

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



جامعة باجي مختار - عنابة  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR -



FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE  
Laboratoire d'Etude et de Recherche des Etats

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT

En Sciences

Option : Etude des nano structures et matériaux fonctionnels

Theme

*Synthèse et Caractérisation Des Nanoparticules à base de  
Fer Pour Le Stockage D'Energie*

Par

BOUFAS Mounia

Membres de Jury:

Président :	Farid GHELDANE	Professeur	Université – UBMA –Annaba
Promoteur :	Mohamed GUERIOUNE	Professeur	Université – UBMA –Annaba
Co-promoteur :	Ouanassa GUELLATI	Professeur	Université U.MCM Souk-Ahras
Examineurs :	Mr. Hamid SATHA	Professeur	Université U. 08 Mai Guelma
	MOHAMED YACINE DEBILI	Professeur	Université – UBMA –Annaba
	Salim BOUARICHA	Professeur	Université – UBMA –Annaba

Année Universitaire 2024/2025

## *Remerciement*

***Grace à Allah tout puissant, j'ai réussi à mener à bien ce modeste travail.***

***"Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à l'ensemble des personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail de recherche. Ce parcours m'a permis d'acquérir une solide expérience en recherche expérimentale dans le domaine des nanotechnologies, et je suis particulièrement reconnaissante de cette opportunité."***

*En premier lieu, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **GUERIOUNE Mohamed**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, mon directeur de thèse, qui a dirigé mes travaux de thèse avec bienveillance et rigueur. Ses précieux conseils m'ont permis de mener à bien ce projet.*

*Je tiens à remercier plus particulièrement et à exprimer ma profonde gratitude et mon extrême reconnaissance à Mlle **Ouanassa GUELLATI**, Maître de conférences (B) à l'Université MCM de Souk-Ahras pour l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail en acceptant de codiriger cette étude. Sa disponibilité, sa patience et ses conseils avisés m'ont été d'une aide inestimable tout au long de mon doctorat. Ses connaissances approfondies dans le domaine [domaine de recherche] m'ont permis d'acquérir les compétences nécessaires pour mener à bien mes recherches.*

*Je veux adresser toute ma reconnaissance aux membres de jury à commencer par le professeur **GHELDAN Farid** professeur à l'université de Badji Mokhtar Annaba d'avoir pris le temps de présider mon jury de thèse et d'avoir consacré son temps précieux à la soutenance de ma thèse.*

*Je tiens par ailleurs à remercier Monsieur **SATHA Hamid**, Professeur à l'Université de Guelma, Monsieur **DEBILI Mohamed Yacine**, Professeur à l'Université de Annaba et Monsieur **BOUARICHA Salim**, Professeur à l'Université de Annaba pour avoir accepté de juger ce travail de thèse.*

*Ce travail a été rendu possible grâce au soutien financier du programme de collaboration Algérie-Afrique du Sud, co-financé par la DGRSDT et la SARChI. Je remercie tout particulièrement l'Université d'Annaba et la DGRSDT pour leur aide financière qui a permis de réaliser une grande partie des caractérisations*

*physiques. Je tiens également à exprimer ma gratitude à Monsieur N. MANYALA, Professeur à l'Université de Pretoria, pour sa précieuse collaboration et ses contributions scientifiques.*

*Un remerciement et reconnaissance spéciale sont adressés à Monsieur **Mokhtar GHERS**, Professeur à l'Université UBM-Annaba, pour tous ses aides et ses précieuses, indications et conseils qu'il m'a généreusement donnés depuis mon arrivée dans le Département de physique.*

***Parmi les personnes qui ont contribué à mon succès, je tiens à distinguer mes frères et sœurs, qui ont toujours été là pour moi, pour me soutenir et me réconforter.***

***Je ne saurais assez remercier mon époux, Ammar, pour sa patience et sa compréhension. Il a toujours cru en moi et m'a soutenu sans faillir et mes enfants YAZEN et JOUD pour leur grand support et confiance.***

## *Liste des Abréviations*

ASTM :	American Society for Testing Materials (Société Américaine pour les Tests de Matériaux).
BET:	Brunauer, Emmett et Teller BJH: Barrett Joyner Halenda.
CC :	Condensateur Classique.
WE :	Working Electrode Working Electrode.
CE :	Contre Electrode.
CV :	Cyclic Voltammetry (Voltammétrie Cyclique).
CD :	Charge-Décharge.
DRX :	Diffraction des Rayons-X.
EC :	Electrochemical Capacity (Capacité Electrochimique).
Ec :	Energie de la bande de conduction.
Eg :	Energie de Gap.
EC :	Electrochemical Capacitor (Condensateur Electrochimique).
EDLC :	Electrostatic Double Layer Capacitor (Condensateur électrostatique à double couche).
EES :	Electric Energy Storage (Stockage d'énergie électrique).
EIS :	Electrochemical Impedance Spectroscopy (Spectroscopie D'Impédance Electrochimique).
ESR :	Equivalent Series Resistance (Résistance Série Équivalente).

Eu : Energie d'Urbach (le désordre).

Ev : Energie de la bande de valence.

FES EM : Field Emission Scanning Electrons Microscopy (Microscopie électronique à balayage à effet de champ).

HR-MET: High Resolution Transmission electron microscopy.

GPE : Gel Polymer Electrolyte (Les électrolytes polymères gels).

hv : L'énergie de photon.

MWCNTs : Multi Walled Carbon Nanotubes (Les Nanotubes de Carbone Multi-feuillets).

MEB : Microscopie Electronique à Balayage.

NiF : Nickel Foam (Membrane de Nickel).

AC : Activated Carbon.

CB : Carbon Black.

NTCs : Nanotubes de Carbone.

NPs : Nanoparticules.

PVdF: Polyvinylidene di-fluoride.

SCs : Supercondensateurs.

SSA : Specific Surface Area (Surface Spécifique).

SWCNTs : Single Walled Carbon Nanotubes (Les nanotubes de carbone mono-feuillet).

RE : Reference Electrode (Electrode de Référence).

UV : Ultra-Violet.

## ملخص

هدفنا من هذه الدراسة التجريبية هو تطوير أقطاب كهربائية عالية الأداء لمكثف فائق من أكسيد الحديد وهيدروكسيدات. وللقيام بذلك، نستخدم طريقة التوليف "الحرارية المائية" المعروفة ببساطتها وانخفاض تكلفتها وسهولة تنفيذها. نحن نقدم هنا تأثير شروط التوليف الحراري المائي على الخصائص المورفولوجية (شكل وحجم الجسيمات)، البصرية ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (تفاعل المادة مع الضوء)، والكهروكيميائية (سلوك المادة في تفاعلات كهربائية) لأكسيد الحديد النانوية. وقد تم استخدام تقنيات متعددة مثل حيود الأشعة السينية، والمجهر ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) وهيدروكسيد الحديد الإلكتروني للمسح والإرسال، والتشريح البؤري، وطفيف الرامان لكشف بنية هذه المواد وتكوينها تحولاً في المرحلة يعتمد على درجة الحرارة. تم ملاحظة تشكيل هياكل نانوية في شكل نانوتيجات وناوأللياف ثلاثية البلورة، بأقطار متوسطة تتراوح بين 32 و50 نانومتر، على التوالي.

أكد التحليل النصي للألياف النانوية وجود مسامية متوسطة مع سطح محدد قدره حوالي 129 م<sup>2</sup>/غرام لـ ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) و23 م<sup>2</sup>/غرام لـ ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ). أظهرت دراسة مقارنة للأداء الكهربائي لأقطاب مصنوعة من ألياف نانوية لأكسيد وهيدروكسيد الحديد، سواء أكانت نقية أو ممزوجة بالفحم النشط، سعة تخزين طاقة عالية بشكل ملحوظ. حققت الأقطاب المصنوعة من  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  و  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$  و  $\alpha\text{-FeOOH}$  و  $\alpha\text{-FeOOH}/\text{AC}$  سرعات خاصة بلغت (Fg - 1) 1200، (Fg - 1) 1400، (Fg - 1) 258، و (Fg - 1) 611 على التوالي، وذلك عند معدل مسح قدره (1 mV.s - 1). تشير هذه النتائج إلى أن التحكم في الظروف التجريبية، مثل درجة حرارة التخليق وإضافة الفحم النشط، يؤدي إلى تحسين كبير في قدرة الأقطاب على تخزين الطاقة، ويعزى ذلك بشكل رئيسي إلى تأثير الطبقة الكهربائية المزدوجة في الألياف النانوية.

أظهرت الألياف النانوية الحديدية استقراراً دورياً ممتازاً، حيث حافظت على 73% من سعتها بعد 2000 دورة شحن و تفريغ عند تيار جمعي مرتفع يبلغ 30 أمبير/جرام، مع استبقاء بنسبة 99.8% من سعتها الأولية. كما أظهرت تحاليل يمكن أن تكون الكلمات  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  الطيف الطيفي مقاومة داخلية منخفضة لهذه الألياف. تشير هذه النتائج إلى أن مادة المفتاحية: التخليق الهيدروحراري، أكسيد وهيدروكسيد الحديد، الألياف النانوية، المكثفات الفائقة الكهروكيميائية، تخزين الطاقة

## ***Résumé***

Notre objectif de cette étude expérimentale est de développer des électrodes performantes pour un supercondensateur à partir d'oxyde et hydroxydes de fer. Pour cela, nous utilisons une méthode de synthèse "hydrothermale" reconnue pour sa simplicité, son faible coût et sa facilité de mise en oeuvre.

Nous rapportons l'effet des conditions de synthèse hydrothermale sur les propriétés morphologiques, optiques et électrochimiques des nanostructures d'oxyde de fer ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et d'hydroxyde de fer ( $\alpha$ -FeOOH) préparées. L'identification physico-chimique de ces nanostructures à base de fer par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage/transmission, porosité et spectroscopie Raman a révélé une transformation de phase dépendante de la température. Une formation nanostructurée à base de maghémite et de goethite a été observée sous forme de nanotiges et de nanofibres tricliniques, avec des diamètres moyens variant de 32 à 50 nm, respectivement.

L'analyse texturale des nanofibres a confirmé une mésoporosité avec une surface spécifique d'environ 129 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour (le  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et 23 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour (l' $\alpha$ -FeOOH). Les performances électrochimiques des électrodes de nanofibres d'oxyde de fer et d'hydroxyde de fer, avec ou sans l'ajout de charbon actif (AC), ont également été étudiées. Les électrodes composées de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC,  $\alpha$ -FeOOH et  $\alpha$ -FeOOH/AC a montré d'excellentes valeurs de capacité spécifique (~1200 F.g<sup>-1</sup> (166 mAh.g<sup>-1</sup>), 1400 F.g<sup>-1</sup> (199 mAh.g<sup>-1</sup>), 258 F.g<sup>-1</sup> (36 mAh.g<sup>-1</sup>) et 611 F.g<sup>-1</sup> (85 mAh.g<sup>-1</sup>) à un courant gravimétrique de 1 A g<sup>-1</sup>. L'influence de la transformation de phase liée à la température de synthèse, ainsi que l'incorporation de charbon actif en double couche électrique dans les nanofibres, démontre clairement une amélioration de leur capacité de stockage d'énergie.

De plus, les nanofibres à base de fer ont montré une excellente stabilité cyclique avec une bonne rétention de capacité de 73% et 99,8%, respectivement, après 2000 cycles à un courant gravimétrique élevé de 30 A g<sup>-1</sup>, ainsi qu'une faible résistance obtenue par analyse de spectroscopie d'impédance. Les implications de ces résultats mettent en évidence le potentiel d'adoption de ces nanotiges de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme matériaux d'électrode adaptés aux dispositifs de stockage d'énergie électrochimique.

**Mots Clés :** *Synthèse hydrothermale, Oxyde et hydroxyde de fer, Nanofibres, Supercapaciteurs électrochimiques, Stockage d'énergie.*

## ***Abstract***

Our aim in this experimental study is to develop high-performance electrodes for a supercapacitor using iron oxide and hydroxides. To achieve this, we are employing a hydrothermal synthesis method known for its simplicity, cost-effectiveness, and ease of implementation.

We report on the effect of hydrothermal synthesis conditions on the morphological, optical, and electrochemical properties of iron oxide ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and iron hydroxide ( $\alpha$ -FeOOH) nanostructures prepared in this study. Physico-chemical identification of these iron-based nanostructures through X-ray diffraction, scanning/transmission electron microscopy, porosity, and Raman spectroscopy revealed a temperature-dependent phase transformation. Nanostructured formations of maghemite and goethite were observed in the shapes of nanorods and trigonal nanofibers, with average diameters ranging from 32 to 50 nm.

The textural analysis of the nanofibers confirmed mesoporosity with a specific surface area of approximately 129 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (for  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and 23 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (for  $\alpha$ -FeOOH). The electrochemical performances of the iron oxide and iron hydroxide nanofiber electrodes, with and without the addition of activated carbon (AC), were also studied. The electrodes composed of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC,  $\alpha$ -FeOOH, and  $\alpha$ -FeOOH/AC showed an excellent specific capacitance (or capacity) values of ~1200 F.g<sup>-1</sup> (166 mAh.g<sup>-1</sup>), 1400 F.g<sup>-1</sup> (199 mAh.g<sup>-1</sup>), 258 F.g<sup>-1</sup> (36 mAh.g<sup>-1</sup>) and 611 F.g<sup>-1</sup> (85 mAh.g<sup>-1</sup>) at a gravimetric current of 1 A g<sup>-1</sup>. The influence of temperature-dependent phase transformation during synthesis, along with the incorporation of electric double-layer AC into the nanofibers, clearly demonstrates an enhancement in their energy storage capacity.

Furthermore, the Fe-based nanofibers exhibited excellent cycling stability with good capacity retention of 73% and 99.8%, respectively, after 2000 cycles at a high gravimetric current of 30 A g<sup>-1</sup>, as well as low resistance obtained through impedance spectroscopy analysis. The implications of these results underscore the potential adoption of these  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods as electrodes suitable for electrochemical energy storage devices.

***Key words:*** Hydrothermal synthesis, Iron oxide and hydroxide, Nanofibers, Electrochemical supercapacitors, Energy storage

# Table des matières

<i>Introduction Générale</i> .....	1
------------------------------------	---

## Chapitre I

### *Généralités sur les nanoparticules à base de Fer et leur stockage d'énergie*

<b>Introduction</b> .....	5
<b>I. Nanomatériaux</b> .....	6
<b>I.1- Généralités</b> .....	6
<b>I.1.1-Définition</b> .....	6
<b>I.1.2- Classification des nanomatériaux</b> .....	7
<b>I.1.3- Spécificités des nanomatériaux</b> .....	13
<b>I.1.4- Les propriétés des nanomatériaux</b> .....	14
<b>I.2- Nanomatériaux à base d'oxydes ou hydroxydes de Fer</b> .....	14
<b>I.2.1-Introduction et généralités</b> .....	14
<b>I.2.2-Propriétés physiques des nanoparticules à base de Fer</b> .....	15
<b>I.2.3- Structure des Nanomatériaux à base des hydroxydes et oxydes de Fer</b> .....	17
<b>I.2.4-La formation et la structure cristalline de l'hématite, la magnétite, la maghemite, et la goethite</b> .....	18
<b>I.2.6- Synthèses des Nanoparticules à base des hydroxydes et oxydes de Fer</b> .....	22
<b>I.2.7- Applications des Nanoparticules à base des hydroxydes et oxydes de Fer</b> .....	23
<b>II -Application aux Stockage d'énergie (supercondensateurs)</b> .....	24
<b>II.1 -Généralités sur les dispositifs de stockage d'énergie</b> .....	24
<b>II.1.1-Les batteries</b> .....	25
<b>II.1.2 -Les condensateurs classiques (en anglais capacitors)</b> .....	26
<b>II.1.3-Les supercondensateurs (en anglais supercapacitors)</b> .....	26
<b>II.2 – Mécanisme du stockage</b> .....	27

II.2.1– Le processus Faradique .....	27
II.2.2– Le processus Non-Faradique .....	28
II.3 –Les supercondensateurs .....	28
II.3.1 –Principe de fonctionnement .....	28
II.3.3 –Les différents types de supercondensateurs .....	33
<i>Conclusion</i> .....	40
<i>Références</i> .....	44

## Chapitre II

### *Techniques d'Elaboration, de Caractérisation et les Mesures*

#### *Electrochimiques des Nanoparticules à base de Fer*

<i>Introduction</i> .....	44
I-Techniques d'élaboration des nanoparticules .....	44
I.1-Généralités .....	44
□ <i>L'approche ascendante, également appelée "bottom-up"</i> .....	45
□ <i>L'approche descendante, également appelée "bottom-down"</i> .....	45
I.1.1- Méthodes de fabrication de nanoparticules par voie physique. Erreur ! Signet non défini.	
I.1.2- Méthodes de fabrication de nanoparticules par voie chimique. Erreur ! Signet non défini.	
II – Synthèse des nanoparticules à base de fer par la méthode Hydrothermale .....	46
II.1–Historique et définition .....	46
II.1– Protocole expérimental suivi pour la synthèse des nanopoudres de Fer .....	48
1. <i>Préparation des précurseurs</i> .....	48
2. <i>Traitement hydrothermale</i> .....	48
3. <i>Récupération des nanoparticules</i> .....	49
III- Techniques de caractérisations .....	49
III1– Caractérisation structurales (Diffraction des rayons X- DRX) .....	49
III2– Caractérisation morphologique .....	51

III2.1–Microscope électronique à balayage (MEB).....	51
III2.1–Microscopie électronique à transmission (MET) .....	54
III3– Caractérisation spectroscopique .....	55
III3.1–Spectroscopie Raman .....	55
III4–Caractérisation optique.....	58
III4.1-La spectroscopie UV-visible.....	58
III5–Caractérisation textural (Analyse BET).....	61
III6–Caractérisation électrochimique .....	64
III6.1– La voltamétrie cyclique .....	66
III6.2– Charge/ Décharge Galvanostatique (CDG) .....	69
III6.3– Spectroscopie d’impédance électrochimique (SIE).....	71
<i>Conclusion</i> .....	80
<i>Références</i> .....	44

### **Chapitre III**

#### *Résultats et Discussions*

<i>Introduction</i> .....	84
<b>I-Propriétés structurales des nanoparticules à base de Fe</b> .....	84
<b>I- 1. Analyse structurale par diffraction des rayons X</b> .....	84
<b>II- Caractérisation morphologique, texturale et spectroscopique</b> .....	86
<b>II- 1. Caractérisation morphologique par Microscope électronique à balayage et à transition (MEB et MET)</b> .....	86
<b>II-.1.1. Les nanomatériaux synthétisés à base de nitrate de fer</b> .....	86
<b>II-.1.2. Les nanomatériaux synthétisés à base de chlorure de fer</b> .....	87
<b>II- 2. Caractérisation spectroscopique par Spectroscopie Raman</b> .....	89
<b>II- 2. Evaluation de la surface spécifique et des propriétés poreuses de nos produits via BET</b> .....	90

<b>III- Propriétés optique des nanoparticules analysées par spectroscopie UV visible .....</b>	<b>92</b>
<b>III.1- Les propriétés optiques .....</b>	<b>92</b>
<b>III.2- La largeur du gap optique (Eg) des matériaux étudiés .....</b>	<b>93</b>
<b>IV- Propriétés électrochimiques de nos nanofibres synthétisées à base d'oxyde et d'hydroxyde de fer .....</b>	<b>94</b>
<b>IV.1- Préparation d'électrodes de travail pour des analyses électrochimiques.....</b>	<b>94</b>
<b>IV.2- Analyse par voltamétrie cyclique.....</b>	<b>95</b>
<b>IV.3- Résultats des essais galvanostatiques de charge et de décharge .....</b>	<b>99</b>
<b>IV.4- Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique .....</b>	<b>100</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>103</b>
<b>Références.....</b>	<b>105</b>
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>107</b>

## Listes des figures

### Chapitre I Généralités sur les nanoparticules à base de Fer et leur stockage d'énergie

<b>Figure I-1</b>	L'échelle des dimensions, du visible à l'invisible.	7
<b>Figure I-2</b>	Les différentes classes de nanomatériaux en fonction de leur dimensionnalité.	8
<b>Figure I-3</b>	Les différentes familles des nanomatériaux.	9
<b>Figure I-4</b>	Les différentes formes allotropiques du carbone.	11
<b>Figure I-5</b>	Structure du Graphite hexagonal.	12
<b>Figure I-6</b>	(a) Structure cristalline et données cristallographiques du diamant (b) la structure du diamant.	12
<b>Figure I-7</b>	(a) Hexagone, (b) Pentagone, (c) Fullerène C60.	13
<b>Figure I-8</b>	Structure du nanotube de carbone mono couche (SWCNT) et multi couches (MWCNT).	14
<b>Figure I-9</b>	Proportion des atomes en surface en fonction de la taille de nanoparticule.	14
<b>Figure I-10</b>	Les propriétés magnétiques des nanomatériaux à base hydroxydes et oxydes de Fer.	17
<b>Figure I-11</b>	Les structures cristallines les plus courantes d'oxyde et hydroxyde de fer.	18
<b>Figure I-12</b>	Voies courantes de formation et de transformation de l'oxyde de fer.	19
<b>Figure I-13</b>	La structure cristalline de la goethite, -FeO(OH). O les atomes sont dessinés avec ellipsoïdes de déplacement anisotrope au niveau de probabilité de 90 % et H atomes avec des rayons arbitraires. La liaison hydrogène est indiquée en vert lignes.	20
<b>Figure I-14</b>	La structure spinelle inverse de la magnétite Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .	21
<b>Figure I-15</b>	Structure cristalline et données cristallographiques de la maghémite.	22
<b>Figure I-16</b>	Structure de la surface de l'hématite.	23

<b>Figure I-17</b>	Les différentes techniques de synthèses du nanomatériau.	23
<b>Figure I-18</b>	Diagramme de Ragone pour divers dispositifs de stockage d'énergie.	26
<b>Figure I-19</b>	Schéma simplifié d'un super-condensateur.	30
<b>Figure I-20</b>	Diagramme schématique de différents types de supercondensateurs.	34
<b>Figure I-21</b>	Configuration des supercondensateurs et leur classification en fonction du mécanisme de stockage de charge : supercondensateurs à double couche et pseudo-supercondensateurs.	35
<b>Figure I-22</b>	La configuration interne des supercondensateurs à double couche électrique.	36
<b>Figure I-23</b>	Modèles des EDLCs à l'électrode positive : (a) Modèle de Helmholtz (b) Modèle de Gouy-Chapman (c) Modèle de Stern.	36
<b>Figure I-24</b>	Les différentes structures du carbone pour les électrodes des Supercondensateurs EDLC.	38

## **Chapitre II Techniques d'Elaboration, de Caractérisation et les Mesures Electrochimiques des Nanoparticules à base de Fer**

<b>Figure II-1</b>	Deux approche pour fabrication les nanoparticules.	46
<b>Figure II-2</b>	Deux approche pour fabrication les nanoparticules.	50
<b>Figure II-3</b>	Structure d'interférence d'une onde diffusée à partir des plans atomiques avec un espacement (d) entre eux.	53
<b>Figure II-4</b>	Schéma du fonctionnement essentiel d'un microscope électronique à balayage.	55
<b>Figure II-5</b>	Les principales radiations émises lors de l'interaction électron-matière.	56
<b>Figure II-6</b>	Schéma du fonctionnement essentiel du TEM.	58
<b>Figure II-7</b>	La diffusion de la lumière par les molécules.	60
<b>Figure II-8</b>	La composition du spectre Raman.	61
<b>Figure II-9</b>	Le principe de fonctionnement d'un spectromètre UV Visible.	62
<b>Figure II-10</b>	Détermination de l'énergie de gap ( $E_g$ ) par l'extrapolation.	64
<b>Figure II-11</b>	Les différents types d'isotherme d'adsorption de l'azote selon la classification IUPAC.	65

<b>Figure II-12</b>	Schéma présente un exemple de : a) isotherme, b) la portion linéaire correspondant à la méthode BET.	66
<b>Figure II-13</b>	Une cellule électrochimique à trois électrodes, telle que celle employée dans ce travail au notre laboratoire LEREC, Univ. Annaba	68
<b>Figure II-14</b>	Schématisation d'une cellule électrochimique.	69
<b>Figure II-15</b>	La présentation graphique d'un voltampérométrie cyclique.	70
<b>Figure II-16</b>	Le voltampérogramme : (a) d'un supercondensateur idéal, (b) d'un montage en série d'un condensateur et d'une résistance, (c) d'un montage en parallèle d'un condensateur et d'une résistance, (d) d'un supercondensateur réel.	72
<b>Figure II-17</b>	Caractéristiques de charge-décharge galvanostatique d'un supercondensateur.	73
<b>Figure II-18</b>	Schéma de principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.	74
<b>Figure II-19</b>	Graphique illustrant la relation entre le potentiel et le courant.	75
<b>Figure II-20</b>	Représentation du diagramme de Nyquist et du circuit équivalent d'une électrode pseudocapacitive..	77
<b>Figure II-21</b>	Configuration des supercondensateurs et leur classification en fonction du mécanisme de stockage de charge : supercondensateurs à double couche et pseudo-supercondensateurs.	35
<b>Figure II-22</b>	La configuration interne des supercondensateurs à double couche électrique.	36
<b>Figure II-23</b>	Modèles des EDLCs à l'électrode positive : (a) Modèle de Helmholtz (b) Modèle de Gouy-Chapman (c) Modèle de Stern.	36
<b>Figure II-24</b>	Les différentes structures du carbone pour les électrodes des Supercondensateurs EDLC.	38

### ***Chapitre III Résultats et Discussions***

<b>Figure III-1</b>	Spectres de diffraction des rayonsX (DRX) des nanoparticules synthétisées par la méthode hydrothermale à différents précurseurs à base de Fer:(a) nitrate nonahydratés, (b) chlorure tétrahydratés.	85
---------------------	---	----

<b>Figure III-2</b>	Micrographies de MEB à effet de champ des nanoparticules à différents grossissements et différents précurseurs à base de Fer:(a, et b) nitrate nonahydratés, (c, et d) chlorure tétrahydratés.	88
<b>Figure III-3</b>	Micrographies FESEM de nanorods à base de fer (a, b) croissants à 130 °C ; nanotrigonaux à base de fer (c, d) croissants à 200 °C ; les encarts de b et d montrent les micrographies HRTEM ; e, f présentent leurs histogrammes.	89
<b>Figure III-4</b>	Spectres Raman des nanostructures d'oxyde et d'hydroxyde de fer : (a) 130 °C, (b) 200 °C (3 h).	90
<b>Figure III-5</b>	(a) Isothermes d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> et (b) le volume des pores dV/dD par désorption BJH des produits d'oxyde et d'hydroxyde de fer.	91
<b>Figure III-6</b>	(a) Spectres d'absorbance UV-Vis et coefficient d'absorption (b) pour les nanofibres de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et d' $\alpha$ -FeOOH.	93
<b>Figure III-7</b>	Les courbes de Tauc de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons (h $\nu$ ) pour les nanofibres de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et d' $\alpha$ -FeOOH.	94
<b>Figure III-8</b>	Courbes CV de : (a) NiF nu sans matériau électroactif, (b) comparaison entre $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et $\alpha$ -FeOOH avec et sans ajout de CA à une vitesse de balayage de 5 mV s <sup>-1</sup> , (c-f) pour tous les produits à différentes vitesses de balayage.	96
<b>Figure III-9</b>	Évolution du rapport des intensités de pic (I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub> ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ) et variation de la différence de potentiel de pic ( $\Delta E_p$ ) avec la vitesse de balayage (v).	98
<b>Figure III-10</b>	(a) Courbes de charge/décharge galvanostatique (GCD) à une densité de courant de 1 A g <sup>-1</sup> , (b) Capacité spécifique en fonction de la densité de courant pour l'oxyde de fer et l'hydroxyde avec et sans CA, (c) Rétention de capacité spécifique en fonction du nombre de cycles pour les nanofibres de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et $\alpha$ -FeOOH à 30 A g <sup>-1</sup> .	99
<b>Figure III-11</b>	(a, b) Graphiques de Nyquist pour $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -FeOOH avec et sans courant alternatif, (c) pour $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -FeOOH après cyclage, (d) leur circuit équivalent.	101

## *Listes des Tableaux*

### **Chapitre I Généralités sur les nanoparticules à base de Fer et leur stockage d'énergie**

<b>Tableau I-1</b>	Principales caractéristiques physiques et chimiques des oxydes de fer.	16
<b>Tableau I-2</b>	Un bref aperçu des caractéristiques clés des principaux systèmes de stockage d'énergie.	27
<b>Tableau I-3</b>	Les trois types de supercondensateurs et leurs principales caractéristiques.	40

### **Chapitre II Techniques d'Elaboration, de Caractérisation et les Mesures Electrochimiques des Nanoparticules à base de Fer**

<b>Tableau II-1</b>	Les caractéristiques des précurseurs utilisés.	51
---------------------	--	----

### **Chapitre III Résultats et Discussions**

<b>Tableau III-1</b>	Paramètres de réseau calculés pour les structures d'oxyde et d'hydroxyde de fer synthétisés.	87
<b>Tableau III-2</b>	Comparison of the specific capacity and cycling performance depending on the synthesis method, electrolyte and the electroactive morphology.	98
<b>Tableau I-3</b>	Paramètres d'ajustement du circuit équivalent pour l'oxyde et l'hydroxyde de fer avant et après le cyclage.	103





# *Introduction Générale*

## ***Introduction Générale***

Au cœur des avancées technologiques du 21<sup>e</sup> siècle, les nanotechnologies s'imposent comme un élément incontournable, remodelant les matériaux, l'électronique, le transport et bien d'autres domaines, la sécurité, la mécanique, la pharmacie-médecine, l'environnement-énergie, les biotechnologies, l'agro-alimentaire, le textile, la consommation, et bien d'autres encore. Actuellement, le monde entier se tourne vers les nanotechnologies afin de tirer parti des performances de ces produits avancés.

