



**Développements de nouveaux matériaux d'électrode pour supercondensateur :
Cas des composés de cuivre et des minerais de fer**

Par

Berti Chilton TAKOUFACK TAGUESSONG

Sous la direction de

Dilip Kumar Sarkar

**Mémoire présenté à l'Université du Québec à Chicoutimi en vue de l'obtention du grade de
Maitre ès sciences appliquées (M. Sc. A.) en ingénierie.**

Jury :

Dilip Kumar Sarkar, UQAC, Professeur (interne au projet)

Emad Elgallad, UQAC, Professeur (externe au projet)

Saleema Noormohammed, Transal, Chargé de projet (externe au projet)

Québec, Canada

RÉSUMÉ

Ce mémoire explore les propriétés des matériaux d'électrodes à base de cuivre et la valorisation des matériaux miniers, en particulier le FeS, pour des applications de stockage d'énergie. L'objectif principal est de synthétiser et de caractériser des films minces nanocomposites de cuivre et de fer et d'évaluer leur performance en tant qu'électrodes pour supercondensateurs.

Différentes concentrations de précurseurs de cuivre ont été utilisées pour produire des films minces. Les propriétés de ces films ont été analysées par diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage (SEM), et spectrométrie de dispersion d'énergie (EDX). Les résultats montrent que la concentration en cuivre influence significativement la morphologie, la composition, et les performances énergétiques des films. L'échantillon avec 1 ml de précurseur Cu présente une capacité spécifique atteignant 1739 F. g⁻¹, mais avec une capacité de rétention perfectible, suggérant des pistes d'amélioration pour des recherches futures.

En parallèle, la valorisation du FeS a été réalisée par électrodéposition de films minces d'oxyde/hydroxyde de fer. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ATR-FTIR) a révélé que le ratio de précurseur de fer influence les propriétés des films. Une optimisation avec ajout de solution basique a permis d'atteindre une capacité spécifique de 1900 F. g⁻¹ pour un volume optimal de 5 ml de NH₄OH, avec une rétention de charge de l'ordre de 84%. Les imageries SEM et EDX ont montré que le matériau synthétisé à partir de cette composition présente les meilleures caractéristiques morphologiques et compositionnelles. La haute teneur en oxygène et en fer, ainsi que la structure compacte et dense des particules, indiquent une formation significative et homogène d'oxydes/hydroxydes de fer, ce qui en fait un matériau énergétique à fort potentiel de rendement qualité-prix /performance.

Ces résultats soulignent l'importance du choix des ratios de précurseurs dans la synthèse des matériaux d'électrodes et démontrent des performances prometteuses quant 'à la valorisation des produits miniers à faible valeur intrinsèque ouvrent ainsi la voie à de nouvelles recherches pour améliorer les propriétés des électrodes et optimiser les technologies de stockage d'énergie.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|------|
| RÉSUMÉ | ii |
| TABLE DES MATIÈRES | iii |
| LISTE DES TABLEAUX..... | v |
| LISTE DES FIGURES..... | vi |
| LISTE DES SIGLES..... | x |
| LISTE DES ABRÉVIATIONS..... | xi |
| DÉDICACE | xii |
| REMERCIEMENTS..... | xiii |
| CHAPITRE 1 | 1 |
| INTRODUCTION GÉNÉRALE | 1 |
| INTRODUCTION | 1 |
| PROBLÉMATIQUE..... | 3 |
| OBJECTIFS | 4 |
| MÉTHODOLOGIES | 6 |
| CHAPITRE 2 | 10 |
| REVUE DE LITTÉRATURE..... | 10 |
| 2.1 LES DISPOSITIFS DE STOCKAGE D'ÉNERGIE ET LEUR ÉVOLUTION..... | 10 |
| 2.2 INTRODUCTION AU SUPERCONDENSATEUR..... | 12 |
| 2.3 TYPES DE SUPERCONDENSATEUR | 14 |
| 2.3.1 LES CONDENSATEURS ÉLECTROCHIMIQUES À DOUBLE COUCHE (EDLCs) | 15 |
| 2.3.1.1 MATÉRIAUX CARBONÉS | 18 |
| 2.3.2 LES PSEUDO-CONDENSATEURS (PCS) | 24 |
| 2.3.2.1 LES OXYDES DE MÉTAUX DE TRANSITION..... | 26 |
| 2.3.2.2 LES POLYMERES CONDUCTEURS | 31 |
| 2.3.3 LES SUPERCONDENSATEURS HYBRIDES (HCS) | 33 |
| 2.3.4 ÉLECTROLYTES | 34 |
| 2.3.4.1 ÉLECTROLYTES LIQUIDES..... | 34 |
| 2.4 SYNTHÈSE DES SUPERCONDENSATEURS..... | 37 |
| 2.4.1 ÉLECTRODÉPOSITION | 37 |
| 2.4.1.1 PROCESSUS D'ÉLECTRODÉPOSITION ET APPLICATION | 37 |
| 2.4.2 AUTRES MÉTHODES DE DÉPOSITION | 39 |
| 2.4.2.1 MÉTHODE HYDROTHERMALE | 39 |
| 2.4.2.2 SYNTHÈSE PAR PRÉCIPITATION CHIMIQUE..... | 40 |
| 2.4.2.3 SOL GEL | 42 |
| 2.5 COLLECTEURS DE COURANT..... | 43 |
| 2.6 APPLICATION DES SUPERCONDENSATEURS..... | 44 |
| CHAPITRE 3 | 46 |
| MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE..... | 46 |

| | |
|---|----|
| 3.1 MATÉRIELS DE LABORATOIRE..... | 46 |
| 3.2 SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX Cu/CuO _x /Cu(OH) ₂ ET Fe/FeO _x /Fe(OH) ₃ | 47 |
| 3.2.1 PRÉPARATION DU SUBSTRAT EN MOUSSE DE NICKEL | 47 |
| 3.2.2 CONFIGURATION DE LA CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE | 47 |
| 3.2.3 SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES..... | 47 |
| 3.2.4 ÉLECTRODÉPOSITION | 48 |
| 3.3 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION..... | 50 |
| 3.3.1 ÉCHANTILLONS POUR ANALYSE PHYSIQUE | 50 |
| 3.3.2 CARACTÉRISATION PHYSIQUE | 51 |
| CHAPITRE 4..... | 47 |
| SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX À BASE DE CUIVRE (Cu/CuO _x /Cu(OH) ₂) : DISCUSSIONS DES RÉSULTATS | 47 |
| 4.1 ANALYSE STRUCTURALE, MORPHOLOGIQUE ET CHIMIQUE..... | 47 |
| 4.2 ANALYSE ÉLECTROCHIMIQUE..... | 68 |
| CHAPITRE 5..... | 77 |
| VALORISATION DES MATÉRIAUX DE MINES (synthèse de Fe/FeO _x /Fe(OH) ₃) : DISCUSSIONS DES RÉSULTATS..... | 77 |
| 5.1 CONTEXTE EXPÉRIMENTAL ET SÉLECTION DU RATIO OPTIMAL DA LA SOLUTION PRÉCURSEUR DE NITRATE DE FER (Fe(NO ₃) ₂) | 77 |
| 5.1.1 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE | 77 |
| 5.1.2 ANALYSE COMPARATIVE | 78 |
| 5.2 OPTIMISATION DU PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX ÉNERGÉTIQUE PROVENANT DE PRODUIT DE MINE (FeS) | 81 |
| 5.3 ANALYSE STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE DE Fe/FeO _x /Fe(OH) ₃ | 82 |
| 5.4 ANALYSE ÉLECTROCHIMIQUE DE Fe/FeO _x /Fe(OH) ₃ | 86 |
| CONCLUSION..... | 92 |
| RECOMMANDATIONS | 94 |
| LISTE DE RÉFÉRENCES | 95 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| TABLEAU 2.1 : Tableau récapitulatif des propriétés des différents systèmes de stockage de l'énergie [15]..... | 13 |
| TABLEAU 2.2 : Résumé de la capacité spécifique de quelques matériaux à base de Cu | 28 |
| TABLEAU 2.3 : résumé de la capacité spécifique de quelques matériaux à base de fer | 31 |
| TABLEAU 3.1 : Liste des matériaux et solutions chimiques utilisés | 46 |
| TABLEAU 4.1 : Liste des échantillons de dépôt de Cuivre et caractéristique | 61 |
| TABLEAU 4.2 : caractéristique structurale et colorimétrie des matériaux à base de cuivre (Cu) . | 62 |
| TABLEAU 4.3 : paramètres EIS des échantillons 1ml Cu, 5ml Cu et 15 ml Cu | 75 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure 2.1 : Pile voltaïque, par L. Chiesa, CC BY-SA 3.0 [20] | 11 |
| Figure 2.2 : Frise chronologique de l'évolution des différents systèmes de batteries par M. et M. Cagnet <u>CC-BY-NC</u> | 12 |
| Figure 2.3 : Diagramme de Ragone de différents systèmes de stockage de l'énergie [23]. | 14 |
| Figure 2.4 : Représentation des différents types de supercondensateurs et leurs caractéristiques [24] | 15 |
| Figure 2.5 : Structure interne des supercondensateurs à couche double électrique [27]. | 16 |
| Figure 2.6 : (a) Aperçu structurel des matériaux à base de graphène, (b) Synthèse et activation de l'aérogel de carbone, (c) Types de dimensions typiques des CNTs : SWCNTs (à gauche) et MWCNTs (à droite), (d) Groupes actifs pouvant être présents sur une surface de charbon actif [32-35]. | 21 |
| Figure 2.7 : (a,b) Images FESEM respective de nanosphères TiO_2 et de nanocomposites rGO/TiO_2 , (c) Spectre EDX des nanocomposites rGO/TiO_2 , (d,e) Profil CV respectif de TiO_2 et de rGO/TiO_2 , (f,g) Courbe de charge-décharge galvanostatique (GCD) respective de TiO_2 et de rGO/TiO_2 , (h) Densité de courant par rapport à la capacité spécifique de TiO_2 et rGO/TiO_2 , (i) Diagramme de Nyquist de TiO_2 et rGO/TiO_2 , (j) Capacitance spécifique en fonction du nombre de cycles[36] | 22 |
| Figure 2.8 : Tableau périodique des métaux | 26 |
| Figure 2.9 : Représentation schématique des configurations de cellules d'électrodéposition à (a) deux électrodes (b) trois électrodes [13]. | 38 |
| Figure 2.10 : synthèse hydrothermale du matériau Cu-MnS avec PVP [50] | 39 |
| Figure 2.11 : Spectre ATR-FTIR de (a) NiO et (b) Co_3O_4 , (c, d, e) respectivement courbe CV ; GCD et imagerie SEM de NiO , (f, g, h) respectivement courbe CV ; GCD et imagerie SEM de Co_3O_4 [13] | 41 |

| | |
|---|----|
| Figure 3.1 : Diagramme de pourbaix à 25°C et 1 atm (a) système cuivre/eau (b) système fer /eau [57,58]..... | 48 |
| Figure 3.2 : procédure expérimentale de synthèse du Cu/CuO _x /Cu(OH) ₂ | 49 |
| Figure 3.3 : procédure expérimentale de synthèse du Fe/FeO _x /Fe(OH) ₃ | 49 |
| Figure 3.4 : Microscope électronique à balayage (MEB) : modèle SEM JEOL JSM 6480LV, CURAL, UQAC. | 52 |
| Figure 3.5 : Appareil de spectroscopie ATR-FTIR : Agilent Technologies Cary 360, CURAL, UQAC | 53 |
| Figure 3.6 : Diffraction rayon X, Système Bruker D8 Discover, CURAL, UQAC | 54 |
| Figure 4.1 : Modèle XRD des films minces de composé cuivré électrodéposé sur des substrats de Mousse de Nickel (NiF) (a) modèle complet sur la plage 2θ (5-55°) y compris le (NiF) et (b) modèle zoomé sur la plage d'intérêt 2θ (35-55°). Les rapports molaires de solution de Cuivre 1ml, 5ml, 15ml respectivement pour les échantillons 1ml Cu, 5ml Cu, 15ml Cu..... | 63 |
| Figure 4.2 : Micrographie MEB et analyse EDX des échantillons de films minces de composé cuivré électrodéposé sur du NiF (d, h) échantillons 15ml Cu (c, g) échantillons 5ml Cu (b, f) échantillons 1ml Cu (a, e) substrat de mousse de nickel nu (NiF) | 64 |
| Figure 4.3 : Spectre ATR-FTIR des films minces de composé cuivré électrodéposé sur des substrats de Mousse de Nickel (NF) avec les rapports molaires de solution de Cuivre 1ml, 5ml, 15ml respectivement pour les échantillons 1ml Cu, 5ml Cu, 15ml Cu..... | 67 |
| Figure 4.4 : Courbes de Voltammétrie cycliques (CV) des échantillons de films minces de composé cuivré au rapport molaire 1ml, 5ml, 15ml pour les échantillons respectifs 1ml Cu, 5ml Cu 15ml Cu et avec référence le substrat de nickel nu (NF). On observe les différents pics d'oxydation (A1, A2) et de réduction (C1, C2) à 5mV/s..... | 69 |
| Figure 4.5 : Courbes de Voltammétrie cycliques (CV) de l'échantillon 1ml Cu avec rapport molaire de 1ml. Comparaisons des formes des courbes CV obtenues aux taux de balayage respectif 50 mV/s 20 mV/s 10 mV/s, 5 mV/s..... | 70 |

| | |
|---|----|
| Figure 4.6 : Courbes de Charge-décharge galvanostatique (GCD) des échantillons de films mince de composé cuivré au rapport molaire 1ml, 5ml, 15ml pour les échantillons respectif 1ml Cu, 5ml Cu 15ml Cu et avec référence le substrat de nickel nu (NiF) à 1A.g ⁻¹ | 71 |
| Figure 4.7 : Performance cyclique des échantillons 1ml Cu, 5ml Cu, 15ml Cu obtenu après 1000 cycles avec un courant spécifique de 20A.g ⁻¹ . Les pourcentages de rétention de charge sont notés en % | 73 |
| Figure 4.8 : Spectroscopie d'impédance électrochimique EIS a) Courbes de Nyquist complet avec angle de déviation en degré b) zoom sur la plage d'impédance Z (0-40 Ω.cm ²) et valeur de résistance de transfert de charge c) Diagramme de Bode en module d) diagramme de Bode en phase des échantillons de films minces de composé cuivré au rapport molaire 1ml, 5ml, 15ml pour les échantillons respectifs 1ml Cu, 5ml Cu 15ml Cu | 74 |
| Figure 5.1 : Spectre ATR-FTIR des films minces de composé d'oxyde de Fer électrodéposé sur des substrats de Mousse de Nickel (NiF) avec les rapports molaires de solution de nitrate de fer (Fe(NO ₃) ₂) : 1ml, 5ml, 15ml | 79 |
| Figure 5.2 : Micrographie MEB et analyse EDX des échantillons de films minces de composé ferreux électrodéposé sur du NiF. (a,d) échantillons 4 ml NH ₄ OH/Fe (b, e) échantillons 5ml NH ₄ OH/Fe, (c, f) échantillons 6,5ml NH ₄ OH/Fe..... | 83 |
| Figure 5.3 : Spectre ATR-FTIR des films minces de composé d'oxyde de Fer électrodéposé sur des substrats de Mousse de Nickel (NF) à partir d'une solution de Fe(NO ₃) ₂ dilué avec les ratios volumiques de NH ₄ OH suivant : 4 ml, 5 ml, 6,5 ml | 85 |
| Figure 5.4 : Courbe de Voltammétrie cycliques (CV) de l'échantillon de films minces Fe/FeO _x /Fe(OH) ₃ | 87 |
| Figure 5.5 : (a) Courbe de Charge décharge Galvanostatique (GCD) à 1 A.g ⁻¹ des échantillons de films minces 5 ml NH ₄ OH/Fe et de substrat de NiF (b) Performance cyclique de l'échantillon 5 ml NH ₄ OH/Fe obtenu après 1000 cycle avec un courant spécifique de 20 A.g ⁻¹ | 89 |

Figure 5.6 Spectroscopie d'impédance électrochimique EIS présentant la Courbe de Nyquist et le circuit RLC équivalent du matériau 5 ml NH₄OH/Fe sur la plage d'impédance Z (0-40 Ω.cm²) ...90

LISTE DES SIGLES

E : Énergie

Cs : Capacité spécifique

Substrat NiF : Substrat en mousse de nickel

ATR-FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

XRD : Analyse par diffraction des rayons X

MEB : Microscopie électronique à balayage

EDX : spectroscopie à dispersion d'énergie

CV : Voltammétrie cyclique

GCD : Charge-décharge galvanostatique

EIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique

FESEM : Microscopie électronique à balayage à émission de champ

LISTE DES ABRÉVIATIONS

F : Faraday

C : Capacité

Ps : Puissance spécifique

Es : Énergie spécifique

I : Courant

E : Potentiel

V_{IR} : Chute de tension

Z'' : Impédance imaginaire

RS : Résistance équivalente en série

$A.g^{-1}$: Ampères par gramme

$F.g^{-1}$: Farads par gramme

CuO_x : Oxyde de cuivre

FeO_x : Oxyde de fer

RuO_2 : Dioxyde de ruthénium

NiO : Oxyde de nickel

Co_3O_4 : Tétraoxyde de tricobalt

MnO_2 : Dioxyde de manganèse

FeS : Sulfure de fer

$Fe(NO_3)_2$: Nitrate de fer(II)

$Cu/CuO_x/Cu(OH)_2$: Cuivre/Oxyde de cuivre/Hydroxyde de cuivre

$Fe/FeO_x/Fe(OH)_3$: Fer/Oxyde de fer/Hydroxyde de fer

DÉDICACE

À mon père, ma mère et à toute ma famille

REMERCIEMENTS

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers le Seigneur pour m'avoir accordé la santé, la force, et l'opportunité d'atteindre ce niveau d'études.

Je voudrais également adresser mes sincères remerciements à mon superviseur, le Dr Dilip Sarkar, pour m'avoir offert l'opportunité de travailler avec lui sur cette recherche fascinante, ainsi que pour ses critiques constructives, ses conseils, et ses encouragements tout au long de mon projet de recherche.

Un remerciement spécial à la Direction des Sciences Appliquées, et particulièrement à Mme Danielle Bernard, pour son accompagnement dans mon projet.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers le Dr Emad Elgallad, ainsi que le Dr Saleema Noormohammed pour avoir pris le temps, malgré leur emploi du temps chargé, d'intervenir en tant que membres du jury.

Je suis reconnaissant envers le laboratoire CURAL pour m'avoir accueilli dans leurs locaux afin que je puisse y mener mes expérimentations.

Un grand merci à l'UQAC pour son encadrement académique, la mise à disposition des outils nécessaires à mon projet de recherche, et pour m'avoir donné la chance de poursuivre mes recherches en m'accordant une bourse d'exemption.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers le Dr Benoit Lafrance, Directeur du Consortium de recherche en exploration minérale (CONSOREM), pour la mise à notre disposition de minerai de fer et pour son engagement envers la recherche scientifique.

Je tiens à remercier chaleureusement le Dr Rania Afia Nuamah, mon mentor en matériaux énergétiques, pour tout ce qu'elle m'a appris, sa patience, et son investissement lors de nos échanges.

Un merci tout particulier au Dr Angshuman Sarkar, Dr Mani Mohan Tiwari, ainsi qu'à tous mes collègues du laboratoire CURAL, pour leur bienveillance, leur soutien, et leur aide durant toute cette période de travail.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Ce chapitre explore la recherche de solutions énergétiques durables, en mettant l'accent sur les dispositifs de stockage avancés, notamment les supercondensateurs. Il aborde la problématique actuelle des besoins en énergie propre et durable, et présente comment ces technologies émergentes peuvent offrir des réponses efficaces. Les objectifs et la méthodologie adoptée pour l'étude des supercondensateurs sont détaillés dans ce chapitre.

INTRODUCTION

L'énergie, en tant que pilier essentiel de l'économie mondiale, joue un rôle fondamental dans le maintien des secteurs d'activités vitaux tels que la production, le transport, la transformation et la distribution, assurant ainsi le bien-être de l'humanité. Actuellement, une part significative de la consommation énergétique mondiale provient de gisements de combustibles fossiles tels que le charbon, le pétrole et le gaz naturel. Cependant, ces ressources sont limitées dans le temps et présentent des impacts environnementaux considérables. Ainsi, l'évolution de la consommation énergétique s'oriente vers des sources d'énergie renouvelable, notamment l'éolien, le solaire et l'hydroélectricité, avec des empreintes environnementales réduites [1].

Néanmoins, plusieurs obstacles entravent encore l'adoption à grande échelle de ces énergies renouvelables, notamment en raison de leur caractère intermittent (éolien, solaire) et des défis associés au transport et au stockage efficaces, étant donné que ces énergies sont majoritairement converties en énergie électrique.

Le stockage efficace de l'énergie électrique constitue donc un domaine de recherche intensif de nos jours, avec un intérêt particulier porté aux supercondensateurs électrochimiques. Ces derniers se distinguent par leur capacité à fournir une densité de puissance supérieure aux autres dispositifs de

stockage conventionnels (batteries, accumulateurs), les rendant adaptés à divers domaines d'application, notamment dans les véhicules électriques et le domaine de l'aviation.

Les performances d'un dispositif de stockage électrochimique dépendent fortement de la structure et de la composition des matériaux d'électrodes qui le constituent, avec des grandeurs telles que la densité d'énergie, la densité de puissance, la capacité et la durée de vie en ligne de mire. Il devient donc impératif d'améliorer les performances des dispositifs de stockage, en particulier des supercondensateurs, par le biais du développement de matériaux plus qualitatifs et optimisés. Cela nécessite l'exploration de techniques de dépôt avancées et l'utilisation de matériaux encore plus petits, notamment les nanomatériaux. Parmi les éléments prometteurs figurent les matériaux carbonés (graphène, nanotubes de carbone), les polymères conducteurs (polypyrrole PPy, polyaniline PANI, polythiophène PT) et les oxydes de métaux de transition (RuO_2 , NiO , Co_3O_4 , MnO_2) [2].

Notre projet de recherche se définit donc comme l'étude et le développement de matériaux d'électrodes prometteurs pour les supercondensateurs. À cette fin, nous avons opté pour les matériaux d'oxydes de transition, en particulier des composés de cuivre en raison de leur conductivité et de leur relative abondance sur le marché de l'énergie et des conducteurs électriques. Nous intégrons également des composés de fer provenant des mines (FeS) pour leur conférer une plus-value significative. Le fer, en raison de son abondance sur la planète et de son coût relativement bas par rapport à d'autres matériaux d'électrodes tels que le cobalt et le nickel, représente un matériau énergétique avec un très gros potentiel d'exploitation. Nous mettrons en œuvre des procédés d'électrodéposition pour synthétiser nos différents matériaux, en ajustant des paramètres spécifiques pour améliorer leurs propriétés énergétiques. Les résultats de nos expérimentations seront soumis à une analyse approfondie, comparant leur pertinence avec les avancées actuelles dans les domaines de recherche connexes [3-10].

PROBLÉMATIQUE

Les supercondensateurs, reconnus pour leur exceptionnelle densité de puissance et leurs cycles de charge/décharge élevés, offrent diverses applications dans les systèmes de récupération d'énergie des transports en commun, les véhicules électriques et le stockage des énergies renouvelables intermittentes. Cependant, la faible densité d'énergie (E_s) constitue un défi majeur limitant leur adoption à grande échelle [11].

Avec la transition énergétique actuelle et les incitations législatives en faveur des énergies vertes, le développement des supercondensateurs devient crucial pour résoudre le problème de densité de puissance qui affecte actuellement les dispositifs de stockage d'énergie. Un marché prometteur émerge dans le secteur de l'automobile électrique, stimulé par les initiatives visant à interdire les véhicules à combustibles fossiles d'ici 2035 au Québec, ainsi que par la recrudescence de l'industrie lourde dans le domaine des batteries (le grand projet Northvolt illustre parfaitement les ambitions du gouvernement québécois à positionner la région comme fer de lance du développement des dispositifs de stockage électrique). Cette transition accroîtra la recherche et le développement de divers dispositifs de stockage d'énergie, y compris les supercondensateurs [12].

Pour surmonter la limitation de la faible densité d'énergie des supercondensateurs, les travaux de recherche se concentrent sur le développement de matériaux d'électrodes à haute capacité. Plusieurs approches sont explorées, avec un accent particulier sur l'amélioration de la capacité spécifique (C_s) et de la densité d'énergie. Ces recherches visent à optimiser la structure et la composition des électrodes pour accroître la capacité de stockage d'énergie tout en conservant les avantages des supercondensateurs en termes de puissance et de cycles de charge/décharge. L'objectif ultime est de concevoir des supercondensateurs avec une densité d'énergie accrue, les rendant encore plus compétitifs et adaptés à un large éventail d'applications énergétiques [3-10, 13].

L'amélioration des performances des matériaux d'électrode pour supercondensateurs requiert une approche multidisciplinaire, intégrant des aspects tels que la surface spécifique, la conductivité électrique, la porosité, l'épaisseur de l'électrode, les matériaux composites, la stabilité chimique, la densité d'énergie et de puissance, la stabilité thermique, le coût des matériaux et les méthodes de fabrication. Ces paramètres jouent un rôle essentiel dans la conception de matériaux d'électrode optimaux, propulsant ainsi l'évolution des supercondensateurs vers une nouvelle ère d'efficacité énergétique [14].

OBJECTIFS

Le choix du matériau d'électrode dans les supercondensateurs est crucial, influençant directement la capacité de stockage d'énergie. Les performances des supercondensateurs sont étroitement liées à la surface spécifique et à la morphologie du matériau d'électrode. Les récentes recherches se concentrent sur le développement de matériaux d'électrodes à haute surface spécifique, optimisant les paramètres de synthèse tels que le temps de dépôt, le potentiel de dépôt, la technique de dépôt et le mélange précurseur de bases [15].

Passant à l'examen spécifique des matériaux, le cuivre a été privilégié pour notre étude en raison de sa conductivité exceptionnelle, garantissant une transmission rapide des charges électriques pour des performances optimales. Sa stabilité chimique renforce sa pertinence, préservant ses propriétés sans réactions indésirables avec l'électrolyte. Abondant sur le marché, le cuivre offre une option économique pour la production à grande échelle de supercondensateurs. Les techniques bien établies, comme l'électrodéposition, permettent une synthèse précise, offrant une flexibilité dans la conception des dispositifs énergétiques [16].

Dans le même ordre d'idées, le fer, bien que présentant une conductivité électrique inférieure au cuivre, émerge comme un choix intéressant en raison de son abondance et de son coût

relativement bas. Les composés ferreux sont judicieusement sélectionnés pour minimiser les réactions indésirables avec l'électrolyte, présentant une stabilité chimique adéquate. Associée à sa disponibilité économique, cette caractéristique positionne le fer comme un matériau énergétique potentiel, particulièrement dans des applications où la performance et la fiabilité peuvent primer sur une conductivité électrique maximale [17]. Cette partie du projet de recherches vise à optimiser les propriétés des électrodes ferreuses synthétisées à partir de produits provenant de mines pour les rendre compétitives dans le domaine des supercondensateurs.

Objectifs spécifiques du Projet de Recherche :

✓ **Synthèse des Matériaux d'Électrodes en oxydes/hydroxydes métalliques de Cuivre :**

- Développer des couches minces d'oxydes/hydroxydes métalliques de cuivre selon divers ratios de concentration du précurseur de dépôt (CuSO_4).

✓ **Études de l'Influence de la Concentration en Oxydes métalliques :**

- Évaluer l'impact des concentrations en oxydes/hydroxydes métalliques sur les performances des matériaux d'électrodes, en se focalisant sur la capacité spécifique, la stabilité cyclique et la densité d'énergie.

✓ **Valorisation des Matériaux de Mines (FeS) :**

- Mettre en place une méthodologie expérimentale optimale pour préparer la solution de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$) à partir du minerai de sulfure de fer (FeS) afin de l'utiliser comme précurseur pour la synthèse des revêtements d'électrode pour supercondensateur.

- Optimiser les paramètres de synthèse des matériaux d'électrode d'oxydes/hydroxydes de fer pour les applications de stockage d'énergie.

MÉTHODOLOGIES

Notre étude s'engage à perfectionner les matériaux d'électrodes spécifiquement conçus pour les supercondensateurs, une démarche indispensable dans le cadre de l'orientation actuelle vers les énergies renouvelables et les impératifs de stockage énergétique efficient. Nous adoptons une approche expérimentale visant à améliorer ces dispositifs, en examinant deux types de matériaux : le cuivre et les minerais de fer. Ces deux matériaux présentent des caractéristiques distinctes, mais offrent un potentiel de développement considérable [16-17].

Cette étude a été réalisée au sein du département des sciences appliquées de l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC), bénéficiant ainsi de l'environnement académique et des ressources indispensables fournies par cette institution. Les installations de laboratoire du Centre Universitaire de recherche sur l'aluminium (CURAL), ainsi que les équipements techniques et le soutien institutionnel de notre université, ont joué un rôle essentiel dans la conduite des expériences et des analyses nécessaires pour mener à bien cette recherche.

Nous avons sélectionné les matériaux à base de cuivre ($\text{Cu}/\text{CuO}_x/\text{Cu}(\text{OH})_2$) et de fer ($\text{Fe}/\text{FeO}_x/\text{Fe}(\text{OH})_3$) pour notre étude. Leur synthèse implique des étapes spécifiques, faisant appel à la technique d'électrodéposition, suivie d'une analyse physique, chimique et électrochimique des électrodes composées de films minces ainsi déposés.

Synthèse des matériaux d'électrodes en oxydes métalliques de cuivre et de fer

1. Préparation du substrat :

- **Sélection du substrat :** La mousse de nickel (NiF) est choisie pour ses propriétés de conductivité et de surface.

- **Nettoyage et préparation** : Le substrat est gravé dans une solution acide pour enlever les impuretés et augmenter la surface active, puis lavé à l'eau déminéralisée et à l'éthanol pour assurer une surface propre.

2. **Électrodéposition** :

- **Montage de la cellule électrochimique** : Utilisation d'une cellule à trois électrodes composé d'une électrode de platine (contre-électrode), du substrat NiF (électrode de travail), et d'une électrode Ag/AgCl (électrode de référence).
- **Préparation des solutions électrolytiques** :
 - Pour les matériaux à base de cuivre, des solutions contenant des sels de cuivre et d'autres agents sont préparées pour favoriser le dépôt de cuivre sur le substrat.
 - Pour les matériaux à base de fer, des solutions contenant des sels de fer sont préparées avec des ajustements de pH pour améliorer la qualité du dépôt.
- **Processus d'électrodéposition** : La méthode de potentiel inverse pulsé (PRP) est utilisée pour déposer les matériaux de manière contrôlée sur le substrat, en alternant entre des potentiels négatifs et positifs.

3. **Post-traitement** :

- **Nettoyage** : Les électrodes sont rincées pour enlever les résidus de solution.
- **Séchage** : Les électrodes sont séchées à des températures spécifiques pour stabiliser les dépôts.

