges galvanostatiques

La figure 5.23 présente les courbes de charges et décharges des deux cathodes P-MO 17,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> à la densité de courant de 100 mA·g<sup>-1</sup>. Les courbes galvanostatiques de P-MO 17,5% O<sub>2</sub> ressemblent beaucoup à celles de P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>. Au niveau de la charge, un plateau d'oxydation à 1,55 V suivi d'un pseudo-plateau où le potentiel augmente jusqu'à 1,8 V est observé. Au niveau de la décharge, deux pseudo-plateaux à 1,20 V et 1,38 V séparés par la pointe de tension à 1,26 V. Ces observations confirment que le même mécanisme gouvernant le système électrochimique Zn/ZnSO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub>/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui est la co-insertion de H<sup>+</sup> et Zn<sup>2+</sup> avec la précipitation de ZHS et l'électrodéposition/dissolution de Mn<sup>2+</sup>.

Toutefois, la capacité de stockage des ions des deux cathodes à 100 mA·g<sup>-1</sup> est différente. En effet, si l'échantillon P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> délivre 82 mA·h·g<sup>-1</sup> de capacité en décharge, l'échantillon P-MO 17,5% O<sub>2</sub> en délivre 167 mA·h·g<sup>-1</sup>. Il semblerait donc que la capacité spécifique peut être améliorée si la cathode est constituée du mélange  $Mn_2O_3$  et  $Mn_3O_4$  au lieu de  $ZnMn_2O_4$ .



Figure 5.23: Profils GCD de P-MO 17,5 %O<sub>2</sub> et P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> à 100 mA·h·g·1.

#### V.3.3.4. Vitesse de décharge (c-rates ou rate capability)

Les capacités de décharge des échantillons de P-MO 17,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> en faisant baisser la densité de courant de 1 A·g<sup>-1</sup> à 0,1 A·g<sup>-1</sup> sont comparées dans la figure 5.24. L'échantillon P-MO 17,5% O<sub>2</sub> délivre des capacités spécifiques nettement plus élevées que celles de l'échantillon P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> quelle que soit la densité de courant appliquée. De plus, la capacité de stockage de P-MO 17,5% O<sub>2</sub> augmente de 57 mA·h·g<sup>-1</sup> à 167 mA·h·g<sup>-1</sup> lorsque le taux de décharge baisse de 1 A·g<sup>-1</sup> à 0,1 A·g<sup>-1</sup>.



Figure 5. 24: Capacité spécifique de décharge de l'échantillon P-MO 17,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 17,5 % O<sub>2</sub> à diverses densités de courant.

# V.3.3.5. Cyclabilité (Tenu en cyclage)

Afin d'explorer la tenue en cyclage de l'échantillon P-MO 17,5% O<sub>2</sub> notamment sur un nombre élevé de cycles, la cathode P-MO 17,5% O<sub>2</sub> a été cyclée à 1 A·g<sup>-1</sup> pendant 1700 cycles. La figure 5.25 montre l'évolution de la capacité spécifique de décharge de l'échantillon P-MO 17,5% O<sub>2</sub> et la comparaison avec P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> à la même densité de courant au cours des 1000 premiers cycles. Après une phase de stabilité durant les 200 premiers cycles, la capacité de P-MO 17,5% O<sub>2</sub> augmente de 75 mA· h·g<sup>-1</sup> à 197 mA·h·g<sup>-1</sup> au bout du 1100<sup>ième</sup> cycle. Après un léger plateau la capacité croit encore légèrement pour atteindre plus de 246 mA·h·g<sup>-1</sup> au bout de 1700 cycles. Alors, la capacité spécifique de P-MO 17,5% O<sub>2</sub> s'améliore globalement au cours du cyclage, tout comme pour la cathode P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> tout au long du cyclage.



Figure 5.25 : Evolution de la capacité spécifique de décharge de P-MO 17,5% O<sub>2</sub> et P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> à 1 A·g·1 sur 1700 cycles.

Le cyclage de l'échantillon P-MO 17,5 % O<sub>2</sub> a été poursuivi au-delà des 1700 cycles à une densité de 4 A·g<sup>-1</sup> pour atteindre 3700 cycles en tout. La figure 5.26-a montre l'évolution de la capacité spécifique ainsi que l'efficacité coulombique de P-MO 17,5% O<sub>2</sub> à 4 A·g<sup>-1</sup>. Nous observons d'abord une baisse de la capacité à 137 mA·h·g<sup>-1</sup> lorsque la densité de courant passe de 1 A·g<sup>-1</sup> à 4 A·g<sup>-1</sup>. Au fur et à mesure des cycles, la capacité augmente lentement pour atteindre 194 mA·h·g<sup>-1</sup> après 2000 cycles, ce qui fait une augmentation de 29% (correspondant une rétention de capacité de 129%). D'autre part, l'efficacité coulombique reste entre 99,5% et 100% tout au long du cyclage. Alors, la tenue en cyclage, aux hautes densités de courant, de P-MO 17,5% O<sub>2</sub> est nettement meilleure que celle de P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> (figure 5.26-b) qui chute de 46% après 3000 cycles à 4 A·g<sup>-1</sup>

L'excellente cyclabilité de P-MO 17,5%  $O_2$  peut être due aux réactions de conversion progressive que subissent les deux structures  $Mn_2O_3$  et  $Mn_3O_4$  permettant l'intercalation réversibles des ions

H<sup>+</sup> sur un nombre élevé de cycles si l'on considère qu'à 4 A·g<sup>-1</sup> l'insertion des protons H<sup>+</sup> domine le signal électrochimique [<u>47</u>].



Figure 5. 26: a) Capacité spécifique de P-MO 17,5% O<sub>2</sub> en fonction des cycles à 4 A·g<sup>-1</sup>. b) Capacité spécifique de P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> en fonction des cycles à 4 A·g<sup>-1</sup>

#### V.3.3.6. Conclusion

En comparant les performances électrochimiques des deux cathodes P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> et P-MO 17,5% O<sub>2</sub>, l'effet de la composition phasique sur les propriétés électrochimiques des dépôts a pu être étudié. Cela a été possible, en utilisant deux compositions de précurseurs différentes, et en maintenant un taux élevé et identique d'oxygène dans le plasma (17,5% O<sub>2</sub>) dans le but d'éliminer la contribution du carbone. Les résultats montrent clairement que la cathode P-MO 17,5% O<sub>2</sub> présente de meilleures performances électrochimiques que la cathode P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub>. Les différentes transformations que subissent le Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pourraient expliquer cette différence de performances, sachant que la structure spinelle ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est connue pour

rester stable durant le cyclage. Cela dit, cette étude mériterait une investigation plus approfondie afin de comprendre toutes les évolutions que subissent les microstructures et leurs comportements face à l'électrolyte  $ZnSO_4$ +MnSO\_4. Enfin, cette étude a démontré l'existence d'un deuxième levier d'optimisation des performances électrochimiques des cathodes élaborées par le procédé Plasma qui est la composition de la solution de précurseurs. En effet, en utilisant une solution d'acétate de manganèse, le mélange de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est obtenu et peut délivrer entre 160 mA·h·g<sup>-1</sup> et 180 mA·h·g<sup>-1</sup> à 0,1 A·g<sup>-1</sup> en début de cyclage et 194 mA·h·g<sup>-1</sup> à 4 Ag<sup>-1</sup> après 3700 cycles.