Face à une demande croissante en énergie, plusieurs axes de recherche visent à développer et optimiser des sources d'électricité basées sur des énergies alternatives et renouvelables telles que le solaire, l'hydraulique, et l'éolien. Le futur système de stockage d'énergie électrique devra nécessairement trouver un compromis entre les technologies existantes. Pour devenir une solution viable pour le stockage d'énergie à grande échelle, il devra surmonter les obstacles liés à la sécurité, à l'approvisionnement en matières premières, à l'autonomie, à la charge, au coût et au recyclage. Face à l'irrégularité des sources d'énergie renouvelables, le développement de solutions de stockage efficaces est impératif pour garantir la sécurité d'approvisionnement énergétique. Plusieurs technologies de stockage ont été explorées à cet effet, parmi lesquelles les supercondensateurs émergent comme une solution prometteuse susceptible de révolutionner le domaine du stockage d'énergie. Leurs caractéristiques électrochimiques exceptionnelles, telles qu'une haute densité énergétique et une bonne cyclabilité, en font des matériaux de référence pour le stockage électrochimique. Ils sont particulièrement respectueux de l'environnement. Leur performance, qui se situe entre celle des condensateurs traditionnels et des batteries, les rend adaptables à une variété d'applications. Typiquement, les supercondensateurs, ou supercapacités, sont utilisés pour des cycles de stockage répétitifs ou intermittents, notamment dans la production d'énergies renouvelables. Leur utilisation est en forte croissance, notamment dans les véhicules électriques et hybrides.

Cette recherche expérimentale vise à synthétiser et à étudier les propriétés électrochimiques de nouveaux nanomatériaux à base d'oxydes et d'hydroxydes de fer destinés à améliorer les performances des dispositifs de stockage d'énergie électrochimique.

Cette thèse est structurée en trois chapitres distinctes:

*Le premier chapitre* est structuré en trois sections : Nous commencerons par étudier les oxydes et hydroxydes de métaux de transition, notamment le fer, à l'échelle nanométrique. Nous analyserons leurs structures cristallines, les procédés de synthèse employés et leurs propriétés

## Introduction Générale.

uniques. La deuxième partie sera consacrée à une revue approfondie des systèmes de stockage d'énergie électrique, avec un focus particulier sur les supercondensateurs. Cette revue permettra de mieux comprendre les principes de fonctionnement de ces dispositifs et de comparer leurs performances avec d'autres technologies de stockage. La troisième partie sera dédiée aux supercondensateurs, qui constituent l'un des objectifs principaux de cette étude actuelle. Cette section explorera les différents types de supercondensateurs, tels que les types capacitifs, pseudo-capacitifs et hybrides.

Le deuxième chapitre Ce chapitre décrit la méthodologie expérimentale utilisée pour la synthèse et la caractérisation des nanohybrides de fer. La méthode hydrothermale a été privilégiée pour sa simplicité et son efficacité, son efficacité et son coût relativement bas. Les expériences décrites dans ce chapitre ont été réalisées au laboratoire LEREC de l'Université Badji-Mokhtar d'Annaba. Nous y présentons les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les échantillons utilisés Afin d'analyser en profondeur les produits synthétisés pour analyser les produits synthétisés sur les plans structural, textural et morphologique. Les techniques utilisées incluent la Diffraction des Rayons X (DRX), la Spectroscopie Raman, la Microscopie Électronique à Balayage à Haute Résolution (MEB à effet de champ), la Microscopie Électronique à Transmission à Haute Résolution (HR-TEM), la méthode BET pour l'évaluation de la surface spécifique, ainsi que la Spectrophotométrie d'Absorption UV-Visible. Ce travail se termine par une revue détaillée des tests électrochimiques réalisés dans le cadre de cette étude, comprenant la voltammétrie cyclique (CV), les essais de charge/décharge (CD) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

Le troisième chapitre En utilisant la méthode hydrothermale, nous avons étudié l'effet de différents paramètres expérimentaux (type de précurseur, température, durée) sur la croissance de nanostructures à base de fer. Cette étude vise à analyser comment divers paramètres expérimentaux de la méthode hydrothermale affectent la croissance des nanostructures d'oxydes et d'hydroxydes de fer. Les paramètres examinés comprennent le type de précurseurs ferreux (nitrate et chlorure), la température de réaction (130 et 250 °C) ainsi que la durée de synthèse (3 et 18 heures). Les résultats obtenus à partir des différentes techniques de caractérisation présentées précédemment sont détaillés dans cette section, permettant ainsi d'évaluer la structure, la morphologie et la texture des nanomatériaux. Enfin, nous présentons les résultats des mesures électrochimiques qui permettent d'évaluer les performances et le potentiel d'application d'utilisation de ces nanomatériaux électroactifs dans les

## *Introduction Générale.*

supercondensateurs pour le stockage d'énergie électrochimique. Notre étude vise principalement à établir une corrélation entre les conditions de synthèse et les performances des matériaux obtenus.

Nous concluons ce travail en dressant un bilan des résultats les plus significatifs de notre étude, alliant recherche fondamentale et appliquée.



*Chapitre I*  
*Généralités sur les nanoparticules à base de Fer*  
*et leur stockage d'énergie.*

## **Introduction**

Face à la demande et à la consommation d'énergie toujours croissantes de la société moderne, les combustibles fossiles restent la principale source de production d'énergie. Outre les émissions continues de gaz à effet de serre et la menace du réchauffement climatique, les réserves de pétrole s'amenuisent de plus en plus et son extraction devient plus coûteuse. Le développement rapide de l'économie mondiale, l'épuisement des combustibles fossiles et les défis environnementaux croissants nécessitent donc des sources d'énergie alternatives et plus durables [1]. Les dispositifs de conversion et de stockage d'énergie électrochimiques, sous forme de batteries, de piles à combustible et de supercondensateurs, présentent des avantages en termes de rendement élevé, de flexibilité et de large applicabilité. Ils peuvent être associés à la capacité de production d'énergie renouvelable intermittente pour fournir un approvisionnement en électricité sûr et à faible teneur en carbone [2]. Les supercondensateurs (SC), également appelés condensateurs électrochimiques ou ultracondensateurs, sont des dispositifs de stockage d'énergie qui présente l'avantage d'une densité de puissance élevée, d'un fonctionnement sur une large plage de températures et d'une longue durée de vie [3]. Récemment, les supercondensateurs ont fait l'objet de recherches intensives car ils permettent de combler le fossé entre les condensateurs classiques et les batteries et les piles à combustible, en offrant la possibilité de fournir de l'énergie instantanée sous forme d'impulsions à court terme et à des puissances spécifiques élevées. [4]

Ce chapitre dédié à la mise au point bibliographique est subdivisé en trois parties distinctes : La première partie rappelle d'abord les généralités sur les nanomatériaux, leurs propriétés, les différents types, ainsi que les techniques d'élaboration et ces applications.

Dans la deuxième partie, nous examinons une variété de nanomatériaux composées d'hydroxydes et d'oxydes de fer, ainsi que des nanostructures à base de carbone, notamment les nanotubes de carbone et le graphène. Ces matériaux nanoscopiques représentent un domaine de connaissances et de technologies partagées par de nombreuses disciplines scientifiques traditionnelles telles que la chimie, la physique, la science des matériaux, la technologie et les biosciences.

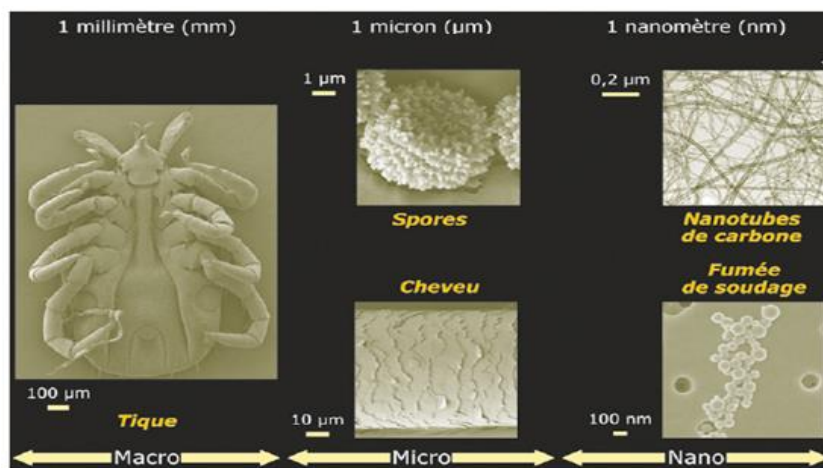
La troisième partie de ce chapitre se concentre sur le stockage d'énergie électrique. Elle aborde les différents processus de stockage électrique, en distinguant le processus faradique du stockage électrostatique, aussi présente les principaux dispositifs de stockage d'énergie électrique

## **I. Nanomatériaux**

### **I.1- Généralités**

#### **I.1.1-Définition**

Les nanomatériaux (NMs) sont des matériaux dont une des dimensions comprises entre 1 et 100 nanomètre, cette structure ultrafine leur a permis de présenter une gamme de propriétés idéales que celles des matériaux massifs de même composition à l'échelle micro ou macroscopique (figure 1) [5], telles qu'une résistance presque identique (par exemple, résistance au concassage), des surfaces actives, qui possèdent d'importantes propriétés catalytiques, et des niveaux d'énergie qui peuvent donner lieu à une adaptation importante des propriétés électroniques. Alors que les compositions chimiques des NMs sont importantes, la morphologie des NMs (taille et forme) et ses propriétés de surface/colloïdales sont tout aussi essentielles. Ces propriétés dépendent souvent de leurs propriétés dimensionnelles (taille, distribution de taille et forme) [6]. Le domaine de la recherche scientifique et technique est en augmentant pour découvrir certaines propriétés physico-chimiques ou comportements intéressants des NMs, ils peuvent leur ouvrir de nouveaux domaines d'application tel que : électronique et communication, la catalyse, l'environnement, l'alimentation, l'énergie, et la médecine [7].



**Figure I-1** : L'échelle des dimensions, du visible à l'invisible [1].

En outre, il y a différentes techniques qui ont été utilisées pour élaborer des nanomatériaux comme : ablation laser, évaporation thermique, la condensation gazeuse, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la méthode sol gel, l'électrodéposition et la décomposition thermique. Grâce aux propriétés uniques du nanomatériau [8].

### **I.1.2- Classification des nanomatériaux**

Les nanoparticules, ces minuscules particules aux propriétés étonnantes, peuvent être classées selon plusieurs critères :

#### **I.1.2-1- Selon Dimensions et formes**

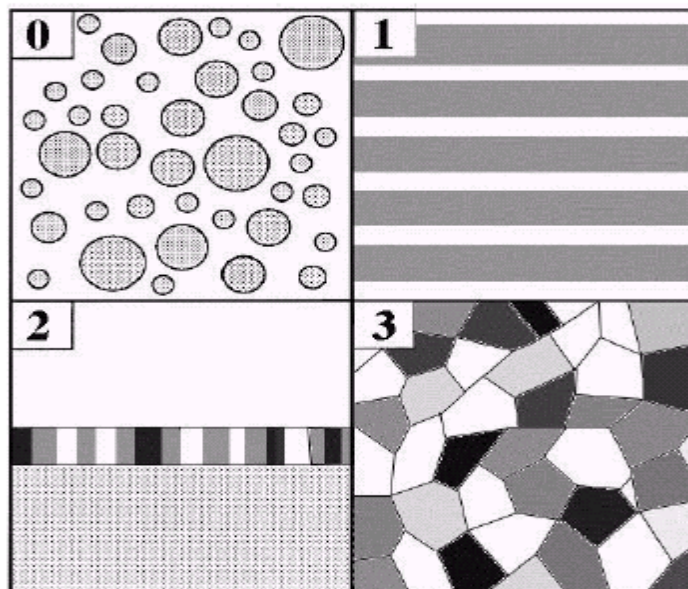
Selon la dimension des nanomatériaux, ils sont classés en quatre grandes familles [7] Comme indiqué ci-dessous (la figure1) :

**a) Dimension 0** : Ce sont des nanoparticules dont les dimensions sont inférieures à 100 nanomètres.

**b) Dimension 1** des nanomatériaux ayant une dimension externe comme : les nanofibres, nanotubes, nanotiges ou nanobâtonnets.

**c)- Dimension 2** Il est représenté par des matériaux avec deux dimensions extérieures similaires à l'échelle du nanomètre, On retrouve dans cette classification : les nanoflates et les couches minces.

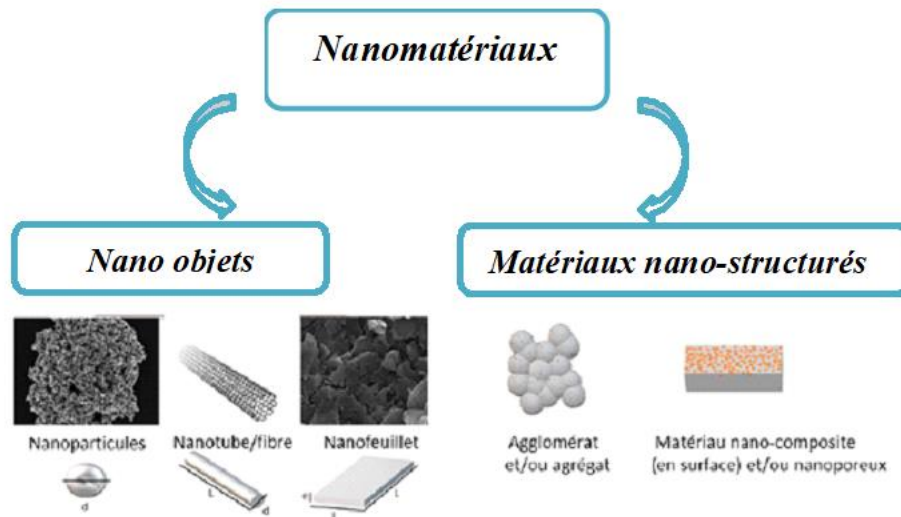
**d)- Dimension 3** qui comprend les nanomatériaux dont les trois dimensions extérieures à l'échelle du nanomètre, et ce sont les nanomatériaux massifs et les métaux nanostructurés sous formes nanocube et nanosphere.



**Figure I-2** : Les différentes classes de nanomatériaux en fonction de leur dimensionnalité[7].

Il existe une autre définition du notion nanomatériaux qui signifie un matériau qui a au moins une dimension externe à l'échelle nanométrique ou qui a une structure interne ou superficielle

à l'échelle nanométrique, cette signification englobe tous les formes de nanomatériaux qu'on a cités précédemment [9] , comme illustre la figure 2.



**Figure I-3 :** Les différentes familles des nanomatériaux [9]

### **I.1.2-2- Selon Leur origine**

Les nanoparticules, qu'elles soient d'origine naturelle ou anthropique, représentent une présence significative dans notre environnement. Bien que les nanoparticules naturelles soient présentes en quantité notable, leur proportion est généralement moindre par rapport aux émissions potentielles de nanoparticules manufacturées. Ces particules, souvent désignées sous le terme de particules ultrafines, proviennent de diverses sources naturelles telles que les incendies de forêt, les éruptions volcaniques, les éclairs, etc. Elles font partie intégrante de l'écosystème terrestre depuis l'aube de la planète. Les nanoparticules atmosphériques se présentent généralement sous forme d'aérosols avec une distribution granulométrique étendue, englobant également des particules qui dépassent la taille des nanoparticules proprement dites, ces dernières constituant la fraction la plus fine du spectre [10, 5].

Les nanoparticules d'origine humaine se regroupent en deux principales catégories : celles accidentelles et celles intentionnellement créées. Les premières sont caractérisées par leur diversité en taille et en forme, résultant de processus tels que la combustion de combustibles fossiles (comme l'essence, le diesel, le charbon et le propane), l'exploitation minière à grande échelle, ainsi que la combustion des forêts pour des activités agricoles [11, 12]. Les nanoparticules intentionnelles, quant à elles, sont des particules élaborées spécifiquement avec des tailles, des formes et des compositions précises, sous un contrôle précis. Elles peuvent même être

constituées de plusieurs couches, comme par exemple une nanoparticule d'or enveloppée de nanoparticules de silice poreuse chargées de médicaments [13].

Les nanomatériaux manufacturés sont créés intentionnellement par l'homme et introduits dans l'environnement. Initialement, ils sont généralement des particules monodispersées, ce qui signifie qu'elles sont centrées autour d'une dimension avec une faible dispersion. Il est important de noter que ces nanoparticules manufacturées peuvent être spécialement conçues avec des propriétés de surface et des chimies uniques qui diffèrent des particules naturelles. Par conséquent, elles peuvent présenter de nouvelles ou améliorées propriétés physico-chimiques ou toxicologiques par rapport aux nanoparticules naturelles [14, 15]

### **I.1.2-3- Selon Leur composition chimique**

C'est une approche fondamentale pour comprendre leurs propriétés et leurs comportements potentiels. Cette classification permet de distinguer les nanoparticules en trois grandes catégories :

#### **1-Nanoparticules organiques**

De nombreux polymères organiques usuels peuvent être fabriqués sous forme de nanofilms. De plus, de nouvelles structures telles que les dendromères ont été créées, représentant ainsi une nouvelle catégorie de polymères ayant une structure contrôlée et des dimensions nanométriques. Ces particules sont biodégradables, non toxiques et réagissent aux rayonnements thermiques et électromagnétiques, tels que la chaleur et la lumière [16][17].

#### **2-Les nanoparticules inorganiques**

Sont des particules composées de matériaux autres que le carbone. Elles sont souvent catégorisées en fonction de leur composition, telles que les métaux, les oxydes métalliques et les points quantiques [18].

##### **a) Les métaux**

Les nanoparticules fabriquées à partir de métaux à une échelle nanométrique, via des méthodes de synthèse destructives ou constructives, sont désignées sous le terme de nanoparticules métalliques. Ces particules, comprenant des métaux tels que l'or, le cuivre, le silicium, le fer, l'argent, etc., sont largement employées dans divers domaines tels que la catalyse, l'électronique, les capteurs, la photonique, les solutions environnementales et la médecine. Elles présentent des propriétés distinctives telles que des dimensions pouvant aller de 10 à 100 nm, des caractéristiques de surface comme un rapport surface/volume élevé, une variété de tailles de pores, des structures cristallines ou amorphes, et des formes géométriques telles que sphériques ou cylindriques[19]. De plus, elles exhibent des propriétés de couleur, de réactivité

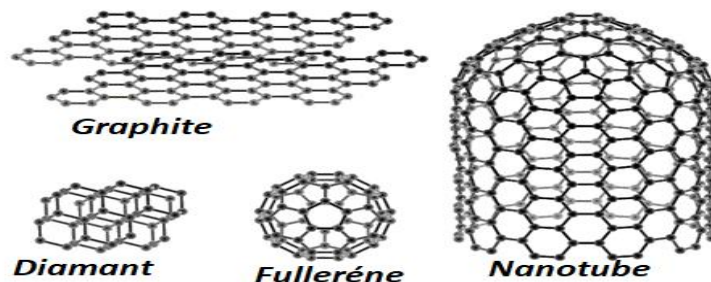
et de sensibilité aux facteurs environnementaux tels que l'air, l'humidité, la chaleur et la lumière solaire [20].

**b) Les oxydes métalliques**

Les nanoparticules constituées d'oxydes métalliques sont créées dans le but de modifier les propriétés de leurs homologues métalliques. Une diversité de formes a été obtenue pour ces oxydes métalliques, telles que des nanotubes, des nano-tiges, des nano-flocons, etc. De plus, certaines structures présentent des caractéristiques prometteuses pour une utilisation dans divers domaines tels que les capteurs, l'optoélectronique, les transducteurs et la médecine [21].

**c) Nanoparticules à base de carbone**

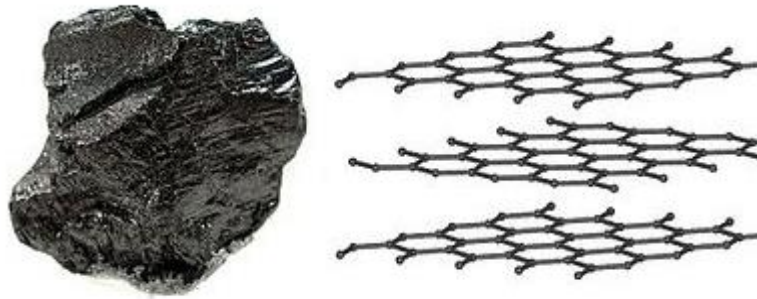
Le carbone à l'état naturel se trouve sous différentes formes allotropiques, il existe plusieurs formes de carbone cristallin ou amorphe telle que : le diamant, le graphite, les nanotubes, et les fullerènes C<sub>60</sub> qui contient 60 atomes de carbones [22] (figure I-4).



**Figure I-4 :** Les différentes formes allotropiques du carbone[22]

**1-Le graphite**

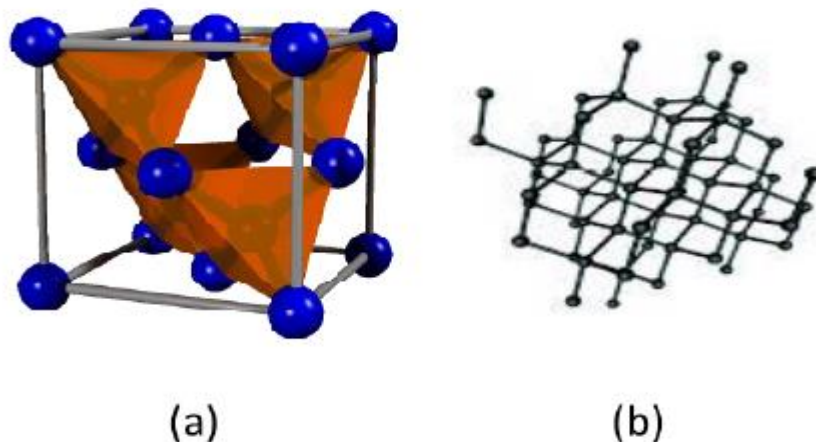
Le graphite est l'un des allotropes du carbone, de structure hexagonale présenté sur la figure I.5, qu'il se compose de feuilles hexagonales non fusionnées, appelées graphène, avec une distance entre elle de 3,35 Å, cet allotrope de carbone est composé de couches plates bidimensionnelles d'atomes de carbone disposées de manière hexagonale, dont tous les carbones sont hybridés  $sp^2$ . Dans chaque couche, chaque atome de C est lié à trois atomes de C via une liaison covalente C-C. Chaque carbone ici est hybridé  $sp^2$ . La quatrième liaison est formée comme une liaison covalente de type  $\pi$ . Puisque les électrons  $\pi$  sont délocalisés, ils sont mobiles, c'est un solide mou, noir et glissant et il a la propriété de conductivité électrique et thermique élevée. Cette propriété du graphite persiste car il se fend facilement entre les couches [23].



**Figure I-5 :** Structure du Graphite hexagonal [23].

## 2-Le diamant

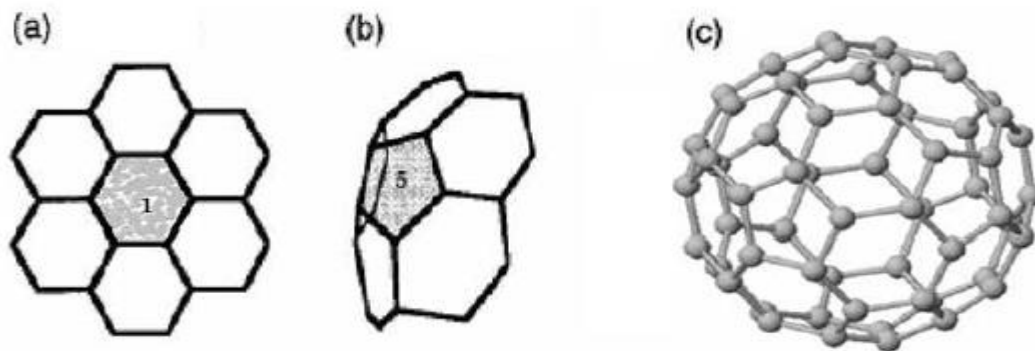
Le nom diamant vient du mot grec ancien Adamas signifiant imprenable, sa forme est une forme allotropique tridimensionnelle, qui comportant que des carbones  $sp^3$ . Dans l'hybridation  $sp^3$  (Fig. I.6), les trois niveaux 2p et le niveau 2s forment 4 orbitales  $sp^3$  dans une configuration tétraédrique. Sous haute pression et température les atomes de carbone forment des liaisons covalentes et cristallisent dans une structure cubique à face centrée, où quatre des huit sites tétraédriques sont occupés comme l'illustre la Figure. I-6, le paramètre de la maille cristalline est  $3,56 \text{ \AA}$  et la longueur de la liaison entre deux atomes de carbone voisins est de  $1,54 \text{ \AA}$ . En raison des fortes liaisons entre les atomes de carbone, le diamant est extrêmement stable (point de fusion :  $3547^\circ\text{C}$ ), et il possède des propriétés de dureté et de conductivité thermique exceptionnelles[24].



**Figure I-6 :** (a) Structure cristalline et données cristallographiques du diamant (b) la structure du diamant[24].

### 3- Le fullerène

Le fullerène représente un type d'allotrope de carbone. Ils sont des molécules composées de  $sp^2$  hybridées de feuilles de carbone, formant une structure de sphère fermée ou de cage fermée. Ces structures sphériques sont construites à partir d'hexagones et pentagones. La formation du fullerène est basée sur introduction de pentagonal, heptagonal ou autre type de Anneaux « défectueux » entre les anneaux hexagonaux du graphène, Ils ont une structure semblable à celle d'un ballon de football (figure I-7). La première molécule du fullerène, le fullerène de Buckminster (C<sub>60</sub>) a été découvert par Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley en 1985, qui comprend 60 atome de carbone, elle se compose de 12 pentagones et 20 hexagones, c'est la molécule la plus courante de la famille des fullerènes, qui peut accueillir un nombre d'atomes de carbone à partir de 28 et jusqu'à plus de 100 atomes[25].