Caractérisation des matériaux

1. **Échantillonnage** :

- **Préparation d'échantillons** : Des échantillons avec différents ratios de composition sont préparés pour évaluer l'influence de la composition sur les propriétés des matériaux.

2. Techniques de caractérisation physique :

- **Spectroscopie infrarouge (ATR-FTIR)** : Utilisée pour confirmer la présence et la composition des dépôts.
- **Diffraction des rayons X (XRD)** : Utilisée pour déterminer la structure cristalline des matériaux.
- **Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX)** : utilisées pour analyser la morphologie et la composition élémentaire des dépôts.

3. Technique de caractérisation électrochimique :

- **Voltammétrie cyclique (CV)** : Pour étudier les propriétés électrochimiques et la réversibilité des réactions redox.
- **Charge-décharge galvanostatique (GCD)** : Pour évaluer la capacité de stockage de charge des électrodes.
- **Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)** : Pour analyser la résistance interne et les propriétés de transfert de charge.

Cette méthodologie décrit le processus de préparation, de dépôt, et de caractérisation des électrodes en oxydes/hydroxydes métalliques de cuivre et de fer. Chaque étape est conçue pour garantir la qualité et l'efficacité des matériaux synthétisés, permettant une évaluation approfondie de leurs propriétés électrochimiques.

La suite de cette thèse va être organisée comme suit :

Le Chapitre 2 propose une revue détaillée de la littérature en matière de stockage d'énergie par supercondensateurs. Il aborde les différents mécanismes de stockage d'énergie, les divers matériaux d'électrode, leur fabrication, ainsi que les défis associés aux matériaux d'électrode actuels.

Ensuite, le Chapitre 3 décrit les méthodes expérimentales utilisées pour la fabrication des matériaux d'électrode de supercondensateurs. Ce chapitre se concentre sur les techniques et les processus précis qui sous-tendent la création de ces matériaux essentiels.

Le Chapitre 4 explore l'optimisation du rapport molaire des précurseurs de cuivre (CuSO_4) dans la synthèse des matériaux $\text{Cu}/\text{CuO}_x/\text{Cu}(\text{OH})_2$. Cette section examine les ajustements nécessaires pour améliorer l'efficacité et les performances des électrodes en cuivre.

Le Chapitre 5 présente la valorisation des minerais de fer (FeS) et leur transformation pour synthétiser des matériaux énergétiques $\text{Fe}/\text{FeO}_x/\text{Fe}(\text{OH})_3$ de haute performance. Ce chapitre met en lumière les processus de conversion des minerais en matériaux électrochimiques avancés.

Enfin, le Chapitre 6 fournit une conclusion générale qui vient parachever notre travail de recherche. Il met en évidence les résultats clés obtenus et offre des recommandations pour les futures recherches dans ce domaine.

CHAPITRE 2

REVUE DE LITTÉRATURE

Les supercondensateurs se situent au cœur des recherches scientifiques contemporaines, attirant une attention croissante en raison de leur potentiel à répondre aux exigences du nouveau paradigme énergétique axé sur l'écologie. Ce chapitre explore l'évolution des dispositifs de stockage d'énergie et introduit les supercondensateurs. Nous présenterons leurs principaux types, les matériaux d'électrode, les électrolytes, les techniques de synthèse et d'évaluation des performances. Enfin, nous aborderons les avancées actuelles et les diverses applications des supercondensateurs, soulignant leur importance croissante dans le paysage énergétique moderne.

2.1 LES DISPOSITIFS DE STOCKAGE D'ÉNERGIE ET LEUR ÉVOLUTION

Le stockage de l'énergie est devenu un enjeu mondial et un défi majeur, notamment depuis que la consommation annuelle de pétrole a dépassé les nouvelles découvertes de gisements dans les années 1980. Cette situation a nécessité le recours à des sources d'énergie alternatives et à des technologies de stockage innovantes pour gérer efficacement ces ressources. Les premières avancées notables dans le stockage de l'énergie remontent à 1801 avec la création de la pile Volta (Figure 2.1), un système primaire non rechargeable. En 1859, Gaston Planté invente l'accumulateur au plomb, marquant le début des systèmes électrochimiques rechargeables. Bien que peu coûteux, ces accumulateurs présentaient une faible énergie spécifique et une cyclabilité limitées, restreignant leur usage à des applications spécifiques comme les véhicules thermiques [18,19].

Au début des années 1900, les batteries Nickel-Cadmium (Ni-Cd) et leurs dérivés, comme les batteries Nickel-Zinc (Ni-Zn) et Nickel-Fer (Ni-Fe), apportèrent une meilleure cyclabilité et une

énergie spécifique supérieure. En 1988, la batterie Nickel-Métal Hydrure (Ni-MH) fit son apparition, posant les bases des batteries Lithium-ion (Li-ion) actuelles en introduisant des électrodes d'insertion non consommables, malgré un coût élevé et une énergie spécifique modérée [18,19,21].



Figure 2.1 : Pile voltaïque, par L. Chiesa, CC BY-SA 3.0 [20]

Les années 1970 virent le développement des premières batteries au lithium métal, offrant une énergie spécifique considérablement augmentée grâce à l'utilisation du lithium, le plus petit des métaux. Cependant, des problèmes de sécurité liés à la formation de dendrites interrompirent leur production dans les années 1980. Cela mena à l'émergence des technologies Lithium-Polymère (Li-Po) et Lithium-ion (Li-ion), avec des électrolytes organiques et des matériaux d'électrodes diversifiés. La première batterie Li-ion commerciale fut lancée par Sony en 1991, intégrant une cathode en oxyde de cobalt lithié (LiCoO_2) et une anode en graphite [19,21].

Ces dernières années, les supercondensateurs ont attiré une attention particulière en raison de leur densité de puissance élevée, de leur longue durée de vie et de leur rôle de pont entre les condensateurs diélectriques traditionnels et les batteries. Le premier brevet de supercondensateur date de 1957, mais c'est dans les années 1990 que cette technologie a gagné en importance, notamment pour les véhicules électriques hybrides, en offrant des solutions pour l'accélération et la récupération d'énergie de freinage. Le développement continu des supercondensateurs en fait une composante

essentielle du paysage énergétique moderne, en complément des batteries et des piles à combustible [21].

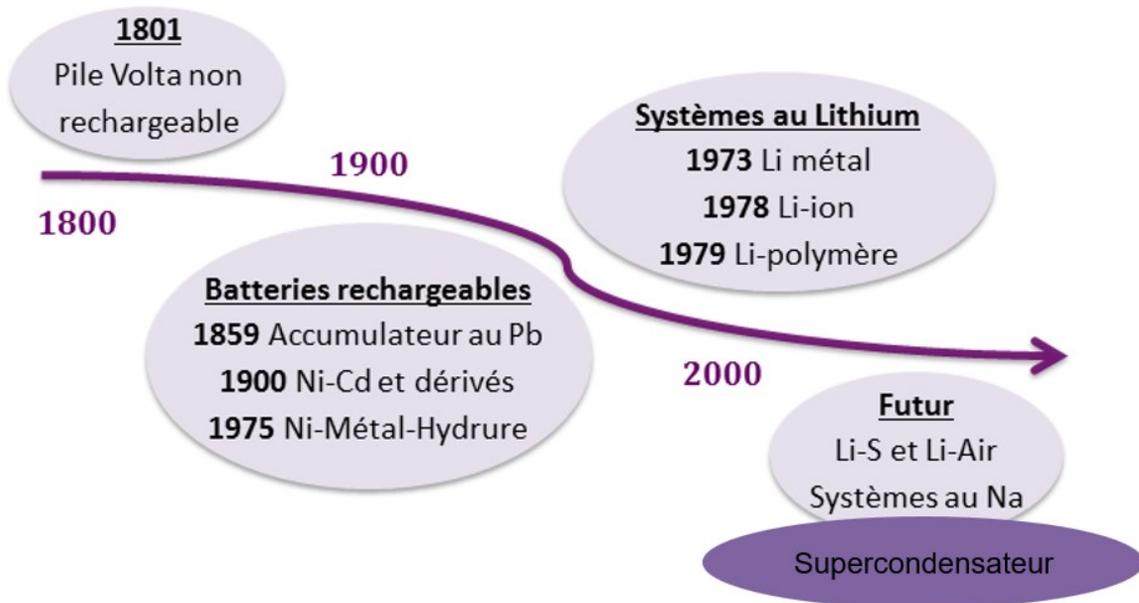


Figure 2.2 : Frise chronologique de l'évolution des différents systèmes de batteries par M. Cognet CC-BY-NC

2.2 INTRODUCTION AU SUPERCONDENSATEUR

Les supercondensateurs se distinguent par leur capacité à stocker efficacement l'énergie, offrant des performances supérieures aux batteries traditionnelles et aux condensateurs classiques. Contrairement aux batteries, qui fonctionnent via des réactions chimiques lentes, les supercondensateurs exploitent des mécanismes d'adsorption/désorption rapide des ions à la surface des électrodes, permettant des cycles de charge et de décharge beaucoup plus rapides. En comparaison avec les condensateurs classiques, les supercondensateurs offrent une densité de puissance nettement supérieure, une durée de vie cyclique prolongée et un temps de charge plus rapide. Leur capacité à

répondre aux besoins de stockage d'énergie moderne tout en offrant des performances améliorées en fait une technologie prometteuse pour l'avenir (TABLEAU 2.1) [22,23].

TABLEAU 2.1 : Tableau récapitulatif des propriétés des différents systèmes de stockage de l'énergie [15]

| | Condensateurs | Supercondensateurs | Batteries |
|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| Stockage des charges | Capacitive (adsorption de charges) | Capacitive (adsorption d'ions) | Faradique |
| Densité d'énergie (Wh/kg) | < 0,1 | 1 - 10 | 10 - 300 |
| Densité de puissance (W/kg) | > 10 000 | ~ 10 000 | 50 - 200 |
| Temps de charge | 10^{-3} à 10^{-6} secondes | 0,3 à 30 secondes | 1 – 5 heures |
| Temps de décharge | 10^{-3} à 10^{-6} secondes | 0,3 à 30 secondes | 0,3 - 3 heures |
| Cyclabilité | > 5 000 000 cycles | > 100 000 cycles | 500 -2000 cycles |

- **Densité de Puissance élevée :**

Les supercondensateurs peuvent fournir de grandes quantités de puissance en un temps très court, les rendant idéaux pour les applications nécessitant des pics de puissance instantanés, comme les démarrages de véhicules électriques et les appareils électroniques portables (Figure 2.3).

- **Durée de Vie cyclique longue :**

Capables de supporter des centaines de milliers à des millions de cycles de charge/décharge sans perte significative de capacité, les supercondensateurs surpassent les batteries traditionnelles en termes de durabilité à long terme (TABLEAU 2.1).

- **Temps de Charge rapide :**

Les supercondensateurs peuvent être chargés en quelques secondes à quelques minutes seulement, offrant ainsi une solution rapide et pratique pour le stockage d'énergie (TABLEAU 2.1).

- **Sécurité et Fiabilité :**

Grâce à leur conception électrochimique et à l'utilisation de matériaux stables, les supercondensateurs présentent moins de risques de surchauffe, de fuite ou d'explosion, offrant une solution sûre et fiable pour une gamme d'applications.

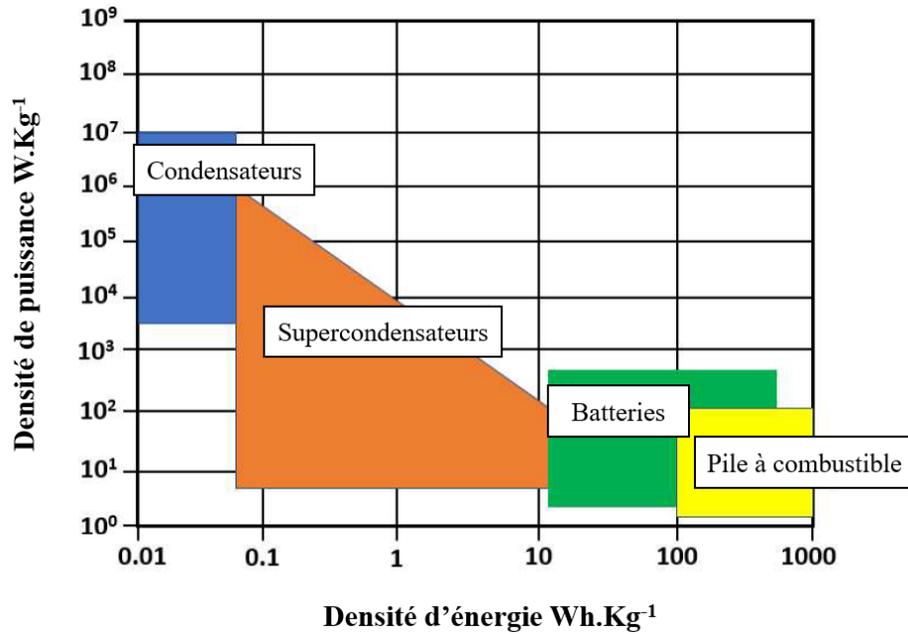


Figure 2.3 : Diagramme de Ragone de différents systèmes de stockage de l'énergie [23].

2.3 TYPES DE SUPERCONDENSATEUR

On distingue différents types de supercondensateurs basés sur le matériau d'électrode, la solution électrolytique et le mécanisme de stockage de charge. La Figure 2.4 suivante représente les trois principaux types de supercondensateurs, leur mécanisme de stockage d'énergie, ainsi que les différents matériaux constituant leurs électrodes.

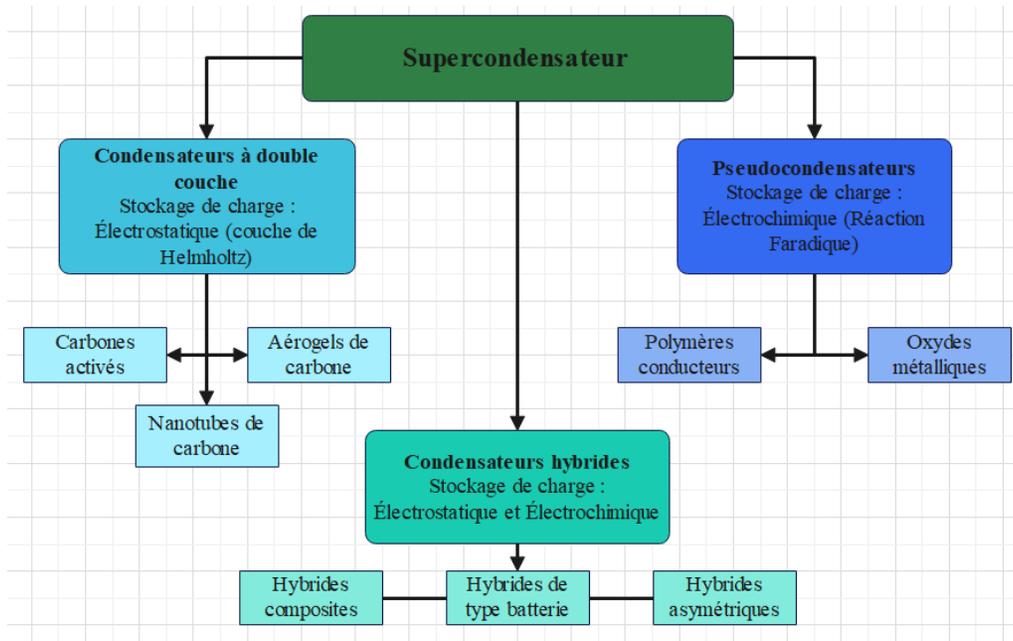


Figure 2.4 : Représentation des différents types de supercondensateurs et leurs caractéristiques [24]

2.3.1 LES CONDENSATEURS ÉLECTROCHIMIQUES À DOUBLE COUCHE (EDLCS)

Les EDLCs, également appelés condensateurs électrochimiques à double couche, se distinguent par leur capacité à stocker de l'énergie électrostatiquement sans recourir à des réactions faradiques (échanges de charges par réactions chimiques). Ils utilisent des électrodes composées de matériaux à base de carbone tels que les carbones actifs, les aérogels de carbone et les nanotubes de carbone. Le stockage de l'énergie se fait par adsorption de porteurs de charge à l'interface électrode/électrolyte (Figure 5) [25-26].

Les modèles théoriques de la double couche électrochimique comprennent plusieurs approches.

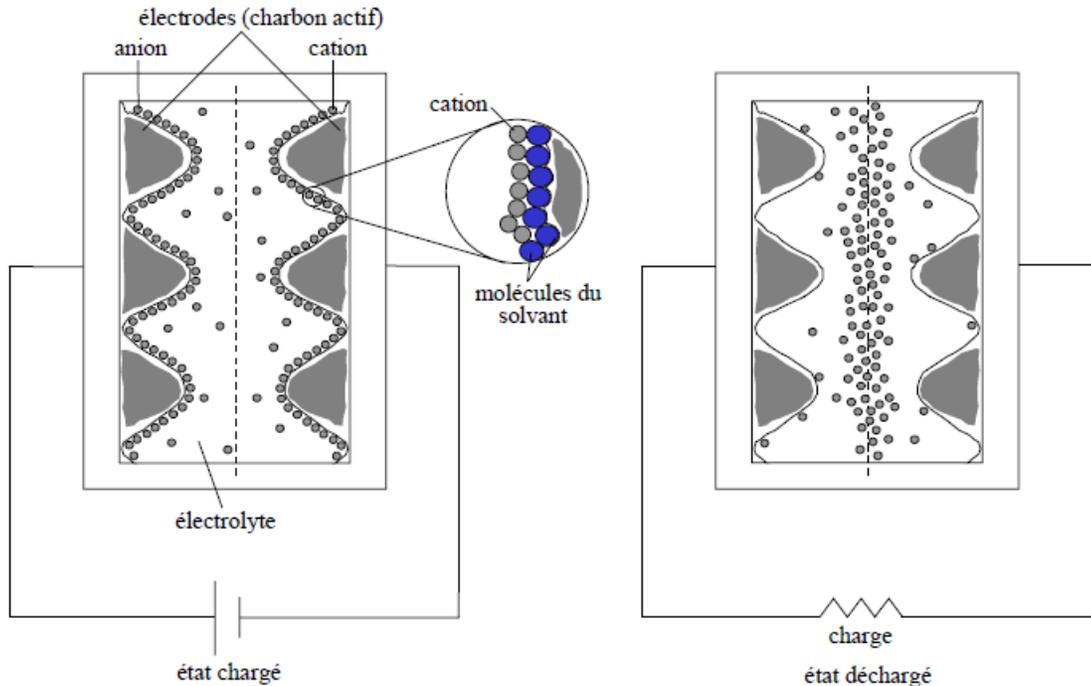


Figure 2.5 : Structure interne des supercondensateurs à couche double électrique [27].

Le modèle de Helmholtz (1853) propose que deux couches de charges opposées se forment à l'interface électrode/électrolyte, séparées par une distance atomique, avec une chute de potentiel linéaire et constante. Le modèle de Gouy-Chapman introduit la notion de couche diffuse, où le potentiel diminue exponentiellement en raison du mouvement thermique des ions, suivant une distribution de Boltzmann. Enfin, le modèle de Stern combine les deux précédents, distinguant la couche diffuse de la couche de Stern, composée du plan de Helmholtz interne (IHP) et du plan de Helmholtz externe (OHP). Dans la couche de Stern, les ions hydratés sont fortement attachés à l'électrode, et certains peuvent se rapprocher davantage en perdant leur couche de solvation, formant ainsi des ions spécifiquement adsorbés [19].

Capacité des EDLC :

La capacité (C) d'un EDLC, en farads (F), suit la relation d'un condensateur à deux plaques :

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d} \quad (2.1)$$

Où :

- ε_0 est la permittivité du vide ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$),
- ε_r est la permittivité relative ou constante diélectrique,
- A est la surface active (m^2),
- d est la distance entre les plaques (m).

Capacité totale de la Double Couche :

La capacité totale (C_{dl}) de l'interface double couche peut être exprimée en termes de capacité de la couche de Stern (C_s) et de la capacité de la couche diffuse (C_d), ces deux étant en série :

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_d} \quad (2.2)$$

Capacité différentielle :

La capacité différentielle (dC) est calculée comme suit :

$$dC = \frac{dQ}{dE} \quad (2.2)$$

Où :

- dQ est la quantité de charges accumulées différentielles (Coulombs, C),
- dE est le potentiel différentiel (Volts, V).

Les EDLC offrent des avantages significatifs tels que des densités de puissance élevées, des taux de charge et de décharge rapides, et une longue durée de vie en cycles. Ils sont largement utilisés dans divers domaines tels que l'électronique portable, les véhicules hybrides et les systèmes d'énergie

renouvelable. Cependant, les EDLC conventionnels présentent des inconvénients, notamment des densités d'énergie limitées et des restrictions de stabilité de la tension.

2.3.1.1 MATÉRIAUX CARBONÉS

Les matériaux carbonés, tels que le carbone activé, les nanotubes de carbone et le graphène, sont les matériaux d'électrode les plus utilisés pour les supercondensateurs EDLCs. Leur popularité s'explique par leur haute conductivité électrique, leur grande surface spécifique, leur bonne résistance à la corrosion, leur stabilité à haute température et leur coût modéré. Le stockage de charge dans ces matériaux se fait par le mécanisme de double couche électrique, et la capacité de ces supercondensateurs dépend donc de la surface accessible aux ions de l'électrolyte.

En outre, des facteurs tels que la distribution de la taille des pores, la structure et la forme des pores, la surface spécifique et la fonctionnalité de surface influencent leur performance électrochimique. Une distribution optimisée de la taille des pores permet une meilleure accessibilité des ions, tandis qu'une structure poreuse adéquate améliore le transport des ions. Ces caractéristiques font des matériaux carbonés des choix privilégiés pour les électrodes de supercondensateurs, contribuant à leur performance supérieure dans des applications variées [13].

Le graphène :

Est une structure allotropique du carbone, composé d'une seule couche d'atomes de carbone disposés dans une structure hexagonale, semblable à celle d'une ruche d'abeilles. Il s'agit d'un matériau bidimensionnel, avec une épaisseur d'un seul atome. Les atomes de carbone dans le graphène sont arrangés de manière régulière dans une structure cristalline, ce qui confère au graphène des propriétés électriques et mécaniques exceptionnelles (Figure 2.6 (a)). Elle se distingue par ses propriétés électriques remarquables et sa surface spécifique étendue, suscitant un intérêt intense pour les

applications dans les supercondensateurs à double couche électrique (EDLCs). M. P. Down *et Al.* ont fabriqué un supercondensateur à base d'oxyde de graphène (GO) utilisant une technique d'impression sérigraphique. Ce dispositif a montré une capacité spécifique de 423 F.g^{-1} , soit une amélioration d'environ 500 fois par rapport à un écran graphite ($0,82 \text{ F.g}^{-1}$). Il présente également une densité de puissance de $13,9 \text{ kW.kg}^{-1}$ et une densité d'énergie de $11,6 \text{ Wh.kg}^{-1}$, démontrant que le GO est un matériau performant pour les supercondensateurs, même avant sa réduction en graphène [28].

Les nanotubes de carbone (CNTs) :

Sont des structures cylindriques composées de feuilles de graphène enroulées sur elles-mêmes. Ils peuvent être classés en deux types principaux : les nanotubes de carbone monofeuillets (SWCNTs) et les nanotubes de carbone multifeuillets (MWCNTs). Les SWCNTs consistent en une seule couche de graphène enroulée en un tube, avec un diamètre typiquement de l'ordre de 1 à 2 nanomètres (Figure 2.6 (c)). Les MWCNTs sont composés de plusieurs couches concentriques de graphène enroulées, avec un diamètre généralement compris entre 10 et 20 nanomètres. Les CNTs se distinguent par leur structure unique, leur grande surface spécifique, leur haute conductivité électrique et leur excellente résistance mécanique. Elles émergent également comme des candidats prometteurs pour les supercondensateurs offrant une combinaison unique de propriétés mécaniques et électriques. C. Yu et X. Chen ont développé des supercondensateurs sur puce à base de nanotubes de carbone (CNT) avec une densité d'énergie surfacique améliorée. Grâce à une méthode de dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD) et une charge de catalyseur en solution, ils ont obtenu une capacité surfacique élevée de 159 mF.cm^{-2} à 5 mV/s , en augmentant de 62 mF.cm^{-2} par rapport à une seule couche de CNT. Le mécanisme principal de stockage d'électricité reste la double couche électrochimique (ECDL), démontrant que les supercondensateurs à base de CNT sont compétitifs en termes de densité d'énergie surfacique [29].

Le charbon actif :

Est une forme de carbone traité pour avoir une grande porosité et une surface spécifique élevée. Il est produit par l'activation physique ou chimique de matières carbonées telles que le bois, les coques de noix de coco ou les coques de riz. Cette activation crée un réseau de pores de différentes tailles, classés en micropores (diamètre < 2 nm), mésopores (diamètre de 2 à 50 nm) et macropores (diamètre > 50 nm). Grâce à cette porosité, le charbon actif possède une capacité d'adsorption élevée, ce qui le rend utile pour diverses applications, notamment la purification et le stockage d'énergie (Figure 2.6 (d)). Grâce à son coût modéré et sa grande surface spécifique, elle demeure un matériau de choix pour les supercondensateurs. A. Ahmad *et Al.* ont préparé et caractérisé du carbone activé à partir de biomasse de noyaux de dattes pour des supercondensateurs tout-solide. Le carbone activé (C-850), obtenu par activation au CO₂ à 850 °C, a montré des morphologies poreuses et multicouches. Les électrodes fabriquées avec C-850 et un électrolyte gel PVA/KOH ont démontré des performances électrochimiques élevées, avec une capacité spécifique de 138,12 F.g⁻¹ à 5 mV.s⁻¹, et une rétention de capacité de 16 F.g⁻¹ à 100 mV.s⁻¹. Les supercondensateurs tout-solide assemblés ont affiché une densité d'énergie de 9,6 Wh.kg⁻¹ et une densité de puissance de 87,86 W.kg⁻¹ [30].

Les aérogels de carbone :

Sont des matériaux extrêmement légers et poreux composés principalement de carbone. Ils se caractérisent par leur faible densité et leur haute porosité, avec une structure tridimensionnelle qui permet une grande surface spécifique. Les aérogels de carbone sont obtenus par un processus de gélification et de séchage supercritique ou par d'autres méthodes de séchage qui préservent leur structure poreuse (Figure 2.6 (b)). Cette porosité élevée et cette structure unique leur confèrent des propriétés mécaniques et thermiques exceptionnelles, ainsi qu'une grande capacité d'adsorption. J.-H. Lee *et Al.* ont préparé des aérogels de carbone (CAs) poreux activés par dioxyde de carbone pour des

électrodes de supercondensateurs haute performance. Les CAs activés (ACAs) ont montré une surface spécifique élevée de $2503 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et un volume total de pores de $1,604 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, des facteurs clés pour une capacité de double couche électrique élevée. Les ACAs ont atteint une capacité spécifique gravimétrique de $89,1 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ à une densité de courant de $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ et une rétention de capacité de $93,2 \%$ après 3000 cycles [31].

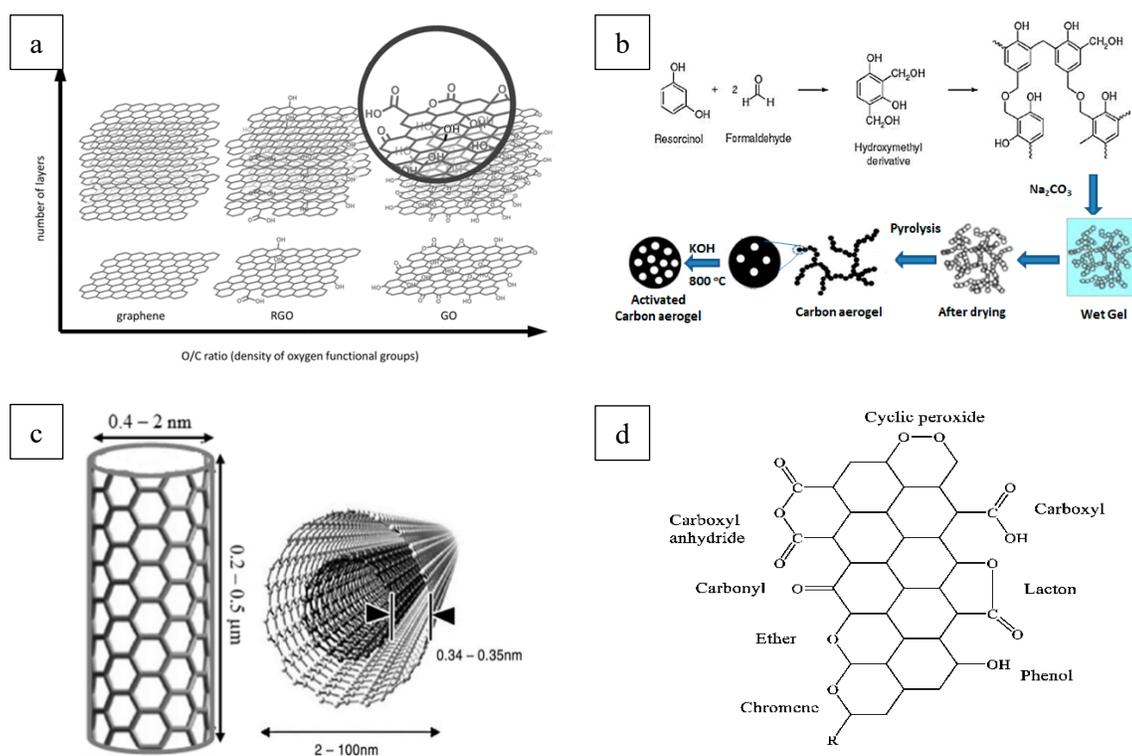


Figure 2.6 : (a) Aperçu structurel des matériaux à base de graphène, (b) Synthèse et activation de l'aérogel de carbone, (c) Types de dimensions typiques des CNTs : SWCNTs (à gauche) et MWCNTs (à droite), (d) Groupes actifs pouvant être présents sur une surface de charbon actif [32-35].