# V.3.4. Sélection de la meilleure cathode et comparaison avec la littérature

En comparant la capacité électrochimique et la cyclabilité des cathodes P-ZMO 17,5%  $O_2$ , P-ZMO 7,5%  $O_2$ , P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub>, P-ZMO 5% CH<sub>4</sub> et P-MO 17,5%  $O_2$  élaborées par plasma, deux candidats sortent du lot pour être la cathode de la pile complète :

- La cathode P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> avec 220 mA·h·g<sup>-1</sup> à 0,1 A·g<sup>-1</sup> et 190 mA·h·g<sup>-1</sup> après 2000 cycles à 4 A·g<sup>-1</sup>;
- La cathode P-MO 17,5% O<sub>2</sub> avec 160 mA·h·g<sup>-1</sup> à 0,1 A·g<sup>-1</sup> et 194 mA·h·g<sup>-1</sup> après 2000 cycle à 4 A·g<sup>-1</sup>.

Le tableau 5.6 rapporte la comparaison des performances électrochimiques de P-ZMO 0%  $O_2$ , 0%  $CH_4$  et P-MO 17,5%  $O_2$  élaborés par plasma et les performances électrochimiques de quelques oxydes de manganèse trouvés dans la littérature. Ce tableau montre que les valeurs de capacité électrochimique ainsi que la cyclabilité de P-ZMO 0%  $O_2$ , 0%  $CH_4$  et P-MO 17,5%  $O_2$  sont tout à fait comparables aux valeurs de la littérature.

Tableau 5.6: Comaparaison des performances électrochimiques de P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> et P-MO 17,5% O<sub>2</sub> avec la littérature.

Cathode	Electrolyte	Fenêtre de tension	Capacité spécifique maximale	Cyclabilité	Source
ZMO@N graphène	1M ZnSO4 + 0,05M MnSO4	0,8-1,8V	221 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	97% après 2500 cycles à 1 A∙g <sup>-1</sup>	[ <u>15</u> ]
OD- ZMO@PEDOT	1M ZnSO4	0,8-1,9V	221 mA∙h•g <sup>-1</sup> à 0,5 mA/cm²	94% après 300 cycles à 8 mA/cm²	[ <u>26</u> ]
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2 M ZnSO <sub>4</sub> + 0,1 M MnSO <sub>4</sub>	1,0-1,8 V	296 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	100% après 500 cycles à 0,5 A∙g <sup>-1</sup>	[ <u>43]</u>
Oxygen-deficient Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2 M ZnSO <sub>4</sub> + 0,2 M MnSO <sub>4</sub>	0,8-1,9 V	386 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	272% après 500 cycles à 0,5 A∙g <sup>-1</sup>	[ <u>48]</u>
MnO commercial	2 M ZnSO4	1,0-1,9 V	330 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	81% après 300 cycles à 0,3 A∙g <sup>-1</sup>	[ <u>36</u> ]

Chapitre 5 :	Caractérisation	électrochimique
--------------	-----------------	-----------------

Mn deficient MnO	2 M ZnSO4 + 0,1 M MnSO4	0,8–1,8 V	300 mA·h·g·1 à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	99% après 1500 cycles à 1 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>49]</u>
MnO@C	3 M ZnSO4	0,8–1,8 V	250 mA·h·g <sup>-1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup>	70% après 10000 cycles à 2 A·g <sup>-1</sup>	[ <u>30]</u>
P-ZMO 0% O2, 0% CH4	1 M ZnSO4 + 0,05 M MnSO4	0,8-1,8 V	220 mA·h·g· <sup>1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup> (début de vie) 306 mAh/g à 1 A/g (fin de vie)	87% après 2000 cycles à 4 A·g <sup>-1</sup>	Cette thèse
P-MO 17,5% O2	1 M ZnSO4 + 0,05 M MnSO4	0,8-1,8 V	160 mA·h·g· <sup>1</sup> à 0,1 A·g <sup>-1</sup> (début de vie) 255 mAh/g à 1 A/g (fin de vie)	128% après 2000 cycles à 4 A·g <sup>-1</sup>	Cette thèse

Sachant que la capacité des deux cathodes P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> et P-MO 17,5% O<sub>2</sub>, s'améliore avec le cyclage, il a été décidé de s'appuyer sur le digramme de Ragone tracé à partir des premiers cycles pour choisir la meilleure cathode entre les deux. En effet, en début de vie la capacité des deux échantillons P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> et P-MO 17,5% O<sub>2</sub> est relativement stable (figure 5.27-a) ce qui permet d'avoir des densités d'énergie et de puissances relativement représentatives. Alors, à partir des courbes galvanostatiques à différents taux de décharge des deux échantillons, la densité d'énergie (E<sub>m</sub>) et la densité de puissance (P<sub>m</sub>) peuvent être estimées selon les deux équations suivantes :

$$E_m = \frac{I \int U dt}{m}$$
(Eq.5.8)  
$$P_m = \frac{E_m}{t}$$
(Eq.5.9)

où (I) le courant appliqué en mA ; (U) la fenêtre de potentiel de 0,8 V à 1,8 V ; (m) la masse de la cathode en mg et (t) le temps d'une décharge en h. Le diagramme de Ragone (figure 5.27-b) des échantillons P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> et P-MO 17,5% O<sub>2</sub> peut être obtenu en rapportant la densité d'énergie en fonction de la densité de puissance. Les capacités élevées de P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> permettent au système d'atteindre une densité d'énergie maximale de 284 W·h·kg<sup>-1</sup> à la densité de puissance de 130 W·kg<sup>-1</sup> et 142 W·h·kg<sup>-1</sup> à la puissance maximale de 1277 W·kg<sup>-1</sup>. Par ailleurs, l'échantillon P-MO 17,5% O<sub>2</sub> permet d'atteindre 221 W·h·kg<sup>-1</sup> à 132 W·kg<sup>-1</sup> et 79 W·h·kg<sup>-1</sup> à 1296 W·kg<sup>-1</sup>.

En termes de densité de puissance, les deux échantillons se valent, mais la cathode P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub> permet d'avoir des énergies supérieures à celles de P-MO 17,5%  $O_2$ .



Figure 5.27: a) C-rates, b) Diagramme de Ragone de P-ZMO 0% O2, 0% CH4 et P-MO 17,5% O2.

En conclusion, les performances électrochimiques des cathodes élaborées par le procédé plasma ont pu être améliorées en s'appuyant sur deux leviers : d'une part, la composition du gaz plasma et d'autre part, la composition de la solution de précurseurs. Les meilleures propriétés électrochimiques atteintes sont : une capacité réversible de 220 mA·h·g<sup>-1</sup> à 0,1 A·g<sup>-1</sup> en début de cyclage, un maximum de 306 mA·h·g<sup>-1</sup> à 1 A·g<sup>-1</sup> après 1000 cycles et enfin 190 mA·h·g<sup>-1</sup> à 4 A·g<sup>-1</sup> après 3000 cycles. Ces excellentes performances ont amené à choisir l'échantillon P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> pour figurer dans la pile complète élaborée au LSPM.