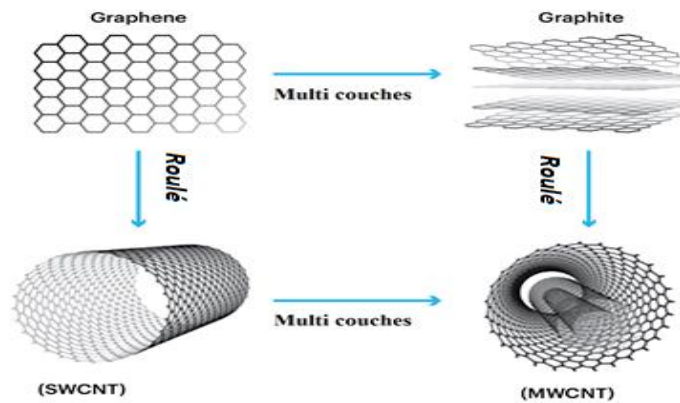


**Figure I-7 :** (a) Hexagone, (b) Pentagone, (c) Fullerène C<sub>60</sub> [25].

Lorsque nous ajoutons des atomes de carbone à C<sub>60</sub>, nous pouvons construire C<sub>70</sub> qui a 25 hexagones, 12 pentagones -et C<sub>80</sub> (30 hexagones, 12 pentagones) la figure I-7.

### 4- Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont des molécules tubulaires de carbone dotées de propriétés très particulières. Leur structure est similaire à celle du fullerène ; mais alors que les molécules de fullerène ont une forme sphérique, les nanotubes sont des structures cylindriques dont les extrémités sont recouvertes par une demi-molécule de fullerène. Le diamètre des nanotubes est de l'ordre de quelques nanomètres, tandis que leur longueur peut être de l'ordre de plusieurs millimètres. Les classifications des différentes symétries des nanotubes dépendent de la maille unitaire. Fondamentalement la structure peut être divisée en deux catégories : *les nanotubes de carbone mono-feuillets (Single Walled Carbon Nanotube SWCNT)* et *les nanotubes de carbone multi-feuillets (Multi Walled Carbon Nanotube MWCNT)* [26] comme indique la figure suivante :



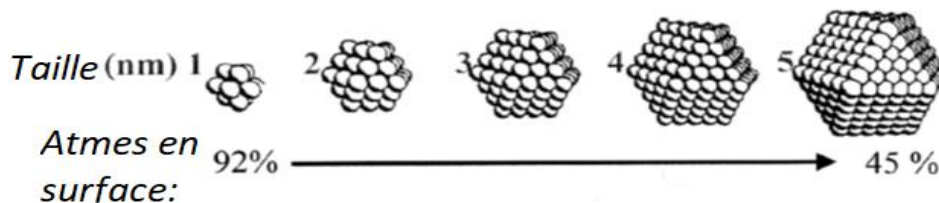
**Figure I-8 :** Structure du nanotube de carbone mono couche (SWCNT) et multi couches (MWCNT)[26].

### I.1.3- Spécificités des nanomatériaux

La propriété fondamentale des nanoparticules dépend principalement de leur surface spécifique précisément l'augmentation surface de contact, c'est-à-dire le rapport nombre d'atomes en surface / nombre d'atomes total de l'agrégat, la que la taille d'un matériau diminue du micron au nanomètre une augmentation se produit dans les rapports surface sur volume. (la figure 8), les propriétés des nanoparticules vont dépendre davantage de ce changement à la surface et le volume, les nouvelles propriétés obtenues avec de nouveau ce matériau de taille nanométrique sont très variées [27].

Cette caractéristique influence sur certaines propriétés physico-chimique, comme la réactivité physico-chimique, les propriétés électroniques, les propriétés magnétique.

Alors, la spécificité essentielle des nanomatériaux repose sur les propriétés dimensionnelles, tel que la taille, la distribution en taille et en forme. La figure 9 illustre cette spécificité.



**Figure I-9 :** Proportion des atomes en surface en fonction de la taille de nanoparticule [27].

### **I.1.4- Les propriétés des nanomatériaux**

La transmission de la matière à des dimensions nanométriques révèle de nouvelles propriétés surprenantes, ils sont souvent très différents de ceux dans les mêmes matériaux à l'échelle micro- ou macroscopique[28].

#### **I.1.4.1-Propriétés de surface**

Lorsque la taille des matériaux décroît nous constatons que les propriétés de surface deviennent dominantes lieu des interactions physiques et chimiques et le rapport surface/ volume décroît, qui résulte une surface spécifique considérable (voire la figure) [29].

#### **I.1.4.2-Propriétés électronique**

La grande proportion d'atomes à la surface des particules due à la diminution de la taille des particules augmente la résistance électrique[30].

#### **I.1.4.3-Propriétés mécanique**

La dimension nanométrique a un effet sur les propriétés mécaniques, ce qui conduit au phénomène de superplasticité signifie que les nanoparticules ayant une superplasticité extrêmement grande[31].

#### **I.1.4.4- Propriétés optique**

L'amélioration de la propriété optique du matériau est due aux dimensions des nanoparticules qui sont inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible, donc la diffusion de la lumière par les particules devient négligeable [32].

## **I.2- Nanomatériaux à base d'oxydes ou hydroxydes de Fer**

### **I.2.1-Introduction et généralités**

Le fer est le quatrième élément de transition le plus abondant sur la terre avec un pourcentage de 6% de la croûte terrestre, et le deuxième plus abondant au niveau des habitats redox actifs avec une interface aqueuse, et il joue un rôle principal dans le stockage d'énergie [33].

Les oxydes de fer sont des composés chimiques résultant de la réaction de l'oxygène avec le fer, nous les appelons aussi des composés oxygénés de fer divalent ou trivalent qui sont trouvés dans la nature et sont devenus les oxydes de métaux de transition les plus abondants [34].

Plusieurs critères existent pour classer ces composés selon :

- Leur degré d'oxydation (fer divalent, trivalent ou mixte divalent-trivalent).
- La formule chimique (oxyde, hydroxyde ou oxy-hydroxyde).
- La nature bidimensionnelle ou tridimensionnelle de la structure cristalline.

On distingue seize oxydes de fer, qui existent sous forme oxyde, hydroxyde, et oxyde-hydroxyde de fer, qu'ils contiennent tous du fer (Fe) lié à l'oxygène (O), ou à un groupe hydroxyde (OH), où au deux groupement (O et OH), respectivement, Ce qui leur donne la

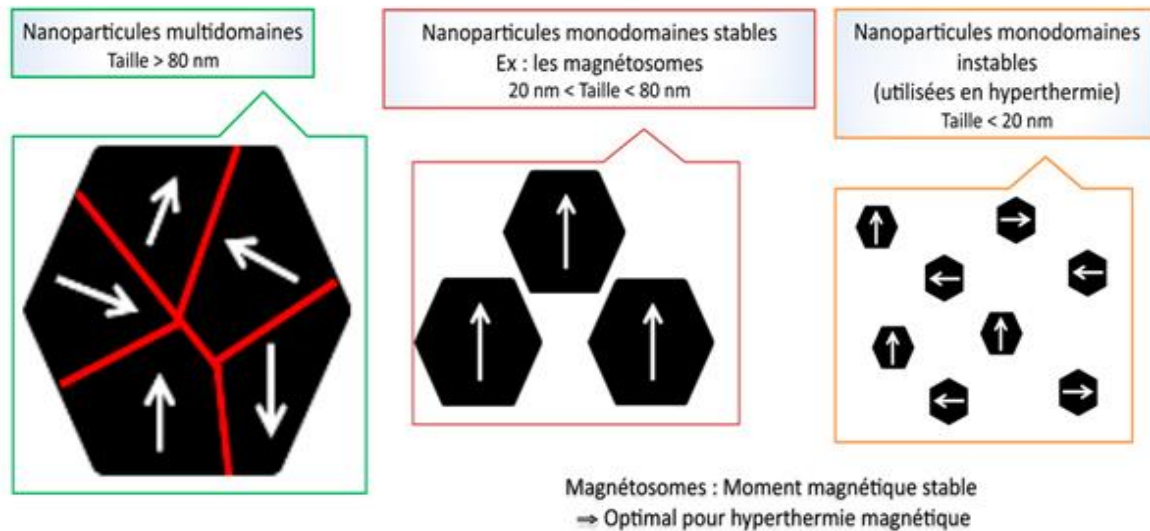
propriété d’insolubilité [35], ceux-ci sont  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(maghémite),  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hématite),  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\delta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\eta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et des oxy hydroxydes tels que  $\alpha$ -FeOOH (goethite) et  $\gamma$ -FeOOH (lépidocrocite), et  $\beta$ -FeOOH (akaganeite), ces phases complexes et ces caractéristiques des ont été répertorié dans le tableau suivant :

**Tableau I.1** : Principales caractéristiques physiques et chimiques des oxydes de fer[35].

	Hématite $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Maghémite $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Magnétite Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Goethite $\alpha$ -FeOOH	Lépidocrocite $\gamma$ -FeOOH
Structure cristalline	trigonale	Cubique	Cubique	orthorhombique	orthorhombique
Dimension de cellule (nm)	a=0. 5034	a=0. 834	a=0. 839	a=0. 388 b=0. 9956 c=0. 3021	a=0. 4608 b=1. 254 c=0. 307
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	5. 26	4. 87	5. 18	4. 26	4. 09
Solubilité de produit					
Couleur	Rouge	Marron	Noir	Jaune/marron	Orange

**I.2.2-Propriétés physiques des nanoparticules magnétiques**

Les nanoparticules magnétiques présentent diverses propriétés physiques en raison de leur petite taille et de leur structure unique, elles possèdent des propriétés magnétiques importantes, comme le montre la figure 10. Comprendre et exploiter les propriétés physiques des nanoparticules magnétiques est essentiel pour les utiliser dans divers domaines, notamment la médecine, l’électronique, la dépollution environnementale et l’énergie. En manipulant ces propriétés, les chercheurs peuvent concevoir et optimiser des nanoparticules magnétiques pour des applications spécifiques, conduisant ainsi à des avancées dans divers domaines technologiques [36].



**Figure I-10** : Les propriétés magnétiques des nanomatériaux à base hydroxydes et oxydes de Fer[36].

Certaines des propriétés physiques marquantes des nanoparticules magnétiques comprennent :

- ♦ **Magnétisme** Les nanoparticules magnétiques possèdent des propriétés magnétiques, leur permettant de répondre aux champs magnétiques externes. Les nanoparticules magnétiques présentent un super paramagnétisme, conservant leur aimantation même après l'élimination du champ externe. Cette propriété rend les nanoparticules magnétiques très utiles dans diverses applications, telles que le stockage magnétique, l'imagerie biomédicale et l'administration ciblée de médicaments[37].

❖ **Comportement dépendant de la taille**

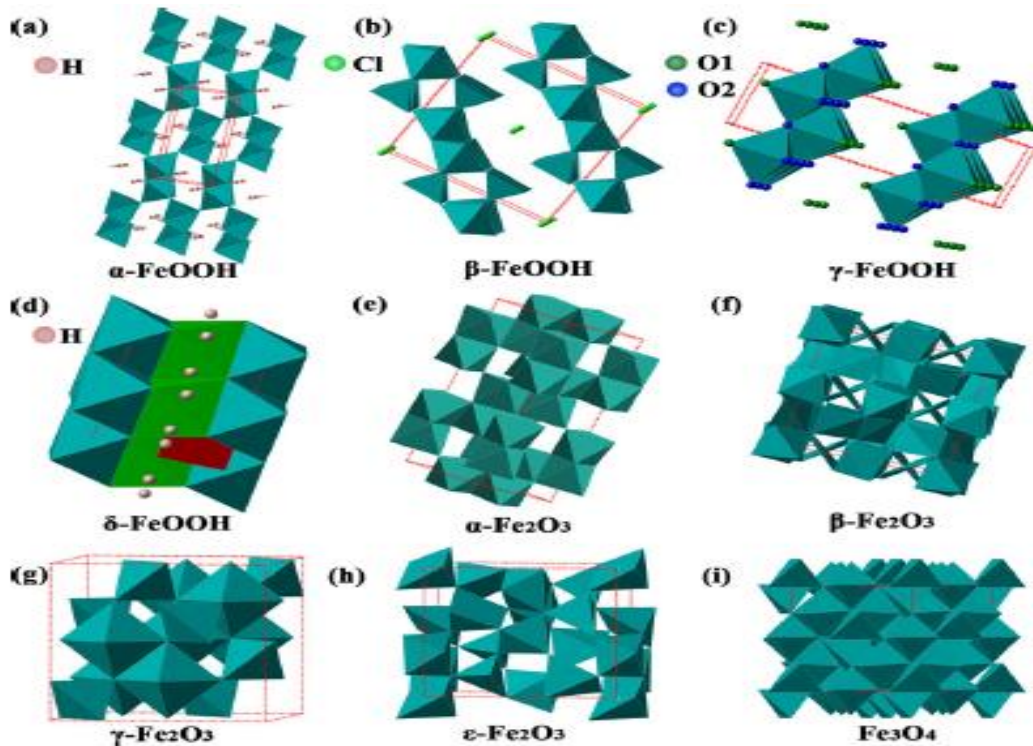
Les propriétés physiques des nanoparticules magnétiques sont fortement influencées par leur taille. À mesure que la taille des particules diminue à l'échelle nanométrique, les effets quantiques deviennent plus importants, conduisant à des phénomènes distincts tels que le comportement magnétique dépendant de la taille et le rapport surface-volume amélioré[38].

❖ **Comportement thermique**

Les nanoparticules magnétiques présentent des propriétés thermiques uniques, telles qu'une efficacité de chauffage magnétique élevée sous un champ magnétique alternatif. Cette propriété est exploitée dans la thérapie par hyperthermie magnétique, où les nanoparticules magnétiques génèrent de la chaleur localisée pour cibler et détruire les cellules cancéreuses. La conductivité thermique et la dissipation thermique des nanoparticules magnétiques impactent également leurs performances dans diverses applications, notamment la gestion thermique et la conversion d'énergie[39].

### I.2.3- Structure des Nanomatériaux à base des hydroxydes et oxydes de Fer

Les nanomatériaux d'oxyde de fer ont des diamètres compris entre 1 et 100 nanomètres. Ont reçu beaucoup d'attention en raison de leurs fines propriétés magnétiques et de leurs applications dans la science moderne. Les oxydes de fer les plus courants pour les applications d'énergie sont la magnétite, la maghémite, et la goethite [40], leur propriété physique sont résumées dans le tableau 1, leur structure cristalline de sont résumés dans la figure 11



**Figure I-11:** Les structures cristallines les plus courantes d'oxyde et hydroxyde de fer [40].

L'oxy-hydroxyde de fer  $\text{FeO}(\text{OH})$  existe sous plusieurs variétés allotropiques, dont les plus importantes sont la goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ , lépidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ , akaganeite  $\beta\text{-FeOOH}$  et feroxyhyte ( $\delta\text{-FeOOH}$ ) (figure 5), Parmi lesquels  $\alpha\text{-FeOOH}$  est la forme la plus courante, il a une structure orthorhombique constituée de partage de bords Octaèdres  $\text{FeO}_6$  connectés pour former  $2 \times 1$  tunnels le long du axe b,  $\beta\text{-FeOOH}$  possède une structure de type tunnel  $2 \times 2$ , où les doubles chaînes du octaèdres  $\text{FeO}_6$  à bords partagés sont parallèles au pseudo quadruple axe b symétrique,  $\gamma\text{-FeOOH}$ , avec cristal orthorhombique structure, se compose de couches infinies d'octaèdres  $\text{FeO}_6$  avec canaux perméables bidimensionnels ouverts, le  $\delta\text{-FeOOH}$  est un métastable phase et il a un réseau d'oxygène hexagonal fermé, où les ions  $\text{Fe}^{3+}$  occupent la moitié des interstices octaédriques disponibles [41] comme le montre la figure 5.

Pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , il existe quatre structures cristallines différentes, dont  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hématite) a une forme hexagonale rhombique pour la structure cristalline,  $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a une structure cristalline cubique centrée sur le corps,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (maghémite) à structure cristalline cubique de type spinelle inverse, et  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  à une orthorhombique structure cristalline.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnétite) possède également une structure cristalline cubique d'ordre inverse type spinelle [42] (voir figure 5)

### I.2.4-La formation et la structure cristalline de l'hématite, la magnétite, la maghémite, et la goéthite

Certaines phases cristallines des oxydes de fer ne sont pas très stables et peuvent se transformer en d'autres, la figure 12 présente les principales voies de formation et de transformation des oxydes de fer courants[43].

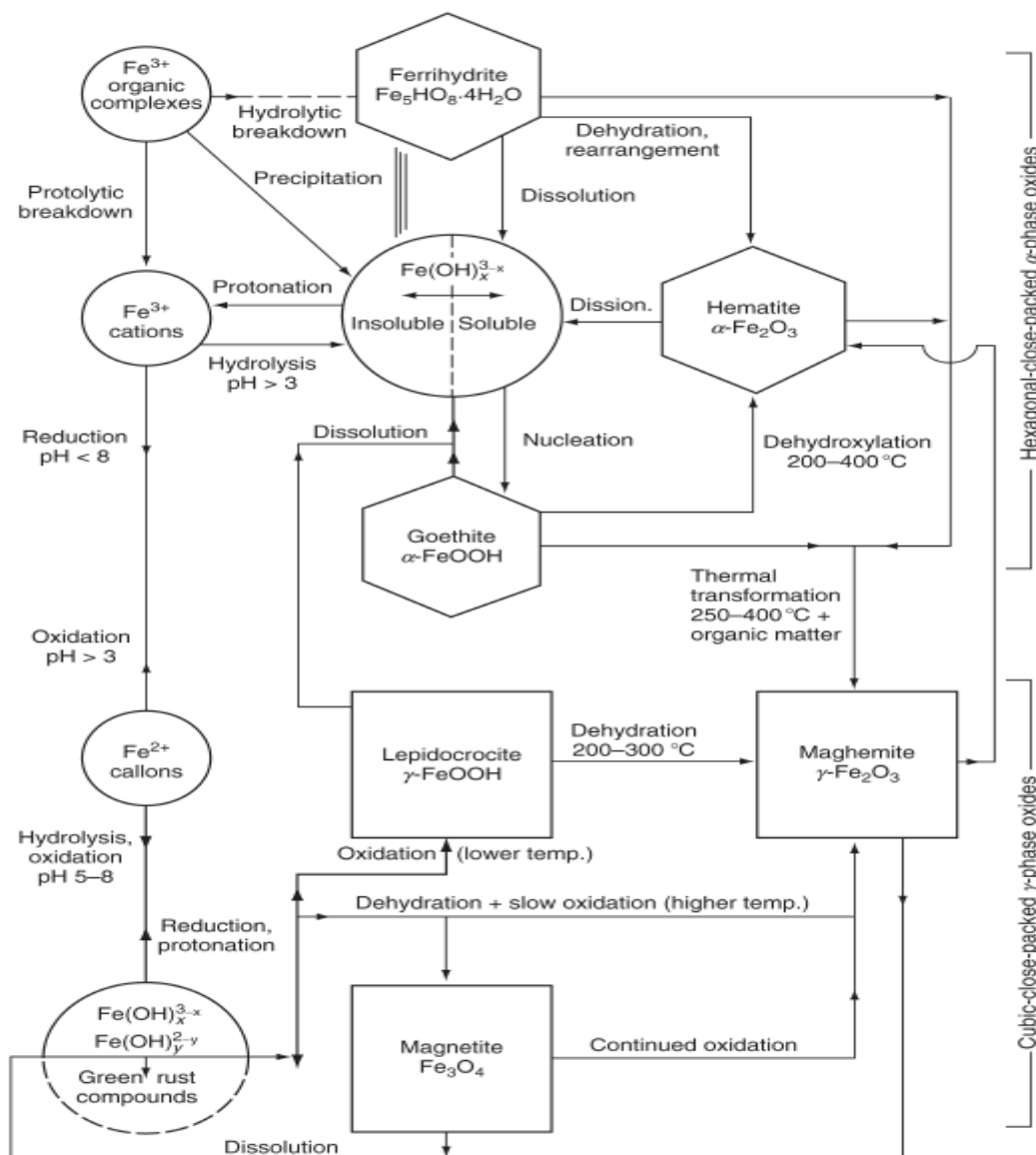


Figure I-12 : Voies courantes de formation et de transformation de l'oxyde de fer [43].

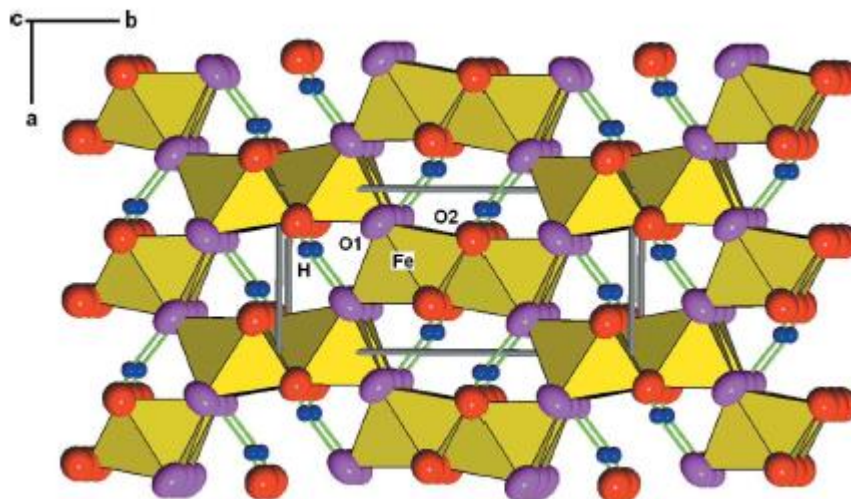
À cet effet de nombreuses expériences de synthèse ont été menées pour simuler la formation de goethite, de la magnétite et du maghemite dans les conditions du sol, et leurs résultats peuvent être très brièvement résumés comme suit [44] :

**\*La goethite**

Se forme soit par oxydation lente des ions FeII, soit des composés FeII solides tels que la pyrite ou la sidérite ou, alternativement à partir de ferrihydrite. Lorsque la ferrihydrite est le précurseur[45].

**-Leur structure**

En tant que Fe-oxyhydroxyde, thermodynamiquement le plus stable goethite( $\alpha$ -FeOOH) qu'il est largement répandue dans les environnements naturels. On peut l'obtenir directement à partir de solutions contenant du fer trivalent, il a une structure orthorhombique avec des paramètres de maille  $a = 9,95 \text{ \AA}$  ;  $b = 3,01 \text{ \AA}$  ;  $c = 4,62 \text{ \AA}$  (Fig. 7). Cette structure tridimensionnelle peut être décrite un arrangement hexagonal d'atomes d'O compacts avec des atomes de Fe occupant la moitié des interstices octaédriques. Le  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_6$  octaèdre partage des arêtes pour former des chaînes doubles parallèles à c, qui sont liés pour former un plan tridimensionnel structure en partageant les sommets. Il y a deux O distincts sites, O1 et O2, tous deux coordonnés à trois atomes de Fe, avec O2 en outre lié à un atome H.



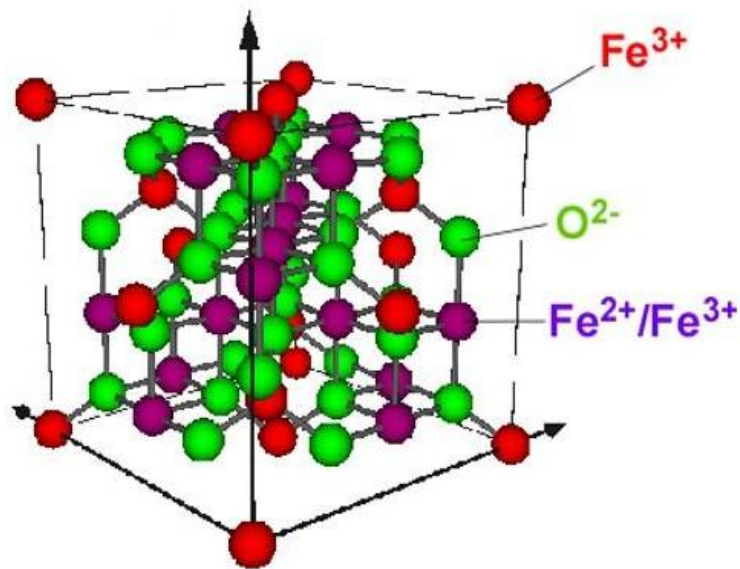
**Figure I-13 :** La structure cristalline de la goethite,  $\alpha\text{-FeO(OH)}$ . O les atomes sont dessinés avec ellipsoïdes de déplacement anisotrope au niveau de probabilité de 90 % et H atomes avec des rayons arbitraires. La liaison hydrogène est indiquée en vert lignes [45].

**\*La magnétite**

Résulte probablement de la réaction intracellulaire de ferrihydrite avec  $\text{Fe}^{2+}$  dissous tel que simulé en synthèse expériences à température ambiante et pH neutre, sa préparation est faite par une oxydation partielle de la solution de fer (II)[43].

**-Leur structure**

La magnétite est un minéral d'oxyde avec la formule structurale  $[\text{Fe}^{+2} (\text{Fe}^{+3})_2\text{O}_4]$  ayant une structure de spinelle cubique inverse qui consiste en un arrangement fermé d'oxygène avec le divalent  $\text{Fe}^{+2}$  ion dans la coordination tétraédrique (quadruple) et les ions  $\text{Fe}^{+3}$  trivalents dans l'octaédrique (quadruple) coordonnée avec l'oxygène, cette structure peut également être considérée comme des feuilles superposées de  $[\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}]$  entre des feuilles d'oxygène. Les sites octaédriques sont plus grands que les sites tétraédriques et il y a deux fois plus de sites octaédriques occupés que de sites tétraédriques,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a la résistivité la plus faible parmi les oxydes de fer en raison de son petit écart de bande (0,1 eV) [46] comme l'indique la figure 14.



**Figure I-14 :** La structure spinelle inverse de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ [46].

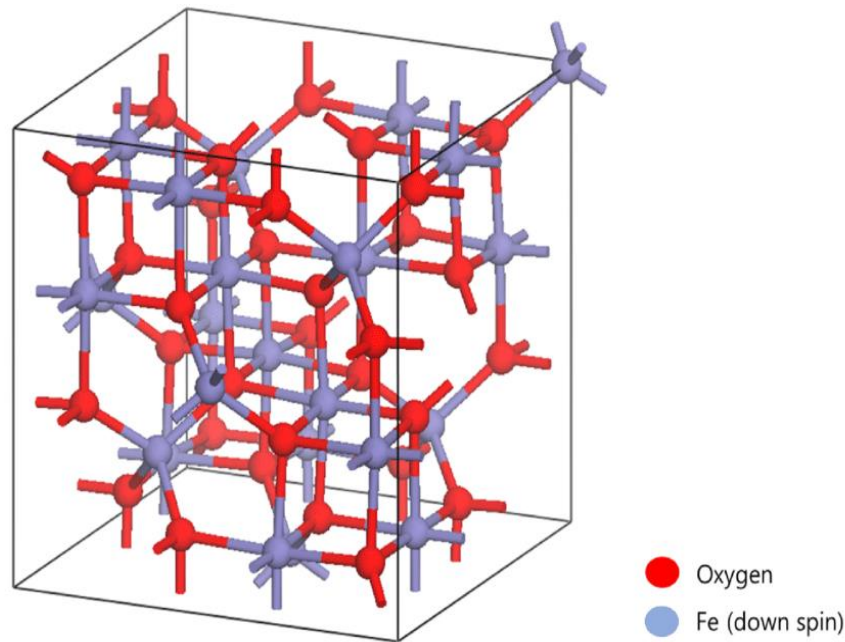
**\*La maghémite**

Nous l'obtenons à partir d'une déshydratation de l'oxyhydroxyde de fer III ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) ou par oxydation contrôlée de l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), comme décrit précédemment dans la Figure 15[47].