Cas d'étude d'un matériau carboné : rGO/TiO₂

Afin de faire une analyse globale concernant les supercondensateurs EDLC, nous allons prendre pour exemple l'étude de P. Anandhi et Al. mettant en lumière les différences de performances

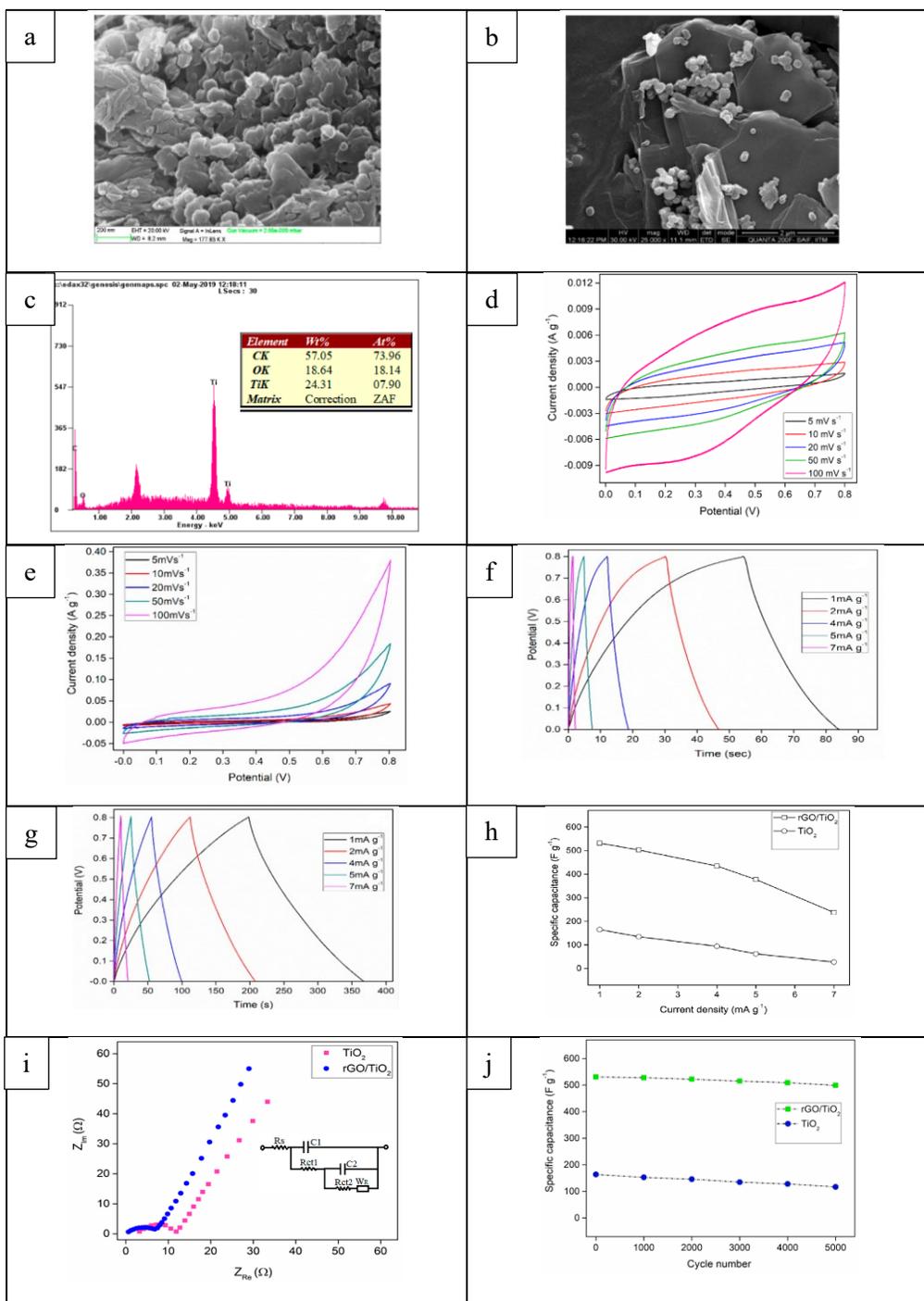


Figure 2.7 : (a,b) Images FESEM respective de nanosphères TiO_2 et de nanocomposites rGO/TiO_2 , (c) Spectre EDX des nanocomposites rGO/TiO_2 , (d,e) Profil CV respectif de TiO_2 et de rGO/TiO_2 , (f,g) Courbe de charge-décharge galvanostatique (GCD) respective de TiO_2 et de rGO/TiO_2 , (h) Densité de courant par rapport à la capacité spécifique de TiO_2 et rGO/TiO_2 , (i) Diagramme de Nyquist de TiO_2 et rGO/TiO_2 , (j) Capacité spécifique en fonction du nombre de cycles [36].

entre le TiO_2 et les nanocomposites rGO/ TiO_2 , en se basant sur des valeurs spécifiques obtenues à partir des tests électrochimiques et des analyses morphologiques et structurales FESEM et EDX [36].

La synthèse des matériaux a été réalisée en utilisant différentes méthodes. Tout d'abord, le TiO_2 a été synthétisé par la technique de sol-gel, qui consiste à utiliser du $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ et de l'éthanol dans un rapport de volume de 1:4. Le mélange a été traité avec des pastilles de NaOH jusqu'à obtenir un pH de 7, puis centrifugé, lavé et séché avant d'être broyé dans un mortier d'agate. En parallèle, le GO a été produit à partir de paillettes de graphite en utilisant la méthode de Hummer, qui implique un traitement avec de l'acide sulfurique et d'autres réactifs, suivi d'une purification et d'un séchage pour obtenir une poudre fine. Les nanocomposites rGO/ TiO_2 ont ensuite été préparés en dispersant des nanosphères de TiO_2 dans de l'eau, puis en ajoutant du GO synthétisé à la solution. Après agitation et chauffage, les composites ont été lavés, séchés et soumis à un processus d'annealing. Ces méthodes de synthèse ont permis d'obtenir des matériaux avec des propriétés spécifiques, qui ont ensuite été caractérisés et évalués pour leurs performances électrochimiques.

L'analyse morphologique et structurale des matériaux a été effectuée à l'aide de la microscopie électronique à balayage (FESEM) et de la spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX). Les images FESEM de la Figure 2.7 (a,b) ont révélé la morphologie des nanoparticules de TiO_2 ainsi que la distribution et l'agglomération des particules sur les feuilles de rGO. Le spectre EDX présenté dans la Figure 2.7 (c) a confirmé la présence des éléments carbonés et métalliques dans les nanocomposites, tout en indiquant la pureté des échantillons.

En ce qui concerne le comportement électrochimique, les Figure 2.7 (d,e) et les Figure 2.7 (f,g) présentant respectivement les tests de cyclovoltammétrie (CV) et de charge-décharge galvanostatique (GCD) ont révélé des différences significatives entre le TiO_2 et les nanocomposites rGO/ TiO_2 . Les nanocomposites ont montré une meilleure performance capacitive et une meilleure stabilité cyclique, suggérant leur potentiel pour les applications de stockage d'énergie. Par exemple, la capacitance

spécifique des nanocomposites rGO/TiO₂ a été mesurée à 531 F.g⁻¹ à 1 mA.g⁻¹, tandis que celle du TiO₂ seul était de 165 F.g⁻¹ à 1 mA.g⁻¹ (Figure 2.7 (h)) [36].

Les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) présentées dans la Figure 2.7 (i) ont confirmé une résistance interfaciale plus faible et une capacité de transfert de charge plus élevée pour les électrodes à base de nanocomposites rGO/TiO₂, indiquant une meilleure performance électrochimique. Les tests de stabilité cyclique présentés dans la Figure 6.7 (j) ont montré que les nanocomposites rGO/TiO₂ ont conservé une plus grande partie de leur capacité initiale après 5000 cycles par rapport au TiO₂ seul, mettant en évidence leur meilleure durabilité à long terme. Par exemple, la rétention de capacitance des nanocomposites rGO/TiO₂ après 5000 cycles a été mesurée à 93.97 % par rapport à la valeur initiale, tandis que celle du TiO₂ seul était de 71.34 % [36].

En conclusion, l'incorporation de rGO dans les nanocomposites avec TiO₂ améliore significativement les performances électrochimiques des électrodes, offrant une meilleure capacité spécifique, une plus grande stabilité cyclique et une résistance interfaciale réduite. Ces résultats suggèrent que les nanocomposites rGO/TiO₂ peuvent être des candidats prometteurs pour les applications de stockage d'énergie, en particulier dans les supercondensateurs.

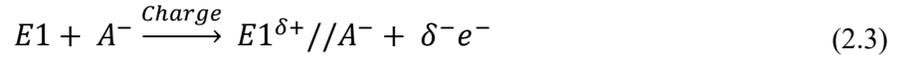
2.3.2 LES PSEUDO-CONDENSATEURS (PCs)

Les pseudocondensateurs tirent leur fonctionnement de réactions redox rapides et réversibles, offrant ainsi un compromis entre les condensateurs électrostatiques à double couche électrique (EDLC) et les batteries traditionnelles. Pour mieux comprendre leur mécanisme de fonctionnement, examinons les équations faradiques qui décrivent les échanges électroniques et ioniques au sein de ces dispositifs [25].

Dans un pseudocondensateur, les électrodes sont composées de matériaux redox actifs tels que les oxydes métalliques de transition. Lorsqu'un potentiel externe est appliqué, des réactions redox se

produisent à la surface de ces électrodes, entraînant le transfert de charges entre l'électrode et l'électrolyte. Ces réactions peuvent être décrites par des équations faradiques, telles que celles-ci :

À l'électrode cathodique (E1) :



Et à l'électrode anodique (E2) :



Dans ces équations, E1 et E2 représentent respectivement les électrodes cathodique et anodique, A^- et C^+ représentent l'anion et le cation dans l'électrolyte, tandis que δ^+ et δ^- sont les valences d'adsorption électronique liées aux réactions d'oxydoréduction [37].

Ces réactions redox conduisent au stockage d'énergie électrochimique dans les pseudocondensateurs. Contrairement aux condensateurs électrostatiques où l'énergie est principalement stockée par électrosorption, les pseudocondensateurs exploitent des réactions électrochimiques pour stocker une quantité significative d'énergie.

La capacité théorique d'un pseudocondensateur peut être estimée en utilisant l'équation :

$$C = \frac{nF}{MV} \quad (2.5)$$

Où C est la capacité théorique, n est le nombre d'électrons transférés dans la réaction faradique, F est la constante de Faraday, M est la masse molaire du matériau actif et V est la fenêtre de tension. Cette équation fournit une estimation de la capacité maximale que le pseudocondensateur peut atteindre en fonction de ses composants et de ses paramètres de fonctionnement [13].

2.3.2.1 LES OXYDES DE MÉTAUX DE TRANSITION

Les matériaux utilisés dans la fabrication des pseudocondensateurs jouent un rôle crucial dans leurs performances et leur efficacité énergétique. Ces matériaux doivent être capables de subir des réactions redox rapides et réversibles, tout en maintenant une stabilité chimique et une conductivité électrique élevées. Les oxydes métalliques de transition, tels que le RuO_2 , le NiO , le MnO_2 , CuO , Fe_2O_3 et le Co_3O_4 , sont largement étudiés pour leur capacité à stocker et libérer rapidement de l'énergie par le biais de réactions redox (Figure 2.8). Par exemple, le RuO_2 est connu pour sa haute conductivité électrique et sa grande capacité pseudocondensatrice [38].

Le tableau périodique des métaux est présenté ci-dessous, avec des annotations pour les groupes d'intérêt :

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-------------|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1A | 2A | 3B | 4B | 5B | 6B | 7B | 8B | 9B | 10B | 11B | 12B | 13A | 14A | 15A | 16A | 17A | 18A |
| 1 | Li | Be | | | | | | | | | | | Al | | | | | |
| 2 | Na | Mg | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | | | | | |
| 3 | K | Ca | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | | | | |
| 4 | Rb | Sr | | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | | | |
| 5 | Cs | Ba | * | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Uub | Uut | Uuq | Uup | Uuh | | |
| 6 | Fr | Ra | ** | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | lanthanides | | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | |
| | actinides | | Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | |

Annotations du tableau :

- alcalins** : Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
- alcalino-terreux** : Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra
- métaux de transition** : Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Uub
- métaux pauvres** : Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, Bi, Uut, Uuq, Uup, Uuh

Figure 2.8 : Tableau périodique des métaux

Notre recherche s'axant principalement sur les pseudocondensateurs, et plus particulièrement sur des matériaux à base de cuivre et de fer, nous allons orienter notre revue bibliographique des oxydes de métaux de transition vers ces deux matériaux.

Matériaux à base de Cuivre :

Le cuivre, en tant que métal de transition, présente divers états d'oxydation, notamment CuO (oxyde de cuivre (II) ou cuprite) et Cu₂O (oxyde de cuivre (I) ou cuprite), qui sont prometteurs pour les applications de supercondensateurs en raison de leurs propriétés électrochimiques. Ces oxydes peuvent participer à des réactions réversibles de transfert d'électrons avec l'électrolyte, augmentant ainsi la capacité pseudocapacitive des électrodes [16].

La synthèse des oxydes/hydroxydes de cuivre peut être réalisée par diverses méthodes, telles que la précipitation, la sol-gel, l'électrodéposition, la pyrolyse, ou la méthode hydrothermale. Ces approches permettent de contrôler la morphologie et la structure des oxydes, générant des nanostructures variées, offrant ainsi une grande surface spécifique, une bonne porosité, et une courte distance de diffusion des ions, améliorant significativement les performances des supercondensateurs [3-6,16].

Les performances des supercondensateurs à base d'oxydes de cuivre dépendent de plusieurs facteurs tels que le type d'oxyde, le traitement thermique, le dopage, et l'assemblage des électrodes. Par exemple, CuO présente une capacité spécifique supérieure à celle de Cu₂O, et l'ajout de carbone ou de graphène améliore la conductivité et la stabilité des électrodes. L'utilisation d'un électrolyte à base d'ions lithium ou sodium augmente également la fenêtre de potentiel et la densité d'énergie des supercondensateurs [39].

Une étude comparative a été réalisée par Ya-qi Zhao *et Al.*, sur deux structures de spinelle CuCo₂O₄ synthétisées par hydrothermie. Une structure en forme de chrysanthème (CuCo₂O₄-C) et une autre en forme de rose (CuCo₂O₄-N) ont été obtenues avec des résultats électrochimiques différents. La structure ouverte de CuCo₂O₄-C a montré une meilleure performance capacitive, avec une capacité spécifique de 335.8 F.g⁻¹ à 0.5 A. g⁻¹, comparée à la capacité de 235.3 F. g⁻¹ de CuCo₂O₄-

N. De plus, la rétention de capacité de $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-C}$ était de 85% après 2000 cycles à 3 A.g^{-1} , tandis que celle de $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{-N}$ était de seulement 67% [40].

Dans une approche de dépôt électrochimique, des nanofeuilles de CuCo_2O_4 ont été synthétisées par Abbasi *et Al.*, démontrant des performances exceptionnelles. Ces nanofeuilles ont présenté une grande surface spécifique de $122.6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, avec une capacité spécifique atteignant 532 C.g^{-1} (1330 F.g^{-1}) à 2 A.g^{-1} et une rétention de capacité de 93.6% après 5000 cycles à 10 A.g^{-1} . Ces résultats soulignent l'importance de la morphologie dans l'amélioration des performances électrochimiques des oxydes de cuivre [41]. D'autres recherches, menées par M. Pawar *et Al.* ont également obtenu des nanofeuilles de CuCo_2O_4 sur de la mousse de nickel par la même méthode d'électrodéposition, avec des performances électrochimiques remarquables, dont une capacité spécifique élevée de 589.2 C.g^{-1} (1473 F.g^{-1} , $0 - 0.4 \text{ V}$) à une densité de courant de 1 A.g^{-1} et une stabilité cyclique supérieure, atteignant 93% de rétention de capacité après 5000 cycles charge-décharge à 10 A.g^{-1} dans un électrolyte de KOH à 3 M [42].

En intégrant ces connaissances, ma recherche vise à synthétiser du $\text{CuO/Cu}_2\text{O/Cu(OH)}_2$ par méthode électrochimique, en optimisant les paramètres pour obtenir des résultats améliorés. En surmontant les défis tels que la faible stabilité cyclique et la corrosion, je contribuerai à l'optimisation des performances et de la durabilité des supercondensateurs à base de cuivre.

TABLEAU 2.2 : Résumé de la capacité spécifique de quelques matériaux à base de Cu

| Type de matériaux cu | Méthode de dépôt | Capacité spécifique | Retention de charge (No. of cycles) | Auteur | Année | Ref |
|--|-----------------------|--|-------------------------------------|---------------------------|-------|-----|
| $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{@C}$ | Méthode hydrothermale | 1432 F.g^{-1} à 1 A.g^{-1} | 98.2% (3000) | Hailong Yan <i>et Al.</i> | 2018 | [3] |
| $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ HCs | Méthode hydrothermale | 583 F.g^{-1} à 1 A.g^{-1} | 96.2% (5000) | Jiale Sun <i>et Al.</i> | 2021 | [4] |
| Fe@ZnCuO | Méthode hydrothermale | 1563 F.g^{-1} à $1,5 \text{ A.g}^{-1}$ | 98 % (15000) | Ejaz T <i>et Al.</i> | 2023 | [5] |
| NiCo_2O_4 NFs | Méthode hydrothermale | 1030 F.g^{-1} à 1 A.g^{-1} | 80,3 % (5000) | R.Packiaraj <i>et Al.</i> | 2021 | [6] |

Matériaux à base de Fer :

Le fer, un métal de transition aux multiples états d'oxydation allant de 0 à +6, ouvre des horizons intéressants pour les supercondensateurs. Les oxydes de fer, tels que Fe_2O_3 (hématite) et Fe_3O_4 (magnétite), affichent des propriétés électrochimiques prometteuses pour ces applications [17].

Leur fabrication, similaire à celle des oxydes de cuivre, via des procédés comme la précipitation, la sol-gel, l'électrodéposition, la pyrolyse ou l'hydrothermalisme, permet de contrôler leur morphologie, structure et composition. Ces méthodes offrent une variété de nanostructures, telles que des nanofils, nanotubes, nanofeuilles ou nanofleurs, avec une grande surface spécifique, une bonne porosité et une courte distance de diffusion des ions, améliorant ainsi les performances des supercondensateurs. Ces derniers dépendent de divers paramètres tels que le type d'oxyde, le traitement thermique, le dopage ou l'assemblage des électrodes. Il convient de noter que l'incorporation de carbone ou de graphène dans une solution de précurseur de fer améliore la conductivité et la stabilité des électrodes [17].

Les supercondensateurs à base de fer présentent des avantages similaires à ceux du cuivre, comme leur faible coût, leur non-toxicité et la disponibilité du matériau, ainsi que la possibilité de moduler les propriétés des oxydes. Cependant, ils présentent également des inconvénients tels que la faible stabilité cyclique, la corrosion ou la dissolution des oxydes dans l'électrolyte, nécessitant ainsi des recherches supplémentaires pour optimiser leurs performances et leur durabilité [17].

Dans une étude menée par M. Aghazadeh *et Al.*, une approche expérimentale basée sur l'électrosynthèse a abouti à la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer dopé au manganèse à partir d'une solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_2 et MnCl_2 . Ces nanoparticules, contenant 10% de Mn^{2+} , ont démontré une capacité spécifique de $202,5 \text{ F.g}^{-1}$, avec une excellente rétention de capacité après 2000 cycles à $0,5 \text{ A.g}^{-1}$. De plus, la caractérisation structurale a révélé une taille moyenne de particules de 20 nm et un comportement superparamagnétique [7]. Par ailleurs, une autre approche, explorée par J. Vigneshwaran *et Al.*, consistait en la synthèse d'une architecture ternaire tridimensionnelle de matrice

polypyrrole-rGO (Fe-PrGO) intégrée dans l'oxyde de fer. L'électrode ainsi préparée a affiché une capacité spécifique élevée de 442 F.g^{-1} dans un électrolyte aqueux, avec une rétention de capacité de 88% après 8000 cycles de charge-décharge [8]. Enfin, une troisième approche, réalisée par V. Gajraj *et Al.*, a conduit à la synthèse de nanocomposites hybrides ternaires avec rGO/Ppy/CoFe₂O₄ et rGO/Ppy/Fe₃O₄ par une approche hydrothermale. Les nanocomposites, présentant une teneur en oxydes métalliques de type spinelle de 37% en poids, ont offert une capacité spécifique élevée de 261 F.g^{-1} . De plus, ces nanocomposites ont été utilisés pour fabriquer un supercondensateur hybride avec d'excellentes performances de capacité et de cyclabilité [9].

Ces différentes approches de synthèse illustrent la diversité des méthodes disponibles pour produire des matériaux d'électrode à base d'oxyde de fer pour les supercondensateurs, chacune offrant ses propres avantages en termes de performances électrochimiques. En comparant les résultats des différentes méthodes de synthèse, il est possible de tirer quelques conclusions intéressantes. Par exemple, la méthode d'électrosynthèse a permis d'obtenir des nanoparticules d'oxyde de fer dopé au manganèse avec une excellente rétention de capacité, tandis que la méthode d'oxydation chimique a conduit à la fabrication d'électrodes flexibles avec des performances prometteuses pour les supercondensateurs. D'autre part, l'utilisation de nanocomposites hybrides ternaires a montré des capacités spécifiques élevées et une bonne cyclabilité [7-10]. Notre travail de mémoire visant à synthétiser des matériaux FeO_x/Fe(OH)₃ par méthode électrochimique peut s'appuyer sur les résultats et les analyses de ces études. En optimisant les paramètres de synthèse et en tirant parti des connaissances acquises, nous pouvons obtenir des matériaux d'électrode avec des performances électrochimiques améliorées.

TABLEAU 2.3 : résumé de la capacité spécifique de quelques matériaux à base de fer

| Type de matériaux Fe | Méthode de dépôt | Capacité spécifique | Retention de charge (No. of cycles) | Auteur | Année | Ref |
|--|-------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------|-------|------|
| Mn-Fe ₃ O ₄ | Électrosynthèse | 202,5 F.g ⁻¹ à 0.5 A.g ⁻¹ | 92% (2 000) | M. Aghazadeh <i>et Al.</i> | 2017 | [7] |
| Fe-PrGO | chronoampérométrie | 442 F.g ⁻¹ à 1 A.g ⁻¹ . | 88% (8000) | J. Vigneshwaran <i>et Al.</i> | 2021 | [8] |
| rGO/Ppy/CoFe ₂ O ₄ | Méthode hydrothermale | 261 F.g ⁻¹ à 1 A.g ⁻¹ | n.a | V. Gajraj <i>et Al.</i> | 2019 | [9] |
| Sm ³⁺ -Fe ₃ O ₄ | Méthode électrochimique | 207 F.g ⁻¹ à 0,5 A.g ⁻¹ | 94% (2 000) | M. Ganjali <i>et Al.</i> | 2018 | [10] |

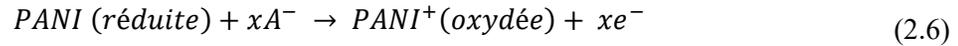
2.3.2.2 LES POLYMERES CONDUCTEURS

Les polymères conducteurs sont des matériaux organiques qui, grâce à leur structure chimique, peuvent conduire l'électricité. Ils combinent les propriétés des polymères traditionnels, comme la flexibilité et la facilité de traitement, avec la conductivité électrique, les rendant très attractifs pour diverses applications, notamment les supercondensateurs. Les polymères conducteurs couramment utilisés incluent le polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPy) et le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) [43].

Les polymères conducteurs stockent de l'énergie principalement via des processus de dopage et de dé-dopage, qui impliquent des réactions d'oxydation et de réduction réversibles. Ce mécanisme est similaire à celui des pseudocapaciteurs, où des échanges d'ions se produisent au niveau de l'interface électrode/électrolyte.

Les équations de réaction pour un polymère conducteur comme le polyaniline peuvent être décrites ainsi :

Réaction d'oxydation (dopage)



Réaction de réduction (dé-dopage) :



Où A^- représente un anion de l'électrolyte.

Polyaniline (PANI) :

Le PANI est largement étudié pour ses bonnes performances électrochimiques et sa facilité de synthèse. Y. Xie *et Al.* ont obtenu des résultats remarquables pour leur nanocomposite ternaire de polyaniline/carbone/nitride de titane (PANI/C/TiN) sous forme de réseau de nanofils (NWA). Le PANI/C/TiN NWA a affiché une capacité spécifique élevée de 1093 F.g^{-1} à un courant de $1,0 \text{ A.g}^{-1}$. De plus, il a démontré une excellente stabilité cyclique avec une rétention de capacité de 98 % après 2000 cycles, surpassant les performances d'autres nanocomposites intégrés comme C/PANI/TiN, PANI/TiN et PANI/C/TiO₂ NWA [44].

Cependant, le PANI peut souffrir de dégradations structurelles au cours des cycles de charge/décharge. Les travaux récents se concentrent sur l'amélioration de sa stabilité mécanique et de sa durabilité à long terme.

Polypyrrole (PPy) :

Le PPy est connu pour sa grande conductivité électrique et sa bonne capacité de stockage d'énergie. J. Zhu et Y. Xu ont rapporté des résultats significatifs concernant la capacité spécifique et

la rétention de capacité de leurs composites nano-feuilles de polypyrrole/graphène réduit (PPy/rGO). Pour le composite PPy/rGO-10, une capacité spécifique élevée de 290 F.g⁻¹ a été obtenue à une densité de courant de 0,2 A.g⁻¹, qui a été maintenue à 247 F.g⁻¹ (soit 85,2 %) à une densité de courant de 12,8 A.g⁻¹. De plus, une rétention de capacité de 97,5 % a été atteinte après 20 000 cycles à une densité de courant de 2 A.g⁻¹, démontrant une excellente stabilité cyclique [45].

Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) :

Le PEDOT est apprécié pour sa haute stabilité chimique et sa conductivité. Liu *et Al.* ont rapporté des résultats notables concernant la capacité spécifique et la rétention de capacité de leurs nanotubes composites de RuO₂/poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT). Les nanotubes composites de RuO₂/PEDOT ont atteint une capacité spécifique élevée de 1217 F.g⁻¹, attribuée à la grande surface spécifique des structures nanotubulaires. De plus, ces nanotubes composites ont démontré une densité de puissance élevée de 20 kW.kg⁻¹ tout en maintenant 80 % de la densité d'énergie maximale (28 Wh.kg⁻¹). La remarquable capacité de charge/décharge rapide et la haute densité énergétique sont dues aux structures nanotubulaires creuses qui permettent une pénétration facile des contre-ions et une diffusion rapide des ions [46].

2.3.3 LES SUPERCONDENSATEURS HYBRIDES (HCS)

Les supercondensateurs hybrides, résultant de la combinaison de différentes classes de matériaux, offrent une voie prometteuse pour répondre aux demandes croissantes en matière de stockage d'énergie. Ces dispositifs hybrides intègrent les avantages des supercondensateurs électrochimiques et des batteries, permettant ainsi d'obtenir des performances améliorées en termes de densité énergétique, de puissance spécifique et de durabilité.

L'un des principaux domaines de recherche concerne les supercondensateurs hybrides à base de matériaux carbonés et de matériaux d'oxyde de métal de transition. Par exemple, l'intégration de nanoparticules de graphène dans des électrodes à base de ruthénium oxyde (RuO_2) a été étudiée pour améliorer à la fois la conductivité électrique et la capacité spécifique du dispositif [38].

Une autre approche consiste à combiner des matériaux redox actifs, tels que les polymères conducteurs, avec des matériaux de stockage intercalaires, comme les nanotubes de titane (TiO_2) [36]. Cette stratégie vise à exploiter les mécanismes de stockage d'énergie multiples pour obtenir une capacité spécifique élevée et une excellente stabilité cyclique.

De plus, les supercondensateurs hybrides peuvent également être conçus en combinant des matériaux carbonés avec des matériaux métalliques [8,39].

2.3.4 ÉLECTROLYTES

Les électrolytes sont une composante essentielle des supercondensateurs, influençant directement leurs performances électrochimiques. Ils jouent un rôle clé dans la formation de la double couche électrique pour les condensateurs électrochimiques à double couche (EDLC) et dans les réactions redox pour les pseudocondensateurs. Les électrolytes utilisés peuvent être classés en électrolytes liquides, solides et quasi-solides.

2.3.4.1 ÉLECTROLYTES LIQUIDES

Les électrolytes liquides sont préparés en dissolvant du sel dans un solvant polaire comme l'eau. Depuis deux décennies, les chercheurs explorent de nouveaux matériaux pour des électrolytes ayant une fenêtre de stabilité électrochimique plus large et une conductivité ionique élevée. Les électrolytes liquides se classent en trois catégories : aqueux, organiques et liquides ioniques [47-49].

Électrolytes aqueux

Les électrolytes aqueux, tels que H_2SO_4 , KOH , Na_2SO_4 et NH_4Cl , offrent une meilleure conductivité comparée aux électrolytes organiques et ioniques. Par exemple, la conductivité de 1M H_2SO_4 à 25 °C est de $0,8 \text{ S.cm}^{-2}$. Cette conductivité élevée réduit la résistance série équivalente (ESR), augmentant ainsi la densité de puissance du supercondensateur. Cependant, la faible fenêtre de potentiel (1V à 1,3V) des électrolytes aqueux limite leur utilisation commerciale, malgré leur bonne conductivité et faible coût. Les électrolytes aqueux sont regroupés en trois types : acides, alcalins et neutres, avec H_2SO_4 , KOH et Na_2SO_4 étant les plus couramment utilisés en raison de leur excellente conductivité. Les électrolytes acides et alcalins limitent la fenêtre de potentiel à 1,23 V tandis que les électrolytes neutres peuvent s'étendre jusqu'à 1,6 V [49].

Électrolytes organiques

Les électrolytes organiques, préparés en dissolvant des sels conducteurs dans des solvants organiques, dominent actuellement le marché en raison de leur haute tension de fonctionnement (entre 2,5V et 2,8V). L'augmentation de la tension de fonctionnement des cellules améliore considérablement les densités d'énergie et de puissance. Les solvants couramment utilisés incluent l'acétonitrile (ACN) et le carbonate de propylène (PC). Toutefois, la toxicité de l'acétonitrile et la haute résistance interne des électrolytes organiques posent des défis, notamment en matière de sécurité et de coût. Les sels utilisés incluent le tétraéthylammonium tétrafluoroborate (TEABF₄), le tétraéthylphosphonium tétrafluoroborate (TEPBF₄) et le tétraéthylméthylammonium tétrafluoroborate (TEMABF₄) [47-49].

Liquides ioniques

Les liquides ioniques, des sels fondus à basse température (électrolytes sans solvant à température ambiante), attirent l'intérêt pour leur stabilité et leur large fenêtre de potentiel (2 à 6 V). Composés de cations asymétriques et d'anions inorganiques ou organiques, leurs propriétés physiques et chimiques sont facilement modulables. Bien que les liquides ioniques offrent une excellente conductivité ($\sim 10 \text{ mS.cm}^{-1}$) et une grande stabilité thermique et chimique, leur haute viscosité à température ambiante réduit les performances électrochimiques. Par exemple, le N-butyl-N-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (PYR14TFSI) a montré une fenêtre de potentiel allant jusqu'à 3,5V à 60°C avec une stabilité supérieure [47-49].

Électrolytes solides et Quasi-Solides

Les électrolytes solides, également appelés conducteurs supersoniques, présentent une haute conductivité ionique et offrent des avantages en termes de robustesse mécanique et de stabilité thermique. Les électrolytes polymères solides comprennent les électrolytes polymères solides (SPEs), les électrolytes polymères en gel (GPEs) et les polyélectrolytes. Les GPEs, composés de polymères et de sels conducteurs dissous dans un solvant, offrent la conductivité électronique la plus élevée, ce qui en fait les préférés du marché actuel des supercondensateurs. Les hydrogels, utilisant l'eau comme plastifiant, et les films de polymères tels que PEO, PVDF, PAN, et PMMA, ont montré des valeurs de conductivité significatives.