## V.3.5. Choix du collecteur de courant

Bien que le platine ait permis de mener à bien la caractérisation électrochimique des différents films minces élaborés par plasma, c'est une solution impossible à retenir dans l'optique d'une application industrielle à cause de son coût élevé. Parmi les collecteurs de courant couramment utilisés dans les batteries déjà sur le marché, on trouve le cuivre et l'aluminium. Dans une perspective d'industrialisation des cathodes élaborées par le procédé plasma, il est impératif de trouver un collecteur de courant pouvant résister à l'oxydation induite par le plasma basse pression et surtout qu'il soit bon marché. À cet effet, les trois métaux : aluminium, cuivre et acier inoxydable ont été testés comme substrat pour les couches minces élaborées par plasma.

Trois films, dans les mêmes conditions expérimentales que P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub>, ont été déposés sur des substrats d'aluminium (P-ZMO/Al), de cuivre (P-ZMO/Cu) et d'acier inoxydable (P-ZMO/SS). Il faut rappeler que l'échantillon P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub> déposé sur le platine a été élaboré à partir d'une solution d'acétylacétonate de Zn + acétate de Mn et avec un plasma constitué d'argon seulement. La température du substrat a été maintenue à 200°C et le temps de

dépôt a été fixé à 30 min. Le tableau 5.7 expose les conditions expérimentales de P-ZMO/Al, P-ZMO/Cu et P-ZMO/SS.

Echantillons	Collecteur de courant	Puissance de la décharge plasma de (W)	Pression dans le réacteur plasma (mbar)	Température (°C)	Temps de dépôt (min)	Composition du gaz plasma Débit total (400 mL/min)
P-ZMO/Cu	Cuivre					
P-ZMO/Al	Aluminium	450	0,6	200	30	%O <sub>2</sub> =0/ %CH <sub>4</sub> =0
P-ZMO/SS	Acier inoxydable					% Ar=100

Tableau 5.7 : Conditions d'élaboration des échantillons P-ZMO/Cu, P-ZMO/Al et P-ZMO/SS

La figure 5.28 montre les courbes CV des couches P-ZMO/Cu, P-ZMO/Al et P-ZMO/SS à 1 mV·s<sup>-1</sup> obtenues en utilisant deux électrodes (électrode de référence supprimée) dans la cellule électrochimique montrée dans la figure 5.3. Le profil CV de l'échantillon P-ZMO/Cu est caractérisé par une forme capacitive et ne montre aucun pic de courant. Par contre, le profil des deux échantillons P-ZMO/Al et P-ZMO/SS montre un pic d'oxydation à 1,57 V et deux pics de réduction à 1,21 V et à 1,37 V. Alors que ce soit en utilisant l'aluminium ou l'inox comme collecteur de courant, les profils CV montrent pratiquement les mêmes pics de courant qu'avec les échantillons déposés sur le platine.

Sachant que le substrat de cuivre a changé de couleur après l'étape de dépôt, une couche d'oxyde de cuivre pourrait s'être formée et rendre isolant électriquement le matériau actif. La piste du cuivre a donc été écartée.



Figure 5.28: Profils CV à 1 mV·s<sup>-1</sup> : a) P-ZMO/Cu, b) P-ZMO/Al et c) P-ZMO/SS.

La figure 5.29 présente l'évolution de la capacité spécifique et l'efficacité coulombique, sur 200 cycles à 1 A·g<sup>-1</sup>, des deux échantillons P-ZMO/Al (figure 5.29-a) et P-ZMO/SS (figure 5.29-b).

La cathode P-ZMO/Al a délivré 64 mA·h·g<sup>-1</sup> en charge et 37 mA·h·g<sup>-1</sup> en décharge lors du premier cycle, faisant une efficacité coulombique de l'ordre de 58% seulement. Avec le cyclage, la capacité spécifique décroît, en charge comme en décharge, et l'efficacité coulombique ne s'améliore pas. Elle baisse à 44% au 200<sup>ième</sup> cycle de charge décharge. Une part importante de capacité est irréversible dans ce cas, conduisant à une chute importante de l'efficacité coulombique du système. Il semblerait que l'échantillon P-ZMO/Al n'arrive donc pas à récupérer la totalité des charges qu'il peut délivrer. Sachant qu'une partie du film s'est décollée du substrat d'aluminium durant le cyclage, la solution de ZnSO<sub>4</sub>, pourrait causer la corrosion de l'aluminium métallique et conduire à l'irréversibilité de la capacité du système électrochimique.



Figure 5.29: Evolution de la capacité spécifique et de l'efficacité coulombique à 1Ag-1 de: a)P-ZMO/Al ; b) P-ZMO/SS

La figure 5.29-b montre que la capacité spécifique de décharge de l'échantillon P-ZMO/SS est de 148 mA·h·g<sup>-1</sup>. Au fur et à mesure des cycles, la capacité spécifique baisse graduellement jusqu'à atteindre 86,6 mA·h·g<sup>-1</sup> en décharge au 100<sup>ième</sup> cycle. Après la capacité se stabilise relativement et atteint 80,4 mA·h·g<sup>-1</sup>. Alors globalement, l'échantillon P-ZMO/SS présente une rétention de 54% après 200 cycles à 1 A·g<sup>-1</sup>. La chute de capacité ici peut être expliquée par la perte d'adhésion du film au cours du cyclage. En effet, à la fin de l'expérience, il a été observé qu'une quantité importante de matériau a été décollée du substrat et resté en suspension dans l'électrolyte sous forme de grains.

Malgré la chute de capacité de l'échantillon P-ZMO/SS, il présente néanmoins des propriétés d'intercalation plus intéressantes que P-ZMO/Al. De ce fait, le collecteur de courant sélectionné pour le reste des expériences est l'acier inoxydable.

# V.4. Piles complètes fabriquées au LSPM

Dans une perspective de développement industriel, il a été décidé de produire une preuve de concept où la fonctionnalité des films élaborés par le procédé plasma est clairement mise en évidence grâce à un démonstrateur. Il faut mentionner que cette partie des travaux de thèse sert de perspective à l'utilisation de l'acier inoxydable comme substrat et collecteur de courant directement dans le réacteur plasma. Il s'agit ici de faire une première prospection sur les performances électrochimiques d'un matériau cathodique déposé en une seule étape sur de l'acier inoxydable.

Le démonstrateur choisi est une batterie de 12 V constituée de piles en série fabriquées au LSPM. Ce projet a commencé par la fabrication d'une pile bouton CR 2032. Nous avons déposé le matériau cathodique directement sur le boitier en acier inoxydable de la pile bouton. Pour une

meilleure adhésion du film sur l'inox, nous avons déposé une première couche à 5% d' $O_2$  qui va servir de couche d'accroche, puis une deuxième couche P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub>.

La figure 5.30-a montre les courbes de charge décharge galvanostatique, en faisant varier la densité de courant entre 0,08 A·g<sup>-1</sup> et 1,25 A·g<sup>-1</sup> (de la masse du matériau actif), de la pile bouton Zn/ZnSO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub>/P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>/SS. Les courbes GCD ont un profil identique au système demi-pile (figure 5.17) montrant que le même mécanisme réactionnel a lieu en pile complète. Les capacités spécifiques de décharge obtenues sont : 241 ; 213 ; 190 ; 175 ; 163 ; 154 ; 139 ; 129 et 114 mA·h·g<sup>-1</sup> aux taux de décharge 0,08 ; 0,16 ; 0,32 ; 0,48 ; 0,64 ; 0,8 ; 0,875 ; 1 et 1,25 A·g<sup>-1</sup>.