**-Leur structure**

La structure du  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est cubique ; chaque unité de maghémite contient 32  $\text{O}^{2-}$  ions,  $21\frac{1}{3}$  ions  $\text{Fe}^{+3}$  et  $21\frac{1}{3}$  lacunes. Les anions d'oxygène donnent lieu à une matrice cubique compacte tandis que les ions ferriques sont répartis sur des sites tétraédriques (huit Fe ions par maille élémentaire) et les sites octaédriques (les ions Fe restants et les lacunes). Par conséquent, la maghémite peut être considérée comme de la magnétite entièrement oxydée, et c'est un Semi-

conducteur de type n avec une bande interdite de 2,0 eV [47] Comme représentée la figure suivante :



**Figure I-15** : Structure cristalline et données cristallographiques de la maghémite[47].

### **\*L'hématite**

Le premier oxyde de fer découvert dans le sol est hautement stable thermodynamiquement dans les conditions atmosphériques, et il représente la forme finale de nombreuses transformations d'autres types d'oxydes de fer. L'hématite peut également être produite soit par la décomposition thermique de l'hydroxyde de fer ( $\alpha$ -FeOOH) à des températures comprises entre 500 et 600 °C, soit par l'hydrolyse forcée d'une solution d'un sel de fer (III) tel que le FeCl<sub>3</sub> en milieu acide (pH= 1 à 2) à des températures supérieures à 100°C[43].

### **-Leur structure**

L'hématite est constituée d'oxyde de fer III et se cristallise dans une structure rhomboédrique de type corindon (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), appartenant au groupe d'espace R3C. Ses paramètres de maille sont  $a = b = 0,5038(2)$  nm et  $c = 1,3772(12)$  nm. Sa structure se compose d'un empilement compact d'atomes d'oxygène, où les cations Fe<sup>3+</sup> occupent les 2/3 des sites octaédriques. Chaque cation Fe<sup>3+</sup> est donc entouré de six anions O<sup>2-</sup>[46].

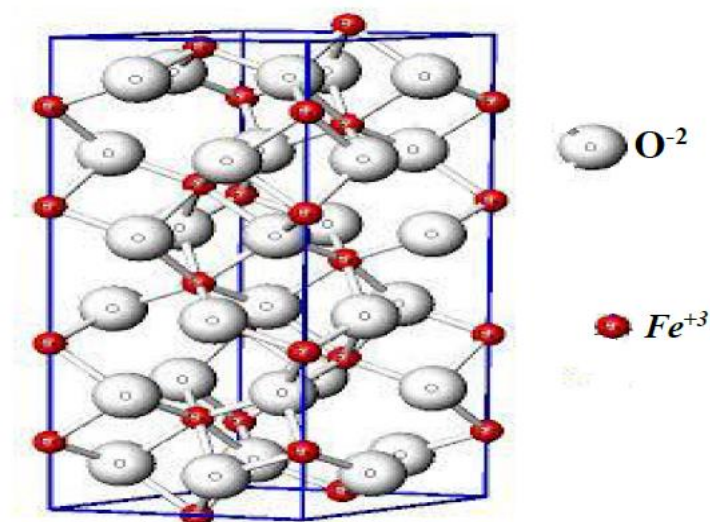


Figure I. 16: Structure de la surface de l' hématite[46].

### I.2.6- Synthèses des Nanoparticules à base des hydroxydes et oxydes de Fer

La synthèse d'oxydes et hydroxydes de fer dans la gamme nanométrique pour diverses applications a été un domaine de recherche actif et stimulant au cours de la dernière décennie. Les processus comprennent un choix minutieux du pH, de la concentration des réactifs, de la température, de la méthode de mélange et taux d'oxydation, on distingue plusieurs processus physiques et chimiques (figure17) [48], les solutions chimiques sont les plus largement utilisées, principalement en raison de la plus grande polyvalence et variété des méthodes [49, [50]. Chaque voie de synthèse confère des propriétés différentes aux matériaux, comme la taille et la distribution des particules. De telles caractéristiques ont un impact sur les propriétés magnétiques finales du matériau, surtout si le but de la synthèse est l'obtention de nanoparticules [51] Une comparaison détaillée des méthodes de synthèse est donnée dans le tableau 2[48].

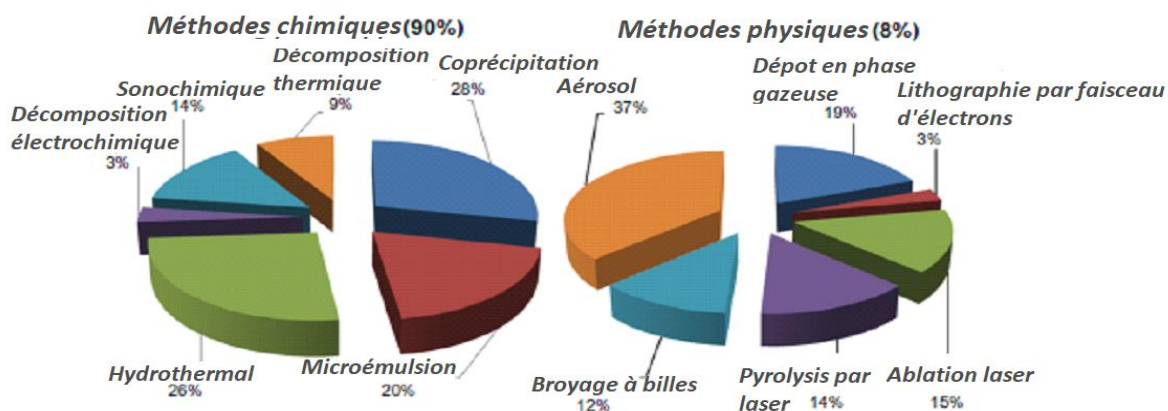


Figure I-17 : Les différentes techniques de synthèses du nanomatériau[48].

Chaque méthode décrite précédemment a ses propres avantages et inconvénients. Bien que les méthodes physiques sont faciles à réaliser, le contrôle de la taille des particules est difficile. Lors d'une préparation chimique humide, la taille des particules peut être quelque peu contrôlé en ajustant les conditions. Parmi les méthodes chimiques on distingue :

### **I.2.6.1- Précipitation chimique ou Co-précipitation**

À partir des solutions aqueuses est l'une des plus méthodes fréquemment utilisées. La réaction du sel Fe(II), dans une solution aqueuse solution, à une base en présence de synthèses d'oxydants doux NM sphérique. [52], [53] Les facteurs (la concentration des cations, le changement de pH et la force ionique) jouent un rôle essentiel dans le contrôle de la forme et la taille moyenne des nanoparticules.

### **I.2.6.2- Procédé sol-gel**

Cette méthode s'articule autour de l'hydroxylation et de la condensation de précurseurs moléculaires en solution. Obtenu « sol » à partir de particules nanométriques est ensuite séché ou « gélifié » soit par élimination de solvant ou par réaction chimique pour obtenir un rendu tridimensionnel réseau d'oxyde métallique. Le solvant utilisé est l'eau, mais les précurseurs peuvent être hydrolysés à l'aide d'un acide ou d'une base. La catalyse basique donne un gel colloïdal, tandis que la catalyse acide formule un gel polymère. La réaction est effectuée à température ambiante, cependant, un traitement thermique est nécessaire pour obtenir l'état cristallin final[54].

### **I.2.6.3- Synthèse hydrothermale**

Les réactions hydrothermales sont réalisées dans un réacteur autoclave dans un milieu aqueux, où la pression et la température sont maintenues. La déshydratation des sels métalliques et faible solubilité des oxydes dans la phase aqueuse sursature le milieu. Une étude approfondie a été effectuée[55] pour étudier l'effet de la température, du précurseur et du temps sur la morphologie et la taille des particules. La concentration des précurseurs augmente la taille des particules, alors que le temps de séjour a plus d'effet que concentration. Les particules mono dispersées produisent habituellement à temps de résidence brefs. Le changement du précurseur (Sulfate, chlorure, et nitrate ferrique) a un effet très important sur la phase, la forme, et la taille de la nanoparticule, il est étudié dans diverses expériences[56].

### **I.2.7- Applications des Nanoparticules à base des hydroxydes et oxydes de Fer**

Les nanoparticules d'oxyde de fer magnétique attirent une attention accrue en raison de leurs propriétés intéressantes qui peuvent être appliquées dans un grand nombre d'applications, notamment le stockage d'énergie, la catalyse, et le biomédical[57].

### **I.2.7.1-Le stockage d'énergie**

Les nanostructures à base d'oxyde ou d'hydroxyde de fer ont été considérées comme un matériau très prometteur comme électrode dans les dispositifs de stockage d'énergie électrochimique en raison de leur coût de synthèse inférieur et de leur capacité de stockage de charge théorique élevée. Ces nanoparticules et leurs nanocomposites ont réalisé d'excellentes performances en supercondensateur. L'oxyde de fer en tant qu'électrode négative a étendu la fenêtre de tension de travail d'un supercondensateur[58].

### **I.2.7.2-Applications catalytiques**

Les nanoparticules d'oxyde et d'hydroxyde de fer sont utilisées comme catalyseur dans de nombreuses réactions chimiques en raison de leur réaction de surface élevée. Ces nanoparticules sont utilisées dans les processus d'oxydation de l'alcool, polymérisation, condensation, déshydrogénation, alkylation et aldolisation [59].

### **I.2.7.3-Le biomédical**

Au cours des deux dernières décennies, l'intérêt pour l'application des nanostructures à base oxyde ou hydroxyde en particulier à base d'oxydes de fer, s'est accru en raison de la grande variété d'applications qu'ils présentent dans le domaine biomédical. Leur utilisation dans le traitement du cancer en tant que porteurs de médicaments et d'agents de contraste d'imagerie a longtemps été signalée. Ceci est dû à leurs performances distinctives basées sur leurs propriétés magnétiques et leur structure à l'échelle nanométrique[60]. Pour la conception de PMN multifonctions, l'ingénierie de surface contrôlée est essentielle pour obtenir l'efficacité requise sur l'application sélectionnée[61]. Les utilisations de ces nanomatériaux comme agents d'imagerie par résonance magnétique (IRM) pour des outils de diagnostic sensibles et précis et la combinaison synergique avec d'autres modalités d'imagerie ont été largement explorées [62].

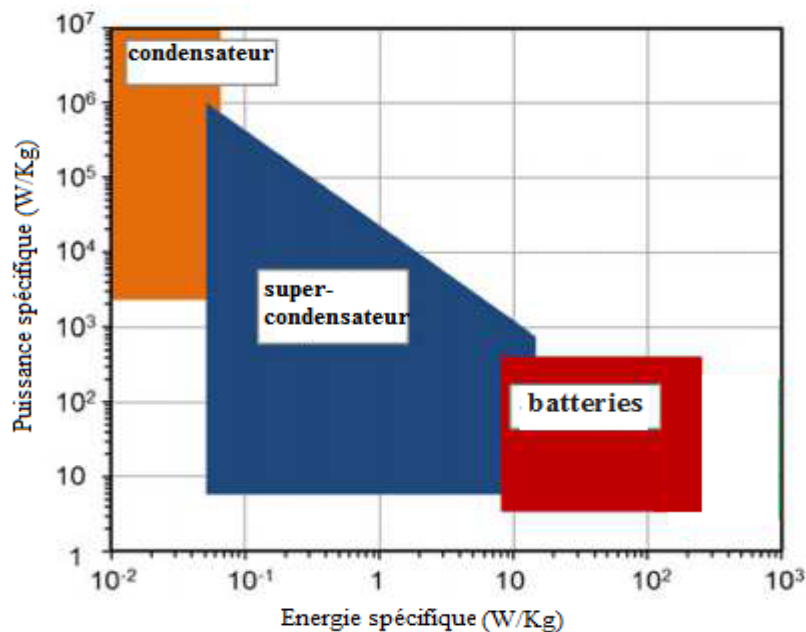
## **II -Application aux Stockage d'énergie (supercondensateurs)**

### **II.1 -Généralités sur les dispositifs de stockage d'énergie**

La croissance fulgurante de l'économie mondiale, et la consommation toujours plus importante de combustibles fossiles et la dégradation de l'environnement a poussé les scientifiques et les industriels à recourir à des énergies vertes et renouvelables, comme l'énergie solaire et éolienne. Ces sources d'énergie renouvelables sont intermittentes, et nécessitent l'aide de dispositifs de stockage d'énergie pour réguler les fluctuations de puissance afin d'alimenter les réseaux électriques intelligents[1]. Le stockage réversible de l'énergie fonctionne grâce à un mécanisme permettant de capturer l'énergie électrique fournie par un générateur lors de la charge, puis de la libérer ultérieurement à un récepteur lors de la décharge. Ce processus repose sur trois

principales catégories en fonction de leurs capacités de stockage en énergie et de puissance : les batteries, les condensateurs classiques et les supercondensateurs [2].

Un diagramme de Ragone dans la Figure 18 illustre la relation entre les densités de puissance et d'énergie de différents dispositifs de stockage d'énergie, il montre la position du courtier qu'il occupe Supercondensateurs entre les condensateurs et les batteries, ils ont une capacité de stockage de charges supérieure à celle des condensateurs, mais inférieure à celle d'une batterie[63]. En termes de puissance, la vitesse de charge et de décharge des supercondensateurs est inférieure à celle d'un condensateur, mais nettement plus élevée que celle d'une batterie, leur densité énergétique peut atteindre jusqu'à 10 Wh/kg, dépassant celle des condensateurs classiques, tandis que leur densité de puissance peut atteindre jusqu'à  $10^6$  W/kg, surpassant celle des batteries. Cela se traduit par des constantes de temps de l'ordre de quelques secondes. La caractérisation d'un supercondensateur repose sur sa densité d'énergie et sa densité de puissance, deux paramètres étroitement liés[64].



**Figure I-18 :** Diagramme de Ragone pour divers dispositifs de stockage d'énergie[63].

D'après le diagramme, la différence de trois grandes familles de stockage réversible de l'énergie électrique en se basant sur leurs densités de puissance et d'énergie est :

### **II.1.1-Les batteries**

Elles sont la technologie de stockage la plus courante, elles convertissent l'énergie électrique en énergie chimique pendant la charge, puis effectuent l'inverse lors de la décharge, elles

peuvent stocker une grande quantité d'énergie, mais leur puissance spécifique est modérée. En d'autres termes, elles peuvent fournir de l'énergie sur une longue période, mais pas à un rythme très élevé, mais elles ont une durée de vie limitée et peuvent être polluantes, (Fig 23)[65].

**II.1.2 -Les condensateurs classiques (en anglais capacitors)**

Stockent l'énergie électrique dans un champ électrique entre deux armatures. Ils ont une puissance spécifique incomparablement plus élevée que les batteries, ce qui signifie qu'ils peuvent fournir de l'énergie très rapidement. Cependant, leur densité d'énergie est très faible, ce qui signifie qu'ils ne peuvent stocker qu'une petite quantité d'énergie comme montre la Figure 23[63].

**II.1.3-Les supercondensateurs (en anglais supercapacitors)**

Appelés aussi les condensateurs électrochimiques constituent une alternative prometteuse à ces deux types de dispositifs. Ils stockent l'énergie électrique via une double couche électrique à l'interface entre un électrolyte et un matériau conducteur. Ils combinent une puissance spécifique élevée avec une densité d'énergie plus importante que les condensateurs classiques, tout en offrant une durée de vie plus longue et un coût de maintenance plus faible que les batteries (Fig 23)[66].

Le tableau ci-dessous offre un bref aperçu des caractéristiques clés des principaux systèmes de stockage d'énergie.

**Tableau I-2 :** Un bref aperçu des caractéristiques clés des principaux systèmes de stockage d'énergie[63].

Propriétés	Condensateur classique	Supercondensateur	Batterie
Temps de charge	$\mu s < t < ms$	$1s < t < 30s$	60 min à 5 heures
Temps de décharge	$\mu s < t < ms$	$1s < t < 30s$	12 min à 3 heures
Rendement charge/ décharge	> 95%	85% à 95%	70% à 85%
Densité de puissance (W/Kg)	$> 10^6$	$10^4$	$10^3$
Densité d'énergie (Wh/Kg)	0.01 à 0.1		
Durée de vie(nombre de cycle)	$10^{10}$	$10^6$	$10^3$

Selon les données du tableau1, il est évident que les supercondensateurs constituent une technologie de stockage d'énergie prometteuse avec des avantages uniques par rapport aux technologies traditionnelles (les batteries et les condensateurs classiques), ils sont le choix privilégié pour les applications nécessitant le stockage et la restitution d'une grande quantité

d'énergie en rafales et à plusieurs reprises, il peut servir de source pour répondre à des demandes de puissance élevée pendant quelques secondes à quelques dizaines de secondes[67]. Il est à noter que la durée de vie en termes de cycles de charge/décharge d'un supercondensateur est environ 1000 fois supérieure à celle d'une batterie. De plus, les supercondensateurs sont capables de fournir ou d'absorber des courants très élevés, ce qui est crucial pour la récupération d'énergie lors du freinage, par exemple. Comparés aux batteries, les supercondensateurs présentent une résistance série plus faible. En outre, le rendement de charge/décharge d'un supercondensateur dépasse généralement les 95%, tandis que celui d'une batterie se situe entre 70 et 85% [68].

## **II.2 – Mécanisme du stockage**

Des travaux significatifs ont été entrepris pour une compréhension approfondie et complète des mécanismes de stockage d'énergie, dans le but de concevoir des dispositifs de stockage plus polyvalents et d'accroître leurs performances. En règle générale, les systèmes de stockage reposent sur deux méthodes principales de stockage de l'énergie. De manière principale, deux mécanismes de stockage d'énergie sont identifiés : le processus faradique, qui implique des réactions d'oxydation et de réduction (Red-Ox), et le processus non-faradique (capacitif), où des phénomènes d'interaction électrostatique sont à l'œuvre. Dans ce dernier cas, les charges électrostatiques résultent d'un excès ou d'un déficit d'électrons, sans qu'il n'y ait de changement chimique ou de phase[69].

### **II.2.1– Le processus Faradique**

Les systèmes de stockage d'énergie faradiques exploitent des réactions d'oxydoréduction (Red-Ox) au sein des matériaux d'électrode pour stocker l'énergie. Ces réactions impliquent des transformations électrochimiques qui permettent d'atteindre des densités d'énergie élevées. Un avantage clé des systèmes faradiques réside dans la participation active de l'intégralité du volume du matériau d'électrode au processus de stockage des charges[69]. En d'autres termes, contrairement à d'autres mécanismes de stockage où l'énergie est stockée à la surface du matériau, les systèmes faradiques tirent parti de l'ensemble du volume de l'électrode, ce qui se traduit par des capacités de stockage plus importantes. Cette caractéristique, combinée à la possibilité de réactions Red-Ox, confère aux systèmes faradiques un potentiel significatif pour des applications exigeant des densités d'énergie élevées et une grande capacité de stockage. Cependant, il est important de noter que les systèmes faradiques peuvent présenter des limitations en termes de vitesse de charge et de décharge, ainsi que de durée de vie cyclique, par rapport à d'autres technologies de stockage d'énergie[70].

## **II.2.2– Le processus Non-Faradique**

Les systèmes de stockage d'énergie non faradiques stockent l'énergie exclusivement grâce aux charges électrostatiques accumulées à la surface des électrodes. Contrairement aux systèmes faradiques, qui impliquent des réactions chimiques au sein des matériaux d'électrode, les systèmes non faradiques reposent sur des phénomènes physiques d'adsorption ou de désorption d'ions à la surface de l'électrode[71]. Ce processus est un phénomène de surface entièrement réversible, ce qui signifie que les charges stockées peuvent être facilement libérées et rechargées sans aucun changement chimique, de phase ou structurel du matériau. Cette réversibilité est due à la nature physique du processus, qui implique uniquement un transfert d'électrons à la surface de l'électrode. Par conséquent, les systèmes de stockage d'énergie non faradiques peuvent généralement supporter un grand nombre de cycles de charge/décharge, ce qui les rend idéaux pour des applications exigeant une durée de vie prolongée[72].

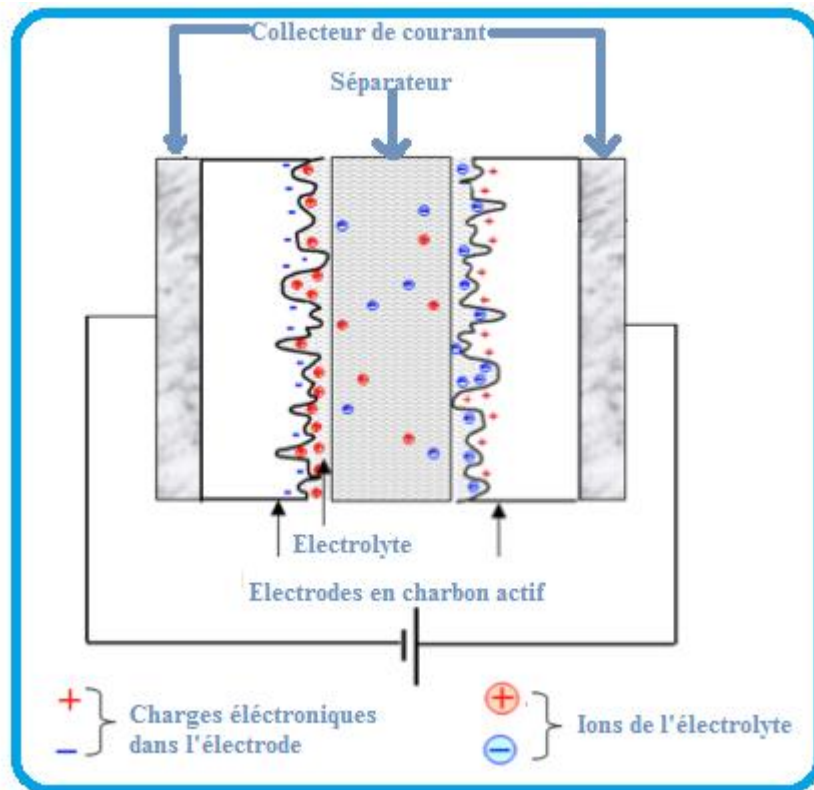
## **II.3 –Les supercondensateurs**

### **II.3.1 –Principe de fonctionnement**

Les supercondensateurs sont des dispositifs électroniques qui stockent l'énergie électrique en utilisant la séparation de charge ou des champs électriques. Ils sont composés de deux électrodes, généralement en charbon actif à grande surface, reliées par un électrolyte contenant des ions positifs et négatifs dissous dans un solvant tel que l'eau. Lorsqu'une tension est appliquée, une double couche se forme à chaque interface électrode-électrolyte, avec une couche à la surface de l'électrode et l'autre formée par les ions de l'électrolyte ayant une polarité opposée. Ces couches sont séparées par des molécules de solvant adsorbées à la surface de l'électrode. Grâce à la grande surface des électrodes et à la minceur de la distance entre les couches, les supercondensateurs peuvent avoir une grande capacité, permettant de stocker des milliers de fois plus d'énergie que les condensateurs électrolytiques classiques[73].

L'application d'une tension aux plaques du supercondensateur, celles-ci se chargent de manière opposée. La plaque connectée à la borne négative de la source de tension attire les électrons, acquérant une charge négative, tandis que la plaque connectée à la borne positive perd des électrons, devenant ainsi positivement chargée. Ce processus est illustré dans la Figure 19. Les électrons circulent de cette manière jusqu'à ce que la tension à travers le supercondensateur atteigne celle de la source, équilibrant ainsi les forces de répulsion et d'attraction des électrodes. L'isolant diélectrique empêche le transfert d'électrons entre les deux plaques, créant une séparation de charge et un champ électrique. En présence de ce champ électrique, le diélectrique se polarise, alignant ses ions avec le champ créé par les deux plaques[74]. De plus, une fois les

sources de tension retirées, le condensateur reste chargé jusqu'à ce qu'un circuit externe utilise l'énergie stockée.



**Figure I-19** : Schéma simplifié d'un super-condensateur[74].

Il est envisageable d'atteindre une capacité élevée, mesurée en milliers de Farads par cellule, ce qui permettrait aux supercondensateurs de stocker une quantité d'énergie bien supérieure à celle des condensateurs électrolytiques traditionnels. Les équations fournies décrivent la relation entre les caractéristiques d'un supercondensateur et ses performances en termes de stockage d'énergie et de puissance [75], [76]

$$E = \frac{1}{2} C_s \cdot U^2 \quad (I.1)$$

$$P = \frac{U^2}{4R_s} \quad (I.2)$$

Tels que :

- **Capacité spécifique (Cs)**: Quantité d'énergie stockée par unité de masse du supercondensateur (en Farads par kilogramme, F/kg).
- **Résistance série équivalente (Rs)**: Résistance interne du supercondensateur qui limite le flux de courant (en Ohms,  $\Omega$ ).

- **Plage de potentiel (U):** Intervalle de tension entre lequel le supercondensateur est chargé ou déchargé (en Volts, V).
- **Densité d'énergie délivrée (E):** Quantité d'énergie fournie par unité de masse du supercondensateur (en Joules par kilogramme, J/kg).
- **Densité de puissance (P):** Puissance maximale que le supercondensateur peut délivrer par unité de masse (en Watts par kilogramme, W/kg).

### **II.3.2 –Les constituants du supercondensateur**

D'après la figure précédente (figure 24), on peut voir que les supercondensateurs sont constitués de trois éléments essentiels : une électrode, un électrolyte et un séparateur. Les caractéristiques électrochimiques d'un supercondensateur sont principalement influencées par l'électrode, l'électrolyte et le séparateur. Cependant, l'électrode joue un rôle primordial dans le stockage et la fourniture d'énergie[77]. Dans cette partie, nous répertorions les diverses technologies :

#### **II.3.2.1-Matériaux d'électrodes**

Dans les supercondensateurs, Le choix de l'électrode détermine et limite les propriétés électriques d'un supercondensateur, leur capacité dépend de la surface spécifique des matériaux d'électrode, le rôle de ces matériaux actifs dans la génération et le stockage d'énergie est critique. Par conséquent, le développement de matériaux électroactifs capables de répondre à la demande énergétique est d'une importance capitale[78]. Les électrodes sont fabriquées à partir de matériaux poreux à haute surface spécifique, cette structure poreuse (la taille et la distribution des pores) maximise la surface de contact avec l'électrolyte, permettant ainsi de stocker une quantité d'énergie considérable. C'est au niveau des électrodes que les charges électriques sont accumulées lors de l'application d'une tension[79], on distingue trois principales catégories de matériaux d'électrodes sont généralement identifiées :

##### **A) Le charbon actif**

Sont des matériaux reconnus pour leur structure poreuse et leur surface spécifique élevée, elle dépasse souvent 1000 m<sup>2</sup>/g, pouvant même atteindre 3000 m<sup>2</sup>/g dans certains cas. Il est important de noter que seule une fraction de cette surface est réellement accessible aux ions, certains pores étant trop petits ou obstrués par des liants ou impuretés. Les supercondensateurs à base de charbons actifs ont une capacité très élevée, atteignant 120 à 180 F/g en milieu aqueux (acide sulfurique) et 60 à 100 F/g en milieu organique. Ces valeurs témoignent de l'efficacité remarquable de cette technologie et de son potentiel pour stocker de grandes quantités d'énergie. Les charbons actifs utilisés dans les supercondensateurs se présentent sous différentes formes pulvérulent, fibre de carbone, nanotubes, répondant ainsi aux besoins et contraintes de chaque application[80].