Les électrolytes solides inorganiques, robustes mécaniquement et stables thermiquement, offrent une conductivité ionique élevée comparable aux électrolytes liquides. Par exemple, l'électrolyte $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ présente une conductivité de $2,5 * 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. Des matériaux comme le $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (LLTO) ont montré une conductivité électrique attrayante et une stabilité dans les supercondensateurs solides, malgré leur flexibilité limitée [47-49].

2.4 SYNTHÈSE DES SUPERCONDENSATEURS

Les méthodes de déposition jouent un rôle crucial dans la fabrication des électrodes pour supercondensateurs, influençant fortement leurs performances électrochimiques. Parmi ces méthodes, l'électrodéposition se distingue par ses nombreux avantages.

2.4.1 ÉLECTRODÉPOSITION

L'électrodéposition est une méthode largement utilisée pour la synthèse de matériaux actifs sur des électrodes. Elle consiste en la réduction électrochimique de cations métalliques dans une solution électrolytique pour former un film mince sur une surface conductrice. Cette technique est particulièrement prisée en raison de son faible coût, de sa simplicité et de sa capacité à contrôler précisément l'épaisseur et la morphologie des dépôts [2,7,10,13].

2.4.1.1 PROCESSUS D'ÉLECTRODÉPOSITION ET APPLICATION

L'électrodéposition est réalisée via des cellules électrochimiques à deux ou trois électrodes, chacune ayant ses caractéristiques et applications. La configuration à deux électrodes comprend une anode et une cathode, cette dernière servant de substrat pour le dépôt (Figure 2.9 (a)). Ce système est simple et adapté aux dépôts à grande échelle et aux applications industrielles, comme le dépôt de métaux tels que le cuivre, le nickel et l'or. En revanche, la configuration à trois électrodes inclut une électrode de référence, permettant un contrôle plus précis du potentiel appliqué à la cathode, essentiel pour des dépôts de haute qualité (Figure 2.9 (b)). Cela la rend idéale pour des matériaux avancés comme les oxydes métalliques et les composites, utilisés dans des électrodes de haute performance.

L'électrode de référence, souvent Ag/AgCl ou calomel saturé, stabilise le potentiel, crucial pour maîtriser les conditions de dépôt. Ainsi, bien que la configuration à deux électrodes soit plus simple et moins coûteuse, celle à trois électrodes offre une précision nécessaire pour les applications de recherche avancée [13].

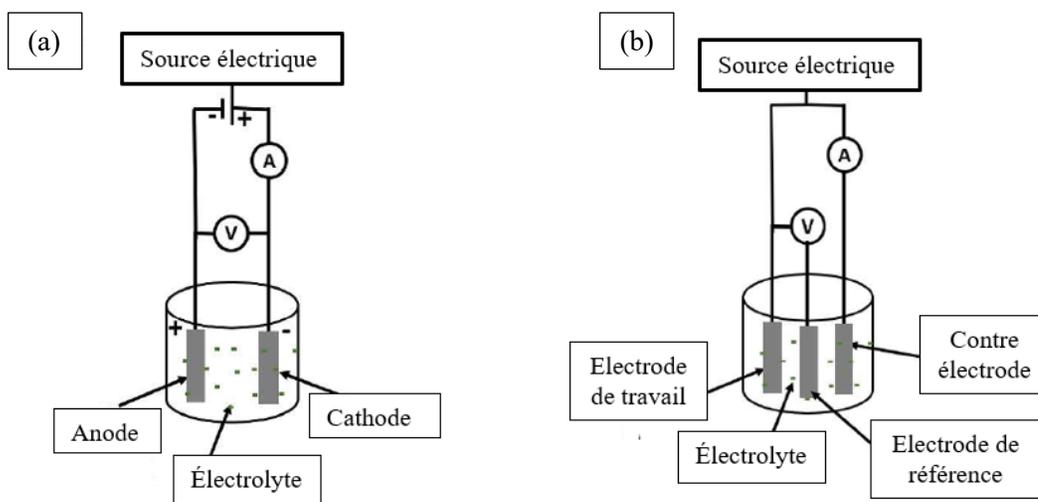


Figure 2.9 : Représentation schématique des configurations de cellules d'électrodéposition à (a) deux électrodes (b) trois électrodes [13].

Les paramètres clés influençant la qualité du dépôt incluent la densité de courant, la composition de l'électrolyte, la température et le pH de la solution. Les films déposés par électrodéposition présentent souvent une bonne adhésion au substrat, une conductivité élevée et une grande surface spécifique, des caractéristiques essentielles pour les supercondensateurs à haute performance. Par exemple, R. Afia *et Al.* ont exploré la synthèse de films minces composites de $\text{Co-Co}_3\text{O}_4$ nanostructurés déposés sur de la mousse de nickel (NF) en utilisant des modes d'électrodéposition combinés de voltamétrie cyclique (CV) et de potentiel d'inversion d'impulsion (CV PRP). Les résultats ont montré une amélioration significative de la capacitance spécifique ainsi que de la rétention avec l'augmentation du ratio de CoCl_2 dans l'électrolyte, atteignant jusqu'à 2580 F.g^{-1} avec une rétention de charge de 90.5% [13].

2.4.2 AUTRES MÉTHODES DE DÉPOSITION

Un large éventail de méthodes de dépôt existe. Cependant, nous allons nous concentrer sur les méthodes les plus couramment utilisées dans la synthèse des matériaux pour les supercondensateurs. Cette liste ne sera donc pas exhaustive.

2.4.2.1 MÉTHODE HYDROTHERMALE

La méthode hydrothermale est une technique de synthèse largement utilisée pour produire des matériaux avancés, y compris ceux destinés aux supercondensateurs. Elle implique la réaction chimique à haute température et haute pression dans un milieu aqueux. Typiquement, les précurseurs chimiques sont placés dans une solution aqueuse dans un autoclave à des températures souvent supérieures à 100°C et des pressions élevées [3-6].

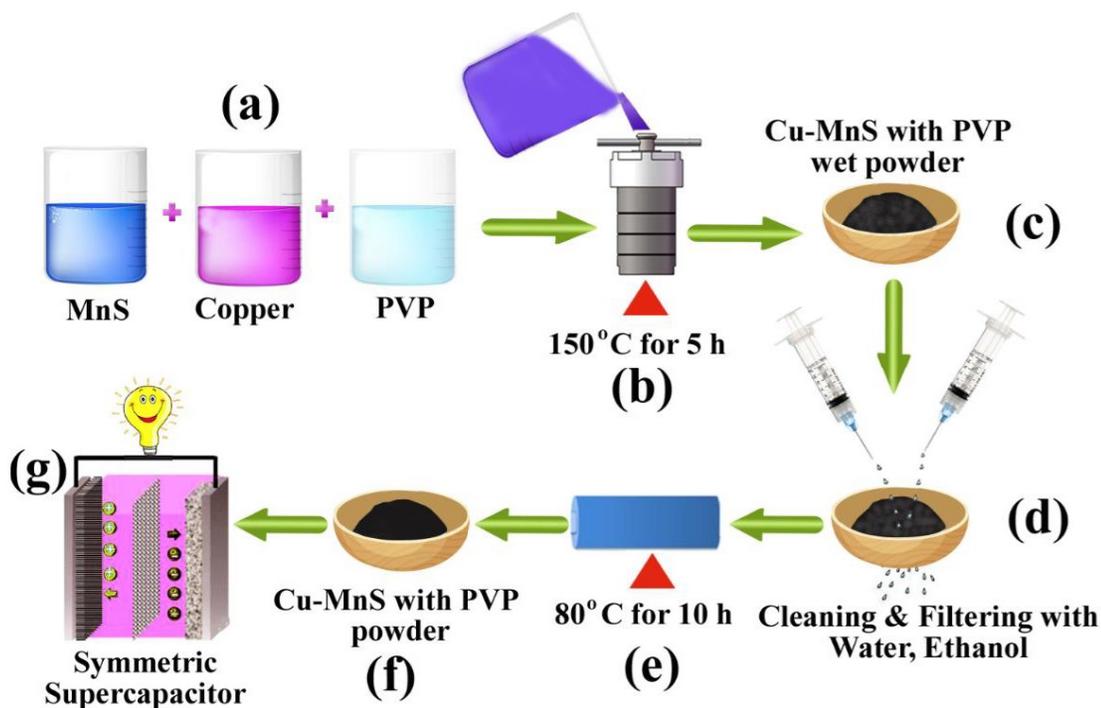


Figure 2.10 : synthèse hydrothermale du matériau Cu-MnS avec PVP [50].

Cette méthode permet de contrôler précisément la composition chimique, la morphologie et la structure cristalline des matériaux obtenus. Elle est particulièrement efficace pour produire des nanomatériaux avec des propriétés spécifiques, tels que les nanofils, les nanotubes, et les nanoparticules. Pour les supercondensateurs, la synthèse hydrothermale peut être utilisée pour créer des électrodes à haute surface spécifique et à haute conductivité, optimisant ainsi les performances électrochimiques du dispositif. La Figure 2.10 met en évidence une illustration de la méthode hydrothermale réalisée par S. Srinivasa et Al. pour la synthèse du matériau Cu-MnS avec PVP présenté étape par étape de (a) à (g) [50].

Les résultats observés ont montré que la synthèse d'une nouvelle architecture de Cu-MnS avec PVP pour les électrodes de supercondensateurs présente des avantages significatifs. Cette architecture combine la haute capacité théorique de MnS, le coût réduit et la bonne conductivité électrique du Cu, ainsi que la surface importante et les bonnes conductivités thermique et mécanique du PVP. Les électrodes obtenues ont démontré une capacité spécifique élevée de 833.58 F.g^{-1} à 1 A.g^{-1} , avec une excellente réversibilité du processus de charge/décharge [50].

2.4.2.2 SYNTHÈSE PAR PRÉCIPITATION CHIMIQUE

La synthèse par précipitation chimique est une méthode largement utilisée pour préparer des matériaux d'électrode en raison de sa simplicité et de sa capacité à produire des matériaux avec une composition chimique précise. Cette méthode implique la réaction de précurseurs en solution aqueuse pour former des précipités solides, qui sont ensuite collectés, lavés et séchés pour obtenir le produit final [51-52].

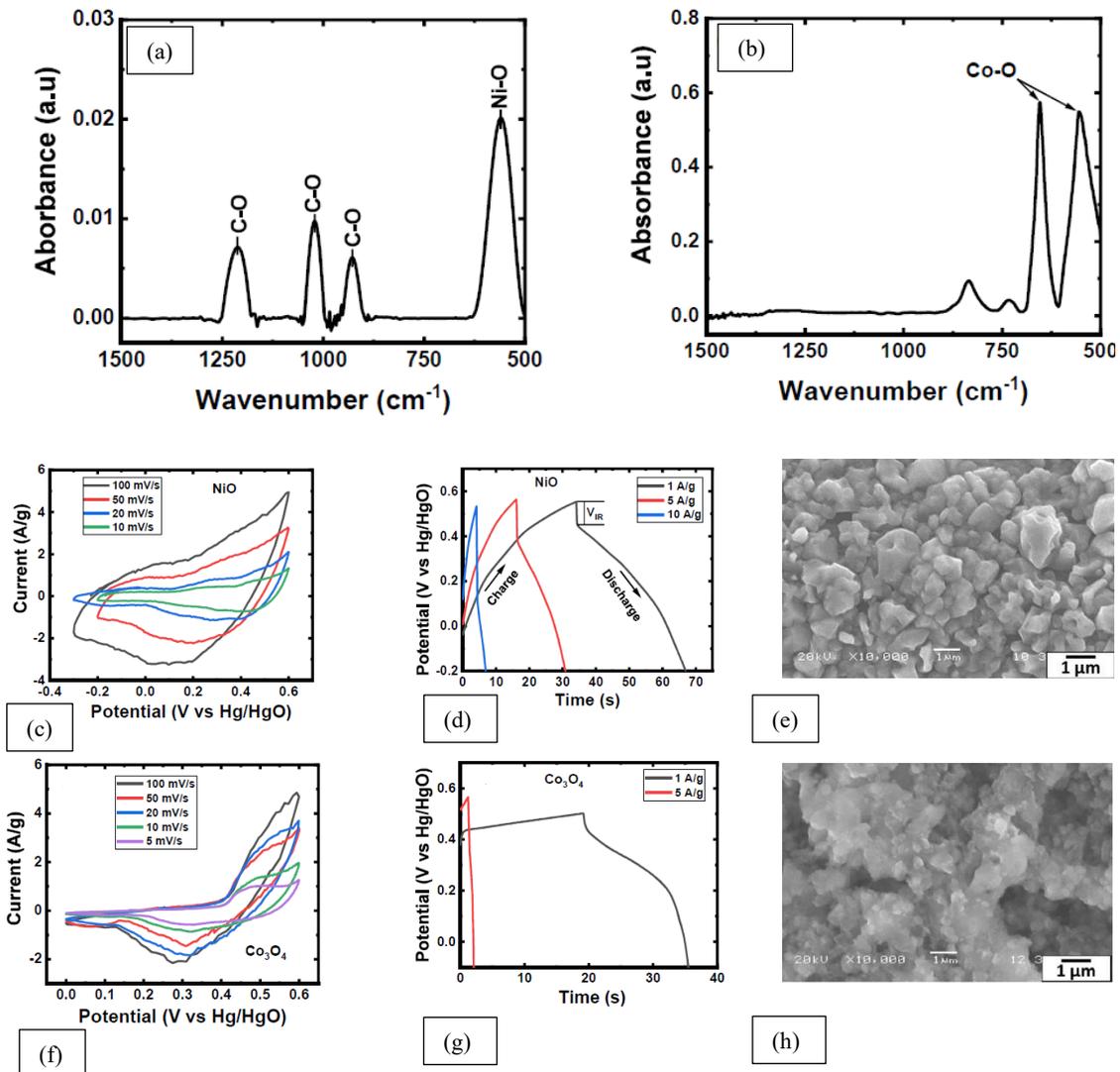


Figure 2.11 : Spectre ATR-FTIR de (a) NiO et (b) Co_3O_4 , (c, d, e) respectivement courbe CV ; GCD et imagerie SEM de NiO, (f, g, h) respectivement courbe CV ; GCD et imagerie SEM de Co_3O_4 [13].

Par exemple, Afia *et Al.* ont démontré la préparation de matériaux d'électrode de NiO et Co_3O_4 sur des substrats de titane via une voie de précipitation chimique. Ils ont confirmé la composition chimique des électrodes par l'observation des bandes d'absorption spécifiques de NiO et Co_3O_4 ainsi que par des pics intenses correspondant aux éléments Ni, Co et O sur les spectres ATR-FTIR (Figure 11 (a, b)). Les images SEM ont révélé une morphologie hautement poreuse, irrégulière et agrégée des électrodes, bien que celles-ci n'aient pas atteint le standard critique nécessaire pour une grande surface

spécifique (Figure 2.11 (e, h)). Les performances électrochimiques des électrodes de NiO et Co₃O₄ ont montré des valeurs maximales de capacitance spécifique de 40 et 28 F.g⁻¹ respectivement (Figure 2.11 (c, d, f, g)) [13].

Cette approche illustre comment la précipitation chimique peut être utilisée pour synthétiser efficacement des matériaux d'électrode avec des propriétés structurales et électrochimiques spécifiques, tout en mettant en évidence les défis liés à la morphologie des électrodes pour optimiser leurs performances dans les applications de stockage d'énergie comme les supercondensateurs.

2.4.2.3 SOL GEL

La méthode sol-gel est une technique de synthèse polyvalente et largement utilisée pour la fabrication de matériaux pour les supercondensateurs en raison de sa capacité à contrôler la composition chimique et la structure à l'échelle nanométrique. Cette méthode implique la transformation d'un sol (suspension de particules colloïdales) en un gel (réseau continu de particules) par des réactions chimiques telles que l'hydrolyse et la condensation.

Le procédé commence par la préparation d'un sol, généralement à partir de précurseurs métalliques (comme des alcools métalliques ou des sels métalliques) dissous dans un solvant. Ce sol subit ensuite des réactions d'hydrolyse et de condensation pour former un gel. Le gel est ensuite séché et calciné pour obtenir le matériau final. La méthode sol-gel permet un contrôle précis de la composition, de la morphologie et de la porosité du matériau, ce qui est crucial pour les applications de stockage d'énergie.

C.I. Priyadharsini *et Al.* ont synthétisé des nanoparticules de Co₃O₄ par la méthode sol-gel pour les applications de supercondensateurs. Les tests de charge-décharge galvanostatiques (GCD) ont révélé que le Co₃O₄ présentait une capacité spécifique élevée de 761,25 F.g⁻¹. Cette capacité spécifique élevée est attribuée à la structure en spinelle du cobalt et à l'optimisation des propriétés morphologiques et électrochimiques du matériau [52]. De même, M.K. Lima-Tenório *et Al.* ont

également étudié les propriétés pseudocapacitatives des nanoparticules de Co_3O_4 synthétisées par une méthode sol-gel modifiée. Les analyses électrochimiques ont révélé une capacité spécifique de 120 F.g^{-1} , démontrant les caractéristiques résistives et capacitatives du matériau. Les résultats de la diffraction des rayons X (XRD) et de l'analyse ATR-FTIR ont confirmé la formation d'une structure spinelle sans phase secondaire [53].

2.5 COLLECTEURS DE COURANT

Les collecteurs de courant jouent un rôle crucial dans les supercondensateurs, en servant de support pour les matériaux actifs et en assurant une conductivité électrique élevée entre l'électrode et le circuit extérieur. Un collecteur de courant efficace doit posséder une conductivité électrique élevée, une bonne compatibilité électrochimique avec le matériau actif, une stabilité mécanique, une résistance à la corrosion et une légèreté. Traditionnellement, l'aluminium (Al) et le cuivre (Cu) sont largement utilisés en raison de leur excellente conductivité électrique. Cependant, ces métaux présentent des limitations telles que la formation de couches passivantes à leur surface qui peuvent augmenter la résistance de contact et réduire les performances électrochimiques à long terme.

Pour surmonter ces limitations, des matériaux avancés et des traitements de surface innovants ont été explorés. Parmi les solutions prometteuses, la mousse de nickel (NiF) se distingue par ses propriétés uniques. La mousse de nickel offre une surface spécifique élevée, une excellente conductivité électrique et une bonne compatibilité électrochimique, ce qui en fait un collecteur de courant idéal pour les supercondensateurs. Sa structure tridimensionnelle permet une meilleure infiltration des électrolytes et une distribution uniforme du matériau actif, ce qui améliore la capacité de stockage d'énergie et la stabilité cyclique.

La mousse de nickel a été largement utilisée dans diverses études pour la fabrication de supercondensateurs. Par exemple, une recherche menée par Y. Zhang *et Al.* (2018) a montré que

l'utilisation de mousse de nickel comme collecteur de courant pour des électrodes de NiMoO_4 améliore significativement la capacitance spécifique et la stabilité cyclique par rapport aux collecteurs de courant traditionnels [54]. De même, H. Ansarinejad *et Al.* (2021) ont démontré que les supercondensateurs à base de mousse de nickel et de matériaux composites de $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co}_3\text{S}_4$ présentent une capacitance élevée et une bonne rétention de charge après de nombreux cycles de charge/décharge [55].

2.6 APPLICATION DES SUPERCONDENSATEURS

Les supercondensateurs trouvent leur utilité dans des applications nécessitant des temps de recharge très rapides, de l'ordre de quelques dixièmes de seconde à quelques dizaines de secondes.

Dans le domaine du transport, la récupération de l'énergie de freinage est une application typique. Les supercondensateurs sont utilisés dans des bus hybrides et des tramways pour stocker l'énergie de freinage et la réutiliser lors des phases d'accélération. À titre d'exemple, des systèmes embarqués de supercondensateurs permettent à des tramways de récupérer plusieurs centaines de MWh par an.

Au Canada, des initiatives intéressantes ont été mises en place. À Vancouver, la flotte de bus électriques utilise des supercondensateurs pour optimiser leur efficacité énergétique. Ces systèmes permettent des cycles de charge rapide, améliorant ainsi l'autonomie et la performance des véhicules sans augmenter le temps d'immobilisation.

Dans le secteur automobile, les supercondensateurs sont intégrés dans des systèmes tels que le i-ELOOP de Mazda, qui se recharge pendant la décélération et alimente les systèmes « Stop & Start » et les accessoires du véhicule. De plus, PSA a équipé plus d'un million de véhicules avec des supercondensateurs de 1200 F, permettant la fonction « e-HDi », et General Motors a récemment adopté une technologie similaire pour certains de ses modèles.

Les applications de récupération de l'énergie de freinage ne se limitent pas aux véhicules de transport. Elles sont également utilisées dans les grues portuaires hybrides, où les supercondensateurs stockent l'énergie lors de la descente des charges et la restituent lors du levage.

Un secteur où les supercondensateurs montrent un potentiel énorme est celui de l'éolien. Ils sont utilisés pour ajuster l'orientation des pales des éoliennes en fonction de la vitesse du vent, maximisant ainsi l'énergie récupérable et sécurisant les installations lors de vents trop violents.

Les supercondensateurs trouvent également des applications spécifiques dans l'aéronautique. Par exemple, l'Airbus A380 utilise 54 supercondensateurs par porte pour garantir leur ouverture d'urgence, en configuration redondante.

Une autre application marquante est celle de la plus grande pelle hydraulique au monde, la 6120B H FS Cat® de Caterpillar, qui intègre 98 modules de supercondensateurs. Ces modules stockent l'énergie pendant les mouvements de décélération et d'abaissement de la flèche, alimentant le système électrohydraulique lors des phases d'excavation, ce qui permet de réduire la consommation de carburant de 25 % par tonne extraite.

Enfin, le stockage d'énergie dans les réseaux électriques représente un marché prometteur. Avec la montée en puissance des énergies renouvelables, la dépendance aux centrales traditionnelles diminue, et le stockage par supercondensateurs devient crucial pour maintenir la stabilité et la qualité du réseau, notamment pour la régulation de fréquence.

Les avancées dans le domaine des supercondensateurs continuent de démontrer leur potentiel immense dans divers secteurs, consolidant leur place comme une technologie incontournable pour l'avenir énergétique et technologique [56]

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

L'objectif principal de ce chapitre est de détailler la méthodologie expérimentale employée pour la synthèse des matériaux énergétiques. Pour cela, nous passerons en revue les éléments de laboratoire utilisé dans l'élaboration de notre projet de recherche. Ensuite, nous détaillerons les étapes de synthèse des matériaux énergétiques Cu/CuO_x/Cu(OH)₂ et Fe/FeO_x/Fe(OH)₃ ainsi que les techniques de caractérisation qui leur sont appliquées.

3.1 MATÉRIELS DE LABORATOIRE

Les éléments de laboratoire utilisé pour la préparation et la synthèse des matériaux d'électrode Cu/CuO_x/Cu(OH)₂ et Fe/FeO_x/Fe(OH)₃ sont détaillés dans le Tableau 3.1 présenté ci-dessous.

TABLEAU 3.1 : Liste des matériaux et solutions chimiques utilisés

| Matériels / solution chimiques | Formule chimique | Spécifications | Fournisseur |
|-----------------------------------|--------------------------------------|--|---|
| Mousse de Nickel (NiF) | - | Densité 420 g.m ² , Tailles des pores 450 μm, 99 % pureté, épaisseur de 1,6 mm, taille des cellules de 110 PPI | Heze Jiaotong group, China |
| Alcool éthylique | C ₂ H ₅ OH | 95 % vol | Commercial Alcohols, Greenfield Global |
| Perchlorate de sodium monohydraté | NaClO ₄ .H ₂ O | 97 + % vol | Alfa Aesar |
| Acide chlorhydrique | HCl | 36.5-38 % vol | VWR |

| | | | |
|--------------------------|--------------------|---|-----------|
| Hydroxyde de potassium | KOH | - | Millipore |
| Hydroxyde d'ammonium | NH ₄ OH | - | - |
| Acide nitrique | HNO ₃ | - | - |
| Poudre de sulfure de Fer | FeS | - | - |
| Sulfate de cuivre | CuSO ₄ | - | - |

3.2 SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX Cu/CuO_x/Cu(OH)₂ ET Fe/FeO_x/Fe(OH)₃

3.2.1 PRÉPARATION DU SUBSTRAT EN MOUSSE DE NICKEL

Les substrats de NF (4 cm x 1 cm) ont été gravés dans une solution de HCl 3 M pendant 15 minutes, puis lavés à l'eau désionisée à l'aide d'un bain à ultrasons. Les substrats gravés ont ensuite été lavés dans de l'éthanol et de l'eau désionisée pendant 15 minutes chacun, puis séchés sur une plaque chauffante à 120 °C pendant 24 heures [13].

3.2.2 CONFIGURATION DE LA CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE

Cellule en verre standard à trois électrodes avec une électrode de platine, un substrat NiF et Ag/AgCl comme électrode contre, de travail et de référence, respectivement.

3.2.3 SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES

Matériaux à base de cuivre : Combinaison de sulfure de Cuivre pentahydrate à 0,064 M (CuSO₄.5H₂O), et du perchlorate de sodium (NaClO₄.H₂O) 0,2 M dans différents rapports molaires.

Matériaux à base de Fer : Combinaison de poudre de sulfure de fer provenant de mine (FeS) avec de l'acide nitrique (HNO₃) dilué dans de l'eau désionisée pour former le nitrate de fer II (Fe(NO₃)₂). Après obtention de cette solution, elle est diluée avec une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH) pour en atténuer l'acidité et améliorer la cinétique des électrons. L'adjonction de perchlorate de sodium (NaClO₄.H₂O) à 0,2 M vise à favoriser les réactions lors de l'électrodéposition du matériau sur le substrat de NiF.

3.2.4 ÉLECTRODÉPOSITION

La mode de dépôt par Potentiel inverse pulsé /galvanoplastie (PRP) a été utilisée dans une plage de potentiel de -1,4 à +1,0 V par rapport à Ag/AgCl (électrode de référence) est utilisé pour la synthèse des matériaux Cu/CuO_x/Cu(OH)₂ et Fe/FeO_x/Fe(OH)₃. Les plages de potentiels ont été déterminées en suivant le diagramme de Pourbaix des éléments Cu (Figure 3.1 (a)) et Fe (Figure 3.1 (b)), avant la caractérisation physique et les tests électrochimiques.

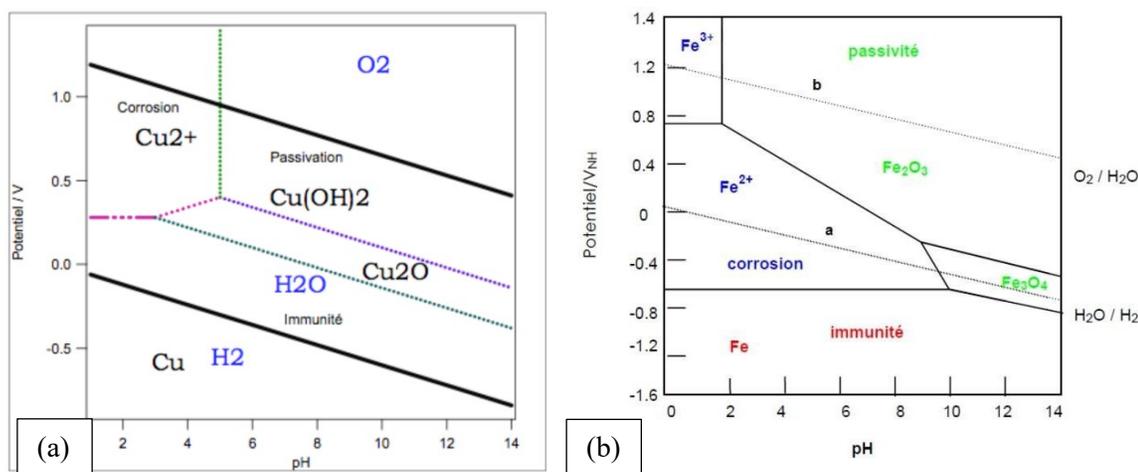


Figure 3.1 : Diagramme de pourbaix à 25°C et 1 atm (a) système cuivre/eau (b) système fer /eau [57,58].

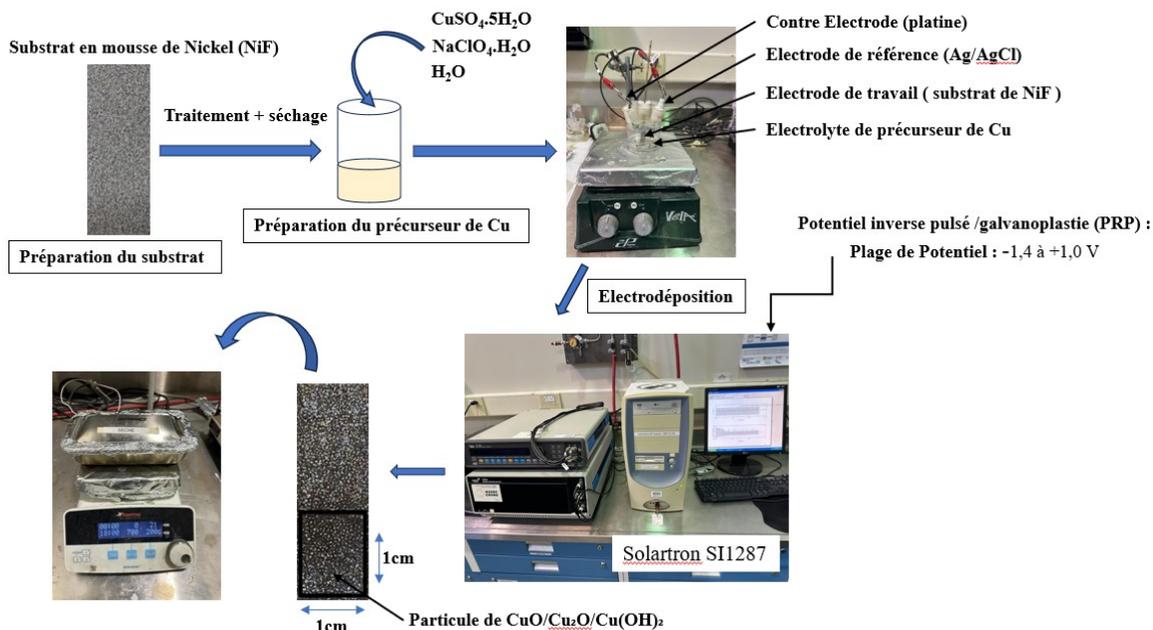


Figure 3.2 : procédure expérimentale de synthèse du $\text{Cu/CuO}_x/\text{Cu(OH)}_2$

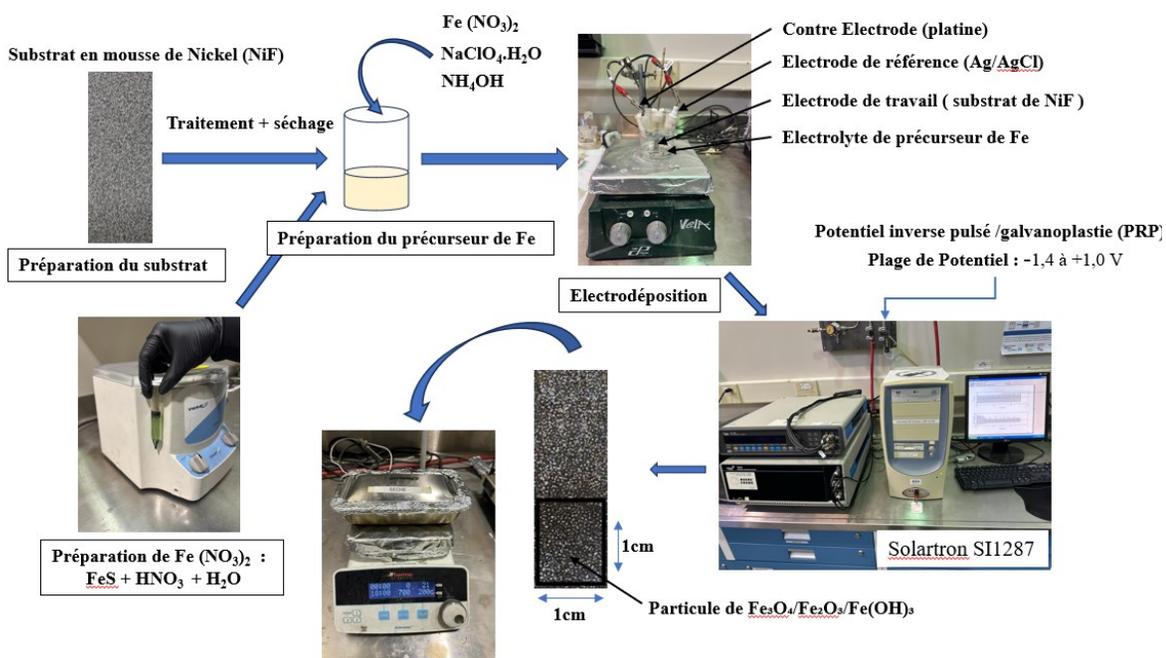


Figure 3.3 : procédure expérimentale de synthèse du $\text{Fe/FeO}_x/\text{Fe(OH)}_3$

L'électrodéposition est effectuée avec les deux solutions précurseurs de Cuivre et de Fer préparé plus haut et on obtient des électrodes à couches minces nanocomposites Cu/CuO_x/Cu(OH)₂ et Cu/FeO_x/Fe(OH)₃ qui sont rincées à l'eau déminéralisée et séchées sur une plaque chauffante aux températures respectives de 200°C et de 120°C.