Ces valeurs sont très proche des capacités de la cathode P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub> déposée sur le platine, ce qui est très encourageant pour l'utilisation de l'acier inoxydable comme collecteur de courant, et très prometteur pour les piles complètes fabriquées aux LSPM.

La figure 5.30-b présente le diagramme de Ragone de la pile Zn/ZnSO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub>/P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>/SS où sont rapportées les densités d'énergie et de puissance de quelques piles trouvées dans la littérature [11]. Le diagramme de Ragone montre que la pile fabriquée au LSPM peut délivrer jusqu'à 319 W·h·kg<sup>-1</sup> de densité d'énergie pour 106 W·kg<sup>-1</sup> de densité de puissance et maintient une densité d'énergie de 146 W·h·kg<sup>-1</sup>à la densité de puissance maximale de 1617 W·kg<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont tout à fait dans le même ordre que les densités d'énergie et de puissance des batteries zinc-ion aqueuses avec les cathodes  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> [50],  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> [11]  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> [51] Zn<sub>0.25</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O [52] et Zn<sub>1.86</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [10], et supérieures aux performances des batteries utilisant,  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> (todorokite) [53], KCuFe(CN)<sub>6</sub> (CuHCF) [54] et Zn<sub>3</sub>(Fe(CN)<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (ZnHCF) [55] comme cathode. Il faut mentionner tout de même que cette liste n'est pas exhaustive et qu'il existe une panoplie de matériaux cathodiques avec différentes performances électrochimiques.

La figure 5.30-c montre les performances de cyclage de la pile Zn/ZnSO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub>/P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>/SS au taux de charge de 2 A·g<sup>-1</sup>. À cette densité de courant, la pile a pu délivrer une capacité réversible de 71 mA·h·g<sup>-1</sup>. La capacité spécifique commence à augmenter jusqu'à atteindre une capacité maximale de 91 mA·h·g<sup>-1</sup> après 300 cycles. Après une étape de stabilisation de 500 cycles, la capacité commence à baisser graduellement pour atteindre environ 66 mA·h·g<sup>-1</sup>. Alors, après 1600 cycles, la pile montre une rétention de capacité de 73% par rapport à la capacité maximale et 93% par rapport à la capacité initiale.



Figure 5. 30: Performances électrochimiques de la pile Zn/ZnSO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub>/P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>/SS : a) Courbes GCD à diverses densités de courant ;b) Diagramme de Ragone comparé à [<u>11</u>] ; c) Cyclage à 2 A·g<sup>-1</sup>.

Par conséquent, la cyclabilité de la double couche P-ZMO 5%  $O_2$ -P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub>/SS est supérieure à celle de la monocouche P-ZMO 0%  $O_2$ , 0% CH<sub>4</sub> déposée sur le même collecteur de courant (figure 5.29-b). Cela justifie le dépôt de la couche intermédiaire d'accroche P-ZMO 5%  $O_2$ . Néanmoins, les performances en cyclage sont inférieures aux résultats obtenus en demi-pile utilisant le platine comme collecteur de courant. Les raisons de cette chute de capacité pourraient être :

- La petite quantité d'électrolyte utilisée par rapport au 5 mL dans la demi-pile ;
- L'évaporation de l'électrolyte, sachant que la pile n'a pas été scellée avec une machine pneumatique. Une pâte d'étanchéité a été appliquée à la place ;
- Le décollage du matériau actif du collecteur de courant lors du cyclage ;
- La dégradation du matériau actif lors du cyclage.

En conclusion, malgré que le nombre de cycles de la pile bouton n'atteint pas celui de la demipile, il demeure que la pile complète fabriquée au LSPM délivre 319 W·h·kg<sup>-1</sup> de densité d'énergie et 241 mA·h·g<sup>-1</sup> de capacité à 0,1 A·g<sup>-1</sup> et maintient un taux de rétention de capacité de 93% de capacité après un cyclage de 1600 cycles à la haute densité de courant de 2 A·g<sup>-1</sup>.

# V.4.1. Démonstrateur 12 V

Pour fabriquer le démonstrateur 12 V, des disques d'acier inoxydable de 1,5 cm de diamètre ont été utilisés pour déposer une plus grande quantité de matériau actif. Sachant que la pile fabriquée au cours de cette thèse délivre une tension de circuit ouvert de 1,2 V, en plaçant trois piles en série, une led de 2 V a pu être allumée comme le montre la figure 5.31-a. En empilant onze piles en série, une batterie de 12 V peut être formée comme le présente la figure 5.31-b.



Figure 5.31: a) Photographie d'une LED de 2 V allumée grâce à 3 piles fabriquées au LSPM. b) Prototype de batterie 12 V fabriqué au LSPM

# V.5. Conclusion du chapitre

Le chapitre précédent nous a permis de rendre compte du rôle des paramètres du procédé, en particulier la composition du gaz plasma sur les propriétés structurales et morphologiques des couches élaborées par plasma.

L'objectif final de ces dépôts étant la formation de cathodes pour des batteries ZIB, il nous semblait nécessaire de consacrer un chapitre entier dédié aux études des caractéristiques électrochimiques de ces dépôts.

Les études ont été réalisées sur des couches déposées sur du platine et dans une cellule électrochimique à trois électrodes. L'électrolyte employé est une solution aqueuse de sulfate de zinc et de manganèse. Les échantillons choisis sont des couches formées à partir d'un précurseur organométallique de manganèse avec ou sans la présence d'un précurseur de zinc. En maintenant constante la concentration de Mn et de Zn dans la solution de précurseurs nous avons fait varier la composition du gaz plasmagène en jouant sur la teneur en oxygène et en méthane. La teneur en oxygène a été variée de 17,5% à 0% dans l'argon afin de disposer d'un milieu réactif avec un excès en oxygène vers un milieu en défaut d'oxygène voire franchement réducteur en remplaçant l'oxygène par du méthane (de 0 à 7,5% de CH<sub>4</sub>).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à notre échantillon de référence P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> constitué de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Les mesures de voltammétrie cycliques et de cycles charge décharge galvanostatique ont mis en évidence le phénomène d'oxydation/réduction du manganèse se déroulant en deux étapes lors de la potentielle insertion/extraction des ions Zn<sup>2+</sup> et des protons H<sup>+</sup>. De plus, nos résultats de DRX et MEB montrent la précipitation de sulfate d'hydroxyde de zinc (ZHS) à la surface de la cathode suggérant un mécanisme réactionnel complexe. Nous avons également mis en évidence que la cinétique de transfert de charge dépendait de la vitesse de charge ou de décharge. En effet, aux vitesses de charge élevées de 1 A·g<sup>-1</sup>, l'insertion/extraction des protons H<sup>+</sup> semble être le phénomène prépondérant. Tandis que pour les vitesses de charge faibles, l'insertion/extraction des ions Zn<sup>2+</sup> et des protons H<sup>+</sup> participent au processus électrochimique. A ce stade, des analyses complémentaires, telles que EQCM, DRX in-situ, Raman Operando, ac-électrogravimétrie, etc., sont nécessaires pour conclure sur le mécanisme du processus électrochimique à l'œuvre, d'autant plus qu'il n'y pas de consensus à ce sujet dans la littérature aujourd'hui. En termes de performance électrochimique, la cathode P-ZMO 17,5% O<sub>2</sub> délivre 81 mA·h·g<sup>-1</sup> de capacité à 0,1 A.g<sup>-1</sup> en début cyclage. Cependant, cette capacité augmente de manière surprenante sur 1000 cycles pour atteindre 133 mA·h·g<sup>-1</sup> à 1 A·g<sup>-1</sup>.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'influence des caractéristiques physicochimiques des films minces sur leurs performances électrochimiques dans l'optique de les corréler aux paramètres expérimentaux du procédé d'élaboration. Pour cela, nous avons tout d'abord sélectionné différents échantillons (caractérisés au chapitre 4) élaborés à différentes compositions de gaz plasmagène avec une solution de précurseurs de manganèse et de zinc. Au travers des mesures électrochimiques de ces échantillons, nous avons mis en évidence une forte relation d'interdépendance entre les propriétés physico-chimiques et la capacité réversible délivrée par les échantillons. Sachant que la composition du gaz plasma joue à la fois sur les phases formées, la morphologie du dépôt et la présence de carbone dans le film, il est difficile de conclure sur l'impact prépondérant de l'un de ces facteurs sur les propriétés électrochimiques. Les meilleures performances ont alors été obtenues pour le film P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub> constitué de la phase MnO et de carbone graphénique et qui a une morphologie en « pétales », à savoir une capacité de 220 mA·h·g<sup>-1</sup> à 0,1 A·g<sup>-1</sup> et 3000 cycles de charge décharge. Ensuite, nous avons cherché à étudier l'impact de la présence de zinc dans la solution de précurseurs sur les performances électrochimiques des dépôts en comparant deux échantillons, élaborés avec ou sans précurseur de zinc, à un taux d'O<sub>2</sub> élevé (17,5%) afin d'éviter la présence de carbone résiduel dans l'échantillon. Le film P-MO 17,5% O<sub>2</sub> composé du mélange de phase Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a délivré une capacité électrochimique supérieure au film P-ZMO 17,5M O<sub>2</sub> constitué de ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (160 mA·h·g<sup>-1</sup> contre 81 mA·h·g<sup>-1</sup> à 0,1 A·g<sup>-1</sup>). Ceci montre que les phases dépourvues de zinc sont plus adaptées pour une utilisation comme cathode des ZIB.