## **B) Les oxydes métalliques**

Une autre catégorie importante d'électrodes est constituée par les oxydes métalliques. Ces matériaux offrent des propriétés électrochimiques intéressantes, telles que des capacités élevées et une bonne conductivité électrique contribue également à des vitesses de charge/décharge plus rapides. Parmi les exemples notables, on trouve l'oxyde de fer et l'oxyde de titane[81].

## **C) Les polymères conducteurs électroniques**

Ils se distinguent par leur flexibilité, permettant la fabrication de supercondensateurs légers et compacts. Leur facilité de traitement offre des avantages en termes de coûts de production et de possibilités de miniaturisation. Ces atouts les rendent particulièrement intéressants pour les applications où l'espace et le poids sont des contraintes majeures.

En résumé, les électrodes pour supercondensateurs doivent répondre à des exigences strictes en termes de non polarisabilité, de conductivité électrique et de surface spécifique. La sélection minutieuse de la matière active et la présence de mésopores s'avèrent cruciales pour maximiser la capacité de stockage d'énergie et garantir des performances optimales [82].

### **II.3.2.2-Electrolyte**

Le choix de l'électrolyte est aussi crucial que celui du matériau d'électrode, voire plus. En effet, l'électrolyte influence la capacité du dispositif à maintenir une tension, ce qui affecte directement son énergie spécifique et sa puissance spécifique. Ces deux paramètres varient proportionnellement au carré de la tension nominale. De plus, la puissance spécifique du dispositif dépend également de sa résistance interne. Le type de l'électrolyte s'avère crucial pour optimiser les performances du dispositif [83]. Deux grandes catégories d'électrolytes existent

#### **II.3.2.2.1-Les électrolytes aqueux**

Ces électrolytes à base d'eau, se distinguent par leur conductivité ionique élevée, favorisant un transfert rapide des ions et une charge/décharge efficace du supercondensateur. Cependant, leur tension de décomposition, liée aux réactions d'oxydoréduction, est relativement faible, généralement autour de 1 Volt (V). Cette limitation restreint la tension maximale d'utilisation du supercondensateur, réduisant par conséquent la quantité d'énergie stockable[84].

#### **II.3.2.2.2- les électrolytes organiques**

Ils sont composés de solvants organiques. Ils offrent une tension de décomposition plus élevée, typiquement autour de 3 V, permettant au supercondensateur de fonctionner à des tensions plus importantes et de stocker ainsi davantage d'énergie. Cependant, leur conductivité ionique est généralement inférieure à celle des électrolytes aqueux, ce qui peut légèrement ralentir la vitesse de charge et de décharge[85].

### **II.3.2.2.3- les électrolytes ioniques**

Les électrolytes ioniques, également connus sous le nom de liquides ioniques (LIs), sont des composés formés uniquement d'ions, contrairement aux électrolytes classiques qui contiennent des molécules neutres en plus des ions. Cette composition unique confère aux LIs des propriétés remarquables qui les rendent précieux dans de nombreuses applications électrochimiques. Contrairement aux sels classiques qui se solidifient à des températures plus élevées, ils présentent un point de fusion inférieur à 100°C, les rendant liquides à température ambiante. Ils favorisent le mouvement libre des ions, ce qui se traduit par une conductivité ionique élevée, essentielle pour le bon fonctionnement des dispositifs électrochimiques[76]. Les LIs présentent également des limitations, telles qu'une viscosité généralement plus élevée que les électrolytes aqueux et organiques. Cette viscosité accrue peut affecter la conductivité ionique, le transfert de masse et l'impédance interne des cellules électrochimiques. Des recherches continues visent à minimiser l'impact de ces limitations et à optimiser les performances des LIs pour une large gamme d'applications [86].

En général, le choix entre un électrolyte aqueux et organique dépend des priorités de conception du supercondensateur. Si la vitesse de charge/décharge est primordiale, un électrolyte aqueux peut être privilégié, au détriment de la capacité de stockage d'énergie. À l'inverse, si la capacité de stockage est l'élément crucial, un électrolyte organique, bien que moins rapide, permettra d'exploiter pleinement le potentiel du supercondensateur [87].

### **II.3.2.3-Séparateur**

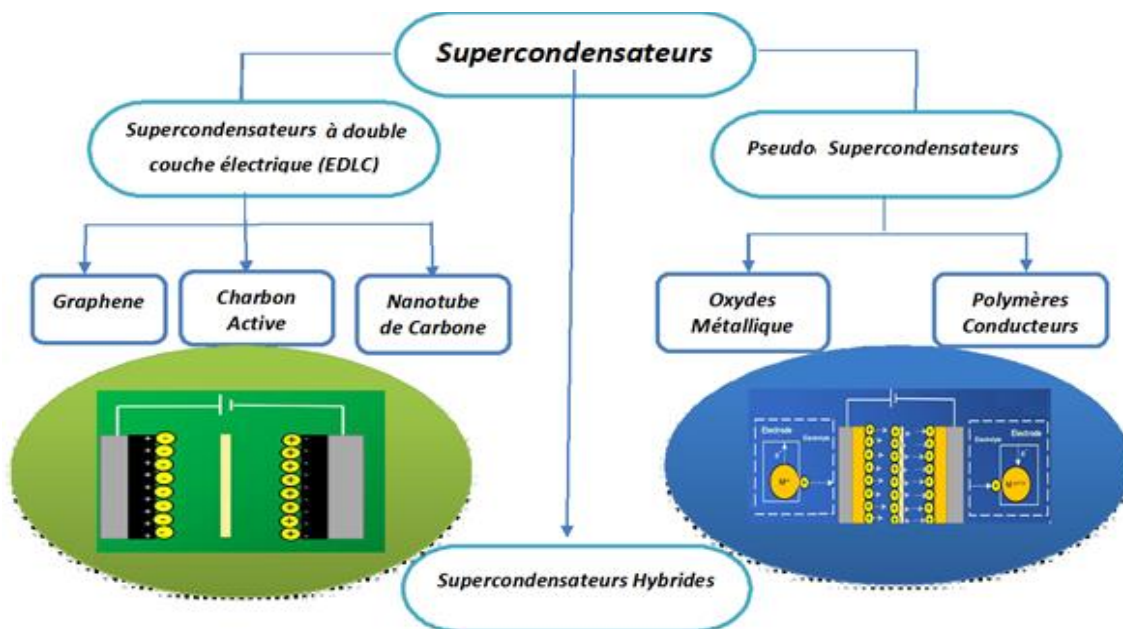
Au centre même du fonctionnement d'un supercondensateur réside un élément essentiel, le séparateur. Ce composant joue un rôle doublement crucial, Il s'agit comme un conducteur ionique, permettant aux ions de l'électrolyte de circuler librement entre les deux électrodes [4]. Cette circulation est essentielle pour le processus de charge et de décharge du supercondensateur, et un isolant électronique, Il empêche le contact direct entre les électrodes, évitant ainsi les courts-circuits qui pourraient endommager le dispositif [88]. Les performances d'un séparateur dans un supercondensateur dépendent de :

la porosité (la taille et la distribution des pores du séparateur) qui influe sur la circulation des ions, aussi la tortuosité (Le chemin parcouru par les ions à travers le séparateur) qu'elle affecte sur la résistance au passage des ions), et la mouillabilité, c'est la capacité du séparateur pour minimiser la résistance à l'interface séparateur/électrolyte. Les matériaux les plus couramment utilisés pour les séparateurs, on trouve des séparateurs Celgard, fabriqués en polyéthylène, sont des membranes microporeuses d'une épaisseur typique de 25 micromètres ( $\mu\text{m}$ ) [88]. Ils offrent un bon compromis entre finesse et efficacité de séparation, permettant une circulation efficace

des ions tout en empêchant les courts-circuits, et des séparateurs Teflon, également connus sous le nom de Gore, sont fabriqués en polytétrafluoroéthylène (PTFE). Ils sont disponibles en différentes épaisseurs, généralement comprises entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ . Leur résistance mécanique élevée et leur excellente stabilité chimique en font un choix populaire pour les applications exigeantes. En général, des séparateurs plus fins permettent une résistance interne plus faible et une meilleure efficacité, tandis que des séparateurs plus épais offrent une meilleure résistance mécanique et une meilleure stabilité chimique [89].

### II.3.3 – Les différents types de supercondensateurs

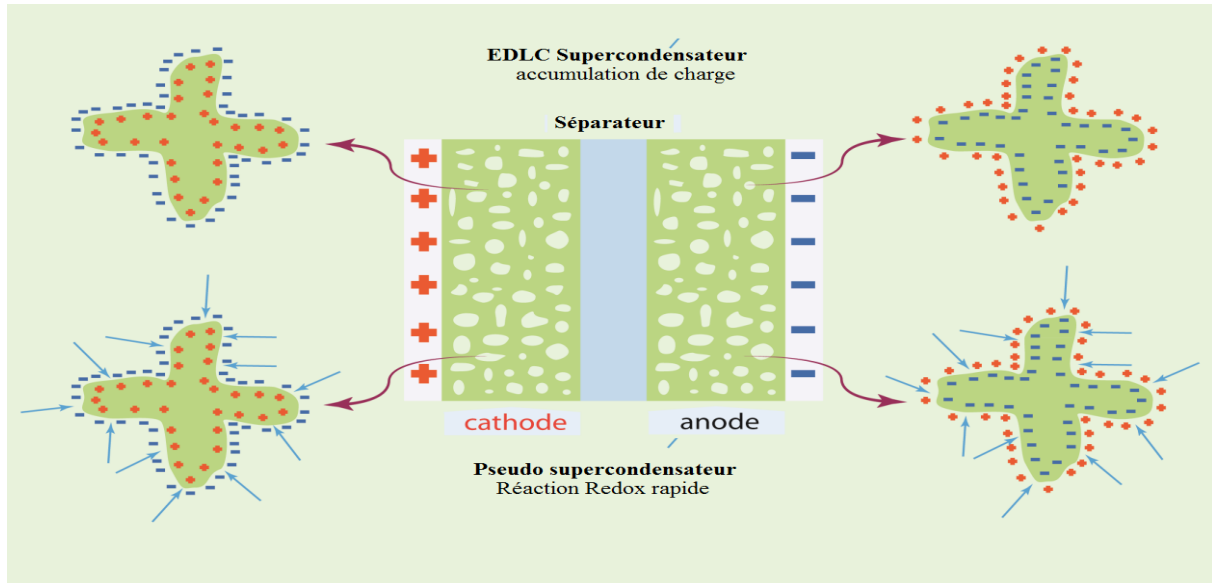
Le fonctionnement d'un supercondensateur repose sur la capture et la libération d'ions provenant de l'électrolyte, lesquels se dispersent à la surface des électrodes pour stocker de l'énergie. Ce processus constitue le fondement du mécanisme de stockage d'énergie, selon de ce mécanisme de stockage d'énergie et la nature des électrodes, les supercondensateurs sont classés en trois catégories : supercondensateurs à double couche électrique (EDLC), pseudo supercondensateurs (PC) et supercondensateurs hybrides (HC), comme montrée la figure suivante [90]



**Figure I-20** : Diagramme schématique de différents types de supercondensateurs [90].

Selon le mécanisme de stockage de charge, les supercondensateurs sont classés en deux catégories (Figure 21) : (1) les supercondensateurs à double couche qui reposent sur des processus non-faradiques et impliquent uniquement la formation de double couches électrochimiques à la surface de l'électrode et (2) les pseudo-supercondensateurs, qui sont basés sur des réactions de faradiques entre le matériau de l'électrode et l'électrolyte [71]. Les

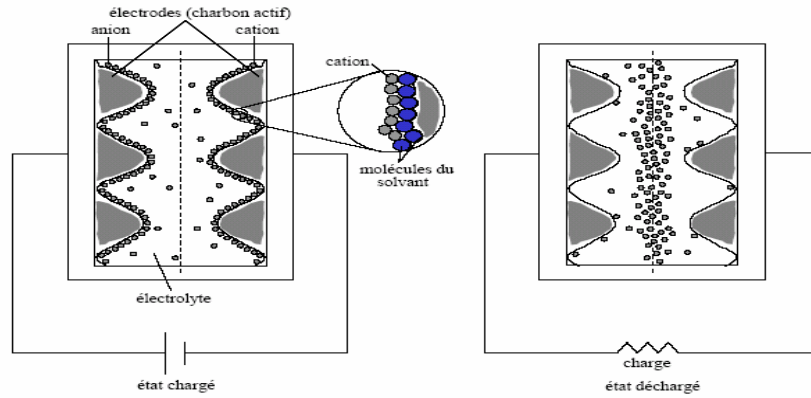
supercondensateurs peuvent également être composés de deux électrodes qui stockent la charge différemment, l'une similaire à celle des supercondensateurs à double couche et l'autre similaire à celle des pseudo-supercondensateurs, appelés ainsi des supercondensateurs hybrides [16].



**Figure I-21** : Configuration des supercondensateurs et leur classification en fonction du mécanisme de stockage de charge : supercondensateurs à double couche et pseudo-supercondensateurs [16].

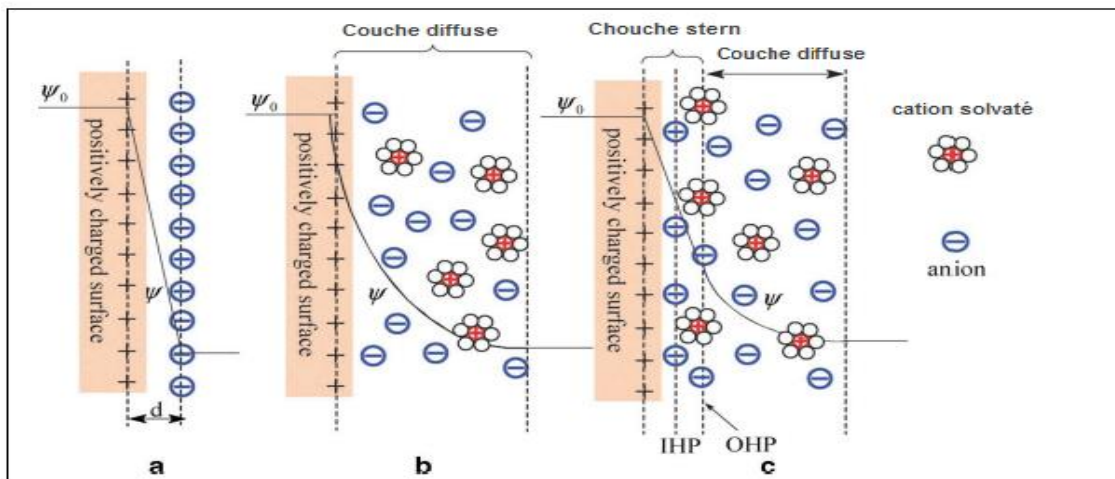
### II.3.3.1 – Les supercondensateurs à double couche électrique

Les supercondensateurs capacitif ou électrostatiques en anglais Electrochemical Double Layer Capacitors (EDLC) sont un type de supercondensateurs qui utilisent la séparation de charges électrostatiques à l'interface entre la surface de l'électrode et l'électrolyte. Le transfert de charge électrostatique dans ce dispositif est entièrement réversible, ce qui permet d'obtenir des dispositifs efficaces et à longue durée de vie. Les EDLC comprennent au moins deux électrodes séparées par un séparateur perméable aux ions qui empêche les court-circuit entre les électrodes. Lors de la charge, deux couches (double couche électrique décrite par différents modèles) de charges opposées se forment à l'interface électrode/électrolyte [9]. Les EDLC sont comparables aux condensateurs à plaques parallèles, en raison de la polarisation des électrodes, qui entraîne l'adsorption d'ions de charges opposées [91], comme le montre la figure 22.



**Figure I-22** : La configuration interne des supercondensateurs à double couche électrique [91].

Trois modèles principales peuvent décrire le mécanisme de stockage d'énergie des EDLC, les modèles de **Helmholtz**, **Gouy et Chapman**, et de **Stern**. Bien que ces modèles s'appuient sur une représentation physique détaillée de l'interface électrode-électrolyte (figure 23), ils s'avèrent peu pratiques pour une utilisation quotidienne. En effet, les utilisateurs préfèrent généralement des modèles de nature électrique, plus simples et plus faciles à appréhender [90].




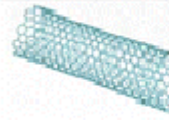
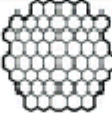



**Figure I-23** : Modèles des EDLCs à l'électrode positive : (a) Modèle de Helmholtz (b) Modèle de Gouy-Chapman (c) Modèle de Stern [90].

- **Modèle de Helmholtz** : Helmholtz fut le premier à étudier la nature capacitive de l'interface entre un conducteur électronique solide et un conducteur ionique liquide, interface qu'il modélisa par deux répartitions superficielles de charges, comme dans un condensateur classique, l'une de nature électronique côté électrode, l'autre de nature ionique et de signe opposé côté électrolyte [90](Figure 23-a)

- . *Modèle de Gouy-Chapman* : Gouy et Chapman ont proposé un modèle pour expliquer le comportement capacitif de la couche double électrique (CDE) en prenant en compte la distribution spatiale des charges ioniques dans la phase liquide. Ils ont observé que les forces d'interaction entre les ions et l'agitation thermique empêchent une concentration purement superficielle des charges à l'interface électrode-électrolyte. Au lieu de cela, les ions se répartissent dans un volume plus large, formant une couche diffuse de charges ioniques [92], d'où l'appellation couche double diffuse (Figure 23-b).
- *Modèle de Stern* : Stern a ensuite combiné les modèles de Helmholtz et de Gouy-Chapman en raison de l'échec de ces derniers à prendre correctement en compte divers facteurs cruciaux. Le modèle de Helmholtz n'a pas réussi à rendre compte de la diffusion des ions dans l'électrolyte et des relations entre le moment dipolaire de l'électrolyte et le matériau actif. Deux régions de distribution ionique sont impliquées dans le modèle de Stern : la région externe (couche diffuse) et la région interne (couche de Stern ou couche compacte) [93](voir figure 23-c).

Les supercondensateurs à double couche électrique (EDLCs) font l'objet de recherches approfondies depuis plus de trois décennies. Cependant, ce n'est qu'au cours des dix dernières années que les mécanismes de stockage d'énergie dans les électrodes en film de carbone ont été véritablement élucidés. Les EDLCs se distinguent des autres technologies de stockage d'énergie par l'utilisation de matériaux à base de carbone pour les électrodes. Ces matériaux présentent plusieurs avantages, notamment une surface plus élevée, un coût inférieur et des techniques de fabrication mieux maîtrisées que les autres solutions. Parmi les matériaux d'électrodes privilégiés pour les EDLCs, on trouve les atomes de carbone nanostructurés tels que le charbon actif, les nanotubes de carbone (NTC) et le graphène comme indique la figure au-dessous. Ces matériaux se distinguent par leur grande surface, leur porosité, leur stabilité sur une large gamme de potentiel et leur faible résistance électrique intrinsèque [92].

**Figure I-24 :** Les différentes structure du carbone pour les électrodes des Supercondensateurs EDLC [92].

Matériau	Oignons de Carbone	Nanotube de Carbone	Graphène	Carbone activés	Carbone dirivés de carbures	Carbone modélisés
Dimention	0-D	1-D	2-D	3-D	3-D	3-D
Conductivité	élevée	élevée	éevée	faible	modérés	faible
Capacité voumique	faibe	faiblle	modérés	élevée	élevée	faible
Cout	élevée	élevée	modérés	faible	modérés	élevée
Structure						

D'après cette figure, on voit que les différentes structures du carbone offrent une variété de propriétés qui peuvent être exploitées pour concevoir des supercondensateurs avec des caractéristiques optimisées pour répondre à des besoins spécifiques. Le choix de la structure du carbone pour les électrodes des supercondensateurs EDLCs est crucial pour optimiser leurs performances. Chaque type de structure présente des avantages et des inconvénients propres, influant sur la capacité de stockage d'énergie, la puissance et la durée de vie du supercondensateur [90].

### II.3.3.2 –Les pseudo supercondensateurs(ou supercondensateurfaradiques)

Contrairement aux supercondensateurs à double couche électrique (EDLC) qui stockent l'énergie de manière physique en séparant les charges, les pseudocondensateurs électrochimiques utilisent des réactions réversibles d'oxydation et de réduction pour emmagasiner l'énergie, l'application d'un potentiel à un pseudo-condensateur déclenche des réactions d'oxydoréduction (Redox) sur le matériau électroactif, induisant ainsi un transfert de charge à travers la double couche et générant un courant faradique à travers la cellule [90]. Ces réactions électrochimiques, appelées réactions faradiques, se produisent à la surface des électrodes et permettent aux pseudocondensateurs d'atteindre des capacités bien supérieures à celles des EDLCs [92]. Deux familles principales de supercondensateurs pseudocapacitifs :

**A) Pseudo supercondensateurs à base d'oxydes métalliques :** les oxydes métalliques se distinguent comme une alternative prometteuse aux matériaux d'électrodes traditionnels. Leurs propriétés remarquables, telles qu'une capacité spécifique élevée et une faible résistance, les rendent idéaux pour la conception de supercondensateurs délivrant une énergie et une puissance

élevées [81]. Parmi les oxydes métalliques couramment utilisés comme matériaux électroactifs, on trouve [92] :

- **Oxyde de nickel (NiO):** Offre une capacité élevée et un coût relativement bas, le rendant attractif pour des applications économiques.
- **Oxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub>):** Abondant et peu coûteux, le MnO<sub>2</sub> présente une structure flexible et diverse, permettant une optimisation pour des besoins spécifiques. Sa capacité modérée peut néanmoins nécessiter des électrodes plus volumineuses
- **Oxyde de fer (FeO):** Possède une conductivité électrique modérée et une structure stable, le rendant adapté à des applications où la fiabilité est primordiale

Les oxydes métalliques, avec leurs propriétés prometteuses et leur potentiel de coût abordable, constituent une classe de matériaux d'électrodes attrayante pour les supercondensateurs. Les recherches continues visent à relever les défis liés à la conductivité, à l'agglomération et à la stabilité cyclique, ouvrant la voie à une nouvelle génération de supercondensateurs haute performance et économiques [81].

**B) Pseudo supercondensateurs à base des polymères conducteurs :** Les polymères conducteurs dopés, tels que le polypyrrole, le polythiophène et la polyaniline, ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine des supercondensateurs. Leur capacité à moduler leur conductivité électronique en fonction du potentiel appliqué, c'est-à-dire du degré d'oxydation, les rend particulièrement intéressants pour le stockage d'énergie.

Les études de Li et al. [94] démontrent la faisabilité de la fabrication de films de polyaniline et de polypyrrole pour des applications en supercondensateurs. Ces matériaux présentent des propriétés prometteuses, telles qu'une capacité spécifique élevée atteignant respectivement 588 F/g et 550 F/g et une conductivité améliorée, les rendant attractifs pour le stockage d'énergie électrochimique.

### **II.3.3.3 –Les supercondensateurs hybrides**

Les condensateurs hybrides visent à maximiser les avantages et à minimiser les inconvénients des EDLC et des pseudocondensateurs pour obtenir des performances améliorées. En combinant des processus de stockage de charge à la fois faradiques et non faradiques, ces condensateurs hybrides ont réussi à atteindre des densités d'énergie et de puissance supérieures à celles des EDLC [87], tout en évitant les compromis en termes de densité d'énergie et de puissance, sans compromettre la stabilité du cycle et l'attractivité économique qui ont freiné l'adoption généralisée des pseudo-supercondensateurs. Les études se sont concentrées sur trois variétés de condensateurs hybrides, caractérisées par leur configuration d'électrodes : composite, asymétrique et de type batterie [92].

- **Nano composite** : Dans cette configuration, les matériaux EDLC et pseudo-supercondensateurs sont mélangés au sein d'une même électrode, les électrodes composites s'imposent comme une solution innovante pour améliorer les performances des supercondensateurs. En combinant un matériau à base de carbone, tel que le charbon actif ou des nanotubes de carbone, avec des matériaux en oxyde métallique ou en polymère conducteur [92].
- **Hybride asymétriques** : Les supercondensateurs hybrides asymétriques se distinguent par leur association ingénieuse d'une électrode EDLC (à double couche électrique) et d'une électrode pseudo-condensatrice, exploitant simultanément des processus faradiques et non faradiques pour le stockage d'énergie. Cette configuration asymétrique attire particulièrement l'attention avec le couplage d'une électrode négative en charbon actif et d'une électrode positive en polymère conducteur [95].
- **Hybride de type batterie** : Ce type de supercondensateur hybride se distingue par l'utilisation d'une électrode de type batterie, généralement à base de lithium-ion, couplée à une électrode EDLC. Cette approche offre une densité d'énergie très élevée mais peut présenter des limitations en termes de cyclabilité et de sécurité ce type répond à la demande croissante de supercondensateurs à plus haute énergie et de batteries à plus grande puissance. Il fusionne les caractéristiques énergétiques des batteries avec la puissance, la longévité du cycle de vie et les temps de recharge rapides des supercondensateurs [94].

Les propriétés essentielles des trois catégories de supercondensateurs sont montrées dans le tableau suivant

**Tableau I-3** : Les trois types de supercondensateurs et leurs principales caractéristiques [95].

Type	Supercondensateur EDLCs	Pseudo supercondensateur	Supercondensateur Hybrides
Matériau d'électrode	Carbone	Oxyde métallique	Carbone/oxyde métallique
Tension (v)	2.5 - 3	2 – 3.5	1.5 – 3.5
Densité d'énergie (Wh/Kg)	5 - 7	10 - 15	10 – 15
Densité de puissance (KW/Kg)	1 - 3	1 - 2	1 – 2

### Conclusion

Ce chapitre présente une revue de la littérature sur les matériaux nanostructurés utilisés dans les supercondensateurs. La revue se concentre sur deux types de nanostructures : les

nanostructures à base d'oxydes et hydroxydes de fer, telles que les nanotubes de carbone. De plus, nous avons consacré une section au Stockage d'Énergie Électrique (EES : Electric Energy Storage) et avons exploré son principe, ainsi que les différents processus impliqués dans ce type de stockage, à savoir les processus Faradiques et les processus électrostatiques non faradiques tels que les supercondensateurs. Nous avons examiné en détail les composants, les caractéristiques, le principe de fonctionnement, ainsi que les avantages et les défis associés aux supercondensateurs, qui sont spécifiquement le sujet d'étude de cette recherche. En conclusion de cette synthèse bibliographique nous avons discuté, des différents types de supercondensateurs, notamment les capacitifs, les pseudo-capacitifs et les hybrides.