Les illustrations complètes de la méthodologie de synthèse des matériaux à base de Cu et de Fer sont présentées dans les Figure 3.2 et 3.3

3.3 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

3.3.1 ÉCHANTILLONS POUR ANALYSE PHYSIQUE

Un ensemble distinct d'échantillons avec des rapports molaires variés de précurseurs de cuivre (1 ml, 2 ml, 3 ml, 5 ml, 10 ml, 15 ml) a été utilisé pour synthétiser les matériaux correspondants (1 ml Cu, 2 ml Cu, 3 ml Cu, 5 ml Cu, 10 ml Cu, 15 ml Cu). Une sélection va être faite parmi cet échantillonnage et permettra d'étudier l'effet du ratio molaire de cuivre sur les performances des matériaux synthétisés. Ces échantillons serviront ensuite à la caractérisation des matériaux à base de cuivre.

Concernant celui des matériaux synthétisés à partir des minerais de fer, la première phase va consister à la sélection du ratio optimal de nitrate de Fer (Fe(NO₃)₂) dans la solution de dépôt électrolytique. la subdivision est la suivante : 1 ml Fe(NO₃)₂ , 5 ml Fe(NO₃)₂ , 15 ml Fe(NO₃)₂,

Dans un second temps, après avoir sélectionné le ratio optimal de Fe(NO₃)₂, un second l'échantillonnage des matériaux va être mis en place en utilisant divers ratios de solution additive

d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH). Cette solution permet d'augmenter le pH de la solution précurseur de base et joue un rôle crucial dans le processus de synthèse. Les rapports molaires de NH_4OH utilisés (4 ml, 5 ml et 6,5 ml) ont permis d'obtenir les matériaux nommés respectivement (4 ml $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Fe}$, 5 ml $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Fe}$ et 6,5 ml $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Fe}$). Une caractérisation complète de ces échantillons nous permettra de déterminer le ratio optimal pour synthétiser le matériau avec le plus haut potentiel capacitif et les meilleures qualités. Cette étape est essentielle pour valoriser un matériau de mine en effectuant des opérations qui lui confèrent une valeur énergétique certaine. Ainsi, nous pourrons identifier les conditions idéales pour maximiser les performances des matériaux à base de fer.

3.3.2 CARACTÉRISATION PHYSIQUE

La caractérisation physique des matériaux d'électrode consiste à évaluer et analyser leurs propriétés structurales, morphologiques, et compositionnelles pour comprendre leur performance et leur potentiel d'application dans les dispositifs électrochimiques comme les supercondensateurs. Les techniques de caractérisation utilisée au cours de ce projet de recherche sont les suivants :

3.2.2.1 IMAGERIE SEM ET SPECTROSCOPIE EDX

L'imagerie SEM (Microscopie Électronique à Balayage) et la spectroscopie EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) sont des techniques fondamentales pour la caractérisation avancée des matériaux $\text{Cu}/\text{CuO}_x/\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}/\text{FeO}_x/\text{Fe}(\text{OH})_3$. L'appareillage utilisé pour cette analyse est le JEOL JSM-6480 LV équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie EDX (Figure 3.4). La microscopie SEM permet d'obtenir des images haute résolution de la surface des échantillons, révélant leur morphologie, leur topographie, et la distribution de leurs phases. Elle est essentielle pour

observer la structure fine des particules de cuivre et de fer ainsi que de leurs oxydes et hydroxydes, offrant une vue détaillée des défauts et des caractéristiques de surface.



Figure 3.4 : Microscope électronique à balayage (MEB) : modèle SEM JEOL JSM 6480LV, CURAL, UQAC.

D'autre part, la spectroscopie EDX analyse la composition élémentaire des matériaux en détectant les rayons X émis lorsqu'un faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon. Cette technique permet de quantifier les éléments présents tels que le Cuivre, l'oxygène, le fer, etc., et de cartographier leur distribution spatiale sur la surface de l'échantillon. En combinant SEM et EDX, il devient possible de corréler la morphologie observée avec la composition chimique, facilitant ainsi une compréhension approfondie des phases de $\text{Cu}/\text{CuO}_x/\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}/\text{FeO}_x/\text{Fe}(\text{OH})_3$, et leur optimisation pour diverses applications technologiques.

3.2.2.2 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMÉE DE FOURIER (ATR-FTIR)

Dans ce projet de recherche, les empreintes moléculaires des matériaux nanostructurés ont été analysées à l'aide d'une spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier avec réflectance totale atténuée (ATR-FTIR, Agilent Technologies Cary 360), comme illustrées dans la Figure 3.5, dans la plage de longueur d'onde 4000 à 450 cm^{-1} . L'ATR-FTIR est une technique puissante pour caractériser les matériaux à base de fer et de cuivre en fournissant des informations détaillées sur les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels présents dans les échantillons. Son principe de fonctionnement repose sur la réflectance totale atténuée, où les rayons infrarouges pénètrent légèrement dans l'échantillon à travers un cristal à haut indice de réfraction, permettant une mesure directe des vibrations moléculaires à la surface de l'échantillon. Cette approche non destructive est particulièrement utile pour identifier les phases cristallines et amorphes, les liaisons métal-oxygène, ainsi que pour évaluer la composition et la structure des couches minces et des surfaces fonctionnalisées.

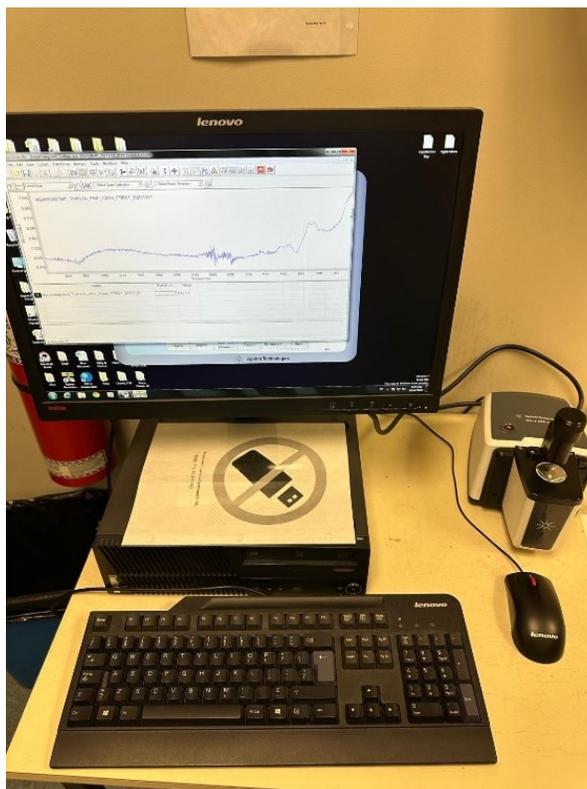


Figure 3.5 : Appareil de spectroscopie ATR-FTIR : Agilent Technologies Cary 360, CURAL, UQAC.

3.2.2.3 DIFFRACTION RAYON X (XRD)

Pour compléter cette analyse, la diffraction des rayons X (XRD) a été utilisée pour déterminer la structure cristalline des matériaux Cu/CuO_x/Cu(OH)₂. Pour des soucis d'équipement de laboratoire nécessitant une intervention de maintenance sur la machine Bruker D8 Discover (Figure 3.6), l'analyse XRD de Fe/FeO_x/Fe(OH)₃ ne pourra pas être effectué.



Figure 3.6 : Diffraction rayon X, Système Bruker D8 Discover, CURAL, UQAC.

La XRD repose sur le principe de la diffraction des rayons X par les plans atomiques d'un cristal. Les rayons X, lorsqu'ils sont dirigés vers un échantillon, sont diffractés selon des angles spécifiques qui dépendent de la distance entre les plans atomiques, conformément à la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

où n est l'ordre de diffraction (généralement pris comme 1), λ est la longueur d'onde des rayons X, d est la distance interplanaire, et θ est l'angle de diffraction.

La position des pics dans le diffractogramme permet de déterminer les distances interplanaires, tandis que l'intensité des pics renseigne sur l'arrangement atomique et la nature des phases présentes. La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction peut être utilisée pour estimer la taille des cristallites à l'aide de l'équation de Scherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2)$$

Où D est la taille des cristallites, K est une constante de forme (généralement proche de 0.9), λ est la longueur d'onde des rayons X, β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction en radians, et θ est l'angle de diffraction.

Ces analyses combinées, ATR-FTIR SEM, EDX et XRD, permettent une caractérisation complète des matériaux en termes de structure moléculaire, composition élémentaire, et propriétés cristallographiques. En particulier, elles offrent une compréhension approfondie des phases Cu/CuO_x/Cu(OH)₂ et Fe/FeO_x/Fe(OH)₃, cruciales pour optimiser leurs performances dans diverses applications technologiques.

3.3.3 CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE

3.3.3.1 CONFIGURATION DE LA CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE

Cellule en verre standard à trois électrodes avec une électrode de platine, un substrat NiF et Hg/HgCl comme contre électrodes, de travail et de référence, respectivement. La solution 1M KOH a été utilisée comme électrolyte conducteur.

3.3.3.2 VOLTAMMETRIE CYCLIQUE (CV)

La voltamétrie cyclique (CV) est une technique électrochimique essentielle pour étudier les propriétés redox des matériaux, en particulier ceux à base de fer et de cuivre. Elle consiste à appliquer une tension variable à une électrode de travail immergée dans une solution électrolytique tout en mesurant le courant résultant. La tension est balayée linéairement dans une plage prédéterminée, ici de 0 à 0,6 V.

Dans cette étude, l'appareillage utilisé est le Solartron S11285 (voir Figure 3.2) et les éléments recherchés dans une analyse CV incluent les pics anodiques et cathodiques qui indiquent les potentiels redox des espèces électroactives, la capacité spécifique, la réversibilité des réactions et la cinétique de charge-transfert. Les pics de courant sur le voltammogramme correspondent aux transitions entre différents états d'oxydation des matériaux, comme $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ et $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$. La capacité spécifique (C_s) peut être calculée à partir de l'aire sous la courbe CV en utilisant la formule :

$$C_s = \frac{\int IdV}{m\Delta Vs} \quad (3.3)$$

Où $\int IdV$ est l'aire sous la courbe CV, m la masse de l'électrode active, ΔV la fenêtre de tension de 0 à 0,6 V, et s la vitesse de balayage.

En utilisant une fenêtre de tension de 0 à 0,6 V, nous pouvons nous concentrer sur les transitions redox pertinentes des matériaux étudiés, tout en évitant les réactions secondaires qui pourraient se produire à des tensions plus élevées.

3.3.3.3 CHARGE DÉCHARGE GALVANOPLASTIQUE (GCD)

La charge-décharge galvanostatique (GCD) est une technique électrochimique cruciale pour évaluer les performances des matériaux, notamment ceux à base de fer et de cuivre, en tant que supercondensateurs ou électrodes de batteries. Elle implique l'application d'un courant constant à

l'électrode de travail et la mesure de la variation de tension en fonction du temps pendant les cycles de charge et de décharge. Cette méthode permet de déterminer plusieurs paramètres essentiels, tels que la capacité spécifique, la stabilité cyclique et l'efficacité coulombique des matériaux. L'appareillage utilisé pour notre projet est le Solartron S11285 (voir Figure 3.2)

Dans une analyse GCD, la capacité spécifique (C_s) est calculée à partir des courbes de charge et de décharge en utilisant la formule :

$$C_s = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (3.4)$$

Où I est le courant appliqué (en A), Δt est le temps de décharge (en s), m est la masse de l'électrode active (en g), et ΔV est la fenêtre de tension. Pour les matériaux cuivrés, la fenêtre de tension utilisée dans notre étude est de -0.1 à 0.45 V, tandis que pour les matériaux ferreux, elle est de -0.1 à 0.41 V. Cette technique permet de mesurer directement la capacité de stockage d'énergie du matériau en fournissant une courbe de tension caractéristique qui indique la stabilité du potentiel pendant les cycles de charge et de décharge.

Notons également les termes comme V_{IR} (V) qui désigne la chute de tension entre la courbe de charge et de décharge et permet de définir la nature conductive ou résistive d'un matériau, CR (F.g⁻¹) est la rétention de charge.

Les courbes GCD des matériaux Cu/CuO_x/Cu(OH)₂ et Fe/FeO_x/Fe(OH)₃ révéleront des informations précieuses sur leur comportement électrochimique. Les courbes idéales montrent des pentes linéaires et symétriques, reflétant une capacité constante et une bonne réversibilité des processus de charge-décharge. Les déviations par rapport à cette forme idéale peuvent indiquer des pertes ohmiques, des réactions secondaires ou une dégradation du matériau.

L'analyse GCD permet également d'évaluer la stabilité cyclique des matériaux en répétant les cycles de charge et de décharge sur de nombreux cycles et en observant la diminution éventuelle de la capacité spécifique. L'efficacité coulombique, définie comme le rapport entre la charge déchargée

et la charge initialement stockée, est un autre indicateur clé de la performance des matériaux, un rendement élevé suggérant une bonne réversibilité et une faible perte d'énergie.

3.3.3.4 SPECSTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique puissante et non destructive utilisée pour analyser les propriétés électrochimiques des matériaux. Dans notre projet, nous utilisons une station de travail électrochimique Voltalab pour effectuer les mesures d'EIS. Cette méthode consiste à appliquer une petite perturbation de tension alternative à l'électrode de travail et à mesurer la réponse en courant à différentes fréquences. Les mesures EIS sont réalisées dans une gamme de fréquences de 100 MHz à 100 kHz, permettant une analyse détaillée des processus électrochimiques.

Les données EIS sont souvent représentées sous forme de diagrammes de Nyquist et de Bode. Le diagramme de Nyquist montre l'impédance complexe avec la partie réelle (Z') et imaginaire (Z''). Les éléments importants à rechercher dans ces diagrammes incluent la résistance de solution (R_s), qui est l'interception avec l'axe réel à haute fréquence, et la résistance de transfert de charge (R_{ct}), représentée par le diamètre du semi-cercle à moyenne fréquence. Un arc semi-circulaire bien défini indique une bonne réactivité de transfert de charge, tandis qu'une droite inclinée à basse fréquence peut être associée à la diffusion de Warburg, caractérisant la diffusion des ions dans le matériau.

L'EIS sera particulièrement utile pour les matériaux $\text{Cu}/\text{CuO}_x/\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}/\text{FeO}_x/\text{Fe}(\text{OH})_3$ car elle permettra de distinguer les différentes contributions à l'impédance globale, telles que la résistance de solution, la résistance de transfert de charge et la capacité double couche. En analysant ces paramètres, nous pourrions évaluer la conductivité électrique, la réactivité de surface et la capacité de diffusion ionique des matériaux. Pour les matériaux cuivrés et ferreux, une faible résistance de transfert de charge et une capacité de diffusion ionique élevée seront des indicateurs de bonnes performances électrochimiques.

Les modèles équivalents de circuit, souvent utilisés pour ajuster les données EIS, peuvent fournir des informations détaillées sur la structure interne et les interactions électrochimiques des matériaux. Ces modèles peuvent inclure des éléments comme des résistances, des capacités constantes (CPE), et des éléments de diffusion pour représenter fidèlement le comportement électrochimique observé.

Dans le contexte de notre étude, la spectroscopie d'impédance électrochimique, réalisée avec la station de travail électrochimique Voltalab, permettra de caractériser précisément les matériaux à base de fer et de cuivre en fournissant des informations essentielles sur leur résistance interne, leur capacité de charge et leur comportement de diffusion ionique.

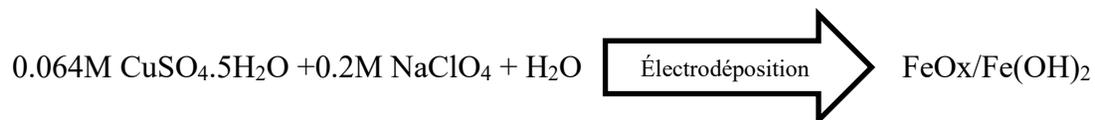
CHAPITRE 4

SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX À BASE DE CUIVRE (Cu/CuO_x/Cu(OH)₂) :

DISCUSSIONS DES RÉSULTATS

4.1 ANALYSE STRUCTURALE, MORPHOLOGIQUE ET CHIMIQUE

Généralement, les matériaux à base d'oxyde de cuivre avec différents états d'oxydation et différentes morphologies existent en trois phases : ténorite (CuO), oxyde cuivreux (Cu₂O), et l'hydroxyde cuivrique Cu(OH)₂ [30].



Les échantillons synthétisés sont présentés dans le Tableau 4.1 et sont fonction du ratio en volume de la solution de sulfate de cuivre (CuSO₄) dans la solution de dépôt.

L'observation des matériaux obtenus permet de distinguer trois groupes en fonction de la colorimétrie observée : groupe 1 (1 ml Cu, 2 ml Cu) ; groupe 2 (3 ml Cu, 5 ml Cu) ; et groupe 3 (10 ml Cu, 15 ml Cu). Le Tableau 4.2 classe les matériaux à base de cuivre en fonction de leur colorimétrie et de leur structure attendue. Afin de garantir la correspondance des matériaux synthétisés avec les structures attendues, des analyses structurales complémentaires doivent être menées, notamment les analyses SEM, EDX, XRD et ATR-FTIR. Pour cela, nous allons sélectionner

un échantillon par groupe pour la suite de nos analyses : il s'agit des échantillons **1 ml Cu**, **5 ml Cu** et **15 ml Cu**

TABLEAU 4.1 : Liste des échantillons de dépôt de Cuivre et caractéristique

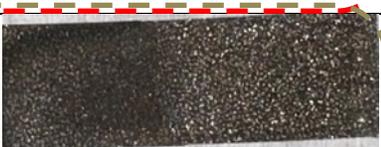
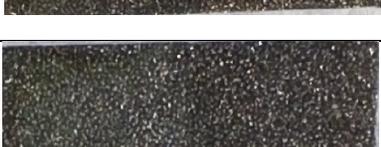
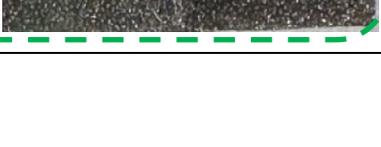
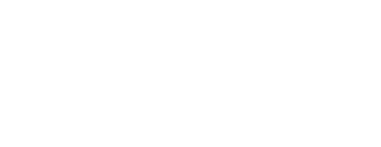
| Identification des échantillons | Vol. 0.064M CuSO ₄ .5H ₂ O (ml) | Vol. H ₂ O (ml) | Vol. 0.2M NaClO ₄ (ml) | Image | |
|---------------------------------|---|----------------------------|-----------------------------------|---|---|
| | | | | Coating | Substrat |
| 15 ml Cu | 15 | 15 | 30 |  |  |
| 10 ml Cu | 10 | 20 | 30 |  |  |
| 5 ml Cu | 5 | 25 | 30 |  |  |
| 3 ml Cu | 3 | 27 | 30 |  |  |
| 2 ml Cu | 2 | 28 | 30 |  |  |
| 1 ml Cu | 1 | 29 | 30 | | |

TABLEAU 4.2 : caractéristique structurale et colorimétrie des matériaux à base de cuivre (Cu)

| | Cuivre (Cu) | Oxyde cuivreux (Cu ₂ O) | Ténorite (CuO) | Hydroxyde cuivrique (Cu(OH) ₂) |
|-----------|--------------|------------------------------------|------------------------------------|--|
| Couleur | Rouge orangé | Rouge ou orangé | Noir ou gris foncé | bleu ou vert |
| Structure | Cristalline | Cristaux cubiques | Cristaux monocliniques ou cubiques | Cristaux monocliniques ou tricliniques |

La Figure 4.1 (a) montre les modèles XRD d'une mousse de Nickel vierge (NiF) et de trois films minces composites CuO/Cu électrodéposés, notés 1ml Cu, 5ml Cu et 15ml Cu et permet d'analyser la structure cristalline des matériaux. Ces films ont été préparés en utilisant différentes concentrations de solution ionique de cuivre (Cu) (respectivement 1 ml, 5 ml et 15 ml). Dans tous les diagrammes de diffraction, deux pics de diffraction significatifs sont observés à $\sim 45,1^\circ$ et $\sim 52,3^\circ$ attribués à des réflexions du pic cristallin de Ni provenant du substrat en mousse de Nickel et marqués « NiF » [JCPDS # 01-078-07533]. Deux nouveaux pics distinctifs sont apparus autour de $\sim 43,2^\circ$ et $50,3^\circ$ dans le profil XRD des échantillons composites, correspondant aux plans (111) et (200) de Cu. L'intensité du pic de Cu est nettement plus élevée dans l'échantillon de 15 ml de Cu que dans l'échantillon de 5 ml de Cu, reflétant un dépôt de Cu plus élevé dans l'échantillon de 15 ml de Cu [JCPDS # 04-836]. Il est intéressant de noter que le modèle XRD de l'échantillon de 1 ml de Cu ne montre aucune trace de pics de Cu, ce qui indique un dépôt minimal de Cu en raison de l'utilisation d'une concentration de Cu plus faible lors de l'électrodéposition. La Figure 4.1 (b) montre la vue agrandie des motifs XRD superposés des trois films minces composites Cu/CuO_x/Cu(OH)₂

électrodéposés à la plage de 35 à 55°. Un pic mineur est observé à 35,5 sur l'échantillon 5ml Cu probablement attribué au plan (111) de CuO [JCPDS # 48-1548].

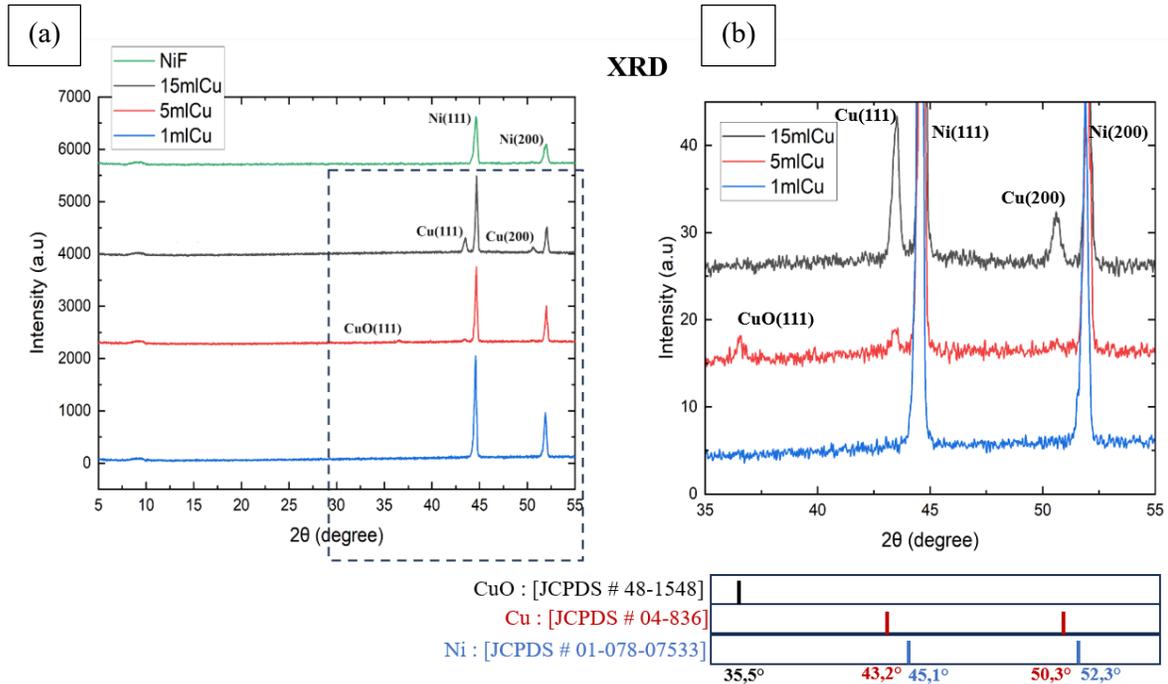


Figure 4.1 : Modèle XRD des films minces de composé cuivré électrodéposé sur des substrats de Mousse de Nickel (NF) (a) modèle complet sur la plage 2θ (5-55°) y compris le (NF) et (b) modèle zoomé sur la plage d'intérêt 2θ (35-55°). Les rapports molaires de solution de Cuivre 1ml, 5ml, 15ml respectivement pour les échantillons 1ml Cu, 5ml Cu, 15ml Cu

Suivant les observations et les résultats obtenus, les pics observés à 43,2 et 50,3 sont présents sur l'échantillon 15ml Cu, elles décroissent, mais reste présent sur l'échantillon 5ml Cu et disparaît complètement sur l'échantillon 1ml Cu. Cette décroissance est proportionnelle à la réduction de la concentration en cuivre dans la solution ionique de dépôt. Notons également qu'un plus grand dépôt de cuivre signifie un moins bon ratio de dépôt d'oxyde/hydroxyde de cuivre sur l'électrode. Pour améliorer la compréhension des performances énergétiques des électrodes, plusieurs tests complémentaires doivent être réalisés sur les échantillons. En effet, bien que l'analyse par diffraction des rayons X (XRD) soit utile, elle présente des limites. Tout d'abord, elle ne permet pas de détecter

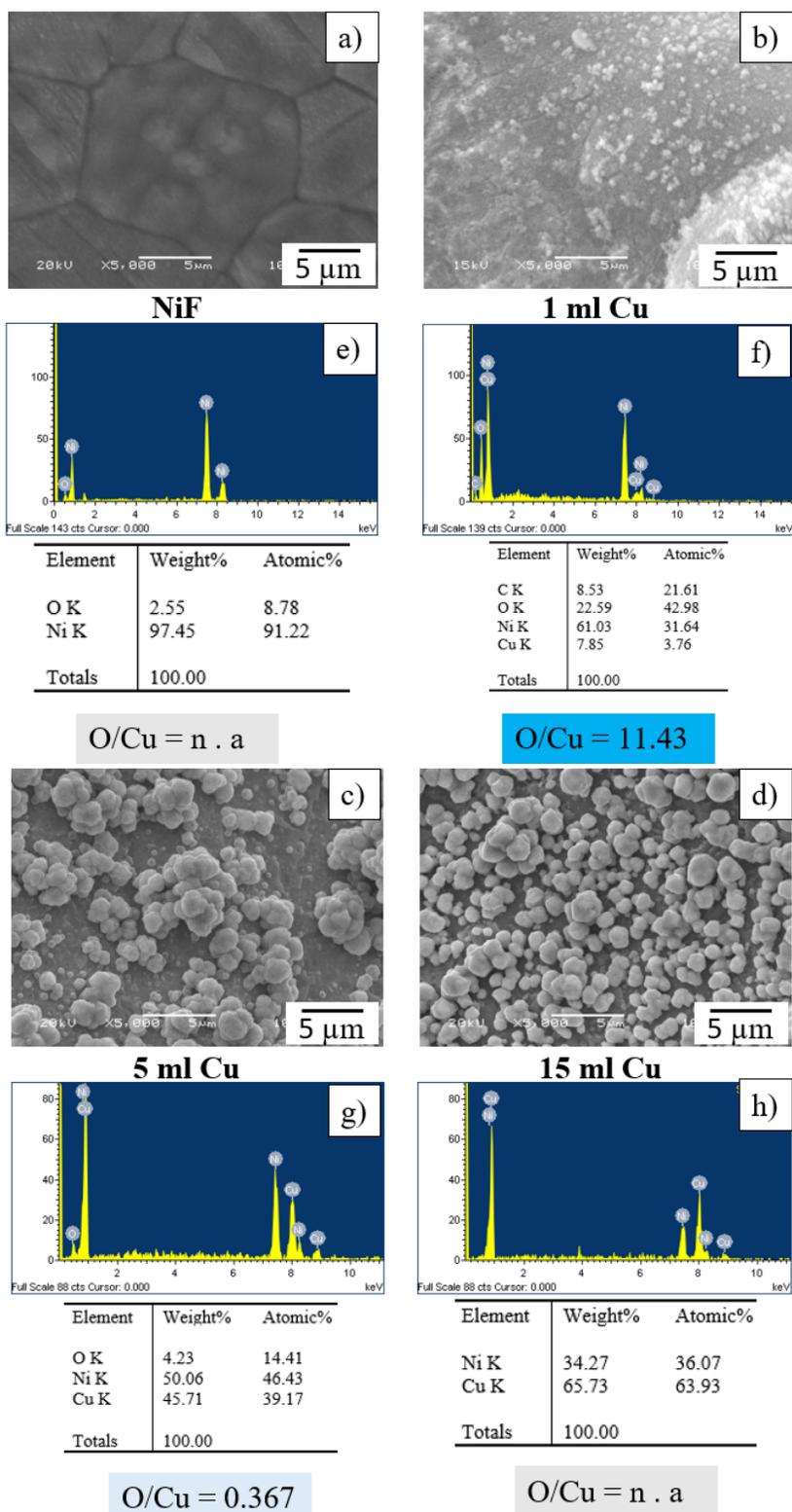


Figure 4.2 : Micrographie MEB et analyse EDX des échantillons de films minces de composé cuivré électrodéposé sur du NiF (d, h) échantillons 15ml Cu (c, g) échantillons 5ml Cu (b, f) échantillons 1ml Cu (a, e) substrat de mousse de nickel nu (NF).

les matériaux de type oxyde/hydroxyde qui sont de nature amorphe, contrairement à la microscopie électronique à balayage (MEB) qui offre cette capacité.