Dans une perspective d'une application industrielle, nous avons mené une première prospection autour des collecteurs de courant susceptibles de convenir au plasma. Nous avons retenu l'acier inoxydable comme étant le collecteur de courant le plus adapté parmi le cuivre et l'aluminium.

Une fois les caractéristiques du dépôt permettant d'avoir les meilleures performances électrochimiques trouvées, nous avons fabriqué une pile bouton de 1,2 V au LSPM en réduisant le nombre de ses constituants. La capacité délivrée par cette pile est de 241 mA·h·g<sup>-1</sup> à 0,1 A·g<sup>-1</sup> avec une rétention de 97% après 1600 cycles à 2 A·g<sup>-1</sup>. Ces performances sont dans la moyenne des valeurs trouvées dans la bibliographie pour ce type de batteries.

# Bibliographie

- 1. Liu, H., et al., *Doping effects of zinc on LiFePO4 cathode material for lithium ion batteries.* Electrochemistry Communications, 2006. **8**(10): p. 1553-1557.
- 2. Dominko, R., et al., *Analytical detection of soluble polysulphides in a modified Swagelok cell.* Electrochemistry Communications, 2011. **13**(2): p. 117-120.
- 3. Cannarella, J. and C.B. Arnold, *Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells.* Journal of Power Sources, 2014. **245**: p. 745-751.
- Alfaruqi, M.H., et al., *Electrochemically Induced Structural Transformation in a γ-MnO2 Cathode of a High Capacity Zinc-Ion Battery System.* Chemistry of Materials, 2015. 27(10): p. 3609-3620.
- 5. Pan, H., et al., *Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions.* Nature Energy, 2016. **1**(5): p. 16039.
- 6. Zhang, H., et al., *Extracting oxygen anions from ZnMn2O4: Robust cathode for flexible allsolid-state Zn-ion batteries.* Energy Storage Materials, 2019. **21**: p. 154-161.
- 7. <Angewandte Chemie 2022 Deng Rational Design of ZnMn2O4 Quantum Dots in a Carbon Framework for Durable Aqueous.pdf>.
- 8. Zhang, C., et al., *A ZnCl2 water-in-salt electrolyte for a reversible Zn metal anode.* Chemical Communications, 2018. **54**(100): p. 14097-14099.
- 9. Zhang, L., et al., *ZnCl2 "Water-in-Salt" Electrolyte Transforms the Performance of Vanadium Oxide as a Zn Battery Cathode.* Advanced Functional Materials, 2019. **29**(30): p. 1902653.
- 10. Zhang, N., et al., *Cation-Deficient Spinel ZnMn(2)O(4) Cathode in Zn(CF(3)SO(3))(2) Electrolyte for Rechargeable Aqueous Zn-Ion Battery.* J Am Chem Soc, 2016. **138**(39): p. 12894-12901.
- 11. Zhang, N., et al., *Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities.* Nature Communications, 2017. **8**(1): p. 405.
- 12. Peng, Z., et al., *Novel layered iron vanadate cathode for high-capacity aqueous rechargeable zinc batteries.* Chemical Communications, 2018. **54**(32): p. 4041-4044.
- 13. Huang, S., et al., *Recent Progress in the Electrolytes of Aqueous Zinc-Ion Batteries.* Chemistry, 2019. **25**(64): p. 14480-14494.
- 14. Huang, J., et al., *Recent Progress of Rechargeable Batteries Using Mild Aqueous Electrolytes.* Small Methods, 2019. **3**(1): p. 1800272.
- 15. Chen, L., et al., *Advanced electrochemical performance of ZnMn204/N-doped graphene hybrid as cathode material for zinc ion battery.* Journal of Power Sources, 2019. **425**: p. 162-169.
- 16. Wang, S., et al., *Double-shell zinc manganate hollow microspheres embedded in carbon networks as cathode materials for high-performance aqueous zinc-ion batteries.* J Colloid Interface Sci, 2020. **580**: p. 528-539.
- 17. Sun, W., et al., *Zn/MnO2 Battery Chemistry With H+ and Zn2+ Coinsertion.* J Am Chem Soc, 2017. **139**(29): p. 9775-9778.
- 18. Chen, D., et al., *Recent advances in energy storage mechanism of aqueous zinc-ion batteries.* Journal of Energy Chemistry, 2021. **54**: p. 712-726.
- 19. Chen, L., et al., *Graphene-wrapped hollow ZnMn2O4 microspheres for high-performance cathode materials of aqueous zinc ion batteries.* Electrochimica Acta, 2019. **317**: p. 155-163.
- 20. Gao, F., et al., *Rational design of ZnMn2O4 nanoparticles on carbon nanotubes for high-rate and durable aqueous zinc-ion batteries.* Chemical Engineering Journal, 2022. **448**: p. 137742.
- 21. Yang, S., et al., *The excellent electrochemical performances of ZnMn2O4/Mn2O3: The composite cathode material for potential aqueous zinc ion batteries.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019. **832**: p. 69-74.