## Références

- [1] H. Ibrahim, A. Ilinca, et J. Perron, , *Renew. Sustain. Energy Rev.*, p. 1221- 1250,(2008).
- [2] A. Kumar et R. K. Gupta, Éd., Cham: Springer Nature Switzerland, p. 71- 91, (2024).
- [3] M. Jayalakshmi et K. Balasubramanian, , *Int. J. Electrochem. Sci.*, p. 1196- 1217, (2008).
- [4] A. Deep, A. Gupta, S. Singh, N. Khatoun, et G. Gupta, (2024).
- [5] M. Harison, , *Qeios*, (2024).
- [6] A. Gavali, in *Materials Research Foundations*, Materials Research Forum LLC, p. 19- 53, (2023).
- [7] B. Mekuye et B. Abera, *Nano Sel.*, vol. 4, n° 8, p. 486- 501, (2023).
- [8] M. U. Shinde *et al.*, *J. Nanomater.*, p. 5968131, 2022.
- [9] Y. H. Castillo, CRC Press, p. 57- 75, (2022).
- [10] K. A. Wani, J. Manzoor, S. J. Indrabi, et T. Yousuf, in *Advances in Environmental Engineering and Green Technologies*, p. 1- 14, (2023).
- [11] Mr Sharad Kamble, Miss. Kaveri Bhosale, Mr. Mahesh Mohite, et Mrs Swapnali Navale, *Int. J. Adv. Res. Sci. Commun. Technol.*, p. 640- 646, (2022).
- [12] G. Lespes, S. Faucher, et V. I. Slaveykova, , *Front. Environ. Sci.*, p. 71, (2020).
- [13] T. C. Mokhena *et al.*, in *Nanomaterials in Biofuels Research*, p. 115- 141, (2020).
- [14] R. D. Handy, F. Von Der Kammer, J. R. Lead, M. Hassellöv, R. Owen, et M. Crane, *Ecotoxicology*, p. 287- 314, (2008).
- [15] P.-E. Buffet, These de doctorat, École doctorale Végétal-Environnement-Nutrition-Agro-Alimentaire-Mer (Angers), Nantes, (2012).
- [16] S. Anu Mary Ealia et M. P. Saravanakumar, *Mater. Sci. Eng.*, p. 032019, 2017.
- [17] K. A. Wani, J. Manzoor, S. J. Indrabi, et T. Yousuf, in *Advances in Environmental Engineering and Green Technologies*, p. 1- 14, (2023).
- [18] M. F. Hochella *et al.*, *Science*, (2019).
- [19] C. N. Rao et M. Sujatha, *Res. J. Chem. Environ.*, p. 115- 122, (2023).
- [20] M. Salavati-Niasari, F. Davar, et N. Mir, *Polyhedron*, p. 3514- 3518, 2008.
- [21] N. J. Ghdeeb, A. M. AbdulMajeed, et A. H. Mohammed, *Iraqi J. Sci.*, p. 1704- 1716, 2023.
- [22] Z. Farmani, A. Vetere, N. Pfänder, C. W. Lehmann, et W. Schrader, *Anal. Chem.*, (2024).
- [23] F. Langenhorst et M. Campione, *J. Geol. Soc.*, p. 337- 347, (2019).
- [24] N. Slepícková Kasálková, P. Slepíčka, et V. Švorčík, *Nanomaterials*, p. 2368, (2021).
- [25] N. Sano *et al.*, *J. Appl. Phys.*, p. 2783- 2788, (2002).
- [26] X. Zhao *et al.*, *J. Math. Chem.*, p. 313- 354, (2014).
- [27] S. Kareem et S. Mawllod, *Int. J. Thermodyn.*, p. 245- 250, (2020).
- [28] M. M. Modena, B. Rühle, T. P. Burg, et S. Wuttke, *Adv. Mater.*, p. 1901556, (2019).
- [29] L. Wei, thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2011).
- [30] D. Schaming et H. Remita, *Found. Chem.*, p. 187- 205, (2015).
- [31] S. V. Kiriian et S. V. Kozyskyi, *Phys. Aerodisperse Syst.*, p. 17- 30, (2022).
- [32] F. Flory, *J. Nanophotonics*, (2011).
- [33] A. Sarkar et P. C. Sil, *Food Chem. Toxicol*, p. 106- 115, (2014).
- [34] H. Sharouf et Z. Saffour, *Baghdad Sci. J.*, (2023).
- [35] R. Revathy, T. Sajini, C. Augustine, et N. Joseph, *Results Eng.*, (2023).

- [36] M. Beković, I. Ban, M. Drogenik, et J. Stergar, , *Appl. Sci.*, p. 9548, 2023.
- [37] A. Nazarova *et al.*, *Crystals*, p. 1816, (2022).
- [38] M. S. Islam, Y. Kusumoto, J. Kurawaki, M. Abdulla-Al-Mamun, et H. Manaka, *Mater. Sci.*, p. 1047- 1053, (2012).
- [39] P. R. S. Baabu, H. K. Kumar, M. B. Gumpu, J. Babu K, A. J. Kulandaisamy, et J. B. B. Rayappan, *Materials*, (2022).
- [40] N. Yousif, S. Al-Jawad, A. Taha, et H. Stamatis, , *J. Appl. Sci. Nanotechnol.*, p. 18- 31, (2023).
- [41] N. L. Ndlovu, University Of Kwazulu-Natal, South Africa, (2022).
- [42] X. Li, A. Sheng, Y. Ding, et J. Liu, *Geochim. Cosmochim. Acta*, p. 92- 103, (2022).
- [43] S. Nasrazadani, Doctor of Philosophy, Louisiana State University and Agricultural & Mechanical College, (1990).
- [44] R. M. Cornell et U. Schwertmann, (2003).
- [45] H. Yang, R. Lu, R. T. Downs, et G. Costin, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, p. i250- i252, (2006).
- [46] Y. Mao *et al.*, *Chem. Commun.*, p. 5749- 5752, (2022).
- [47] M. Li *et al.*, *Nanomaterials*, p. 2650, (2021).
- [48] A. Ali *et al.*, *Nanotechnol. Sci. Appl.*, p. 49- 67, (2016).
- [49] M. Bustamante-Torres, D. Romero-Fierro, J. Estrella-Nuñez, B. Arcentales-Vera, E. Chichande-Proaño, et E. Bucio, *Polymers*, p. 752, (2022).
- [50] M. A. Dheyab, A. A. Aziz, M. S. Jameel, O. A. Noqta, et B. Mehrdel, *Chin. J. Phys.*, p. 305- 325, (2020).
- [51] T. C. De Souza, A. F. D. S. Costa, G. M. Vinhas, et L. A. Sarubbo, *Polymers*, , p. 3284, (2023).
- [52] S. Wu *et al.*, *Mater. Lett.*, p. 1882- 1884, (2011).
- [53] S. Riaz, M. Bashir, et S. Naseem, *IEEE Trans. Magn.*, p. 1- 4, (2014).
- [54] P. Audebert et F. Miomandre, *Opérations Unit. Génie Réaction Chim.*, (2005).
- [55] Y. Hao et A. S. Teja, *J. Mater. Res.*, p. 415- 422, (2003).
- [56] C. Xu, J. Lee, et A. S. Teja, *J. Supercrit. Fluids*, p. 92- 97, (2008).
- [57] M. Sheth et S. Apte, *Bombay Technol.*, (2024).
- [58] S. Zheng *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, p. 1602733, (2017).
- [59] S. Wagloehner, J. N. Baer, et S. Kureti, *Appl. Catal. B Environ.*, p. 1000- 1008, (2014).
- [60] C. Hoskins, *J. Nanomedicine Res.*, (2014).
- [61] L. F. H. J. Robbers *et al.*, *Eur. Heart J.*, p. 2346- 2353, (2013).
- [62] J. Wang *et al.*, *Adv. Mater.*, p. 4830- 4836, (2015).
- [63] M. Ceraolo, G. Lutzenberger, F. G. Quilici, et C. Scarpelli, *Annual Conference (AEIT)*, Rome, Italy: IEEE, p. 1- 6, (2023).
- [64] T. Christen, , *J. Energy Storage*, p. 101084, (2020).
- [65] T. R. Abraham, K. Sunil, M. Shah, N. Ashok, et S. Thomas, in *Nanobiohybrids for Energy Recovery*, p. 61- 84, (2023).
- [66] P. Sivaprakash, K. Ashok Kumar, K. Subalakshmi, C. Bathula, S. Sandhu, et S. Arumugam, *Mater. Lett.*, p. 128146, (2020).
- [67] D. Wang, F. Huang, B. Li, B. Hao, et W. Li, Xi'an, China: IEEE, p. 13- 17, (2023).
- [68] K. C. S. Lakshmi et B. Vedhanarayanan, *Batteries*, p. 202, (2023).

- [69] P. Wei *et al.*, *Appl. Sci.*, p. 5626, (2023).
- [70] A. Lust et K.-H. Waldmann, *Spectr.*, p. 71- 97, (2019).
- [71] R. V. Holla, *J. Undergrad. Res. Univ. Ill. Chic.*, (2015).
- [72] Georgian Technical University, G. Javakhishvili, G. Jabishvili, et Georgian Technical University, *Works Georgian Tech. Univ.*, p. 163- 172, (2022).
- [73] C. G. Jinitha, S. V. Jeba, S. Sonia, et R. Ramachandran, in *Smart Supercapacitors*, Elsevier, p. 83- 100, (2023).
- [74] H. Mahajan, A. Sharma, et A. K. Srivastava, in *Advances in Chemical and Materials Engineering*, p. 187- 204, (2024).
- [75] J. Libich, J. Máca, J. Vondrák, O. Čech, et M. Sedlaříková, *J. Energy Storage*, p. 224- 227, (2018).
- [76] C. Zhao et W. Zheng, *Front. Energy Res.*, (2015).
- [77] Y. N. Sudhakar *et al.*, in *Supercapacitors and Their Applications*, 1<sup>re</sup> éd., Boca Raton: CRC Press, 2023, p. 105- 118. doi: 10.1201/9781003258384-7.
- [78] M. Pathak *et al.*, « High Energy Density Supercapacitors: *Chem. Rec.*, p. e202300236, (2024).
- [79] R. C. Sharma, in *Smart Materials for Science and Engineering*, p. 151- 171, (2024).
- [80] H. Sun *et al.*, *Small Methods*, p. 2301335, (2023).
- [81] W. Ding, L. Xiao, L. Lv, et Y. Wang, *Batter. Supercaps*, p. 202300278, (2023).
- [82] B. Arumugam, G. Mayakrishnan, S. K. Subburayan Manickavasagam, S. C. Kim, et R. Vanaraj, *Crystals*, p. 1118, (2023).
- [83] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, et C. M. Hussain, Elsevier, p. 227- 254, (2023).
- [84] S. Mao, G. Lu, et J. Chen, *Nanoscale*, p. 6924- 6943, (2015).
- [85] G. Wang, L. Zhang, et J. Zhang, *Chem Soc Rev*, p. 797- 828, (2012).
- [86] N. Bertrand, thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, (2011).
- [87] A. MERY, thèse de doctorat, Université François – Rabelais de Tours, (2016).
- [88] N. Reema, G. Jagadanand, N. Sasidharan, et M. P. Shreelakshmi, Trivandrum, India, p. 1- 5, (2022).
- [89] W. Zhang, J. Liu, et B.-A. Mei, Singapore: Springer Nature Singapore, p. 272- 280, (2023).
- [90] S. S. Shah, Md. A. Aziz, W. Mahfoz, et Md. Akhtaruzzaman, Wiley, p. 93- 104, (2023).
- [91] A. Nicolas, thèse de doctorat, Centrale Lille, (2016).
- [92] B. K. Kim, V. Chabot, et A. Yu, *Electrochimica Acta*, p. 370- 380, (2013).
- [93] P. Hitaish, in *Materials Research Foundations*, Materials Research, p. 108- 130, (2022).
- [94] E. Fan *et al.*, *Chem. Rev.*, p. 7020- 7063, (2020).
- [95] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, K. Deshmukh, et J. Thirumalai, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, p. 123- 145, (2019).

*Chapitre II*

*Techniques d'Elaboration, Caractérisation et les  
Mesures Electrochimiques Des Nanoparticules  
Magnétiques*

## **Introduction**

Les matériaux électroactifs jouent un rôle déterminant dans les SC et définissent leur comportement électrochimique et leurs performances. Ainsi, plusieurs matériaux sont explorés comme candidats potentiels, notamment le charbon actif, les oxydes et hydroxydes de métaux de transition, ainsi que les polymères conducteurs. De plus, des recherches récentes ont montré que les oxydes de métaux de transition contenant du Ni, Mn, Fe ou Co, avec des états d'oxydation variables, pourraient favoriser une réaction redox faradique rapide et réversible à proximité de la surface. Des investigations approfondies ont révélé que les oxydes de métaux de transition, notamment ceux à base de nickel, manganèse, fer et cobalt, présentant des états d'oxydation variables, offrent des propriétés électrochimiques intéressantes pour les applications en stockage d'énergie, pourraient permettre une réaction redox faradique rapide et réversible près de la surface [5, 6]. En tant que matériaux faradiques, ils subissent des réactions d'oxydoréduction réversibles, impliquant des transferts d'électrons et de protons, et des changements d'état d'oxydation. Les oxydes de fer, en raison de leur abondance, de leur faible coût, de leur bonne conductivité électrique et de leurs propriétés électrochimiques intéressantes dans le domaine négatif, constituent des matériaux prometteurs pour diverses applications. Ces propriétés se traduisent souvent par une activité électrochimique élevée et de bonnes performances de décharge à l'échelle nanométrique.

Ce chapitre vise à établir une méthodologie générale pour la synthèse de nanomatériaux présentant une composition chimique contrôlée et une nanostructure définie. Nous appliquerons la synthèse par technologie hydrothermale pour produire des nanocristaux homogènes en ce qui concerne la composition chimique, la taille et la morphologie. Ainsi, nous avons synthétisé des oxydes et hydroxydes de fer, Cette méthode présente une simplicité d'opération, un coût réduit, des avantages écologiques et une approche efficace pour contrôler la taille et la forme des nanocristaux obtenus, qui dépendent de deux paramètres clés : le temps et la température de croissance.

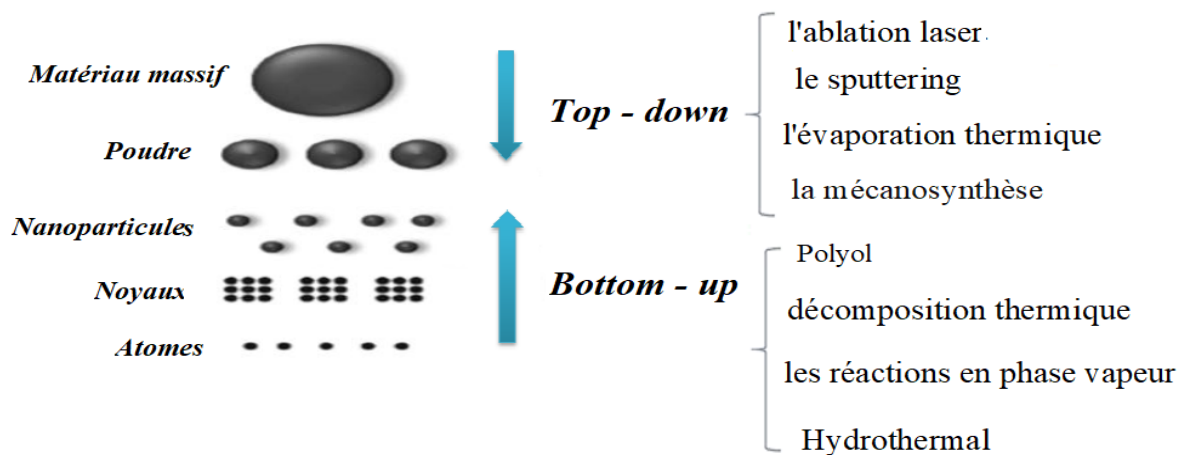
## **I-Techniques d'élaboration des nanoparticules**

### **I.1-Généralités**

À l'échelle nanométrique, inférieure à 100 nm, les matériaux présentent généralement de nouvelles propriétés physiques et chimiques, distinctes de celles observées à l'échelle macroscopique [1]. La taille, la composition et la morphologie des nanomatériaux sont des paramètres interdépendants qui agissent de manière synergique pour déterminer les propriétés finales du matériau [2].

Ces dernières années, nouveaux procédés pour synthétiser des matériaux à une échelle très réduite. Le choix de la méthode de synthèse est guidé par plusieurs critères, tels que les conditions expérimentales et les propriétés souhaitées du matériau final. Dans un contexte industriel, la synthèse de nanomatériaux doit répondre à des critères économiques et techniques, tels que le coût, la durée du procédé et la reproductibilité. Les deux principales approches de synthèse, "bottom-up" et "top-down", chacune présente ses propres avantages et inconvénients. Ainsi, il est essentiel de les sélectionner attentivement en fonction des exigences spécifiques [3-4].

- ✚ **L'approche ascendante, également appelée "bottom-up"** : L'approche ascendante, n'éléments constitutifs les plus fondamentaux. Elle consiste à positionner avec une extrême précision les atomes, molécules ou agrégats pour former des structures nanométriques. La fabrication de ces matériaux repose sur un assemblage rigoureux des composants, garantissant ainsi une structure parfaitement définie et des propriétés nouvelles et utiles pour de nombreuses applications. Les approches ascendantes s'inspirent des processus biologiques, où la nature assemble la matière à partir d'interactions chimiques pour former les structures du vivant [5].
- ✚ **L'approche descendante, également appelée "bottom-down"** : Cette approche implique la réduction de la taille des systèmes existants, transformant un matériau massif en nanoparticules de dimensions spécifiques. Elle repose principalement sur des procédés mécaniques. Cependant, cette technique n'est pas adaptée à une production à grande échelle de nanoparticules en raison de sa lenteur et de son coût élevé [6], comme montré la figure suivante :



**Figure II.1** : Deux approche pour fabrication les nanoparticules [6].

Les approches "bottom-up" et "top-down" offrent des outils complémentaires pour la fabrication de nanomatériaux, ouvrant la voie à une large gamme d'applications innovantes. La compréhension des forces et des faiblesses de chaque approche permet aux chercheurs et aux ingénieurs de choisir la technique la plus adaptée, repoussant les limites du possible dans le domaine des nanotechnologies [6]. D'après la figure il existe deux procédés d'élaboration.

## **II – Synthèse des nanoparticules à base de fer par la méthode Hydrothermale**

### **II.1–Historique et définition**

L'évolution et la popularisation du procédé hydrothermal sont intimement liées à la progression des nanomatériaux. C'est au milieu du 21<sup>ème</sup> siècle que les scientifiques ont commencé à utiliser la synthèse hydrothermale pour élaborer des particules de quartz de taille nanométrique. Cependant, il a fallu attendre les années 1990 pour que cette technique se développe significativement [9], la recherche et l'application de cette technique dans la synthèse des matériaux ont stagné, principalement en raison du manque d'outils de caractérisation adaptés à l'échelle nanométrique et, les mécanismes réactionnels complexes en jeu dans les solutions hydrothermales nécessitent des études plus approfondies pour optimiser la croissance cristalline. Le regain d'intérêt pour les techniques hydrothermales survient dans les années 1990, l'apparition des nanomatériaux et les progrès en microscopie à haute résolution, à partir des années 1980, ont été les principaux moteurs de ce développement [10]. Simultanément, des progrès considérables dans la compréhension des propriétés chimiques et physiques des systèmes hydrothermaux ont rendu possible le développement plus poussé de ce procédé. Ce dernier intègre l'utilisation de solvants organiques pour produire des nanomatériaux avec un haut degré de contrôle [10-11].

Le procédé hydrothermal est défini comme une réaction hétérogène se déroulant dans un système clos, appelé autoclave, en présence de précurseurs solides tels que des chlorures et des nitrates, ainsi que d'un solvant comme de l'eau distillée, une solution aqueuse de soude ou d'acide acétique, etc. Le mélange réactionnel est chauffé à des températures variant entre 100 et 300°C, avec une pression interne pouvant atteindre 150 bars. Ces conditions permettent de dissoudre et de cristalliser des matériaux habituellement insolubles dans l'eau à température et pression ambiantes[12]. La méthode hydrothermale, bien que relativement simple en principe, exige un appareillage spécialisé pour sa mise en œuvre. En effet, elle implique l'utilisation d'autoclaves en aciers spéciaux capables de résister à des pressions élevées pouvant atteindre plusieurs milliers de bars, la figure II.2 illustre l'autoclave le plus communément utilisé dans les laboratoires à des fins générales.



**Figure II.2 :** Les équipements autoclaves qui sont utilisés dans le procédé hydrothermal [10].

La simplicité et le faible coût de la synthèse hydrothermale en font une technique privilégiée dans de nombreux laboratoires pour la production de matériaux variés et performants. Parmi les avantages de cette méthode, on trouve [13]:

- **Homogénéité des produits :** La synthèse hydrothermale offre un contrôle exceptionnel sur la qualité des produits finaux, qui se présentent sous forme de poudres fines, homogènes, pures et cristallines, avec une composition chimique parfaitement maîtrisée.
- **Contrôle des propriétés des matériaux :** Les conditions de la réaction, comme la température, la pression, la durée de la réaction et le type de solvant, peuvent être réglées avec précision pour modifier les propriétés des matériaux synthétisés.
- **Synthèse de matériaux à structure complexe :** Le processus hydrothermale est particulièrement adapté à la synthèse de matériaux aux structures complexes et hiérarchisées, difficiles à obtenir par d'autres méthodes.

Malgré ses nombreux atouts, la synthèse hydrothermale présente également quelques inconvénients [13]:

- **Coût de l'autoclave :** L'utilisation d'un autoclave, généralement revêtu de téflon, peut s'avérer onéreuse, constituant un investissement initial important.

- **Lenteur de la réaction** : La synthèse hydrothermale est souvent un processus lent, nécessitant des temps de réaction pouvant aller de quelques heures à plusieurs jours.
- **Contrôle du pH** : Le maintien d'un pH légèrement basique pendant la réaction est crucial pour la réussite du processus, ce qui peut nécessiter un suivi et un ajustement précis.
- **Reproductibilité** : La complexité du processus et le grand nombre de paramètres impliqués peuvent parfois limiter la reproductibilité des réactions, conduisant à l'obtention de produits polyphasés.

### **II.1– Protocole expérimental suivi pour la synthèse des nanopoudres de Fer**

La production de nanopoudres nécessite une série d'étapes précises et contrôlées pour obtenir des particules de taille nanométrique uniformes. La simplicité, le faible coût et la faible consommation énergétique de ce protocole en font un outil précieux pour la synthèse à grande échelle de nanopoudres. Les étapes successives de ce processus sont les suivantes :

1. **Préparation des précurseurs** : Les précurseurs de départ pour la synthèse des échantillons par méthode hydrothermale provenaient de Biochem Chemopharma. Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau II.1

<b>Précurseurs</b>	<b>Formule chimique</b>	<b>Pureté (%)</b>
<b>Chlorure de fer (III) hexahydraté</b>	<b>FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	<b>99</b>
<b>Chlorure de fer (II) tetrahydraté</b>	<b>FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O</b>	<b>99</b>
<b>Nitrate de fer (III) nonahydraté</b>	<b>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O</b>	<b>99</b>
<b>Hydroxyde de sodium</b>	<b>NaOH</b>	<b>97</b>

**Tableau II.1** : Les caractéristiques des précurseurs utilisés.

La préparation des nanoparticules repose sur 2 étapes :

1. **Dissolution** : Dans un Ballon de Tricol de 100 ml contenant un volume défini d'eau distillée (DI), chaque précurseur : chlorure de fer FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O et Nitrate de fer (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) a été dissous séparément, avec l'ajout de 3 ml de NaOH goutte à goutte, la solution obtenue est chauffée à 70°C sous argon sous agitation magnétique pendant 30 minutes à une vitesse moyenne de 250 tours par minute (250tr/min).

2. **Traitement hydrothermale** : Les synthèses sont réalisées dans des autoclaves composés d'une enceinte métallique en acier inoxydable, à l'intérieur de laquelle se trouve une cuve munie d'un couvercle hermétique en Téflon, maintenant une pression constante égale à la pression de vapeur de la solution (voir Fig. II-6). La pression au sein du système est déterminée par le

volume de liquide, la température et la nature des réactifs. Les solutions sont transférées dans des autoclaves qui sont ensuite placés dans un four où ils subissent un traitement thermique personnalisé en fonction du précurseur utilisé.

Voie nitrates : L'autoclave est chauffé à une température spécifique 120°C et 250°C et pendant une durée déterminée 18heures. Ces conditions favorisent la croissance et la cristallisation des nanoparticules de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Voie chlorures : L'autoclave est chauffé à deux températures spécifiques : 130°C et 200°C. La durée de chauffage est également fixée à 3 heures pour chaque température.

**3. Récupération des nanoparticules** : Une fois la réaction terminée, l'autoclave est refroidi lentement pour ramener la température et la pression à des conditions ambiantes, le matériau obtenu sera purifié en étant lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée ou de l'éthanol, puis filtré à plusieurs reprises pour éliminer les résidus de solvants et les impuretés. Ensuite, il sera séché dans une étuve à une température modérée, habituellement autour de 80 °C, pendant une durée généralement environ 20 heures.

Le produit final se distinguera par diverses méthodes d'évaluation quantitative et qualitative.

### **III- Techniques de caractérisations**

L'identification précise des composés présents dans un échantillon passe par une caractérisation approfondie de la matière, incluant l'analyse de leurs espèces chimiques, de leur concentration, de leur structure cristalline, de leur morphologie, de leur composition élémentaire, de leur porosité et de leur texture [15], .....etc.

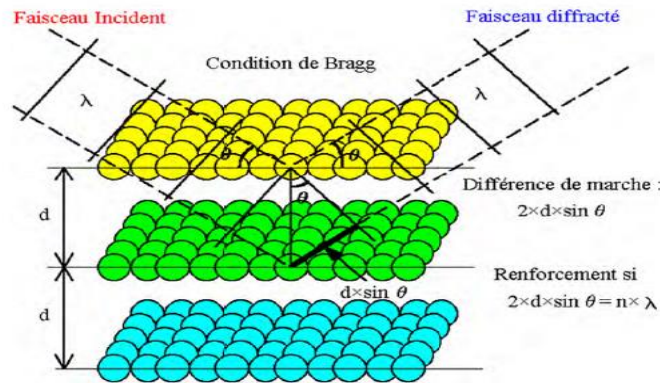
Dans cette étude, plusieurs techniques de caractérisation ont été appliquées pour identifier et analyser en détail les propriétés de ces nanopoudres, tant sur le plan quantitatif que qualitatif. Cette partie détaille les techniques employées pour étudier la structure, la morphologie, les propriétés optiques et électrochimiques des nanomatériaux.

#### **III1- Caractérisation structurales (Diffraction des rayons X- DRX)**

Les rayons X constituent un rayonnement électromagnétique dont le domaine spectral s'étend de 0,01 à 10 angströms. Cette technique non invasive permet d'analyser en détail la nature cristalline, la taille des cristallites, les contraintes internes et la présence de phases secondaires dans un matériau, ce qui est essentiel pour comprendre ses propriétés mécaniques et chimiques[16].

✚ Principe: les interactions entre les photons X et le réseau cristallin de l'échantillon permettant ainsi de déterminer la structure atomique du matériau. La loi de Bragg, à la base de cette technique, permet d'analyser l'arrangement atomique dans les cristaux. Les Bragg

ont découvert en 1915 une loi qui permet de "voir" la distance entre les atomes d'un cristal en analysant la façon dont il diffracte les rayons X [17]. L'interaction d'un faisceau de rayons X avec un cristal parfait entraîne une diffraction partielle du faisceau incident par les plans atomiques espacés de quelques angströms, le faisceau incident est partiellement réfléchi par le premier plan atomique et partiellement transmis à travers celui-ci. Le phénomène de réflexion partielle se répète de manière itérative sur les plans atomiques successifs [18] (Figure II.3).



**Figure II.3 :** Structure d'interférence d'une onde diffusée à partir des plans atomiques avec un espacement ( $d$ ) entre eux [18].

D'après la Figure 2.5, le faisceau de rayons X réfléchi par un plan d'atomes parcourt un chemin plus court que celui réfléchi par le plan suivant. Cette différence de chemin, notée  $2d \cdot \sin(\theta)$ , joue un rôle crucial dans la diffraction des rayons X. En effet, pour observer des taches lumineuses intenses sur l'écran de détection, les ondes diffractées doivent interférer de manière constructive [18].