De plus, le XRD ne fournit pas d'informations sur la composition chimique des échantillons. Ainsi, pour obtenir une vision plus complète, il est nécessaire d'utiliser des techniques telles que l'analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflexion totale atténuée (ATR-FTIR). Ces tests permettront de mieux définir la composition des dépôts et d'affiner notre compréhension des matériaux étudiés.

La Figure 4.2 (a) présente l'analyse des morphologies par MEB du substrat de NF qui fait office de référence. Elle présente une surface lisse car aucun dépôt n'a été effectué sur celle-ci. La Figure 4.2 (b) quant à elle met en évidence la morphologie de l'échantillon 1 ml Cu qui présente des particules granulaires de petite taille irrégulière en surface avec une densité faible et peu d'agglomérats. La nature amorphe des particules déposées (taille de l'ordre du nanomètre) tend à confirmer l'absence de dépôt de cuivre pur (qui sont de nature cristalline) et justifie également l'absence de pic de diffraction $\text{CuO}_x/\text{Cu}(\text{OH})_2$ car l'XRD ne permet pas de mesurer les particules amorphes (Figure 4.1). Les Figures 4.2 (c) et (d) représentent respectivement l'échantillon 5 ml Cu et 15 ml Cu. Elles présentent en leurs surfaces des particules en forme de perles agglomérées de nature cristalline de plus grande taille et plus régulières, avec une densité plus élevée, ce qui tend à confirmer la formation d'une grande quantité de cuivre pur et peu de dépôt d'oxyde de cuivre [59].

L'analyse EDX prend pour référence l'échantillon NiF nu (Figure 4.2 (e)). Dans l'échantillon 1ml Cu de la Figure 4.2 (f), le rapport O/Cu est très élevé (11.43), témoignant d'une forte présence d'oxydes, ce qui pourrait avoir un impact significatif sur la capacité spécifique des films minces en revanche, dans l'échantillon 5ml Cu de la Figure 4.2 (g), le rapport O/Cu est beaucoup plus faible (0.367), indiquant un ratio en oxyde plus bas ce qui pourrait réduire la capacité spécifique des films

minces en limitant les sites actifs disponibles pour l'intercalation des ions Cu^{2+} . Sur la Figure 4.2 (h) de l'échantillon 15ml Cu, aucun oxygène n'est détecté, suggérant ainsi une absence totale d'oxydes de cuivre. Afin d'appuyer les informations obtenues par EDX, des analyses ATR-FTIR ont également été effectuées.

L'étude spectrale ATR-FTIR de $\text{Cu}/\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ a déjà été abordée dans différentes sources documentaires [24,25]. Selon ces études, la région caractéristique des liaisons métal-oxygène présente un pic d'absorption dans la plage spectrale de 600 à 400 cm^{-1} [60,61]. En plus de la liaison métal-oxygène, une bande vibrationnelle est également observée dans la plage de 3600 à 3200 cm^{-1} et à 1630 cm^{-1} , correspondant respectivement aux vibrations d'étirement et de flexion d'O-H [60,61]. Pour le $\text{Cu}(\text{OH})_2$, il a été signalé que la vibration de la liaison Cu-OH apparaît autour de 1404 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} , 1114 cm^{-1} et 1010 cm^{-1} [60,61].

La Figure 4.3 présente le spectre ATR-FTIR, la vibration d'étirement Cu-O a été observée à 640 cm^{-1} et 470 cm^{-1} dans tous les échantillons. Cela confirme la présence de CuO dans le revêtement et concorde bien avec les résultats précédents. Cependant, la présence de la liaison vibratoire Cu-OH ne peut être observée que dans l'échantillon 1 ml à 1360 cm^{-1} et 1010 cm^{-1} , correspondant à la phase orthorhombique de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et confirmant également la présence de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dans l'échantillon. De plus, les pics d'absorption à 3200 cm^{-1} et 1640 cm^{-1} apparaissent dans l'échantillon 1 ml, indiquant les vibrations d'étirement et de flexion du groupe hydroxyle. L'étude ATR-FTIR suggère que la formation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est plus favorisée dans l'échantillon de 1 ml pendant la déposition électrochimique par rapport aux autres échantillons, avec une conversion partielle de CuO se produisant pendant le recuit de l'échantillon. Cependant, dans les échantillons de 5 ml et 15 ml, la déposition de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ devient moins significative, voire négligeable, entraînant l'absence du pic de liaison Cu-OH [24].

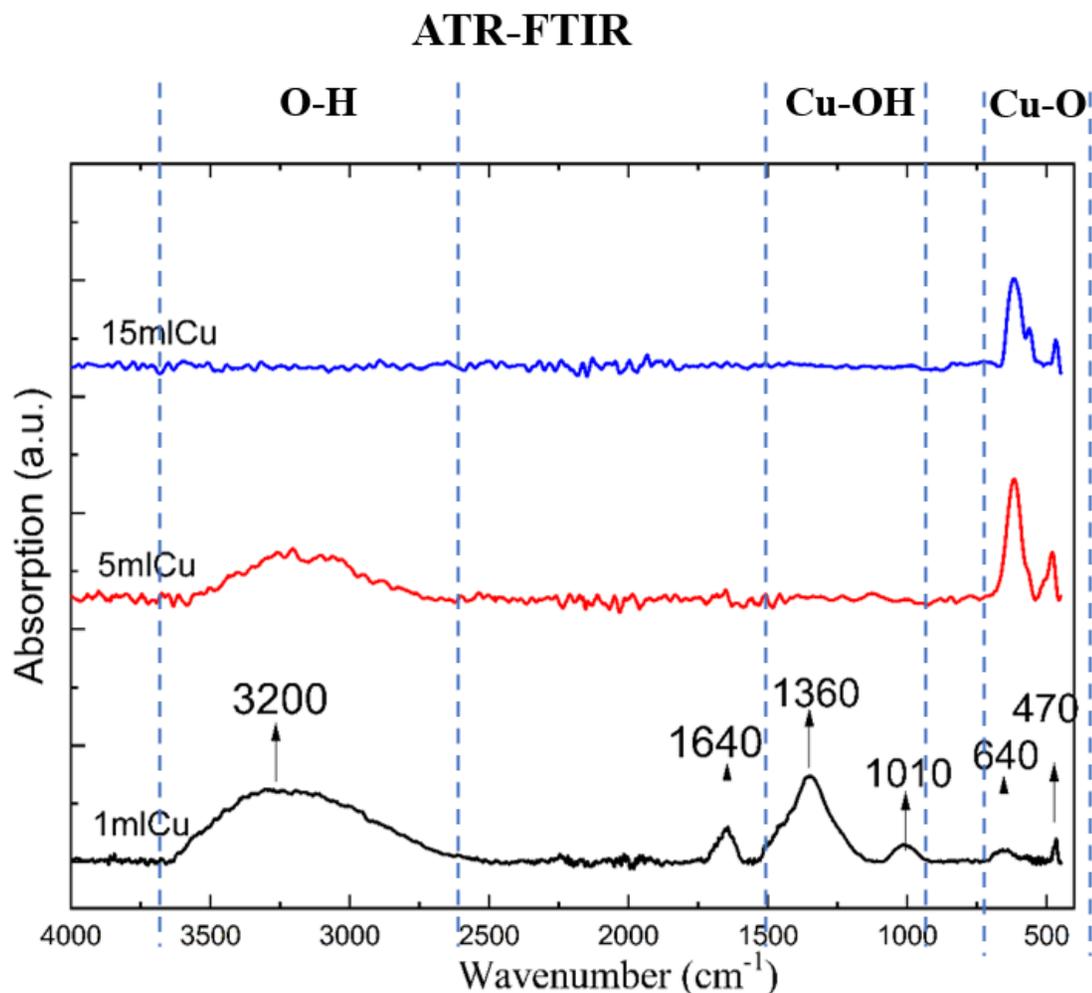


Figure 4.3 : Spectre ATR-FTIR des films minces de composé cuivré électrodéposé sur des substrats de Mousse de Nickel (NF) avec les rapports molaires de solution de Cuivre 1ml, 5ml, 15ml respectivement pour les échantillons 1ml Cu, 5ml Cu, 15ml Cu.

Au sortir de la caractérisation physico-chimique (Structure et morphologie), L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) révèle des différences significatives selon la concentration de solution de cuivre utilisée, avec une intensité croissante des pics de cuivre avec une concentration plus élevée. La microscopie électronique à balayage (MEB) confirme ces observations, montrant des particules plus grandes et plus régulières à concentration élevée. Les analyses spectroscopiques EDX et ATR-FTIR confirment la présence de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ avec possible conversion partielle de CuO lors du recuit dans les matériaux a concentration plus faible (1ml Cu) ce qui tend à mettre en évidence la qualité de

supérieur de cette composition sur les autres. Cette approche multidisciplinaire souligne l'importance de considérer à la fois la composition et la morphologie pour concevoir des électrodes efficaces pour le stockage d'énergie. Nous pouvons dès lors nous pencher sur l'analyse électrochimique qui nous permettra de caractériser les réactions redox dans les matériaux ainsi que de quantifier leur performance.

4.2 ANALYSE ÉLECTROCHIMIQUE

Afin de conforter les résultats obtenus sur les analyses structurales, morphologiques et chimiques des échantillons d'oxyde/hydroxyde de cuivre, des tests électrochimiques ont été effectués et les données obtenues à la suite de ces tests ont été compilées et analysées afin d'en ressortir les éléments présentés ci-dessous.

L'étude de l'effet de la concentration en sulfure de cuivre dans la solution de dépôt et son impact sur les propriétés capacitatives des matériaux électrodéposés vont être testée et analysée en quatre étapes : la voltammétrie cyclique (CV), la charge-décharge galvanostatique (GCD), la rétention de charge (CR) la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

Des courbes CVs ont été obtenues suivant différents rapports molaires de CuSO_4 : 15ml Cu ; 5ml Cu ; 1ml Cu. La Figure 4.4 montre le graphique compilé de ces courbes avec une vitesse de balayage de 5 mV. Les formes non rectangulaires ainsi que les pics d'oxydation et de réduction observées sur tous les échantillons testés suggèrent que le stockage de charge est associé à des réactions redox de Faraday avec des caractéristiques de type batterie. On observe 2 pics d'oxydation et 2 pics de réduction pouvant être corrélés respectivement aux réactions redox du Cu (0) – Cu (I) et du Cu (I) - Cu (II) comme le montrent les Équations. 4.1 et 4.2 [62-63].

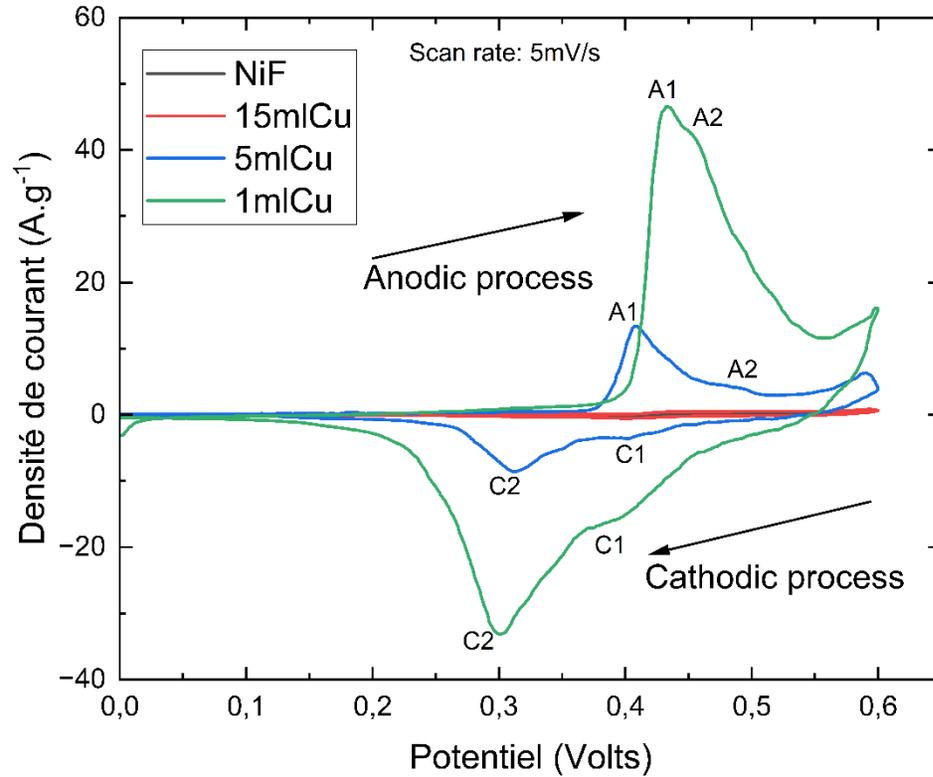
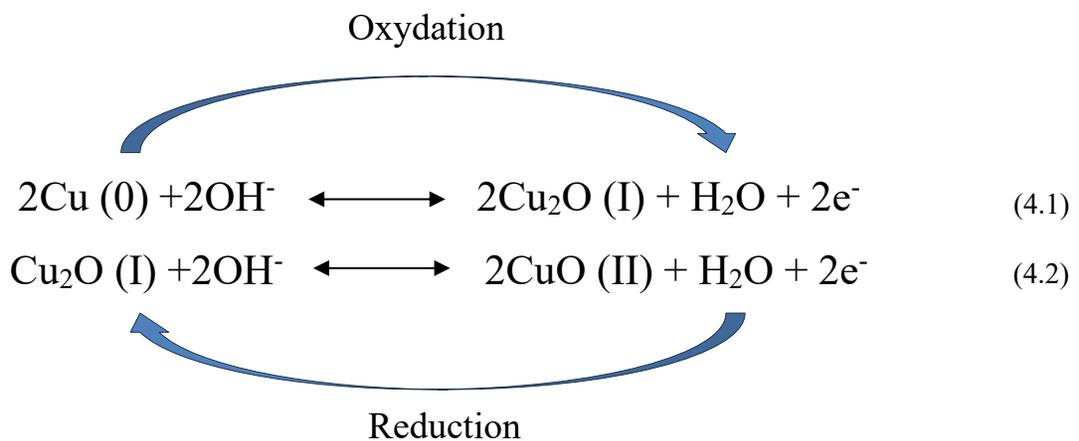


Figure 4.4 : Courbes de Voltammétrie cycliques (CV) des échantillons de films minces de composé cuivré au rapport molaire 1ml, 5ml, 15ml pour les échantillons respectifs 1ml Cu, 5ml Cu 15ml Cu et avec référence le substrat de nickel nu (NiF). On observe les différents pics d'oxydation (A1, A2) et de réduction (C1, C2) à 5mV/s



L'électrode de film mince 1ml Cu présente une surface et une réponse en courant plus grandes dans la courbe CV par rapport aux autres électrodes, indiquant une accumulation de charge plus élevée et des performances capacitives supérieures. Notons également que cette remarque s'applique de façon graduelle suivant le volume du précurseur de Cuivre dans la solution de dépôt.

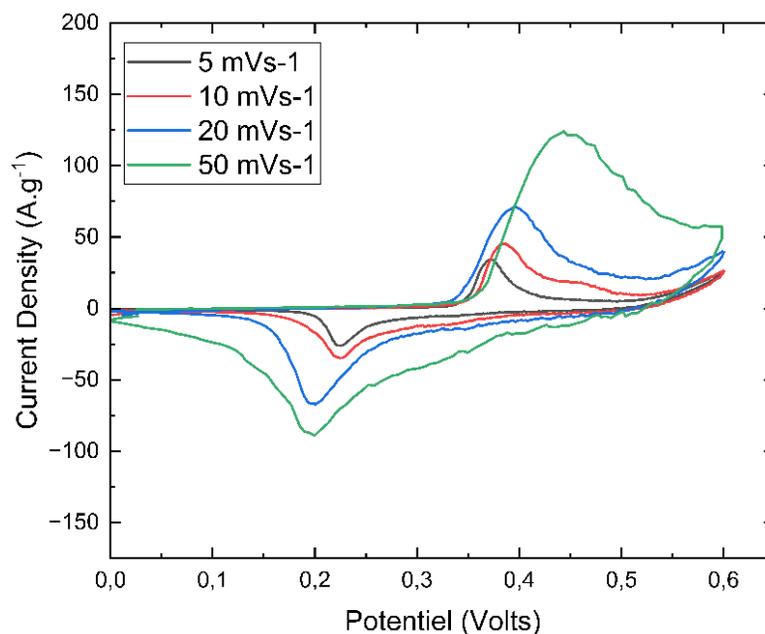


Figure 4.5 : Courbes de Voltammétrie cycliques (CV) de l'échantillon 1ml Cu avec rapport molaire de 1ml. Comparaison des formes des courbes CV obtenues aux taux de balayage respectifs 50 mV/s, 20 mV/s, 10 mV/s, 5 mV/s.

La Figure 4.5 présente les courbes de CV de l'échantillon 1ml Cu suivant différents taux de balayage. Le graphique présente des pics d'oxydation et de réduction de forme comparable aux matériaux de type batterie. Avec une augmentation de la vitesse de balayage, le courant mesuré augmente également. Cette augmentation du courant est utilisée comme base pour déterminer divers paramètres électrochimiques, tels que le stockage de charge et la cinétique de réaction. On peut distinguer la région de la double couche électrique (EDL) et la région de pseudocapacitance dans le profil de la VC. Initialement, le courant commence à augmenter et à se stabiliser (c'est la région de

l'EDL), mais une fois atteint $\sim 0,35V$, la réaction redox devient active et le courant augmente de manière agressive (c'est la région pseudocapacitif) [16].

La Figure 4.6 présente les courbes GCD obtenues pour les films minces nanocomposites Cu/CuO_x/Cu(OH)₂ à un courant spécifiques de $1 A.g^{-1}$. La nature non linéaire des courbes GCD avec des plateaux de tension confirme les réactions faradiques indicatives des comportements de type batterie. On remarque aussi une très faible chute de potentiel significative (V_{IR}) entre les courbes de charge et de décharge pour tous les films minces, ce qui indique une bonne conductivité [9-12]. La composition 1ml Cu présente des courbes de décharge plus étendue par rapport aux autres rapports molaires, suggérant une capacité spécifique plus élevée pour cette électrode.

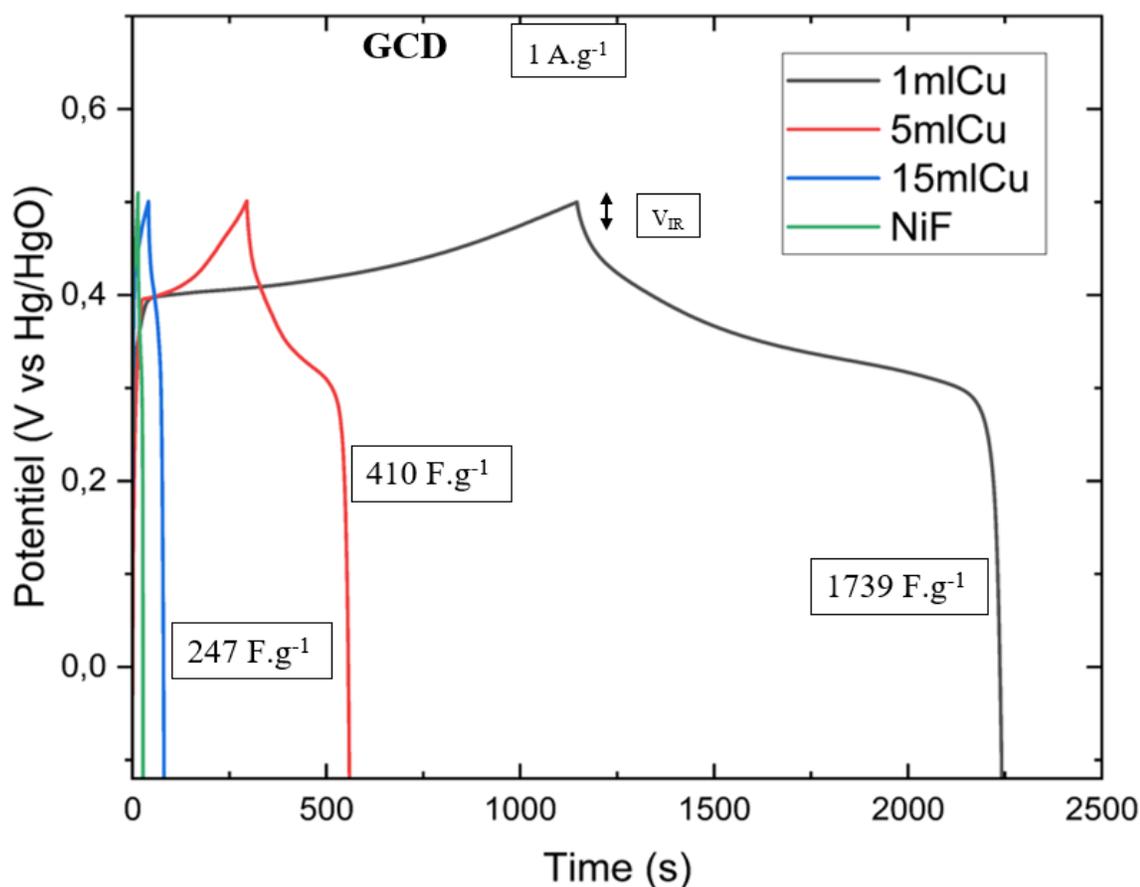


Figure 4.6 : Courbes de Charge-décharge galvanostatique (GCD) des échantillons de films minces de composé cuivré au rapport molaire 1ml, 5ml, 15ml pour les échantillons respectifs 1ml Cu, 5ml Cu 15ml Cu et avec référence le substrat de nickel nu (NiF) à $1A.g^{-1}$

Les valeurs de capacité spécifiques ont été calculées à partir des courbes GCD de la Figure 4.6 à un courant spécifique de 1 A/g grâce à l'aide de l'équation 4.3 pour différents rapports molaires : 1739 F.g⁻¹ (1ml Cu), 410 F.g⁻¹ (5ml Cu) et 247 F.g⁻¹ (15ml Cu). La valeur de capacité spécifique enregistrée pour 1ml Cu est bien supérieure à celles rapportées par d'autres études sur les électrodes à base de Cuivre [3-6].

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta v}$$

Avec :

C (F.g⁻¹) est la capacité spécifique
I (A) est le courant appliqué
V est le potentiel (v)
m (g) est la masse de matière électroactive

(4.3)

Dans l'ensemble, les résultats suggèrent que le choix du rapport molaire du précurseur de cuivre dans la préparation de films minces nanocomposites CuO_x/Cu(OH)₂ influence de manière significative leurs performances électrochimiques, le rapport noté 1ml Cu démontrant un comportement capacitif supérieur dans les analyses CV et GCD. L'absence de chute de potentiel significative indique une bonne conductivité pour tous les films minces. L'étude fournit des informations précieuses pour la conception de matériaux d'électrodes pour les applications de supercondensateurs.

Les trois électrodes ont également subi un test de stabilité présenté dans la Figure 4.7. La première électrode 1ml Cu, avec un rapport molaire de 1 ml de CuSO₄ dans la solution de dépôt, affiche une capacité spécifique initiale élevée de 1280 F.g⁻¹ à 20 A.g⁻¹, mais après 1000 cycles, sa rétention de charge chute à 32.2%, indiquant une dégradation notable de ses performances. La deuxième électrode, avec un rapport molaire de 5 ml, montre une capacité spécifique initiale plus modeste de 297 F.g⁻¹, mais présente une meilleure rétention de charge de 61.3% après 1000 cycles. En revanche, la troisième électrode, avec un rapport molaire de 15 ml, affiche une capacité spécifique initiale de 113 F.g⁻¹, mais maintient une rétention de charge décente à 67.7% après 1000 cycles.

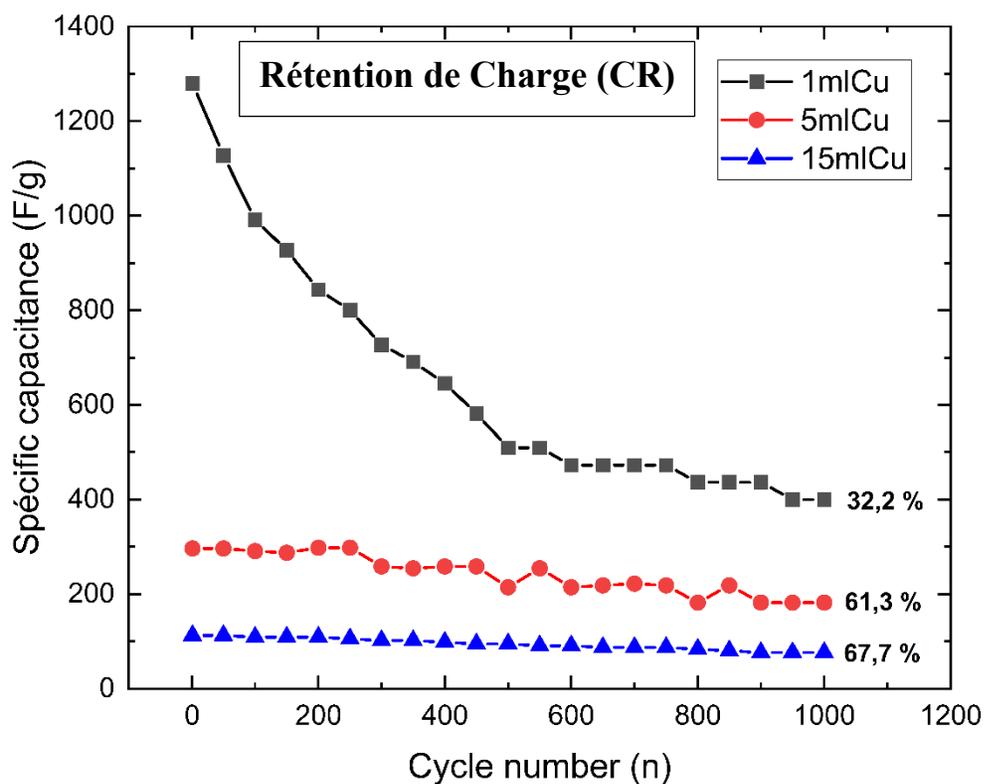


Figure 4.7 : Performance cyclique des échantillons 1ml Cu, 5ml Cu, 15ml Cu obtenu après 1000 cycles avec un courant spécifique de $20\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$. Les pourcentages de rétention de charge sont notés en %

On se rend ainsi compte que le matériau présentant la capacité spécifique initiale la plus élevée est celui présentant la stabilité de cycle la plus faible. Ces résultats suggèrent que le rapport molaire dans la solution de dépôt influence significativement les performances de rétention de charge et des investigations approfondies sont nécessaires pour comprendre les mécanismes sous-jacents de dégradation et d'amélioration, en vue d'optimiser les propriétés des électrodes pour des applications de supercondensateurs [63].

Nyquist

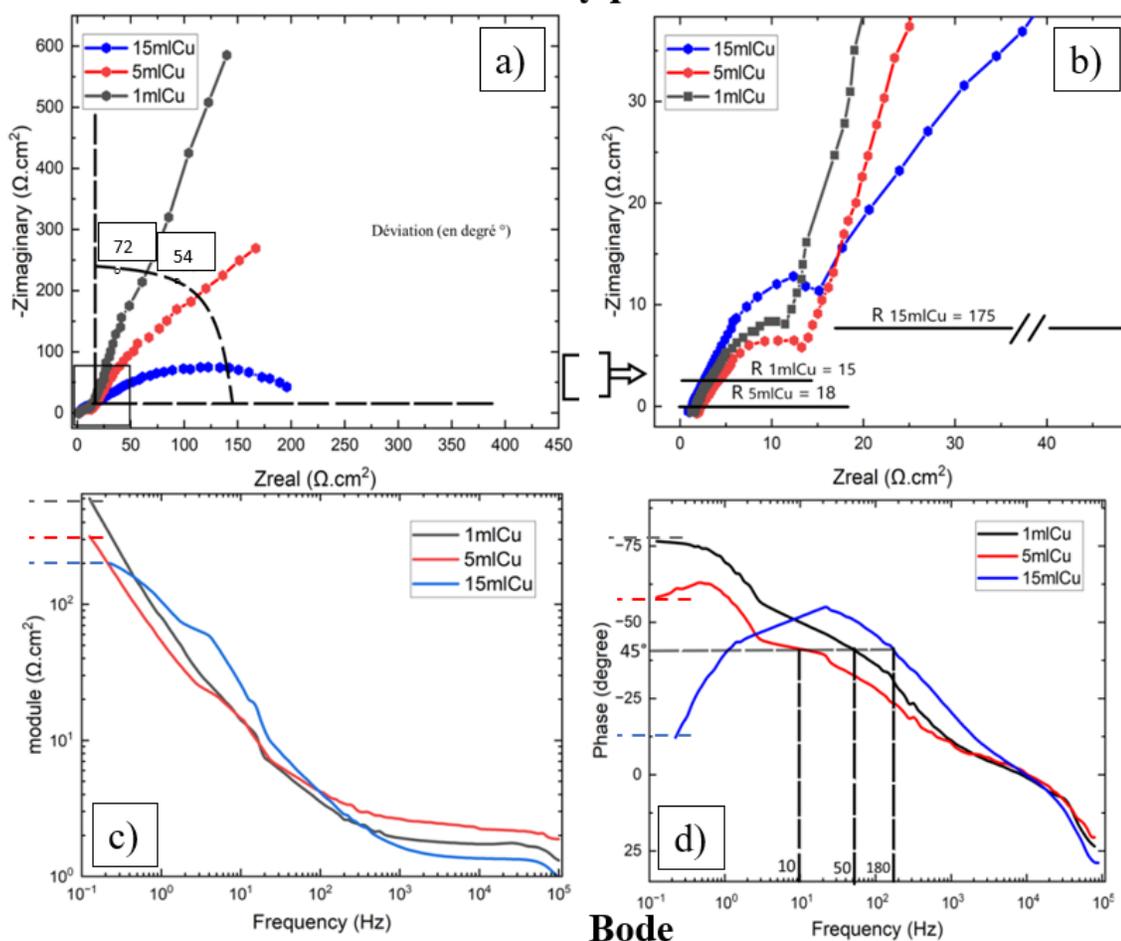


Figure 4.8 : Spectroscopie d'impédance électrochimique EIS a) Courbes de Nyquist complet avec angle de déviation en degré b) zoom sur la plage d'impédance Z (0-40 $\Omega.cm^2$) et valeur de résistance de transfert de charge c) Diagramme de Bode en module d) diagramme de Bode en phase des échantillons de films minces de composé cuivré au rapport molaire 1ml, 5ml, 15ml pour les échantillons respectifs 1ml Cu, 5ml Cu 15ml Cu.