- Qiu, W., et al., Defect modulation of ZnMn2O4 nanotube arrays as high-rate and durable cathode for flexible quasi-solid-state zinc ion battery. Chemical Engineering Journal, 2021.
  422: p. 129890.
- 23. Huang, C., et al., *Coupling N-doping and rich oxygen vacancies in mesoporous ZnMn2O4 nanocages toward advanced aqueous zinc ion batteries.* Nano Research, 2022. **15**(9): p. 8118-8127.
- 24. Soundharrajan, V., et al., *The dominant role of Mn2+ additive on the electrochemical reaction in ZnMn2O4 cathode for aqueous zinc-ion batteries.* Energy Storage Materials, 2020. **28**: p. 407-417.
- 25. Wu, X., et al., *Green-low-cost rechargeable aqueous zinc-ion batteries using hollow porous spinel ZnMn2O4as the cathode material.* Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(34): p. 17990-17997.
- 26. Islam, S., et al., In Situ Oriented Mn Deficient ZnMn(2)O(4)@C Nanoarchitecture for Durable Rechargeable Aqueous Zinc-Ion Batteries. Adv Sci (Weinh), 2021. 8(4): p. 2002636.
- 27. Wu, B., et al., *Graphene Scroll-Coated*  $\alpha$ -*MnO2 Nanowires as High-Performance Cathode Materials for Aqueous Zn-Ion Battery.* Small, 2018. **14**(13): p. 1703850.
- 28. Knight, J.C., S. Therese, and A. Manthiram, *Chemical extraction of Zn from ZnMn204-based spinels.* Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(42): p. 21077-21082.
- 29. Zhao, S., et al., *Unravelling the reaction chemistry and degradation mechanism in aqueous Zn/MnO2 rechargeable batteries.* Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(14): p. 5733-5739.
- 30. Li, S., et al., *In-situ electrochemical induced artificial solid electrolyte interphase for MnO@C nanocomposite enabling long-lived aqueous zinc-ion batteries.* Chemical Engineering Journal, 2022. **430**: p. 132673.
- 31. Wang, J., et al., *Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO2* (*Anatase) Nanoparticles.* The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(40): p. 14925-14931.
- 32. Liu, C., et al., *An all-in-one nanopore battery array.* Nature Nanotechnology, 2014. **9**(12): p. 1031-1039.
- 33. Cai, K., et al., *Recent Advances on Spinel Zinc Manganate Cathode Materials for Zinc-Ion Batteries.* Chem Rec, 2022. **22**(1): p. e202100169.
- 34. Xiong, T., et al., *Defect Engineering in Manganese-Based Oxides for Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Batteries: A Review.* Advanced Energy Materials, 2020. **10**(34): p. 2001769.
- 35. Fenta, F.W., et al., *Electrochemical transformation reaction of Cu–MnO in aqueous rechargeable zinc-ion batteries for high performance and long cycle life.* Journal of Materials Chemistry A, 2020. **8**(34): p. 17595-17607.
- 36. Wang, J., et al., *Electrochemical activation of commercial MnO microsized particles for high-performance aqueous zinc-ion batteries.* Journal of Power Sources, 2019. **438**: p. 226951.
- 37. He, B., et al., *Al doped manganous oxide for high-performance aqueous Zn-ion batteries.* Journal of Power Sources, 2023. **554**: p. 232353.
- 38. Zhang, T., et al., Synthesis of graphene-wrapped ZnMn2O4 hollow microspheres as high performance anode materials for lithium ion batteries. RSC Advances, 2015. **5**(120): p. 99107-99114.
- 39. Yu, P., et al., *Boosting zinc ion energy storage capability of inert MnO cathode by defect engineering.* J Colloid Interface Sci, 2021. **594**: p. 540-549.
- 40. Stankovich, S., et al., *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide.* Carbon, 2007. **45**(7): p. 1558-1565.
- 41. Dreyer, D.R., et al., *The chemistry of graphene oxide.* Chemical Society Reviews, 2010. **39**(1): p. 228-240.
- 42. Lim, S., et al., *Measurements of the Electrical Conductivity of Monolayer Graphene Flakes Using Conductive Atomic Force Microscopy.* Nanomaterials, 2021. **11**(10): p. 2575.

- 43. Zhu, C., et al., *Binder-free stainless steel@Mn304 nanoflower composite: a high-activity aqueous zinc-ion battery cathode with high-capacity and long-cycle-life.* Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(20): p. 9677-9683.
- 44. Zhang, D., et al., *Inhibition of Manganese Dissolution in Mn2O3 Cathode with Controllable Ni2+ Incorporation for High-Performance Zinc Ion Battery.* Advanced Functional Materials, 2021. **31**(14): p. 2009412.
- 45. Jiang, B., et al., *Manganese Sesquioxide as Cathode Material for Multivalent Zinc Ion Battery with High Capacity and Long Cycle Life.* Electrochimica Acta, 2017. **229**: p. 422-428.
- 46. Hao, J., et al., *Electrochemically induced spinel-layered phase transition of Mn3O4 in high performance neutral aqueous rechargeable zinc battery.* Electrochimica Acta, 2018. **259**: p. 170-178.
- 47. Mao, M., et al., *Charge storage mechanism of MOF-derived Mn2O3 as high performance cathode of aqueous zinc-ion batteries.* Journal of Energy Chemistry, 2021. **52**: p. 277-283.
- 48. Jiang, L., et al., *Ultrafast Zinc-Ion Diffusion Ability Observed in 6.0-Nanometer Spinel Nanodots.* ACS Nano, 2019. **13**(9): p. 10376-10385.
- 49. Zhu, C., et al., *Electrochemically induced cationic defect in MnO intercalation cathode for aqueous zinc-ion battery*. Energy Storage Materials, 2020. **24**: p. 394-401.
- 50. Xu, C., et al., *Energetic Zinc Ion Chemistry: The Rechargeable Zinc Ion Battery.* Angewandte Chemie International Edition, 2012. **51**(4): p. 933-935.
- 51. Ramanujapuram, A., et al., *Degradation and stabilization of lithium cobalt oxide in aqueous electrolytes.* Energy & Environmental Science, 2016. **9**(5): p. 1841-1848.
- 52. Kundu, D., et al., *A high-capacity and long-life aqueous rechargeable zinc battery using a metal oxide intercalation cathode.* Nature Energy, 2016. **1**(10): p. 16119.
- 53. Lee, J., et al., *Todorokite-type MnO2 as a zinc-ion intercalating material.* Electrochimica Acta, 2013. **112**: p. 138-143.
- 54. Trócoli, R. and F. La Mantia, *An Aqueous Zinc-Ion Battery Based on Copper Hexacyanoferrate.* ChemSusChem, 2015. **8**(3): p. 481-485.
- 55. Zhang, L., et al., *Towards High-Voltage Aqueous Metal-Ion Batteries Beyond 1.5 V: The Zinc/Zinc Hexacyanoferrate System.* Advanced Energy Materials, 2015. **5**(2): p. 1400930.
## **Conclusion générale & perspectives**

Le travail de recherche pluridisciplinaire, à l'interface du génie des procédés, de la science des matériaux et de l'électrochimie, présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans la problématique majeure actuelle du développement de nouveaux dispositifs de stockage de l'énergie plus performants et plus propres. Il s'agit, plus précisément, <u>d'élaborer</u> des films minces à base d'oxyde de manganèse, de valider leur <u>fonctionnalité</u> comme cathode dans les batteries zinc-ion aqueuses et enfin d'<u>optimiser</u> leurs propriétés électrochimiques grâce aux possibilités qu'offre le procédé plasma, notamment le contrôle de la quantité d'agents oxydants dans le plasma pour modifier la structure et la composition des films minces.