Le principe d'interférence, fondamental dans la physique des ondes, stipule que lorsque plusieurs ondes se superposent en un même point, selon leur décalage, elles peuvent se combiner pour former un signal plus fort ou plus faible. La condition d'interférence constructive en diffraction des rayons X est que la différence de marche optique soit un multiple entier de la longueur d'onde incidente, cette condition s'exprime par [19]:

**✚ La loi de Bragg :**

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{II.1}$$

Où :

- $d$  est l'espacement interatomique des plans cristallins

- $\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X
- $n$  est un entier positif (ordre de diffraction)
- $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X permet d'extraire des données structurales telles que :

- a. Identification des phases cristallines : Pour identifier les phases présentes dans les échantillons, nous comparons leurs diagrammes expérimentaux avec les données théoriques disponibles dans la base de données du fichier JCPDS [27] (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)
- b. Estimation de la taille moyenne des cristallites : L'évaluation de la taille moyenne des cristallites a été réalisée à l'aide de la relation de Scherrer [19], qui est inversement proportionnelle à la largeur du pic de diffraction :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad \text{II.2}$$

Où :

- $D$  représente la taille moyenne des cristallites.
- $K$  est le facteur de forme (habituellement égal à 0,9).
- $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement X ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  pour  $\text{Cu, K}\alpha$ ).
- $\beta$  est la largeur à mi-hauteur corrigée en radians du pic de diffraction (Full Width at Half Maximum - FWHM).
- $\theta$  est l'angle de diffraction.

En plus, il existe une autre méthode pour identifier les phases et des paramètres de maille :

Exploitation des tables ASTM : L'indexation des pics de diffraction a été réalisée à l'aide de la base de données ASTM (American society for Testing Material, permettant ainsi l'identification des phases cristallines présentes dans l'échantillon et l'estimation de leurs proportions relatives[19].

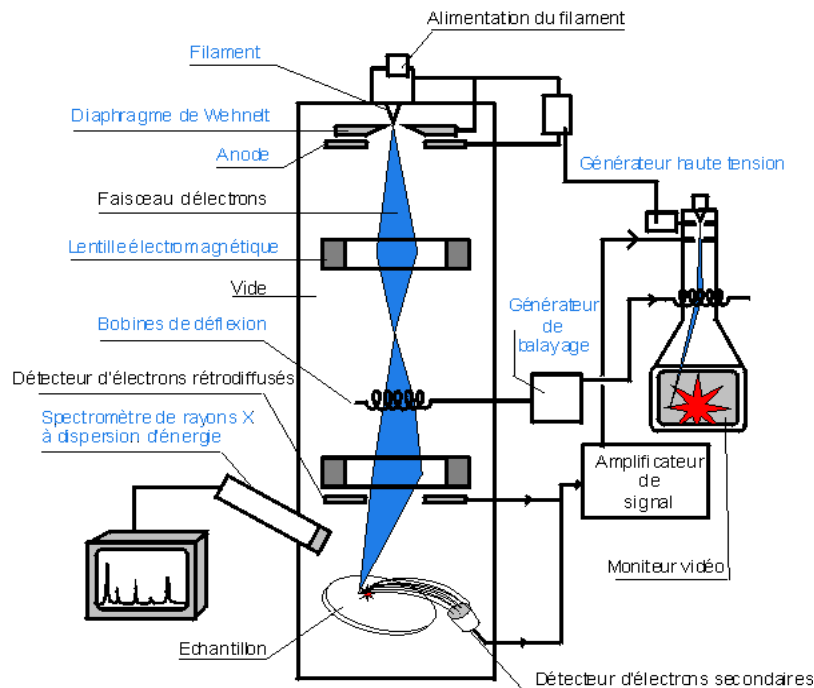
La corrélation des diffractogrammes expérimentaux avec les fichiers de référence ASTM permet une identification précise des phases cristallines présentes et une évaluation quantitative de leurs proportions.

## **III2– Caractérisation morphologique**

### **III2.1–Microscope électronique à balayage (MEB)**

C'est une technique d'analyse de surface haute résolution, permettant d'étudier la morphologie, la topographie et la microstructure des matériaux à l'échelle nanométrique [21].

Le principe de fonctionnement de la MEB : L'interaction d'un faisceau d'électrons monochromatiques avec la surface de l'échantillon induit une émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés, qui sont collectés pour former l'image [22], comme illustré la figure suivante :

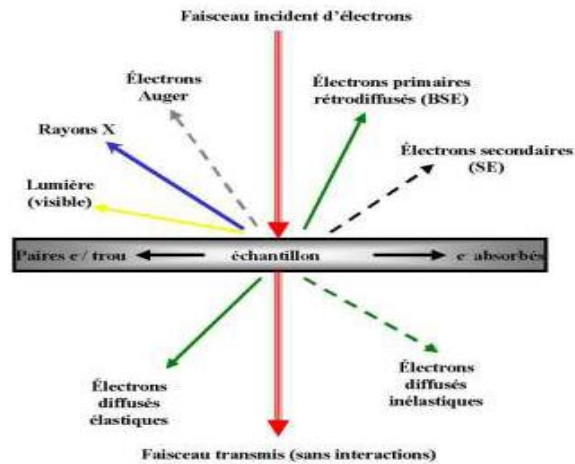


**Figure II.4 :** Schéma du fonctionnement essentiel d'un microscope électronique à balayage [22].

Lors de cette interaction, différents types d'électrons et de rayonnements sont générés. Parmi ceux-ci, les électrons secondaires, émis par les atomes de l'échantillon, sont collectés par un détecteur et utilisés pour former une image de la surface du matériau [23],

La MEB offre une résolution exceptionnelle, pouvant atteindre quelques nanomètres pour les microscopes de haute résolution. Cette technique permet de révéler la microstructure de surface avec une résolution nanométrique, mettant en évidence les grains, les défauts cristallins et la présence de nanoparticules [24].

Outre l'imagerie, la MEB permet non seulement d'observer mais aussi d'analyser la composition chimique des échantillons. Cette analyse élémentaire est réalisée en analysant les rayons X caractéristiques émis par les atomes lors de l'interaction avec le faisceau d'électrons et l'échantillon dans un microscope électronique à balayage (MEB) [19], les trois types d'émissions présentées en figure II.5 constituent des signaux caractéristiques qui permettent de caractériser la morphologie de surface et la composition élémentaire de l'échantillon.



**Figure II.5 :** Les principales radiations émises lors de l'interaction électron-matière [19].

**1. Les électrons secondaires :** Lors d'une interaction électron-matière, un électron primaire peut céder une partie de son énergie cinétique à un électron de la bande de conduction de l'atome cible, entraînant son excitation. Cette interaction entraîne l'éjection d'un électron secondaire, de faible énergie cinétique (généralement inférieure à 50 eV), à partir de la surface de l'échantillon. En raison de leur faible énergie cinétique, les électrons secondaires ne peuvent s'échapper que des couches atomiques les plus superficielles de l'échantillon, avec une profondeur d'échappement typiquement inférieure à quelques nanomètres. Cette caractéristique en fait des sondes idéales pour l'étude de la topographie et de la composition chimique des surfaces [25].

**2. Les électrons rétrodiffusés :** La diffusion quasi-élastique des électrons primaires sur les noyaux atomiques de surface est à l'origine de l'émission d'électrons rétrodiffusés. Ces électrons sont déviés de leur trajectoire initiale par les noyaux atomiques, mais avec une faible perte d'énergie, caractéristique d'une interaction quasi-élastique. Leur énergie est donc similaire à celle du faisceau primaire, et leur profondeur d'échappement est d'environ 100 nm. Le taux de rétrodiffusion est directement influencé par le numéro atomique des éléments constituant l'échantillon. La détection des électrons rétrodiffusés permet d'obtenir une image à contraste de composition, où les zones claires correspondent aux régions riches en éléments lourds. Cette propriété nous permet de savoir si l'échantillon est composé des mêmes éléments partout [23].

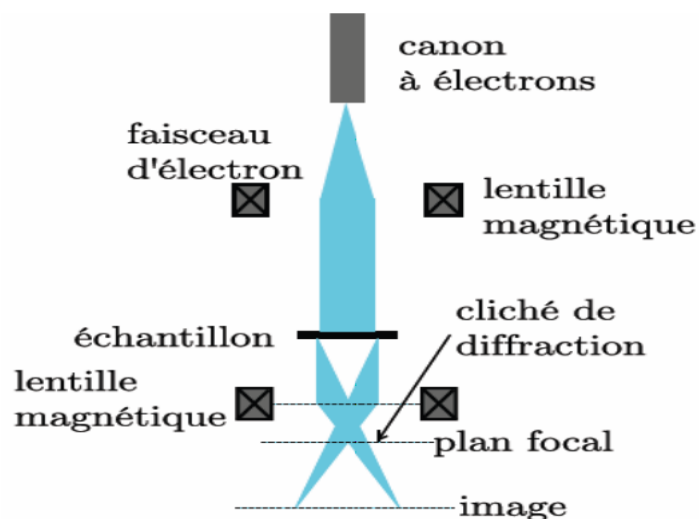
**3. Les photons X :** L'interaction d'un faisceau d'électrons primaires avec la matière induit une émission de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. En analysant le

spectre de ces rayonnements, il est possible d'identifier les éléments présents dans l'échantillon et de déterminer leurs proportions relatives [26].

### **III.2.1–Microscopie électronique à transmission (MET)**

La résolution spatiale de la MEB étant limitée, elle ne permet pas de caractériser avec précision les nanoparticules dont la taille est inférieure à la limite de diffraction, les images obtenues ne permettent pas d'observer les caractéristiques individuelles de chaque nanoparticule. C'est pour cette raison qu'il est indispensable d'avoir recours à la microscopie électronique en transmission (MET) pour l'analyse fine de nanoparticules elle fournit des images à haute résolution des nanoparticules, révélant leur morphologie, leur dimension et leur distribution spatiale au sein de la matrice [27].

Le principe du TEM : offre la capacité d'observer la structure cristalline des échantillons à une échelle atomique. Ces analyses viennent compléter nos investigations structurales, morphologiques et chimiques réalisées à l'aide d'instruments antérieurs tels que le MEB, l'EDS et le DRX. Lors de ces procédures analytiques, l'échantillon, préparé très finement, est examiné en "transparence", étant illuminé par un faisceau d'électrons à haute tension émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser précisément ce faisceau sur l'échantillon. Lorsque le faisceau traverse l'échantillon et interagit avec ses atomes constitutifs, cela génère divers types de rayonnement. En règle générale, seuls les électrons transmis sont détectés par un dispositif de détection, qui traduit le signal en une image contrastée [29] (Figure II.6).



**Figure II.6 :** Schéma du fonctionnement essentiel du TEM [34].

Cette image produite ne dépend pas uniquement d'un contraste d'absorption, tel que celui observé dans les radiographies par rayons X. En effet, les électrons en mouvement agissent

comme des ondes et subissent une diffraction lorsqu'ils interagissent avec les cristaux. Le faisceau électronique est ainsi diffracté en plusieurs petits faisceaux, qui se réunissent ensuite pour former l'image grâce à l'action des lentilles magnétiques (des électroaimants qui dévient les électrons). En sélectionnant spécifiquement un faisceau diffracté pour générer l'image, on peut obtenir un contraste connu sous le nom de "champ sombre" (dark field). Selon l'orientation locale d'un cristal, celui-ci peut soit laisser passer les électrons en ligne droite, produisant un contraste clair, soit dévier les électrons, créant ainsi un contraste sombre. Les distorsions du réseau cristallin, notamment les défauts, génèrent également des contrastes, ce qui permet l'observation des différents grains et des dislocations [22], [28].

Les microscopes électroniques en transmission (MET) offrent une fenêtre unique sur le monde minuscule de la matière, permettant d'observer des structures à l'échelle nanométrique avec une résolution inégalée. Trois modes d'imagerie principaux permettent d'explorer les caractéristiques des échantillons de différentes manières [28-29].

**1-Mode d'imagerie en champ clair** : Le diaphragme objectif arrête les électrons diffractés et autorise uniquement le passage des électrons transmis qui n'ont pas interagi avec l'échantillon, contribuant ainsi à la formation de l'image. Dans ce mode, les cristallites apparaissent généralement sombres sur un fond clair.

**2-Mode d'imagerie en champ sombre** : Le diaphragme objectif permet uniquement le passage des rayons correspondant à une réflexion sélective (hkl), contribuant ainsi à la formation de l'image. Dans ce mode, les cristallites apparaissent généralement claires sur un fond sombre.

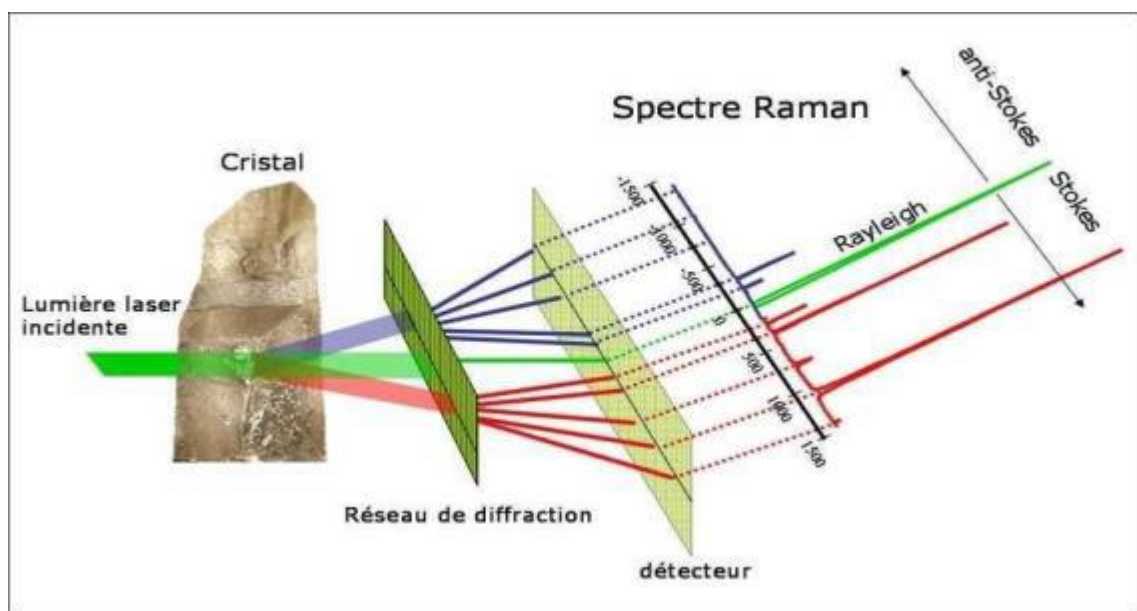
**3-Mode d'imagerie en haute résolution (HRMET)** : L'imagerie de l'échantillon est obtenue à partir de l'interférence de tous les faisceaux transmis et diffractés. La distance entre les franges d'interférence est directement proportionnelle à la distance entre les plans (hkl). Ce mode est rendu possible par une ouverture beaucoup plus grande du diaphragme objectif et, dans certains cas, sans aucun diaphragme objectif.

### **III.3– Caractérisation spectroscopique**

#### **III.3.1–Spectroscopie Raman**

Cette méthode d'analyse spectrale non invasive fournit une empreinte vibrationnelle caractéristique de chaque matériau, permettant ainsi son identification et sa caractérisation. Elle repose sur un phénomène physique appelé diffusion Raman, qui se produit lors de l'interaction entre la lumière et la matière [30].

Principe : Au cœur de la spectroscopie Raman se trouve une interaction fascinante entre la lumière et la matière. Un faisceau de lumière monochromatique, généralement issu d'un laser, joue le rôle de sonde, illuminant l'échantillon à étudier. Ce faisceau, composé de photons de même couleur et d'énergie identique, agit comme une source d'information précieuse. Lorsqu'ils atteignent l'échantillon, ces photons entrent en contact avec les molécules qui le composent [31]. Cette rencontre déclenche un phénomène particulier : les photons transfèrent une partie de leur énergie aux molécules, les propulsant vers un état d'énergie plus élevé, appelé état excité. L'arrivée des photons les fait bondir vers le haut, les éloignant temporairement de leur état d'énergie habituel. Cependant, cet état d'excitation ne dure pas éternellement, les molécules excitées cherchent à retrouver leur état d'énergie initial, plus stable. Lors de ce retour vers leur état fondamental, elles libèrent l'énergie excédentaire sous forme de lumière (figure II.7). Cette lumière diffusée, appelée lumière Raman, porte en elle l'empreinte unique des molécules qui l'ont émise, Cette lumière est ensuite captée et analysée par un détecteur [32].



**Figure II.7** : La diffusion de la lumière par les molécules [32].

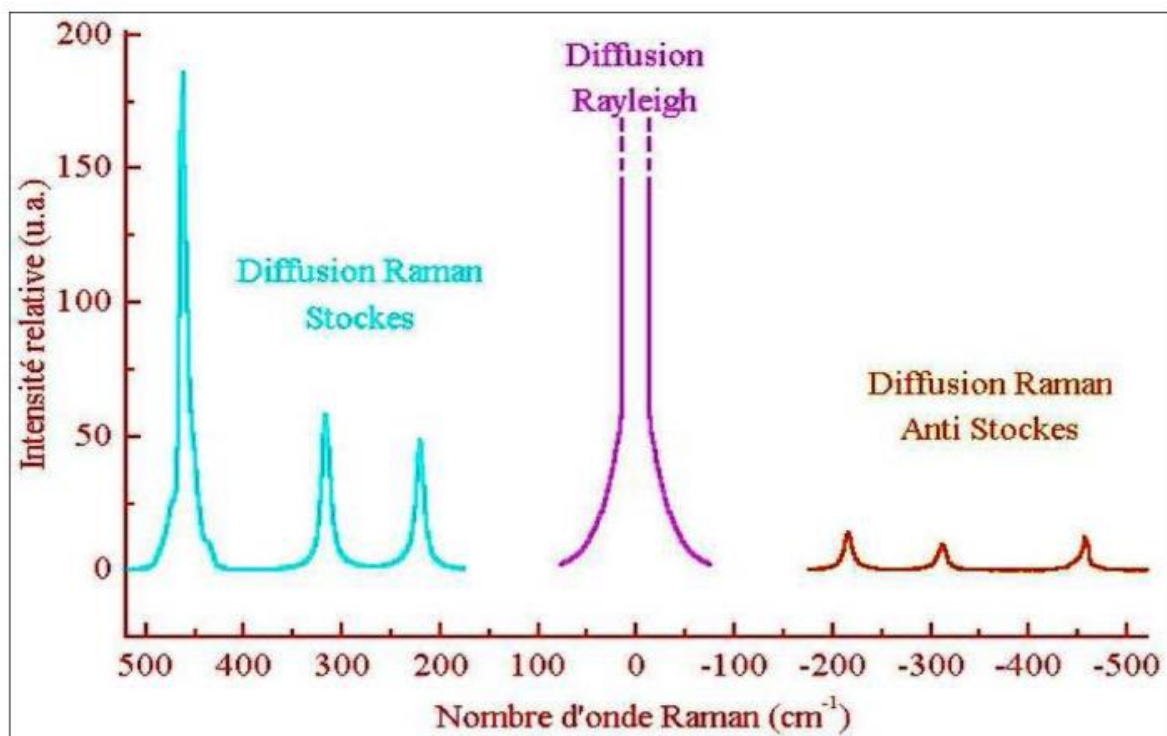
D'après la figure, lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique, tel qu'un rayon laser, traverse un échantillon, il interagit avec les molécules qui le composent. Cette interaction peut se produire de différentes manières, donnant naissance à divers phénomènes optiques. Il existe deux types principaux de dispersion de la lumière par la molécule [33]:

- **La diffusion de Rayleigh** : Le premier signal observé en spectroscopie Raman est appelé

diffusion élastique **ou** diffusion de Rayleigh. Ce phénomène de diffusion est observé lorsque la dimension caractéristique des molécules est bien inférieure à la longueur d'onde de la lumière. Ce signal correspond à une partie des photons incidents qui n'ont pas interagi avec les molécules de l'échantillon. Ces photons traversent l'échantillon sans être affectés et continuent leur route en conservant leur fréquence d'origine.

- **La diffusion de Raman :** Le signal Raman inélastique provient de la diffusion de photons qui ont subi une transition vibrationnelle, induisant ainsi un changement de fréquence caractéristique de la nature des liaisons chimiques présentes dans l'échantillon. Cette interaction entre photons et molécules a une conséquence remarquable : la lumière diffusée, appelée lumière Raman, change de fréquence par rapport à la lumière incidente. Ce changement de fréquence, mesuré en unité d'énergie ( $\text{cm}^{-1}$ ), est comme une empreinte digitale unique de la molécule.

Le spectre Raman d'un échantillon est composé de toutes les radiations diffusées et analysées par un spectromètre. Bien qu'il semble symétrique autour de la radiation Rayleigh lorsque représenté sur l'échelle des fréquences, les intensités diminuent rapidement du côté anti-Stokes. En conséquence, la partie Stokes du spectre est généralement privilégiée pour l'analyse (figure II.8) [34].



**Figure II.8 :** La composition du spectre Raman [34].

Les molécules possèdent des spectres vibrationnels et rotationnels caractéristiques, propres à leur structure chimique. L'interaction avec les photons permet d'exciter ces niveaux d'énergie, ils provoquent des transitions entre ces niveaux, ce qui se traduit par un changement de fréquence précis de la lumière diffusée. Les chercheurs ont développé un formalisme mathématique simple permettant d'interpréter les spectres Raman, révélant ainsi les corrélations entre les fréquences de vibration des molécules et leur structure chimique [32].

$$\nu_s = \nu_i \pm \Omega \quad \text{II.3}$$

Où :

$\nu_s$  représente la fréquence de la lumière Raman diffusée, celle que le détecteur capte.

$\nu_i$  symbolise la fréquence de la lumière incidente, celle que le laser émet.

$\Omega$  désigne la différence d'énergie entre les niveaux d'énergie de rotation ou de vibration de la molécule analysée.

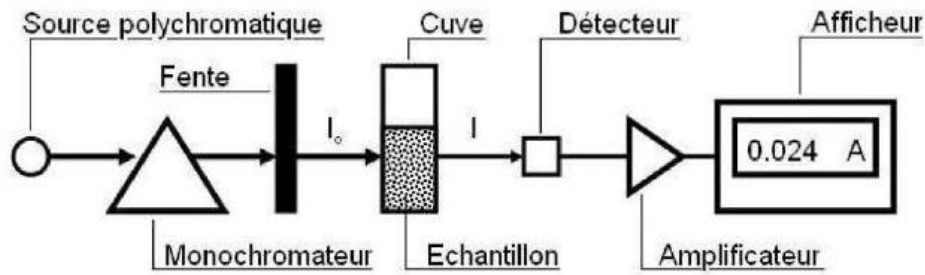
## **III.4–Caractérisation optique**

### **III.4.1-La spectroscopie UV-visible**

La spectroscopie d'absorption UV-visible occupe une position essentielle dans l'analyse des caractéristiques optiques des nanoparticules. Cette technique repose sur l'exploration de l'interaction entre les ondes électromagnétiques et la matière [35].

**Principe** : La spectroscopie UV-visible repose sur un principe fondamental : l'interaction entre les ondes électromagnétiques et la matière. Lorsqu'un faisceau de lumière UV-visible traverse un échantillon de nanoparticules, une partie de la lumière est absorbée par les particules, tandis que l'autre partie est diffusée ou transmise.

Le spectre d'absorption d'une nanoparticule est déterminé par sa réponse optique spécifique à différentes longueurs d'onde. En analysant ce spectre d'absorption, c'est-à-dire la quantité de lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde (figure II.9) [36].



**Figure II.9:** Le principe de fonctionnement d'un spectromètre UV Visible [36].

Les propriétés optiques occupent une place de choix, car elles définissent la manière dont les matériaux interagissent avec la lumière. Deux propriétés principales se distinguent : l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption [43].

**L'indice de réfraction :** il agit comme un guide, indiquant à la lumière le chemin à suivre. Plus l'indice de réfraction est élevé, plus la lumière est déviée de sa trajectoire initiale. Cette propriété est essentielle pour la conception de lentilles, de prismes et d'autres composants optoélectroniques qui permettent de contrôler la propagation de la lumière.

**Le coefficient d'absorption :** Ce coefficient détermine la quantité de lumière absorbée par le matériau. Un coefficient d'absorption élevé signifie que la lumière est fortement absorbée, tandis qu'un coefficient d'absorption faible indique que la lumière traverse le matériau avec peu de perte. Cette propriété est cruciale pour les matériaux opaques, tels que les colorants et les pigments, qui bloquent ou absorbent la lumière de manière sélective.

Cet appareil utilise une loi scientifique appelée loi de Beer-Lambert [37], pour analyser les échantillons. Cette loi explique comment la lumière est absorbée par la matière. En mesurant la lumière qui ne passe pas à travers l'échantillon, on peut en apprendre beaucoup sur lui, noté  $I_0$ , lorsqu'il traverse un milieu homogène d'épaisseur  $\ell$  qui contient une substance absorbante., cette loi peut être formulée de la manière suivante :

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon c l \quad \text{II.4}$$

Où

$I_0$  : Intensité de la lumière incidente.

$I$ : Intensité de la lumière transmise par la solution d'échantillon.

$c$  : concentration d'échantillon.

$l$ : longueur du trajet de l'échantillon .

$\epsilon$ : coefficient d'absorption molaire.

La relation entre le rapport  $(I/I_0)$ , appelé transmittance (T), et le logarithme du rapport inverse  $(I_0/I)$ , connu sous le nom d'absorbance (A), est bien établie [42]. Ainsi

$$-\text{Log} \frac{I_0}{I} = -\text{Log} T = \epsilon cl \quad \text{II.5}$$

Donc 
$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \text{Log} T = \epsilon cl \quad \text{II.6}$$

Les propriétés optiques des matériaux, incarnées par l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption, sont des éléments clés pour comprendre et contrôler la lumière. En explorant ces propriétés et les paramètres associés [35], tels que :

✚ **Le gap optique** : Cette énergie de bande interdite, ou "gap", représente l'énergie minimale nécessaire pour induire l'absorption d'un photon. L'équation de Tauc, appliquée à une représentation graphique de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons, permet d'extraire la valeur recherchée ( II.7) [38].

$$(\alpha h\nu)^n = K(h\nu - E_g) \quad \text{II.7}$$

Avec :

**$\alpha$** : coefficient d'adsorption

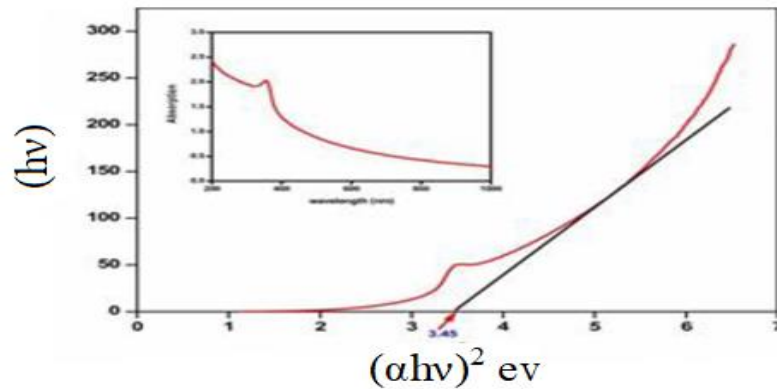
**h**: constante de plank

**v**: fréquence d e radiation

**h $\nu$** : L'énergie du photon (en eV) :  $h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1241}{\lambda}$

**n** : Correspond à la nature la nature de l'énergie de bande interdite. Notamment, les valeurs de n peuvent être égales à 2 ou 1/2, correspondant respectivement à des transitions permises directes et indirectes.

✚ La valeur de l'énergie de gap est obtenue en intersectant l'axe des abscisses avec la droite tangente à la partie linéaire de la courbe (figure II .10) [39].