L'analyse de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) des trois matériaux présentés dans la Figure 4.8 révèle des différences significatives dans leurs performances électrochimiques, influencées par les conditions de synthèse. Le matériau 1ml Cu se distingue par une capacité spécifique élevée de 1739 $F.g^{-1}$ à 1 $A.g^{-1}$ et un angle de déviation capacitif de 72 degrés dans le diagramme de Nyquist. Sa faible résistance de transfert de charge de 15 $\Omega.cm^2$ indique une excellente

conductivité ionique. De plus, le diagramme de Bode en phase montre une réponse capacitive prédominante à 50 Hz, confirmant la nature capacitive du matériau.

En comparaison, le matériau 5ml Cu présente une capacité spécifique de 410 F.g⁻¹ à 1A.g⁻¹ et un angle de déviation capacitif de 54 degrés, indiquant un comportement capacitif notable, mais moins prononcé que celui du 1ml Cu. Sa résistance de transfert de charge est modérée à 18 Ω.cm², et le diagramme de Bode en phase indique une réponse capacitive à 10 Hz.

Le matériau 15ml Cu, avec une capacité spécifique de 247 F.g⁻¹ à 1A.g⁻¹, affiche un diagramme de Nyquist en forme de demi-cercle, révélant un comportement plus résistif. Sa résistance de transfert de charge est nettement plus élevée à 175 Ω.cm², confirmant une résistance ionique importante. Le diagramme de Bode en phase montre une réponse résistive à 10 Hz, soulignant la nature plus résistive du matériau.

Le TABLEAU 4.3 donne un récapitulatif des paramètres EIS observé sur les échantillons Cu/CuO_x/Cu(OH)₂

TABLEAU 4.3 : paramètres EIS des échantillons 1ml Cu, 5ml Cu et 15 ml Cu

| Échantillons | 1 ml Cu | 5 ml Cu | 15 ml Cu |
|---------------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| (a) Angle de déviation / réf : 90° | 72° | 54° | n-a |
| (b) Résistance de transfert de charge | 15 Ω.cm ² | 18 Ω.cm ² | 175 Ω.cm ² |
| (d) Angle de phase / réf : 90° | 78° | 58° | 15° |

En résumé, le Matériau 1ml Cu semble démontrer une excellente conductivité ionique et une réponse capacitive bien prononcée, tandis que le Matériau 5ml Cu montre une réponse capacitive plus marquée, mais avec une résistance de transfert de charge légèrement plus élevée. En revanche, le

Matériau 15ml Cu présente une réponse plus résistive, suggérant une moins bonne conductivité ionique. Ces observations correspondent aux conclusions antérieures et soulignent l'importance des conditions de synthèse dans l'optimisation des propriétés des électrodes pour des applications de supercondensateurs.

CHAPITRE 5

VALORISATION DES MATÉRIAUX DE MINES (synthèse de Fe/FeO_x/Fe(OH)₃) :

DISCUSSIONS DES RÉSULTATS

5.1 CONTEXTE EXPÉRIMENTAL ET SÉLECTION DU RATIO OPTIMAL DE LA SOLUTION PRÉCURSEUR DE NITRATE DE FER (Fe(NO₃)₂)

Le matériel de base mis à notre disposition est de la poudre de sulfure de fer (FeS) provenant d'une mine, dont la valeur résiduelle est insignifiante. L'objectif de cette recherche est d'expérimenter des processus de synthèse de matériaux à partir de cette poudre de FeS, afin de lui conférer une valeur ajoutée dans la fabrication de matériaux d'électrode pour supercondensateurs. Cette valorisation permettra de profiter d'une ressource bon marché et de la transformer en matériaux à forte valeur ajoutée.

5.1.1 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

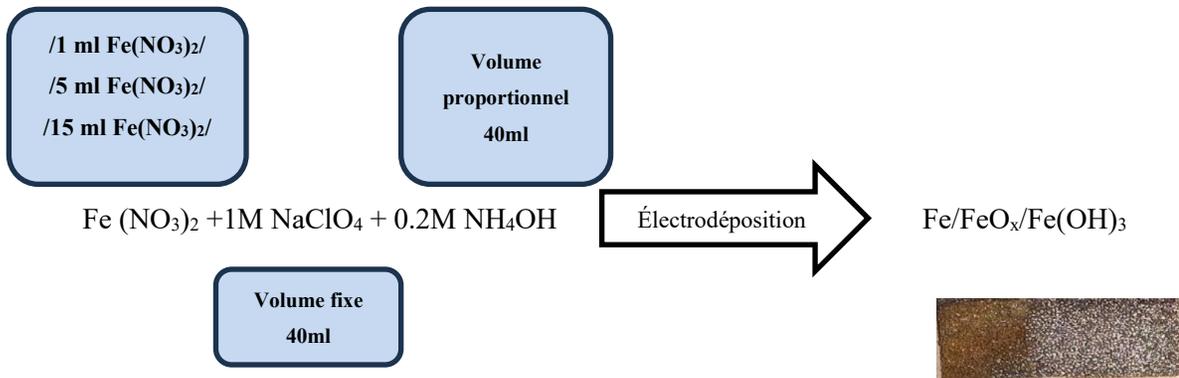
La méthodologie expérimentale a consisté à dégrader cette poudre de FeS avec de l'acide nitrique (HNO₃) pour obtenir une solution de particules qui servira de précurseur pour la synthèse des revêtements énergétiques souhaités. Les paramètres fixes considérés pour cette synthèse sont :

- Quantité de FeS : 0,5 g
- Volume d'acide nitrique (HNO₃) : 2 ml
- Volume d'eau (H₂O) : 5 ml

Ces paramètres nous permettent de préparer une solution de nitrate de fer (Fe(NO₃)₂).



Pour la suite de l'expérience, il s'agit de synthétiser des matériaux Fe/FeO_x/Fe(OH)₃ à partir de cette solution. Les réactifs et produits impliqués dans cette synthèse sont présentés dans l'équation 5.2 :



La solution électrolytique NaClO₄ est considérée comme fixe, tandis que la solution de NH₄OH sera ajustée proportionnellement au pH souhaité pour la solution de dépôt (pH = 3). La variable étudiée sera donc le volume de Fe(NO₃)₂, qui seront subdivisés en trois groupes : 1 ml, 5 ml et 15 ml. Cela nous permettra de préparer trois solutions différentes pour la synthèse de trois revêtements nommés : 1 ml Fe(NO₃)₂, 5 ml Fe(NO₃)₂ et 15 ml Fe(NO₃)₂.

Une première analyse a été effectuée pour éclairer le choix du volume optimal de Fe(NO₃)₂ dans la solution de dépôt. Les éléments considérés pour différencier ces solutions incluent l'étude ATR-FTIR, le niveau d'acidité et la nature de la solution de dépôt.

5.1.2 ANALYSE COMPARATIVE

La Figure 5.1 illustre le spectre ATR-FTIR des films minces d'oxyde/hydroxyde de fer électrodéposés sur des substrats de mousse de nickel (NiF), avec une variation de la concentration de fer dans les solutions électrolytiques utilisées. Trois courbes distinctes sont observées, chacune correspondant à un volume différent de solution de nitrate de fer : 1 ml, 5 ml et 15 ml.

Comparativement au substrat de mousse de nickel (NiF), les courbes des films minces d'oxyde de fer présentent des pics d'absorbance à des longueurs d'onde caractéristiques. Pour le spectre obtenu avec une solution de 15 ml de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, plusieurs pics d'absorbance significatifs sont identifiés, notamment à 3200, 1250, 1120, 780 et 580 cm^{-1} . Ces valeurs correspondent aux vibrations moléculaires typiques des liaisons chimiques présentes dans la structure de l'oxyde et de l'hydroxyde de fer [64-65].

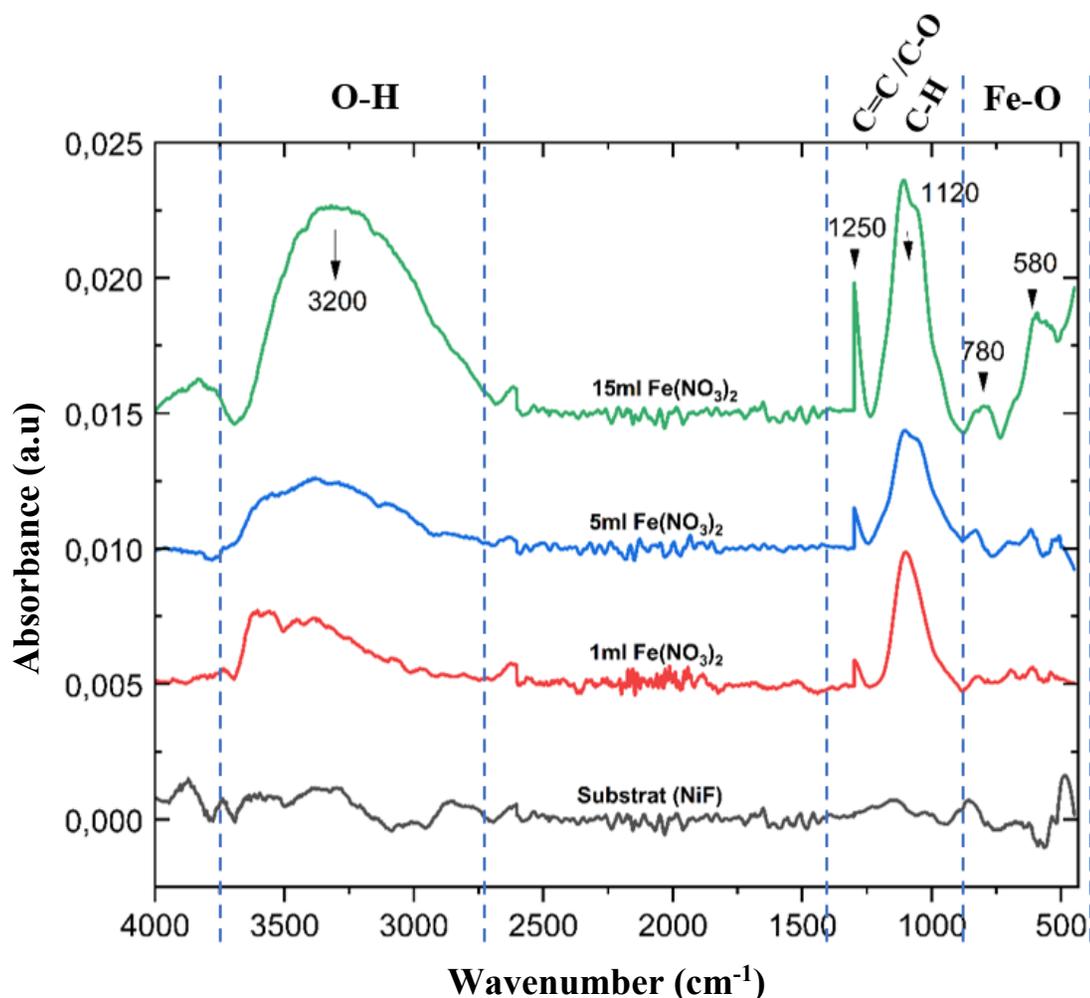


Figure 5.1 : Spectre ATR-FTIR des films minces de composé d'oxyde de Fer électrodéposé sur des substrats de Mousse de Nickel (NiF) avec les rapports molaires de solution de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$) : 1ml, 5ml, 15ml

Les courbes obtenues avec des solutions de 5 ml et 1 ml de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ présentent des caractéristiques similaires à celle de la solution de 15 ml, bien que les intensités d'absorbance soient légèrement moindres. Cela souligne néanmoins un dépôt du même type de matériaux indépendamment de la concentration en nitrate de fer choisie au départ.

❖ **Interprétation**

Mise en évidence de la similarité ATR-FTIR :

Les spectres ATR-FTIR des films minces obtenus avec des solutions de 1 ml, 5 ml et 15 ml de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ montrent des caractéristiques similaires, indiquant que le type de matériaux déposés est cohérent indépendamment de la concentration initiale de nitrate de fer.

Prise en compte des éléments de pH et considération du degré d'acidité :

Conséquence d'un pH très élevé Un pH très élevé peut entraîner la dégradation du substrat, rendant impossible le calcul de la masse des matériaux déposés, car le différentiel de masse après dépôt et avant dépôt devient négatif. De plus, un pH trop élevé peut altérer la morphologie de surface.

- **Matériaux déposés sous la mauvaise forme** Un pH inférieur à 2 peut conduire à la formation de fer métallique (Fe , Fe^{2+} ou Fe^{3+}) au lieu d'oxydes et d'hydroxydes de fer ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$). [Diagramme de pourbaix de Fe Figure 3.1 (b)]
- **Ajout excessif de NH_4OH** L'ajout excessif de NH_4OH pour ajuster le pH dilue la solution de dépôt, ce qui n'est pas souhaitable.

❖ **Conclusion de l'analyse et sélection du ratio optimal**

Le ratio utilisé pour la suite de notre recherche est celui de 1 ml de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ pour les raisons suivantes :

- **Contrôle du pH facilité** : Cette solution nécessite moins de NH_4OH pour ajuster le pH, ce qui maintient une concentration plus élevée en fer.
- **Économie de précurseur de fer** : L'utilisation de 1 ml de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ est plus économique car elle requiert une quantité plus faible de précurseurs de fer.
- **Efficacité et performance du dépôt** : Le contrôle du pH est plus aisé, car cette solution est moins acide que celles contenant 5 ml ou 15 ml de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, réduisant ainsi le risque de dégradation du substrat et garantissant la qualité des matériaux déposés.

Cette approche permet de transformer une ressource initialement de faible valeur en matériaux d'électrode à haute valeur ajoutée pour supercondensateurs, en utilisant des procédés chimiques contrôlés. L'utilisation de FeS, un matériau bon marché, pour la synthèse de composés de fer, peut potentiellement réduire les coûts et améliorer l'efficacité de production des supercondensateurs.

5.2 OPTIMISATION DU PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX ÉNERGÉTIQUE PROVENANT DE PRODUIT DE MINE (FeS)

Une fois la sélection du ratio optimal de la solution $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ effectuée (1ml), il est nécessaire d'optimiser le processus de synthèse en ajustant d'autres paramètres ayant une influence notable sur la qualité du matériau synthétisé. Parmi les paramètres pouvant être optimisés, on retrouve : le temps de dépôt, la température de séchage, le mode de dépôt, la nature de la solution de contrôle du pH (solution aqueuse basique pH = 14) et le volume d'ajout de cette solution de contrôle.

Tous ces éléments peuvent être investigués, mais pour notre étude, nous avons choisi de varier le paramètre lié au volume de la solution de contrôle. En effet, la solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ est très acide (pH = 0) et n'est donc pas adaptée à un dépôt électrochimique utilisant des substrats, ce qui résulterait

en une mauvaise qualité de dépôt et une dégradation du substrat. Il est donc primordial de déterminer le volume de solution de contrôle nécessaire pour permettre la synthèse du matériau avec les propriétés les plus adaptées à une utilisation énergétique. La solution basique choisie est l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH). Les volumes sélectionnés pour l'élaboration de la solution de dépôt qui serviront d'éléments de comparaison sont : 4 ml, 5 ml et 6,5 ml.

Les matériaux nommés 4 ml FeO_x/Fe , 5 ml FeO_x/Fe et 6,5 ml FeO_x/Fe ont été synthétisés. Nous procéderons dans ce qui suit à l'analyse physique (structure, morphologie), suivie de l'analyse électrochimique.

5.3 ANALYSE STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE DE $\text{Fe}/\text{FeO}_x/\text{Fe}(\text{OH})_3$

Les images SEM (Figure 5.2 a, b, c) et les analyses EDX (Figure 5.2 d, e, f) fournissent des informations cruciales sur les caractéristiques morphologiques et la composition élémentaire des matériaux synthétisés avec différents volumes de NH_4OH (4 ml, 5 ml, et 6,5 ml).

Dans un premier temps, l'image SEM correspondant à la solution contenant 4 ml de NH_4OH (Figure 5.2 a) révèle une surface caractérisée par des structures feuilletées avec des plis et des interstices bien définis. Cette structure semble relativement uniforme avec une bonne distribution des particules sur le substrat. Toutefois, l'analyse EDX (Figure 5.2 d) met en évidence un faible pourcentage atomique en fer (1.05 at.%) et en oxygène (39.69 at.%). Ces résultats suggèrent une formation limitée d'oxydes/hydroxydes de fer, ce qui indique une qualité moindre du matériau.

Ensuite, lorsque le volume de NH_4OH est augmenté à 5 ml, l'image SEM (Figure 5.2 b) montre une surface où des particules sphériques agglomérées se sont formées, plus denses et compactes que celles observées avec 4 ml de NH_4OH . Cette structure plus rugueuse indique une croissance des particules plus prononcée. Conformément à cette observation, l'analyse EDX (Figure 5.2 e) révèle un pourcentage atomique significativement plus élevée en fer (14.34 at.%) et en oxygène (68.67 at.%).

Ces données indiquent une formation substantielle d'oxydes/hydroxydes de fer, suggérant que ce matériau est de meilleure qualité.

Enfin, en augmentant encore le volume de NH_4OH à 6,5 ml, l'image SEM (Figure 5.2 c) montre une surface présentant des particules dispersées de manière plus aléatoire et moins compactes que celles obtenues avec 5 ml de NH_4OH . L'analyse EDX (Figure 5.2 f) révèle un pourcentage atomique en fer de 2.52 at.% et en oxygène de 48.48 at.%. Bien que ces résultats montrent une formation d'oxydes/hydroxydes de fer, ils suggèrent une qualité intermédiaire du matériau par rapport aux autres échantillons.

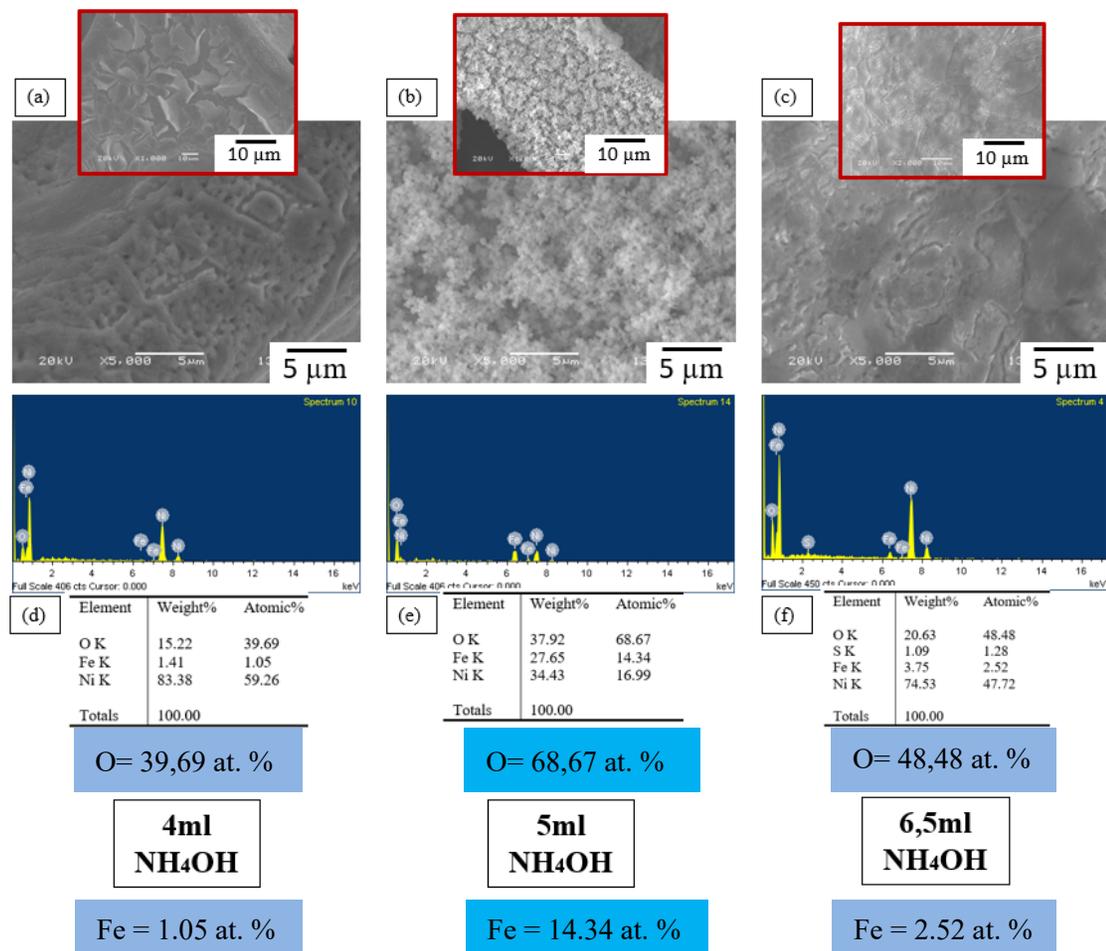


Figure 5.2 : Micrographie MEB et analyse EDX des échantillons de films minces de composé ferreux électrodéposé sur du NF. (a,d) échantillons 4 ml $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Fe}$ (b, e) échantillons 5ml $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Fe}$, (c, f) échantillons 6,5ml $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Fe}$

En résumé, le matériau synthétisé avec 5 ml de NH_4OH présente les meilleures caractéristiques morphologiques et compositionnelles. Le haut pourcentage atomique en fer et en oxygène, associée à la structure compacte et dense des particules, indique une formation significative et homogène d'oxydes/hydroxydes de fer. Pour approfondir ces résultats, une analyse complémentaire des échantillons sera réalisée par ATR-FTIR, afin de confirmer les observations faites par microscopie MEB et EDX.

La Figure 5.3 présente l'analyse des spectres ATR-FTIR des matériaux synthétisés à partir de solutions de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$) diluées dans différents volumes de NH_4OH (4 ml, 5 ml, et 6,5 ml) et permet de comparer leurs propriétés chimiques et de déterminer lequel est le plus approprié pour une utilisation en tant qu'électrode pour supercondensateur. Le spectre du substrat de mousse de nickel (NiF) montre une faible absorbance, ce qui confirme qu'il n'interfère pas de manière significative avec les signaux des films d'oxyde/hydroxyde de fer.

Pour le matériau synthétisé avec 4 ml de NH_4OH , la courbe rouge montre une absorbance modérée avec plusieurs pics distincts, notamment autour de 1200 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} , indiquant la présence de liaisons Fe-OH (hydroxyde). De plus dans l'intervalle $800\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ on constate également la présence de pics pouvant caractériser le groupe Fe-O (oxyde). En revanche, le matériau synthétisé avec 5 ml de NH_4OH présente une absorbance plus élevée, avec des pics plus définis et intenses, suggérant une plus grande concentration des groupes fonctionnels actifs, ce qui est favorable pour les applications en supercondensateurs.

Le matériau synthétisé avec 6,5 ml de NH_4OH montre la plus haute absorbance parmi les trois, avec des pics très prononcés. Bien que cette intensité élevée puisse indiquer une forte présence de certains groupes fonctionnels, une absorbance trop élevée peut également suggérer une structure moins homogène et plus poreuse, ce qui pourrait ne pas être optimal pour les performances électrochimiques.

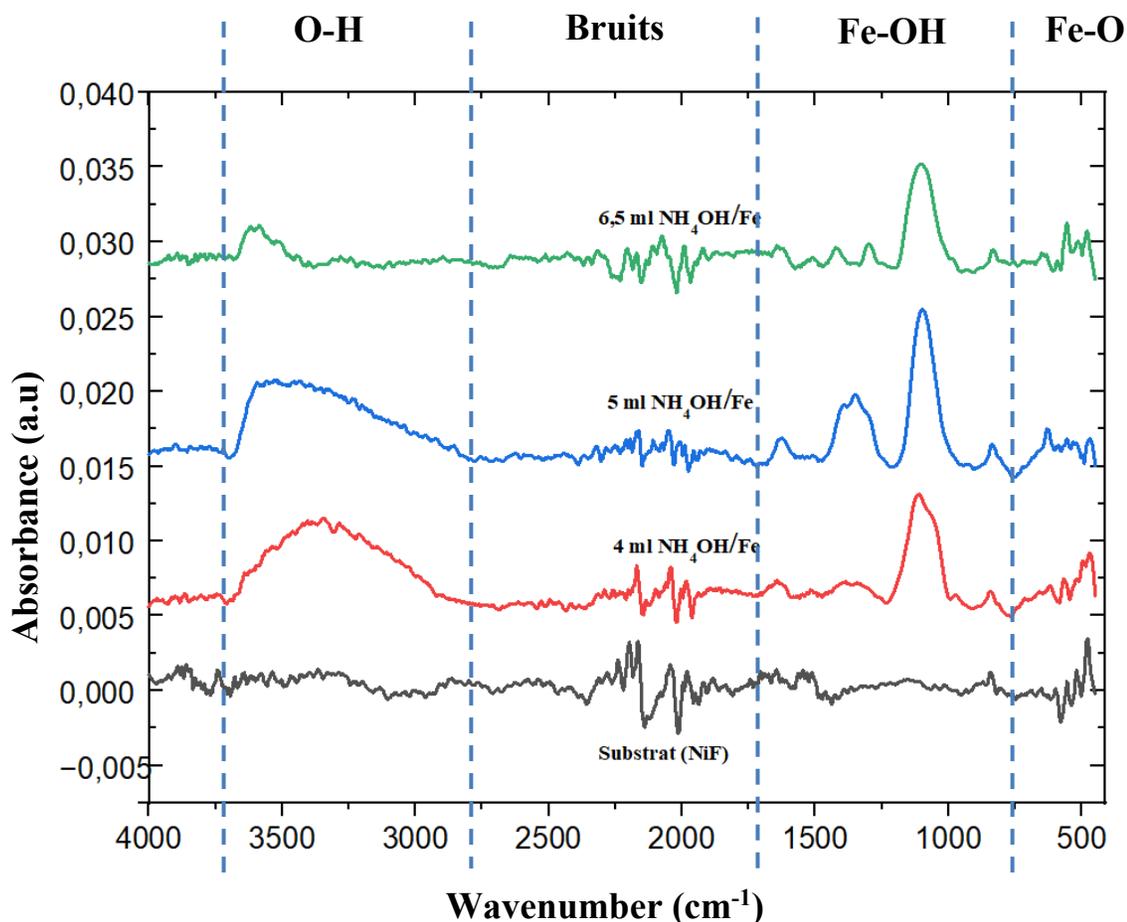


Figure 5.3 : Spectre ATR-FTIR des films minces de composé d'oxyde de Fer électrodéposé sur des substrats de Mousse de Nickel (NF) à partir d'une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ dilué avec les ratios volumiques de NH_4OH suivant : 4 ml, 5 ml, 6,5 ml

En comparant les trois spectres, le matériau synthétisé avec 5 ml de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Fe}$ semble offrir un bon compromis entre définition des pics et intensité d'absorbance, ce qui suggère une structure homogène et une bonne distribution des groupes fonctionnels actifs. Ces caractéristiques sont cruciales pour les performances des électrodes de supercondensateurs, où une surface active élevée et une bonne conductivité ionique sont nécessaires.

En conclusion, le matériau synthétisé avec 5 ml de NH₄OH/Fe apparaît comme le plus qualitatif pour une utilisation en tant qu'électrode pour supercondensateurs. Il présente une bonne intensité d'absorbance et des pics bien définis, indiquant une structure chimique favorable à une haute capacité de stockage d'énergie et une stabilité électrochimique. Le matériau synthétisé avec 4 ml de NH₄OH pourrait être une alternative viable, bien que légèrement moins performant, tandis que celui avec 6,5 ml de NH₄OH/Fe pourrait présenter des défis en termes de surabondance de certains groupes fonctionnels et d'homogénéité structurelle.

5.4 ANALYSE ÉLECTROCHIMIQUE DE Fe/FeO_x/Fe(OH)₃

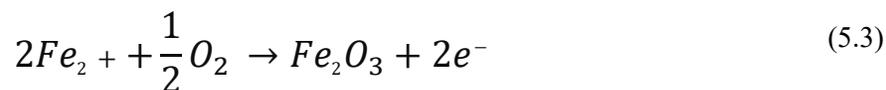
L'analyse électrochimique consiste aux tests de voltammétrie cyclique (CV), Charge-décharge galvanostatique (GCD) et Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Pour cette étude, nous allons opter pour l'échantillon correspondant au rapport molaire de 1ml de solution de fer ainsi que 5 ml NH₄OH/Fe car permet contrairement aux autres échantillons une solution de dépôt sans présence de précipité, une acidité relativement faible et une qualité globale observée physiquement plus qualitatives.

Un exemple de réaction pourrait être les réactions d'oxydation d'oxydes de fer, les équations chimiques peuvent être expressives des échanges électroniques se produisant au cours du processus. Pour l'oxyde de fer (III) Fe₂O₃ par exemple, la réaction est décrite par :



Où 6 électrons sont transférés du fer vers l'oxygène, illustrant l'oxydation du fer. Concernant l'oxyde de fer (II, III) Fe₃O₄, la réaction peut être représentée comme



Où 2 électrons sont également transférés du fer vers l'oxygène. Il convient de noter que Fe_3O_4 est un oxyde mixte où le fer peut exister dans les états d'oxydation +2 et +3 [65].