Pour mener à bien cet objectif, nous avons utilisé et adapté le procédé plasma mis en œuvre au LSPM pour le dépôt de couches d'oxydes métalliques utilisant des précurseurs liquides dans les conditions normales de température et de pression. La première phase du travail a consisté à trouver les conditions optimales de dépôt de couches d'oxyde de manganèse et de zinc à partir de précurseurs à base d'acétate de manganèse et d'acétylacétonate de zinc. La deuxième phase était de comprendre l'évolution dynamique des flux à l'intérieur du procédé de fabrication, afin de mettre en place la configuration adéquate nous permettant d'obtenir des films minces de bonne qualité. Parallèlement à cela, nous avons évalué la qualité des dépôts en utilisant un panel riche de techniques de caractérisation structurales, microstructurales et morphologiques : DRX, MEB, MET, Spectroscopie Raman, AFM, XPS, ICP. D'autre part, dans le cadre d'une étroite collaboration avec le laboratoire LISE (Sorbonne Université), nous avons évalué les performances électrochimiques des films élaborés dans le cadre des ZIB. Pour ce faire, nous avons utilisé la voltammétrie cyclique et les cycles charge décharge galvanostatiques. Les tests ont d'abord été réalisés sur des demi-piles constituées des couches élaborées par le procédé plasma, puis sur des batteries complètes que nous avons fabriquées. Le troisième volet de ce travail de recherche était consacré à corréler les propriétés physico-chimiques des dépôts à leur performance électrochimique en tant que cathodes des ZIB. Cela nous a permis de mettre en relation les conditions expérimentales, les propriétés physico-chimiques (composition chimique, structure, microstructure, morphologie) et les propriétés électrochimiques des films. Au travers de cette étude, nous avons démontré qu'avec un seul paramètre qui est la composition du gaz plasma, nous pouvions contrôler toutes ces propriétés, ce qui a conduit à pouvoir optimiser les performances électrochimiques des cathodes à base de manganèse dans le cadre des ZIB.

Concernant l'aspect compréhension et modélisation du procédé, nous avons simulé, sous Fluent, l'écoulement hydrodynamique des flux gazeux passant d'un environnement à pression

atmosphérique (chambre de préparation des précurseurs) à un environnement basse pression (réacteur plasma sous vide, 60 Pa). L'étude a ensuite été étendue au cas des microgouttelettes de précurseurs. Grâce à ces calculs, nous avons pu accéder à des informations difficilement accessibles expérimentalement, telles que la température, et la vitesse. Les calculs montrent que la position optimale du port-substrat par rapport à la buse d'injection est de 0,21 m. Par ailleurs, le régime d'équilibre s'établie dans le réacteur après 0,15 s seulement où la vitesse des microgouttelettes est maximale au niveau de la buse et atteint 238 m·s<sup>-1</sup>. Sous l'effet de la basse pression, les microgouttelettes s'évaporent, ce qui conduit à la baisse de leur diamètre d'un facteur de 50 entre l'entrée et la sortie du réacteur. Ce phénomène d'évaporation adiabatique entraine le refroidissement très rapide des microgouttelettes si bien que leur température chute à -17°C au niveau de la buse et à 2°C au niveau du substrat, sachant qu'à l'état initial, elles sont injectées à 20°C. Ces résultats, toujours perfectibles, constituent une bonne base pour de prochaines modélisations prenant en compte l'effet du plasma sur l'écoulement des microgouttelettes d'une part, et sur le mécanisme réactionnel de conversion des précurseurs en oxydes métalliques d'autre part. Aussi, les résultats de la simulation numérique sont très importants dans l'optique d'un « scale up » du procédé plasma, car connaître les propriétés des microgouttelettes telles que la vitesse, la température et le diamètre conduisant à la formation des films mince dans la configuration actuelle, permet de connaitre les propriétés à chercher à reproduire dans une configuration plus grande pour espérer avoir la même qualité de dépôts. Cependant il convient de valider le modèle avec des mesures expérimentales, ce qui n'a pas été possible dans le cadre de cette thèse.

Concernant le volet caractérisation physico-chimique, nous avons étudié l'effet de la composition du gaz plasma sur les propriétés structurales, microstructurales et morphologiques de deux systèmes chimiques  $Zn_xMn_yO_z$  et  $Mn_yO_z$  élaborés par le procédé plasma. Nous avons démontré qu'en associant le plasma basse-pression et une température de substrat de 200°C seulement, des films nanocristallins avec des tailles de cristallites de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres peuvent être obtenus en une seule étape sans recuit. De plus, en 30 minutes seulement de temps de dépôt, l'épaisseur des films atteint 2 microns environ. Nous avons aussi démontré que les caractéristiques des dépôts, à savoir la structure, la composition chimique, la microstructure et la morphologie, sont fortement dépendantes de la composition du gaz plasma. En effet, plus le plasma est riche en oxygène, plus le degré d'oxydation de la phase formée est élevé:  $ZnMn_2O_4$  pour le système  $Zn_xMn_yO_z$  et  $Mn_2O_3$  pour le système  $Mn_yO_z$ . A l'inverse, plus le plasma est pauvre en oxygène, moins le degré d'oxydation de la phase formée est élevé : MnO pour les deux systèmes  $Zn_xMn_yO_z$  et  $Mn_yO_z$ . Dans le cas du système  $Zn_xMn_yO_z$ , des composés graphéniques (Oxyde de graphène, rGO) sont formés quand le plasma est réducteur,

alors que le carbone semble disparaitre quand le plasma est oxydant. A l'inverse des  $Mn_vO_z$  où la partie organique est moins présente et surtout non structurée indiquant donc que la composition de la solution de précurseurs et le type de précurseur (acétate ou acétylacétonate) utilisé sont aussi déterminants pour la partie organique des films minces. Concernant la morphologie du système Zn<sub>x</sub>Mn<sub>v</sub>O<sub>z</sub>, elle peut être en « choux-fleurs » lorsque le plasma est oxydant et en « pétales » lorsque le plasma est réducteur. En revanche, dans le système Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, la morphologie est composée de grains agglomérés ou non selon si le plasma est oxydant ou réducteur. Par conséquent, nous avons mis en évidence que le choix de la composition du gaz plasma est un paramètre crucial pour contrôler les caractéristiques des dépôts. La possibilité de contrôler de manière exacte et simple la composition du plasma constitue un véritable atout pour ce procédé. Néanmoins, à l'issue de ce travail plusieurs questions restent ouvertes : Comment et pourquoi le zinc disparait dans le système Zn<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub> lorsque le plasma est réducteur ? Où part-il et sous quelle forme ? Comment expliquer le polymorphisme observé dans le système Mn<sub>v</sub>O<sub>z</sub>? Une étude approfondie sur l'effet de la composition du plasma sur les mécanismes réactionnels de formation des différentes phases est nécessaire pour clarifier ces phénomènes.