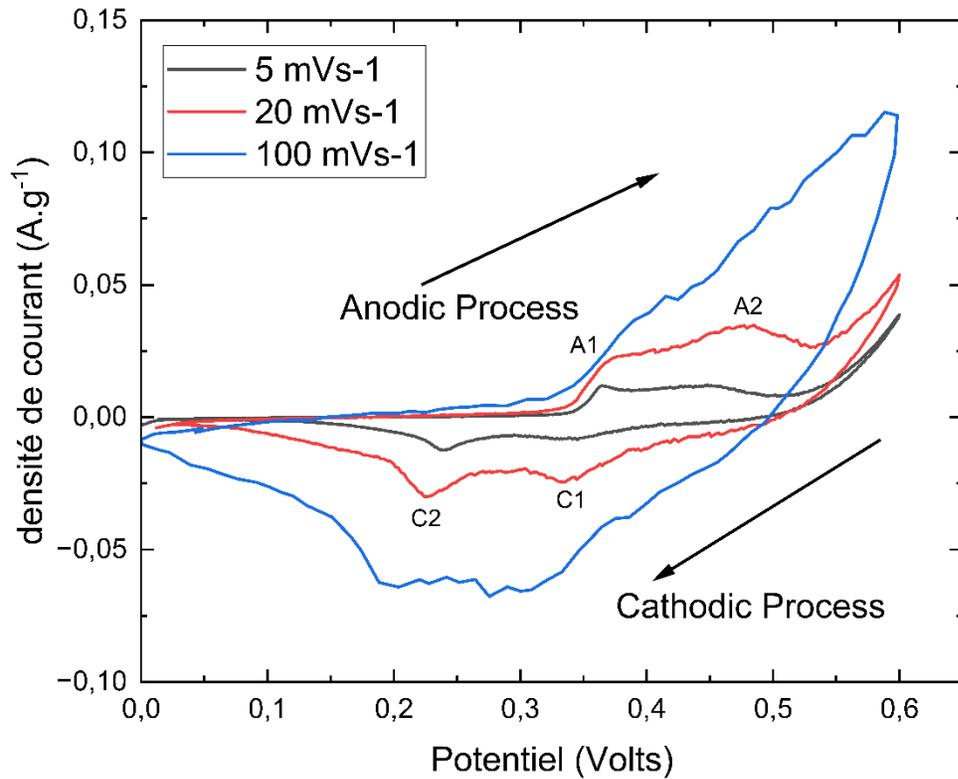


Figure 5.4 : Courbe de Voltammétrie cycliques (CV) de l'échantillon de films mince 5 ml $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Fe}$

La Figure 5.4 représente la réponse en courant résultant d'une variation continue du potentiel de l'échantillon de films minces d'oxyde/hydroxyde de fer ($\text{Fe}/\text{FeO}_x/\text{Fe}(\text{OH})_3$) pour la composition avec 5 ml NH_4OH dans la solution de dépôt électrolytique. Trois vitesses de balayage sont illustrées : 5 mVs^{-1} , 20 mVs^{-1} , et 100 mVs^{-1} . Pour la courbe noire à 5 mVs^{-1} , la densité de courant augmente lentement avec un pic anodique autour de 0,4 V (A1) et un pic cathodique vers 0,2 V (C1). Ces pics, bien définis et de faible intensité, indiquent des réactions électrochimiques contrôlées par la cinétique de surface. La courbe rouge à 20 mVs^{-1} montre une augmentation plus rapide de la densité de courant avec un pic anodique à $\sim 0,45 \text{ V}$ (A2) et un pic cathodique similaire à 5 mVs^{-1} , mais avec une densité

de courant plus élevée, indiquant une meilleure réponse électrochimique. La courbe bleue à 100 mVs^{-1} présente des pics anodiques et cathodiques décalés vers des potentiels plus élevés ($\sim 0,5 \text{ V}$) et une densité de courant plus élevée, mais les pics sont plus larges et moins définis, suggérant des limitations de diffusion des ions.

Comparativement, les pics anodiques et cathodiques se déplacent vers des potentiels plus élevés avec l'augmentation de la vitesse de balayage, ce qui est typique des systèmes électrochimiques où la diffusion joue un rôle important. La densité de courant augmente avec la vitesse de balayage, indiquant une plus grande réponse électrochimique à des vitesses plus rapides. Cependant, la définition des pics diminue, suggérant que la diffusion devient le facteur limitant à des vitesses de balayage élevées. L'écart entre les courbes anodiques et cathodiques s'agrandit, reflétant une cinétique de réaction et de diffusion différente pour les processus anodiques et cathodiques. En conclusion, la voltammétrie cyclique montre que les films minces d'oxyde/hydroxyde de fer ($\text{Fe}/\text{FeO}_x/\text{Fe}(\text{OH})_3$) ont une réponse électrochimique significative qui varie en fonction de la vitesse de balayage. À des vitesses de balayage plus faibles (5 mVs^{-1}), les réactions sont mieux définies et contrôlées par la cinétique de surface. À des vitesses plus élevées (20 mVs^{-1} et 100 mVs^{-1}), les réactions sont plus rapides et l'intensité du courant augmente, mais les limitations de diffusion deviennent apparentes. Pour une application optimale, un compromis entre la vitesse de balayage et la définition des pics doit être trouvé, en tenant compte des contraintes spécifiques de l'utilisation finale du matériau.

Les courbes de Charge et Décharge Galvanostatique (GCD) et la Performance cyclique de la Rétention de Charge (CR) fournissent des informations complémentaires sur les performances des supercondensateurs fabriqués à partir de ces matériaux. La courbe GCD, observée dans la Figure 5.5 (a), montre la réponse du matériau à un courant constant de 1 A.g^{-1} . Le plateau à environ 1900 F.g^{-1} indique une capacité spécifique remarquable, bien au-dessus des valeurs typiques rapportées dans la littérature ($200\text{-}500 \text{ F.g}^{-1}$) [7-10]. Cela démontre l'excellente performance de stockage d'énergie du

matériau. Une VIR (résistance interne) très faible signifie également que le matériau est très conducteur, ce qui améliore l'efficacité énergétique et réduit les pertes.

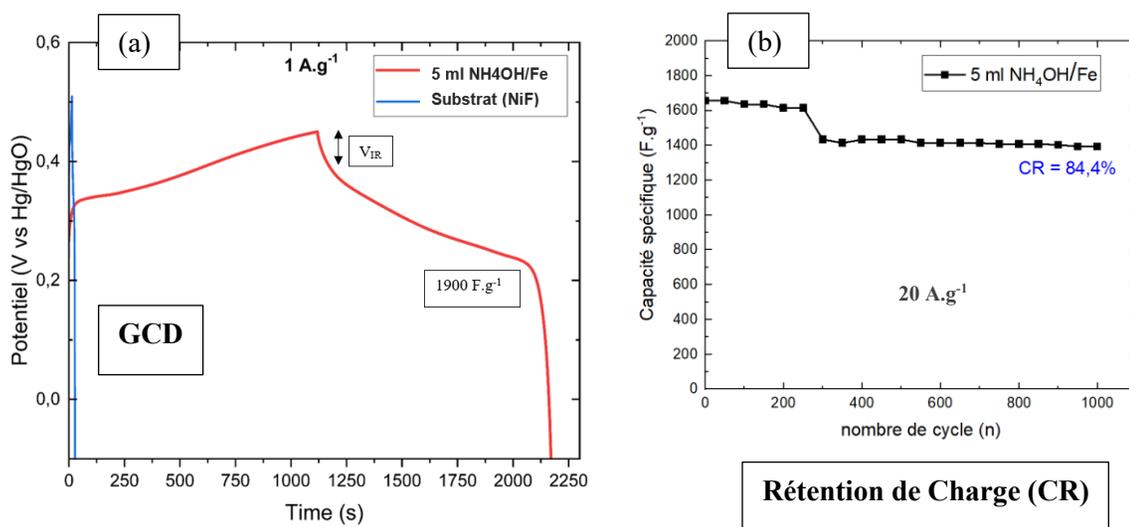


Figure 5.5 : (a) Courbe de Charge décharge Galvanostatique (GCD) à 1 A.g⁻¹ des échantillons de films minces 5 ml NH₄OH/Fe et de substrat de NiF (b) Performance cyclique de l'échantillon 5 ml NH₄OH/Fe obtenus après 1000 cycles avec un courant spécifique de 20 A.g⁻¹.

La Figure 5.5 (b) illustre la performance cyclique de la Rétention de Charge (CR), où la densité de courant est maintenue à 20 A.g⁻¹ sur 1000 cycles de charge et décharge. Avec une CR de 84,4 %, le supercondensateur conserve une grande partie de sa capacité initiale, indiquant une stabilité élevée et une bonne durabilité pour une utilisation à long terme.

En conclusion, le matériau synthétisé avec 5 ml de NH₄OH est le plus qualitatif pour une utilisation en tant qu'électrode pour supercondensateurs. Il présente une excellente capacité spécifique et une bonne rétention de charge, tout en étant comparativement plus performant que les matériaux similaires documentés dans d'autres recherches. Ces résultats suggèrent que ce matériau offre un bon

équilibre entre la surface active, la conductivité ionique, et la stabilité électrochimique, le rendant idéal pour des applications de stockage d'énergie.

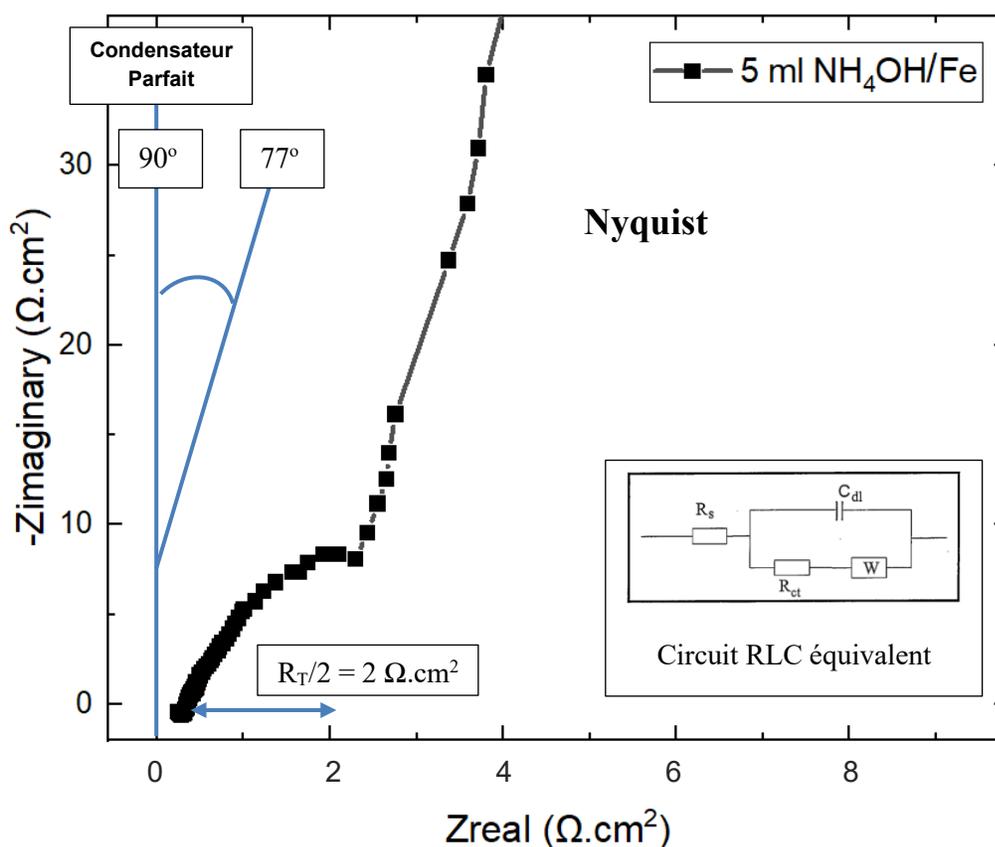


Figure 5.6 Spectroscopie d'impédance électrochimique EIS présentant la Courbe de Nyquist et le circuit RLC équivalent du matériau 5 ml NH₄OH/Fe sur la plage d'impédance Z (0-40 Ω·cm²)

L'analyse de l'impédance électrochimique (EIS) du matériau 5 ml de NH₄OH/Fe présentés dans la Figure 5.6 révèle des propriétés électrochimiques prometteuses pour une utilisation en tant qu'électrode. Le graphique de Nyquist montre une résistance totale ($R_T = R_{ct} + R_s$) d'environ 4 Ω·cm², suggérant une faible résistance intrinsèque globale du matériau. La partie verticale de la courbe (jusqu'à environ 20-40 Ω·cm² en -Z_{imaginary}) indique un comportement capacitif dominant, avec un

angle de phase de 77° par rapport à un condensateur parfait (90°), révélant une légère contribution résistive.

En somme, ce matériau présente des caractéristiques favorables pour des dispositifs de stockage d'énergie, avec une faible R_{ct} contribuant à une performance électrochimique efficace. La combinaison d'une faible résistance totale et d'une faible résistance de transfert de charge fait de ce matériau un candidat prometteur pour les électrodes dans des applications de stockage d'énergie comme les supercondensateurs ou les batteries.

CONCLUSION

La réalisation de ce projet de recherche a été guidée par des objectifs spécifiques visant à explorer les propriétés des matériaux d'électrodes à base de cuivre, ainsi que la valorisation des matériaux de mines, en l'occurrence le FeS, pour des applications de stockage d'énergie.

Dans le cadre de la synthèse des matériaux d'électrodes à base de cuivre, différentes concentrations du précurseur de dépôt ont été explorées, conduisant à la production de films minces nanocomposites. Les analyses réalisées, notamment par diffraction de rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage (MEB), et spectrométrie de dispersion d'énergie (EDX), ont mis en évidence l'impact crucial de la concentration en cuivre sur la morphologie, la composition, et les propriétés des films minces. Notamment, les modèles XRD ont révélé une décroissance proportionnelle de la concentration en cuivre, soulignant l'importance du ratio de dépôt d'oxyde de cuivre dans la performance énergétique des films minces. Ces résultats ont également mis en lumière des dépôts d'hydroxyde /oxyde de cuivre plus élevé dans l'échantillon 1 ml Cu, améliorent ainsi la capacité globale du matériau en favorisant l'intercalation des ions d'électrolyte et permet d'obtenir des résultats de capacité spécifique allant jusqu'à 1739 F.g^{-1} . Cependant une moins bonne capacité de rétention est observée et peut faire l'objet d'amélioration par des recherches futures

Parallèlement, la valorisation des matériaux de mines, notamment le FeS, a été abordée en synthétisant des films minces d'oxyde/hydroxyde de fer $\text{Fe/FeO}_x/\text{Fe(OH)}_3$ par électrodéposition. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ATR-FTIR), a permis de caractériser ces films minces, mettant en évidence des variations de propriétés en fonction de la concentration de fer utilisée lors du processus d'électrodéposition, ce qui a permis de sélectionner le ratio correspondant à la composition de 1 ml $\text{Fe(NO}_3)_2$. Une optimisation du procédé avec l'ajout contrôlé de solution de NH_4OH à révéler lors des tests physique et électrochimique un potentiel très intéressant pour un volume de 5ml et a notamment démontré une capacité spécifique exceptionnellement élevée de 1900

F.g⁻¹ pour l'oxyde/hydroxyde de fer déposé, soulignant le potentiel de ces matériaux pour les applications de stockage d'énergie.

En somme, ces résultats démontrent l'importance cruciale du choix du rapport molaire du précurseur dans la synthèse de matériaux d'électrodes et mettent en évidence des performances électrochimiques prometteuses pour les films minces d'oxyde/hydroxyde de cuivre et d'oxyde/hydroxyde de fer. Ces avancées contribuent ainsi à l'optimisation des propriétés des électrodes pour les supercondensateurs, ouvrant la voie à de nouvelles possibilités dans le domaine du stockage d'énergie.

RECOMMANDATIONS

À la suite des conclusions observées sur les résultats obtenus dans notre travail, plusieurs points d'amélioration doivent être envisagés pour aller encore plus loin dans notre processus de synthèse.

1. Concernant la synthèse des matériaux à base de cuivre, une optimisation plus poussée des modes de déposition (par exemple : PRP, CV-PRP) ainsi que de la durée du dépôt peut être envisagée.
2. En ce qui concerne la valorisation des produits de mines à base de FeS, plusieurs améliorations peuvent être envisagées. La sélection optimale de la solution d'acide permettant la dégradation de la poudre de sulfure de fer est essentielle. De plus, le choix des proportions optimales de la solution d'acide nécessaire à cette dégradation doit être soigneusement étudié.
3. Il serait également bénéfique de créer un modèle informatique permettant de simuler les rendements et les compositions possibles de diverses solutions précurseurs en fonction de paramètres de synthèse définis.
4. Enfin, le développement d'une cellule de supercondensateur réelle permettrait d'analyser ses performances électriques globales.
5. Pour aller plus loin, il serait pertinent d'intégrer des suggestions supplémentaires. Par exemple, réaliser des études comparatives avec des matériaux similaires synthétisés par d'autres méthodes permettrait d'évaluer les avantages et les inconvénients de notre processus de synthèse.
6. Enfin, évaluer l'impact des conditions environnementales (température, humidité, etc.) sur le processus de synthèse et la performance des matériaux serait bénéfique. Considérer l'utilisation d'une boîte à gants (glovebox) pour solutionner ce problème.

LISTE DE RÉFÉRENCES

- [1] Y. Doignon, Energy, oct. 04, 2023, <https://www.banquemondiale.org/fr/topic/energy/Overview>.
- [2] S. Najib, E. Erdem, Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review, Nanoscale Advances, 1 (2019) 2817-2827.
- [3] H. Yan, Y. Lu, K. Zhu, T. Peng, X. Liu, Y. Liu, *et al.*, Growth of highly mesoporous $\text{CuCo}_2\text{O}_4@\text{C}$ core-shell arrays as advanced electrodes for high-performance supercapacitors, Applied Surface Science, 439 (2018) 883-890.
- [4] J. Sun, X. Du, R. Wu, H. Mao, C. Xu and H. Chen, Simple synthesis of honeysuckle-like $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ composites as a battery type electrode material for high-performance hybrid supercapacitors, International Journal of Hydrogen Energy, 46 (2021) 66-79.
- [5] T. Ejaz, H. Hassan, A. M. Afzal, M. W. Iqbal, A. M. Tawfeek and S. Mumtaz, Effect of Fe doping on the structural and electrochemical performance of $\text{Zn}@\text{CuO}$ nanostructures for energy storage device, Solid State Ionics, 399 (2023) 116312.
- [6] R. Packiaraj, P. Devendran, K. Venkatesh, K. Mahendraprabhu and N. Nallamuthu, Unveiling the structural, charge density distribution and supercapacitor performance of NiCo_2O_4 nano flowers for asymmetric device fabrication, Journal of Energy Storage, 34 (2021) 102029.
- [7] M. Aghazadeh, I. Karimzadeh, M. R. Ganjali and A. Behzad, Mn^{2+} -doped Fe_3O_4 nanoparticles: à novel preparation method, structural, magnetic and electrochemical characterizations, J Mater Sci: Mater Electron, 28 (2017) 18121–18129.
- [8] J. Vigneshwaran, S. Abraham, B. Muniyandi, T. Prasankumar, J.-T. Li and S. Jose, Fe_2O_3 decorated graphene oxide/polypyrrole matrix for high energy density flexible supercapacitor, Surfaces and Interfaces, 27 (2021) 101572.
- [9] C. Mariappan, V. Gajraj, S. Gade, A. Kumar, S. Dsoke, S. Indris, *et Al.*, Synthesis and electrochemical properties of rGO/polypyrrole/ferrites nanocomposites obtained via a hydrothermal route for hybrid aqueous supercapacitors, Journal of Electroanalytical Chemistry, 845 (2019) 72-83.
- [10] M. Aghazadeh and M. R. Ganjali, Samarium-doped Fe_3O_4 nanoparticles with improved magnetic and supercapacitive performance: A novel preparation strategy and characterization, Journal of Materials Science, 53 (2018) 295-308.
- [11] P. Simon, Le stockage électrochimique de l'énergie : principes, applications et futurs défis, Annales des Mines - Responsabilité et environnement, 78 (2015) 67-72.

- [12] J.-T. Lèveillé, La vente de véhicules à essence interdite dès 2035 au Canada, La presse, 29 juin 2021, <https://www.lapresse.ca/actualites/environnement/2021-06-29/gaz-a-effet-de-serre/la-vente-de-vehicules-a-essence-interdite-des-2035-au-canada.php>.
- [13] R. A. Nuamah, Engineered Nanomaterials for Energy Application, Université du Québec à Chicoutimi, 2022, Thèse.
- [14] Z. S. Iro, C. Subramani and S. Dash, A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor, Int. J. Electrochem. Sci, 11 (2016) 10628-10643.
- [15] A. Dabonot, Nouveaux matériaux pour les supercondensateurs : développement et caractérisation, Université de Grenoble, 2014, Thèse.
- [16] S. G. Sayyed, A. V. Shaikh, U. P. Shinde, P. Hiremath and N. Naik, Copper oxide-based high-performance symmetric flexible supercapacitor: potentiodynamic deposition, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 34 (2023) 1361.
- [17] B. Xu, M. Zheng, H. Tang, Z. Chen, Y. Chi, L. Wang, *et Al.*, Iron oxide-based nanomaterials for supercapacitors, Nanotechnology, 30 (2019) 204002.
- [18] N. Mayer, juillet. 04, 2023, <https://www.revolution-energetique.com/dossiers/la-premiere-fois-que-lelectricite-a-ete-stockee>.
- [19] R. Invernizzi, Synthèses innovantes et caractérisation de nanocomposites et d'oxydes lamellaires à base de Mn-Co-Fe pour supercondensateurs, Université de Bordeaux, (2022), Thèse.
- [20] L. Chiesa, Pile voltaïque, March. 11, 2024, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=5081899>.
- [21] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, Chem. Soc, 41 (2012) 797–828.
- [22] M. Aghazadeh, Nickel oxide Nano-Rods/Plates as a High-Performance Electrode Materials for Supercapacitors; Electrosynthesis and Evolution of Charge Storage Ability, Int.J. Electrochem, (2016) 11002-11015.
- [23] P.E. Lokhande, U.S. Chavan, A. Pandey, Materials and Fabrication Methods for Electrochemical Supercapacitors: Overview, Electrochemical Energy Reviews, 3 (2019) 155-186.
- [24] P. Giannakou, Printed Transition Metal Oxide Electrochemical Capacitors for Energy Harvesting Applications, University of Surrey, 2021, Thèse.
- [25] I. Rozenblit f-MWCNT/Mn/Co-oxide electrodes for use in high energy-density electrochemical pseudocapacitors, McGill University, 2015, Thèse.

- [26] G. Gopinath, P. Shanmugaraj, M. Sasikumar, M. Shadap, B. A, et S. Ayyasamy, Cellulose Acetate-based magnesium ion conducting plasticized polymer membranes for EDLC application: Advancement in biopolymer energy storage devices, *Applied Surface Science Advances*, 18 (2023) 2666-5239.
- [27] F. Belhachemi, Modélisation et caractérisation des supercondensateurs à couche double électrique utilisés en électronique de puissance, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001, thèse.
- [28] M. P. Down, S. J. Rowley-Neale, G. C. Smith, and C. E. Banks, Fabrication of Graphene Oxide Supercapacitor Devices, *ACS Applied Energy Materials*, 1 (2018).
- [29] C. Yu and X. Chen, Carbon nanotubes based on-chip supercapacitors with improved areal energy density, *IEEE 8th Electronics System-Integration Technology Conference (ESTC)*. Tønsberg, (2020).
- [30] A. Ahmad, M. A. Gondal, M. Hassan, R. Iqbal, S. Ullah, A. S. Alzahrani, W. A. Memon, F. Mabood, and S. Melhi, Preparation and Characterization of Physically Activated Carbon and Its Energetic Application for All-Solid-State Supercapacitors: A Case Study, *ACS Omega*, 8 (2023).
- [31] J.-H. Lee, S.-Y. Lee, and S.-J. Park, Highly Porous Carbon Aerogels for High-Performance Supercapacitor Electrodes, *Nanomaterials*, 13 (2023) 2079-4991.
- [32] P. Bellet et al., Graphene-Based Scaffolds for Regenerative Medicine, *Nanomaterials*, 11 (2021) 2079-4991.
- [33] M. M. Aslam, H.-W. Kuo, W. Den, M. Usman, M. Sultan, et H. Ashraf, Functionalized Carbon Nanotubes (CNTs) for Water and Wastewater Treatment: Preparation to Application, *Sustainability*, 13 (2021) 2071-1050.
- [34] L. Keshavarz, M. R. Ghaani, J. M. D. MacElroy, et N. J. English, A comprehensive review on the application of aerogels in CO₂-adsorption: Materials and characterisation, *Chemical Engineering Journal*, 412 (2021) 1385-8947.
- [35] A. S. Ahmed, M. Alsultan, A. A. Sabah, et G. F. Swiegers, Carbon Dioxide Adsorption by a High-Surface-Area Activated Charcoal, *Journal of Composites Science*, 7 (2023) 2504-477X.
- [36] P. Anandhi, S. Harikrishnan, V. J. Senthil Kumar, W.-C. Lai, et A. E. Mahmoud, The Enhanced Energy Density of rGO/TiO₂ Based Nanocomposite as Electrode Material for Supercapacitor, *Electronics*, 11 (2022) 2079-9292.
- [37] M. Sarno, Nanotechnology in energy storage: The supercapacitors, *Studies in surface science and catalysis*, 179 (2020) 0167-2991.

- [38] D. Majumdar, T. Maiyalagan, et Z. Jiang, A Review on Recent Progress in Ruthenium Oxide-based Composites for Supercapacitor Applications, *ChemElectroChem*, 6 (2019).
- [39] S. Ko, J. I. Lee, H. S. Yang, S. Park and U. Jeong, Mesoporous CuO particles threaded with CNTs for high-performance lithium-ion battery anodes, *Advanced materials*, 24 (2012) 4451-4456.
- [40] Y.-Q. Zhao, Y. Zhang, K.-Z. Xu, Effect of Precursor on the Morphology and Supercapacitor Performance of CuCo_2O_4 , *Int. J. Electrochem. Sci*, 14 (2019) 3885-3896.
- [41] K. K. Naik, S. Sahoo, C.S. Rout, Facile electrochemical growth of spinel copper cobaltite nanosheets for non-enzymatic glucose sensing and supercapacitor applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, 244 (2016) 226-234.
- [42] S. M. Pawar, B. S. Pawar, P. T. Babar, A. T. A. Ahmed, H. S. Chavan, Y. Jo, *et Al.*, Nanoporous CuCo_2O_4 nanosheets as a highly efficient bifunctional electrode for supercapacitors and water oxidation catalysis, *Applied Surface Science*, 470 (2019) 360-367.
- [43] S. Shrikrushna et J. Kher, A Review on Polyaniline and Its Noble Metal Composites, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 03 (2014) 16570-16576.
- [44] Y. Xie, C. Xia, H. Du, et W. Wang, Enhanced electrochemical performance of polyaniline/carbon/titanium nitride nanowire array for flexible supercapacitor, *Journal of Power Sources*, 286 (2015) 0378-7753.
- [45] J. Zhu et Y. Xu, Enhanced electrochemical performance of polypyrrole depending on morphology and structure optimization by reduced graphene oxide as support frameworks, *Electrochimica Acta*, 265 (2018).
- [46] R. Liu, J. Duay, T. Lane, et S. Bok Lee, Synthesis and characterization of RuO_2 /poly(3,4-ethylenedioxythiophene) composite nanotubes for supercapacitors, *Phys Chem Chem Phys*, 12 (2010) 1463-9076.
- [47] C. Zhong et al., *Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors*, 2016.
- [48] S. S. Shah et M. Aziz, Properties of Electrode Materials and Electrolytes in Supercapacitor Technology, *Journal of Chemistry and Environment*, 3 (2024).
- [49] P. Lokhande et U. Chavan, Inorganic electrolytes in supercapacitor, *Mater Res Found*, 61 (2019).
- [50] S. S. Rao et al., One-Pot Hydrothermal Synthesis of Novel Cu-MnS with PVP Cabbage-Like Nanostructures for High-Performance Supercapacitors, *Energies*, 5 (2018) 1996-1073.

- [51] R. Hang, Y. Liu, L. Zhao, A. Gao, L. Bai, X. Huang, X. Zhang, B. Tang, P.K. Chu, Fabrication of Ni-Ti-O nanotube arrays by anodization of NiTi alloy and their potential applications, *Sci Rep*, 4 (2014) 7547.
- [52] W. Du, R. Liu, Y. Jiang, Q. Lu, Y. Fan, F. Gao, Facile synthesis of hollow Co_3O_4 boxes for high-capacity supercapacitor, *J. Power Sources*, 227 (2013) 101-105.
- [53] C. I. Priyadharsini, G. Marimuthu, T. Pazhanivel, P. M. Anbarasan, V. Aroulmoji, V. Siva, and L. Mohana, Sol-Gel synthesis of Co_3O_4 nanoparticles as an electrode material for supercapacitor applications, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 96 (2020) 1573-4846.
- [53] M. K. Lima-Tenório, C. S. Ferreira, Q. H. F. Rebelo, R. F. B. D. Souza, R. R. Passos, E. A. G. Pineda, and L. A. Pocrifka, Pseudocapacitance Properties of Co_3O_4 Nanoparticles Synthesized Using a Modified Sol-Gel Method, *Materials Research*, 21 (2018).
- [54] Y. Zhang, H.-L. Gao, X.-D. Jia, S.-W. Wang, J. Yan, H.-W. Luo *et Al.*, NiMoO_4 nanorods supported on nickel foam for high-performance supercapacitor electrode materials, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 10 (2018) 1941-7012.
- [55] H. Ansarinejad, M. Shabani-Nooshabadi, and S. M. Ghoreishi, Enhanced Supercapacitor Performance Using a $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ Nanocomposite on Reduced Graphene Oxide/Ni Foam Electrodes, *Chemistry – An Asian Journal*, 16 (2021) 1861-4728.
- [56] P. Venet, Supercondensateurs : technologie et applications, *L'hippocampe*, 96 (2017).
- [57] F. Peng, D. Mu, R. Li, Y. Liu, Y. Ji, C. Dai, *et Al.*, Impurity removal with highly selective and efficient methods and the recycling of transition metals from spent lithium-ion batteries, *RSC Advances*, 9 (2019) 21922-21930.
- [58] M. Hayet, M. Hamadache, O. Chaib and S. Omar, Influence des conditions environnementales sur la corrosion des bétons armés à base de granulats de baryte, 2022, Thèse.
- [59] Z. Li, Y. Xin, Z. Zhang, H. Wu and P. Wang, Rational design of binder-free noble metal/metal oxide arrays with nanocauliflower structure for wide linear range nonenzymatic glucose detection, *Scientific reports*, 5 (2015) 10617.
- [60] P. Naveenkumar, G. Paruthimal Kalaignan, S. Arulmani and S. Anandan, Solvothermal synthesis of $\text{CuS}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanocomposite electrode materials for supercapacitor applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29 (2018) 16853-16863.
- [61] S. Bouachma, K. Ayouz-Chebout, M. Kechouane, A. Manseri, C. Yaddadene, H. Menari, *et Al.*, Synthesis of $\text{PSi-n}/\text{CuO-p}/\text{Cu}_2\text{O-n}$ heterostructure for CO_2 gas sensing at room temperature, *Applied Physics A*, 128 (2022) 1-13.

- [62] H. Liu, F. Cao, H. Zheng, H. Sheng, L. Li, S. Wu, *et Al.*, In situ observation of the sodiation process in CuO nanowires, *Chemical Communications*, 51 (2015) 10443-10446.
- [63] Y. Lu, N. Zhang, Q. Zhao, J. Liang and J. Chen, Controlled Synthesis of Hierarchical CuO Nanostructures for Electrochemical Capacitor Electrodes, *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (2013) 2770-2776.
- [64] S. Hwang, A. Umar, G. Dar, S. Kim and R. Badran, Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles for Phenyl Hydrazine Sensor Applications, *Sensor Letters*, 12 (2014) 97-101.
- [65] R. Lakra, R. Kumar, P. K. Sahoo, S. Kumar and A. Soam, Application of Iron Oxide in Supercapacitor, *Iron Oxide Nanoparticles*, Edited by X.-L. H. Rijeka : IntechOpen, 6 (2022).