Concernant la caractérisation électrochimique des films minces élaborés par plasma dans le cadre des batteries ZIB aqueuses. Cette étude nous a permis de mettre en évidence la réponse électrochimique de nos dépôts, donc nous avons montré que notre produit est fonctionnel. Cette étude nous a permis également de corréler les propriétés électrochimiques des couches et leurs propriétés structurales, microstructurales et morphologiques qui sont contrôlées par la composition du gaz plasmagène. En effet, nous avons démontré que lorsque le taux d'O<sub>2</sub> diminue dans le plasma, le pourcentage de la phase MnO augmente dans le film mince et on tend vers la formation de carbone structuré. Cela améliore la capacité électrochimique ainsi que la stabilité cyclique de la cathode. Ainsi, l'échantillon élaboré avec de l'argon pur (P-ZMO 0% O<sub>2</sub>, 0% CH<sub>4</sub>) présente les meilleures performances électrochimiques parmi les films minces élaborés dans cette thèse, si bien que cet échantillon peut délivrer jusqu'à 220 mA·h·g<sup>-1</sup> à 0,1 A·g<sup>-1</sup> et sa cyclabilité a atteint 3000 cycles de charge décharge. Nous avons aussi proposé un mécanisme de stockage de l'énergie dans le cas de nos batteries ZIB. Ce mécanisme correspond à la co-insertion des protons H<sup>+</sup> et des ions Zn<sup>2+</sup> avec l'électrodépôt de ZHS et MnO<sub>x</sub>. Même si nous avons démontré par MEB et par DRX la précipitation de ZHS, d'autres analyses plus poussées sont nécessaires pour valider et compléter le mécanisme proposé telles que des mesures EQCM, DRX in-situ, Raman Operando, ac-électrogravimétrie, etc. Ces mesures peuvent être aussi un bon moyen pour expliquer l'augmentation de la capacité réversible durant le cyclage observée pour certains films minces.

Au terme de ce travail, nous avons fabriqué une pile complète (pile bouton) de 1,2 V en réduisant le nombre de ses constituants par rapport aux piles boutons conventionnelles. Notre pile a pu délivrer une densité d'énergie de 319 W·h·kg<sup>-1</sup>, une densité de puissance de 1617 W·kg<sup>-1</sup>, une capacité réversible de 241 mA·h·g<sup>-1</sup> à 0,1 A·g<sup>-1</sup> avec un taux de rétention de 97% après 1600 cycles à 2 A·g<sup>-1</sup>. Ce résultat très prometteur nécessite néanmoins une optimisation plus globale qui n'est pas limité à l'amélioration des performances de la cathode. En effet, un travail doit être mené aussi bien au niveau de l'anode et qu'aussi, et surtout, au niveau de l'électrolyte qui est un élément actif de la chimie redox du système électrochimique.

Les conclusions de ce travail sont très prometteuses dans le contexte tendu du développement d'une nouvelle génération de batteries performantes et plus propres. En effet, la possibilité de fabriquer des cathodes en une seule étape, sans aucun additif et à partir de matériaux abondants, avec des performances électrochimiques intéressantes ouvre la voie à une nouvelle manière de produire des électrodes respectueuses de l'environnement pour les batteries du futur. De plus, le procédé plasma possède l'avantage de pouvoir déposer le matériau actif à basse température sur des substrats sensibles aux hautes températures comme les polymères. En effet, en utilisant le procédé plasma, nous avons déposé un film mince d'oxyde de manganèse sur un substrat de kapton revêtu d'une couche d'or. Ce résultat offre de nombreuses perspectives dans le développement des batteries du futur qu'on souhaite idéalement légères et flexibles.

## Elaboration par plasma CVD et étude des cathodes à base d'oxydes de manganèse pour les batteries rechargeables zinc-ion aqueuses

Ce travail de thèse concerne l'élaboration et l'étude des films minces d'oxydes de manganèse utilisés comme cathodes dans les batteries zinc-ion aqueuses. L'élaboration des films minces a été réalisée grâce à un procédé innovant à base de plasma basse pression et à partir de précurseurs liquides bon marché. Une modélisation du procédé sous le logiciel Ansys Fluent a été réalisée afin de simuler le comportement des précurseurs, sous forme de microgouttelettes, à l'intérieur du réacteur plasma basse pression. Cette modélisation a permis d'accéder à la vitesse, la température, le diamètre et la distribution des microgouttelettes. Après que les conditions optimales de dépôt aient été déterminées, nous avons démontré que des films minces polycristallins de ZnxMnyOz et MnyOz peuvent être obtenus en une seule étape et sans recuit grâce à la combinaison du plasma et une température de substrat de 200°C. La taille moyenne caractéristique des cristallites a été estimée à une dizaine de nanomètres et l'épaisseur des films à 2 microns environ après 30 minutes de temps de dépôt. L'influence de la composition du gaz plasma sur les caractéristiques des films a ensuite été étudiée. Pour cela, des films minces ont été élaborés en faisant varier les proportions d'O2 ou de CH4 dans le gaz plasma. La structure, la microstructure, la morphologie, la composition chimique et les propriétés électrochimiques de ces films ont alors été finement caractérisées. Au travers de cette étude, nous avons montré un fort effet de la composition du gaz plasma à la fois sur la nature des phases en présence, sur la morphologie des films et sur la présence de carbone, mais également sur leur réponse électrochimiques, mettant en évidence un lien d'interdépendance entre les caractéristiques physico-chimiques des films et leurs performances électrochimiques. L'étude du comportement électrochimique des films minces nous a permis de mettre en évidence un mécanisme de stockage des ions particulièrement complexe mettant en jeu la formation de sulfate d'hydroxyde de zinc. Enfin, les films minces produits dans le cadre de ce travail ont été utilisés pour la fabrication d'une pile bouton zinc-ion capable de libérer une tension de 1,2 V.

**Mots clés:** Batteries aqueuses zinc-ion, ZIB, plasma, oxydes de manganèse et de zinc, dépôts de films minces, simulation numérique, Fluent.

## Plasma CVD elaboration and study of manganese oxide cathodes for rechargeable aqueous zinc-ion batteries

This thesis concerns the development and study of manganese oxide thin films used as cathodes in aqueous zinc-ion batteries. Thin films were produced using an innovative low-pressure plasma process based on low-cost liquid precursors. The process was modeled using Ansys Fluent software to simulate the behavior of the precursors, in the form of microdroplets, inside the low-pressure plasma reactor. This modeling provided access to the velocity, temperature, diameter and distribution of the microdroplets. Once the optimum deposition conditions had been determined, we demonstrated that polycrystalline thin films of ZnxMnyOz and MnyOz could be obtained in a single step and without annealing thanks to the combination of plasma and a substrate temperature of 200°C. The average characteristic size of the crystallites was estimated at around ten nanometers, and the thickness of the films at around 2 microns after 30 minutes of deposition time. The influence of the plasma gas composition on film characteristics was then investigated. To this end, thin films were produced by varying the proportion of O2 or CH4 in the plasma gas composition. The structure, microstructure, morphology, chemical composition and electrochemical properties of these films were then finely characterized. This study showed that the plasma gas composition had a strong effect on the nature of the phases, on the films morphology and on the presence of carbon, as well as on their electrochemical response, highlighting the interdependence between the physico-chemical characteristics of the films and their electrochemical performance. By studying the electrochemical behavior of thin films, we were able to identify a particularly complex ion storage mechanism involving the formation of zinc hydroxide sulfate. Finally, the thin films produced in this work were used to fabricate a zinc-ion coin cell capable of delivering 1.2 V.

**Keywords:** Aqueous zinc-ion batteries, ZIB, plasma, manganese and zinc oxides, thin films deposition, numerical simulation, Fluent.