**Figure II10** : Détermination de l'énergie de gap ( $E_g$ ) par l'extrapolation [39].

### III5–Caractérisation textural (Analyse BET)

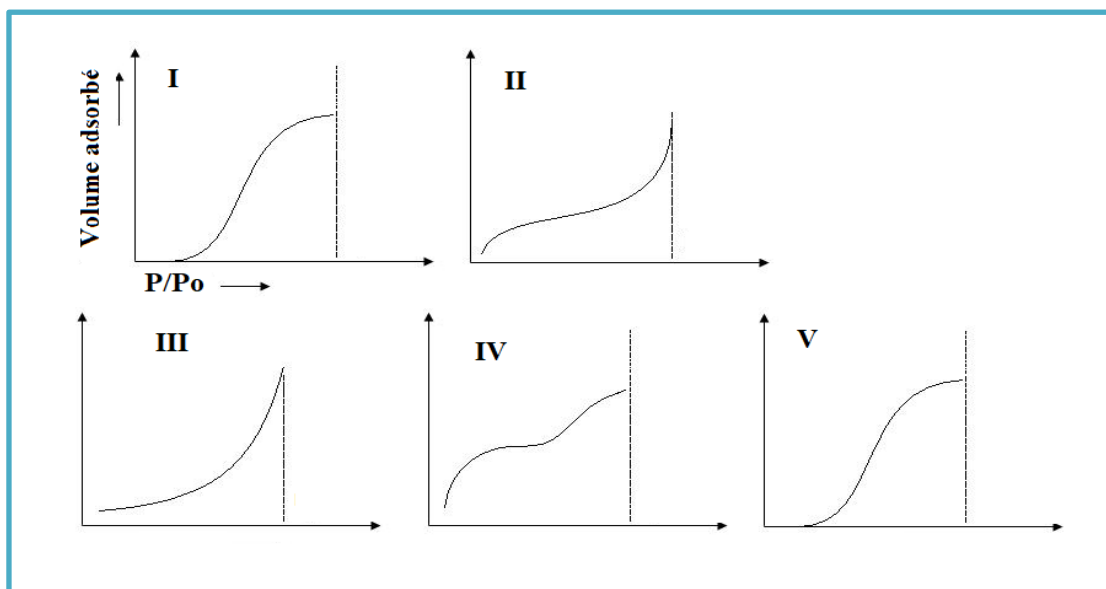
Les nanomatériaux, en raison de leur structure fine et poreuse, présentent une surface spécifiquement remarquablement élevée. Cette surface, bien plus grande que celle de matériaux macroscopiques à masse égale, offre un nombre accru de sites où des réactions chimiques peuvent se produire [40]. La surface spécifique (SSA) représente la somme des surfaces de toutes les particules d'un matériau, y compris celles à l'intérieur des pores, rapportée à la masse totale du matériau. Elle est donc une mesure de la réactivité de surface du matériau, et l'intégralité de la surface accessible à l'intérieur de chaque particule, en particulier dans les pores. [41].

**Principe** : L'acronyme BET fait référence à la méthode Brunauer-Emmett-Teller, une technique largement utilisée pour mesurer la surface spécifique des matériaux [42]. Cette méthode repose sur l'adsorption et la désorption d'un gaz inerte, généralement l'azote, à la surface de l'échantillon. L'analyse BET-N<sub>2</sub>, outil précieux pour explorer les secrets de la surface des matériaux. Pour ce faire, l'échantillon est mis en contact avec de l'azote à basse température. Les molécules d'azote s'accumulent à la surface du matériau, formant des multicouches. La quantité de gaz adsorbé est précisément mesurée en comparant la quantité initiale introduite dans le système à celle qui n'a pas été adsorbée [43].

**Traitement des données** : Une fois l'analyse BET-N<sub>2</sub> terminée, les données d'adsorption du gaz sont représentées sous forme d'isothermes. Ces courbes fascinantes révèlent des informations précieuses sur la surface et la porosité du matériau analysé. Ces courbes isothermes permettent de visualiser la quantité d'azote adsorbée à la surface du matériau en fonction de différents niveaux de pression relative, exprimés par le rapport  $P/P_0$ . La pression relative est le rapport de la pression du gaz à sa pression de vapeur saturante [44].

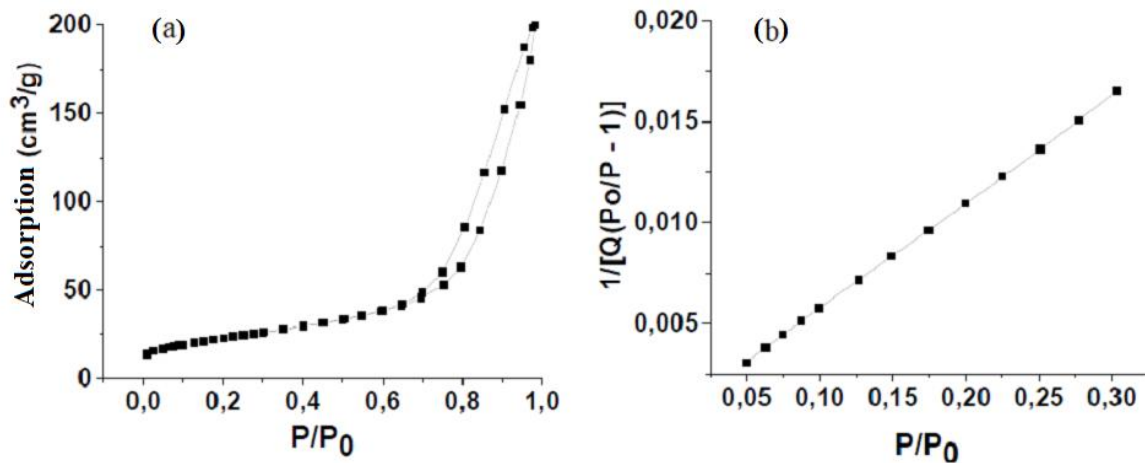
Divers types d'isothermes d'absorption peuvent être distingués et classés en familles selon la classification de l'IUPAC, comme illustré la figure II.11, d'après cette figure II existe cinq catégories d'isothermes : I et II pour les micropores, III pour les macropores, IV pour les mésopores, et V pour les ultramicropores [45].

L'exploitation de ces isothermes est nécessaire pour déterminer les caractéristiques recherchées par la méthode BET. Le choix de la théorie pour interpréter les isothermes dépend du type d'isotherme. Pour caractériser la texture poreuse d'un matériau, on utilise notamment les méthodes BET et t-plot, qui permettent de déterminer la surface spécifique totale, et les méthodes BJH et HK, qui fournissent des informations détaillées sur la distribution des tailles de pores, en particulier pour les pores de taille mésoporée. En outre, la méthode DR (Dubinin-Radushkevitch) est employée pour déterminer le volume poreux [46].



**Figure II.11** : Les différents types d'isotherme d'adsorption de l'azote selon la classification IUPAC [45].

La Figure II.12 présente un exemple d'isotherme, ainsi que la partie linéaire correspondant à la méthode BET.



**Figure II.12** : Schéma présente un exemple de : a) isotherme, b) la portion linéaire correspondant à la méthode BET [46].

La méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) permet de calculer la surface spécifique SSA d'un échantillon en déterminant le volume  $V_m$  requis pour couvrir sa surface d'une monocouche de molécules de  $N_2$ , ce calcul permet de déterminer la surface spécifique (SBET) du matériau. Cette démarche théorique conduit à l'équation bien connue, appelée équation de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [44]. :

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{II. 8}$$

Avec :

- ✓ **V<sub>a</sub>** : volume de gaz adsorbé à la pression relative P/P<sub>0</sub>.
- ✓ **V<sub>m</sub>** : volume de gaz adsorbé à la monocouche.
- ✓ **C** : constante énergétique liée à le système gaz-solide.

La méthode implique l'utilisation de la portion linéaire de l'isotherme, qui se situe généralement entre des valeurs de P/P<sub>0</sub> allant de 0,05 à 0,3, pour calculer la surface spécifique externe des particules. Pour valider cette approche et obtenir la mesure désirée, on établit un graphique de  $\frac{P}{V_a(P_0 - P)}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$ , à afin d'extraire la pente  $a$  ( $\frac{C-1}{V_m \cdot C}$ ) et l'ordonnée à l'origine  $b$  ( $\frac{1}{V_m \cdot C}$ ) par le biais de la régression linéaire. Ces paramètres permettent de déterminer le volume du gaz adsorbé ( $V_M$ ) à l'état standard, la surface spécifique BET peut être déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption en appliquant l'équation de Brunauer, Emmett et Teller [47] :

$$S_{(BET)} = \frac{V_M \cdot N_A \cdot A_m}{M_V} \quad \text{II. 9}$$

Où

$N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $A_m$  est la surface de la section transversale de l'adsorbat et est égale à  $0,162 \text{ nm}^2$  pour une molécule d'azote absorbée, et  $M_v$  est le volume molaire et est égal à  $22414 \text{ MI}$  [47].

La mesure la surface spécifique d'un matériau nanométrique permet donc d'obtenir une information précieuse sur son potentiel réactif, plus la surface spécifique est élevée, plus le matériau est susceptible d'être réactif. Ces données sont essentielles dans divers domaines, comme la conception de catalyseurs plus efficaces, la fabrication de batteries de nouvelle génération et le développement de matériaux aux propriétés novatrices [48].

### **III.6–Caractérisation électrochimique**

La caractérisation électrochimique est une technique précieuse pour étudier les phénomènes interfaciaux à l'aide d'une instrumentation relativement simple et peu coûteuse. Elle consiste à étudier les phénomènes électrochimiques se déroulant à la frontière entre un conducteur électronique (l'électrode) et un conducteur ionique (la solution). Elle permet ainsi d'obtenir des informations quantitatives et qualitatives sur les processus de transfert de charge et les propriétés des espèces impliquées [49].

Les méthodes électrochimiques sont employées dans divers domaines et pour une multitude d'applications. Ces techniques électrochimiques sont essentielles pour optimiser les performances des dispositifs électrochimiques tels que les supercondensateurs et les batteries, ainsi que pour prévenir la corrosion des matériaux métalliques. Ces tests peuvent être réalisés sur des matériaux spécifiquement préparés (telles que les électrodes désirées) ainsi que sur des systèmes complets, comme les piles boutons par exemple. En effet, la mise en place d'une cellule électrochimique constitue une exigence fondamentale pour mener à bien ces essais électrochimiques [50].

Dans cette section, nous allons présenter les principales techniques expérimentales employées dans notre étude [51] :

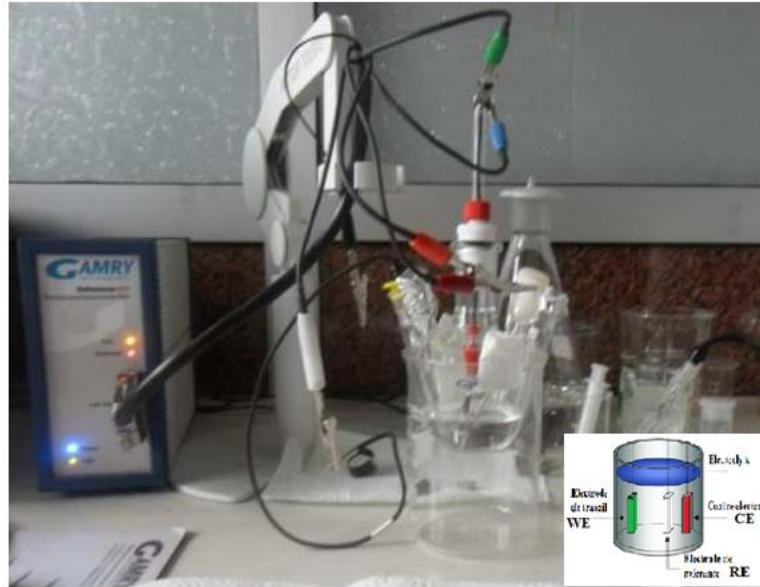
**1. Potentiel (E)** : Le potentiel est une mesure de l'énergie ou de la force électrique présente dans un système, exprimée en volts (V). Une augmentation du potentiel indique une disponibilité accrue d'énergie pour la réaction.

**2. Courant (I)** : Le courant représente le flux d'électrons dans une réaction électrochimique, mesuré en ampères (A).

**3. Charge (Q)** : La charge indique la quantité d'électrons transférés au cours de la réaction, exprimée en coulombs (C).

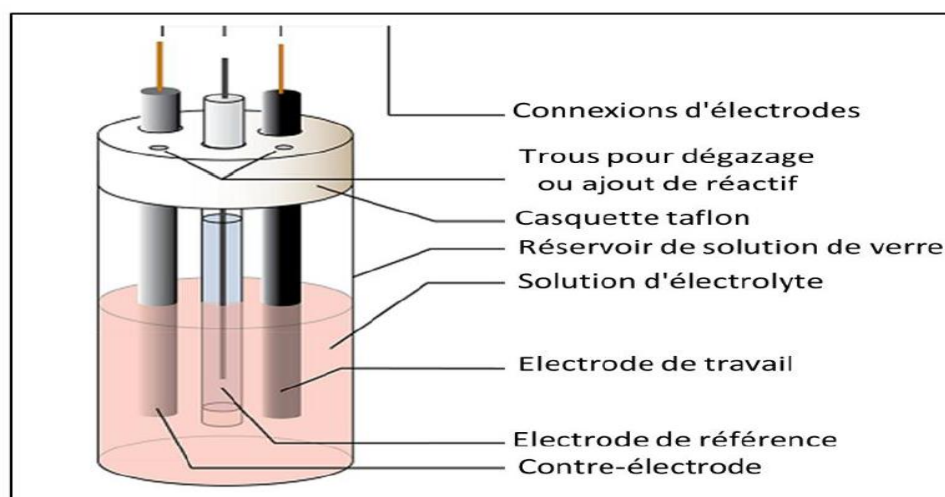
**4. Temps (t)** : Le temps fait référence à la durée de l'expérience, mesurée en secondes (s).

Les techniques électrochimiques décrites dans cette étude sont réalisées à l'aide d'un système électrochimique moderne composé de trois éléments principaux : une cellule électrochimique, un potentiostat/galvanostat et un ordinateur, comme illustré la figure suivante.



**Figure II.13** : une cellule électrochimique à trois électrodes, telle que celle employée dans ce travail au notre laboratoire LEREC, Univ. Annaba.

**La cellule électrochimique** : Une cellule électrochimique est un dispositif qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique ou inversement. Cette cellule comprend une électrode de travail, une contre-électrode, une électrode de référence et une solution électrolytique. La solution électrolytique est essentielle au transport des ions entre les électrodes, permettant ainsi le passage du courant électrique et la réalisation des réactions d'oxydation et de réduction. La figure II.14 fournit une illustration schématique de cette cellule [30, 52].



**Figure II14 :** Schématisation d'une cellule électrochimique [52].

- ◆ **Solution électrolytique :** L'électrolyte, composé d'un sel dissous dans un solvant, facilite le transport des ions, réduisant ainsi la résistance de la solution et permettant la circulation du courant électrique.
- ◆ **Électrodes :** Trois électrodes sont immergées dans la solution :
  - **Électrode de travail (WE) :** C'est sur cette électrode que se produit la réaction électrochimique étudiée.
  - **Électrode de référence (RE) :** Elle fournit un potentiel stable et constant, servant de référence pour les mesures.
  - **Électrode auxiliaire (CE) :** Son rôle principal est de fournir le courant nécessaire à la réaction à l'électrode de travail. Elle est généralement en platine ou en graphite, matériaux inertes chimiquement.

Un potentiostat/galvanostat : Le contrôle précis du potentiel appliqué à l'électrode, cet appareil permet d'influencer sélectivement les réactions électrochimiques et d'améliorer l'efficacité des procédés électrochimiques. Des microprocesseurs intelligents assurent la gestion fine de ce potentiostat, garantissant une reproductibilité optimale des expériences. Pour mener à bien ces expériences, des logiciels spécialisés ont été développés. Ces logiciels jouent un rôle central en orchestrant les séquences expérimentales, en collectant les données numériques générées et en les traitant de manière rigoureuse [53].

### III.6.1– La voltamétrie cyclique

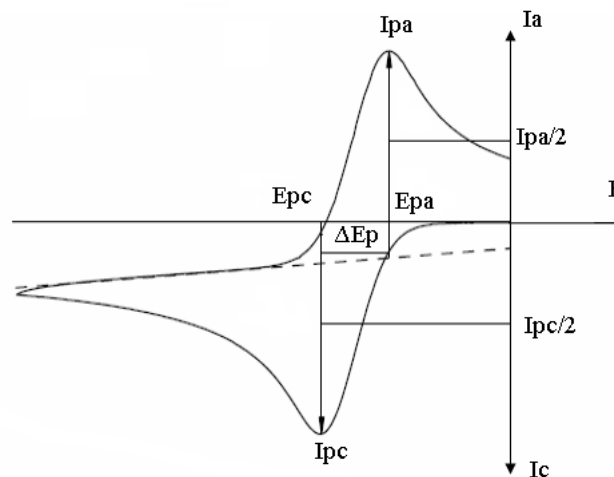
C'est une technique sonde l'interface électrode/solution pour caractériser les processus redox qui s'y déroulent. Cette méthode est basée sur la potentiodynamique, une technique électrochimique qui consiste à faire varier linéairement le potentiel appliqué à l'électrode de

travail au cours du temps, dans un système à trois électrodes régulé par un potentiostat, comme le décrit N.D. Trinh en 2011. En tant que méthode de caractérisation de référence, la voltampérométrie est largement utilisée pour étudier les mécanismes réactionnels et les propriétés électrochimiques des matériaux actifs, notamment dans le contexte des supercondensateurs [54].

Principe : Le potentiostat fonctionne en mesurant en continu la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, puis en ajustant automatiquement le potentiel appliqué à l'électrode de travail de manière à ce qu'il corresponde à la valeur de référence prédéfinie, en parallèle de la mesure du courant. Ces données sont visualisées sous forme d'un graphique intensité-potentiel [55]. Un balayage potentiométrique cyclique est réalisé, caractérisé par une variation linéaire du potentiel entre deux bornes prédéterminées, à une vitesse constante. La figure II-15 montre la courbe intensité-potentiel, ou voltammogramme, enregistrée au cours de l'expérience de voltampérométrie. Cette courbe illustre la variation du courant électrique traversant le système électrochimique en réponse à la modification du potentiel appliqué, Les principaux paramètres extraits d'un voltammogramme sont les intensités des courants de pic cathodique et anodique ( $I_{pc}$  et  $I_{pa}$ ), les potentiels correspondants ( $E_{pc}$  et  $E_{pa}$ ), les potentiels à mi-hauteur de ces pics ( $E_{pc}/2$  et  $E_{pa}/2$ ), ainsi que la séparation des potentiels de pic ( $\Delta E_p$ ). Lors de la voltampérométrie cyclique, les flèches indiquent la direction du balayage, qui consiste à réaliser une progression linéaire du potentiel à partir d'une valeur initiale  $E_i$  [56, 57], telle que :

$$E(t) = E_0 \pm vt \quad \text{II. 10}$$

Avec :  $E(t)$  représente le potentiel de l'électrode de travail au moment  $t$  (V), tandis que  $E_0$  désigne le potentiel à circuit ouvert de l'électrode (V). Le temps est noté  $t$  (s) et  $v$  représente la vitesse de balayage en potentiel (V.s<sup>-1</sup>).



**Figure II-15 :** La présentation graphique d'une voltampérométrie cyclique [57].

Ce processus s'avère extrêmement bénéfique pour analyser les phénomènes électrochimiques se déroulant à l'électrode, établir la plage de stabilité d'un matériau ou d'un électrolyte, évaluer le caractère résistif et mesurer la capacité spécifique d'une électrode [52]. De plus, il permet d'estimer l'efficacité de la cellule car la surface sous la courbe voltamétrique est directement proportionnelle à la charge stockée dans les supercondensateurs. Cette méthode permet d'établir la plage de stabilité d'un matériau ou d'un électrolyte [56]. Son principal objectif est de confirmer que la matière active présente un comportement capacitif, Dans la plage de potentiel explorée, aucun transfert d'électrons entre l'électrode et les espèces présentes dans la solution n'est détecté, ce qui indique l'absence de réaction faradique. La stabilité de ce comportement est ensuite évaluée en modifiant la composition de l'électrolyte. Elle permet de caractériser la capacité spécifique de la matière active [58].

La capacité spécifique ( $C_s$ ) est obtenue en intégrant l'aire sous la courbe de CV selon la formule suivante [59]:

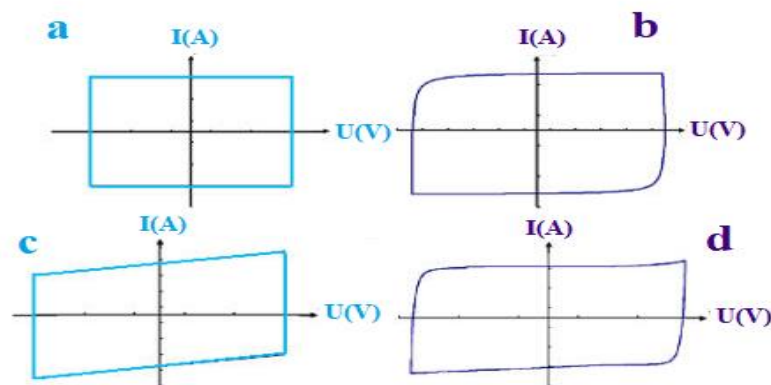
$$C_s = \frac{\int I.dV}{m.v.\Delta V} \quad \text{II.11}$$

**Où :**

$\int I dV$  représente l'intégrale de la surface sous la partie cathodique,  $v$  indique la vitesse de balayage du potentiel (mV/s),  $\Delta V$  correspond à la fenêtre de potentiel appliquée (V), et  $m$  désigne la masse de la matière active déposée sur le collecteur de courant (g).

Le schéma voltamétrique peut varier en fonction des propriétés du matériau examiné, la figure II.16 illustre les différentes formes des voltampérogrammes des supercondensateurs. La

forme rectangulaire du voltampérogramme d'un supercondensateur idéal est directement liée à l'absence de réactions chimiques (réactions faradiques) et la réversibilité totale des processus de charge et de décharge conduisent à un comportement idéalement capacitif (Figure II.16 (a)). Les écarts observés par rapport à un comportement purement capacitif (Figure II.16 (b) et II.16 (c)) sont causés par la présence de résistances parasites, telles que les résistances de contact entre les électrodes et les collecteurs de courant, ainsi que la résistance de l'électrolyte confinée dans les pores des matériaux d'électrode. Par ailleurs, la présence de pics d'oxydation ou de réduction sur le voltampérogramme révèle la survenue de réactions faradiques parasites, Un exemple de ce type de graphique est montré dans la figure II.16 (d). Selon le modèle de De Levie, un supercondensateur peut être modélisé par un circuit électrique distribué, constitué d'une infinité de dipôles R-C élémentaires [60].



**Figure II.16 :** Le voltampérogramme : (a) d'un supercondensateur idéal, (b) d'un montage en série d'un condensateur et d'une résistance, (c) d'un montage en parallèle d'un condensateur et d'une résistance, (d) d'un supercondensateur réel [60].

### III.6.2– Charge/ Décharge Galvanostatique (CDG)

En complément de la voltammétrie, la CDG est employée pour évaluer la durabilité des matériaux d'électrode et la stabilité cyclique des cellules électrochimiques des supercondensateurs [56]. Elle est soumise à des cycles de charge et de décharge répétés pour étudier son comportement électrochimique, ces cycles est appelée cyclage galvanostatique, elle permet d'observer comment la capacité de stockage d'énergie et la résistance interne (ESR) d'un supercondensateur varient au fil des cycles de charge/décharge. Ces informations sont cruciales pour prédire la durée de vie du supercondensateur et son comportement dans des conditions d'utilisation réalistes [61].

**Principe :** Le test CDG consiste généralement à répéter des cycles durant lesquels des courants constants sont appliqués par le galvanostat pendant des durées définies, entraînant des

variations du potentiel de l'électrode de travail entre des niveaux prédéfinis [61]. Le courant change de sens à chaque fois qu'on atteint une valeur maximale ou minimale de tension. Cette séquence se déroule dans une plage potentielle spécifique pendant quelques milliers de cycles, où chaque cycle comprend une alternance entre la charge et la décharge [62]. Ce test permet d'évaluer la durabilité à long terme du matériau en simulant de multiples cycles d'utilisation. Le taux de charge/décharge, en influençant la capacité spécifique, joue un rôle déterminant dans les performances des EDLC. L'augmentation du taux de charge induit des pertes énergétiques et une diminution de la capacité spécifique et de la densité d'énergie des batteries, justifiant l'emploi de régimes de charge plus doux [63].

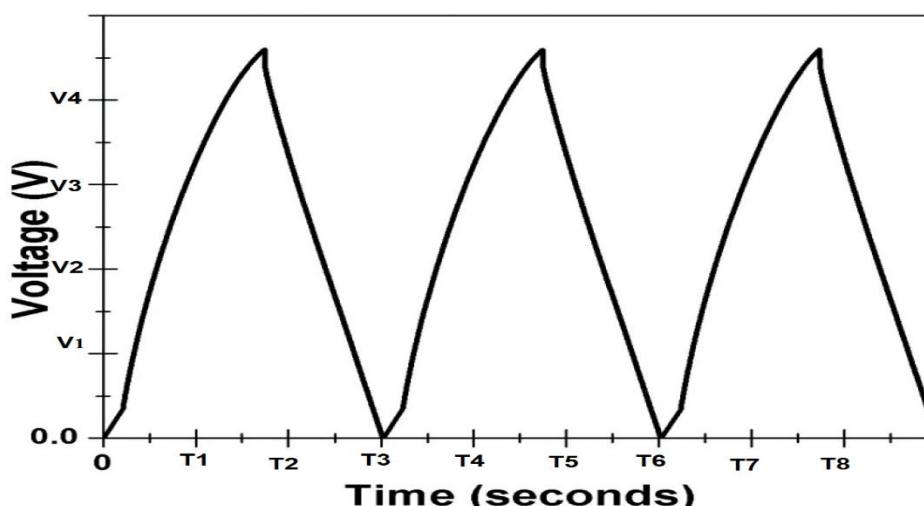
La capacité (C) d'un supercondensateur, exprimée en farads (F), représente sa capacité à stocker une charge électrique. On peut la calculer en mesurant l'électricité stockée pendant une charge ou une décharge complète en utilisant une formule simple [64]:

$$C = \frac{Q}{V} \quad \text{II.12}$$

Où:

- C est la capacité du supercondensateur en farads (F)
- Q est la charge mesurée en coulombs (C)
- V est la tension appliquée au supercondensateur en volts (V)

La réponse d'un supercondensateur idéal à une excitation en courant créneau est caractérisée par une succession de rampes de tension de pentes égales en valeur absolue, comme montrée la figure II.17, une conséquence directe de la relation linéaire entre la tension et le courant [61].



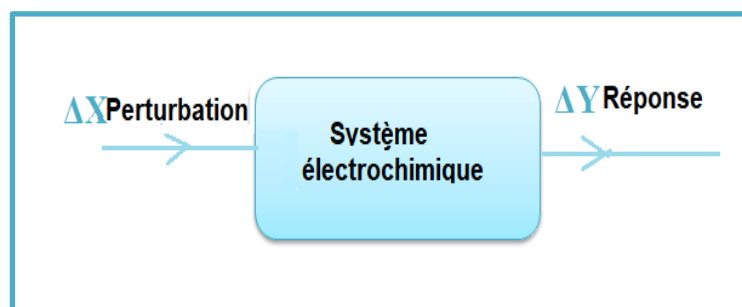
**Figure II.17:** Caractéristiques de charge-décharge galvanostatique d'un supercondensateur [61].

Le cyclage galvanostatique, caractérisé par des phases alternées de charge et de décharge à courant constant, permet d'étudier les propriétés électrochimiques d'un matériau. La forme non linéaire de la courbe de décharge est indicative d'un comportement pseudo-capacitif, souvent associé à une réaction redox [64].

### **III.6.3– SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE (SIE)**

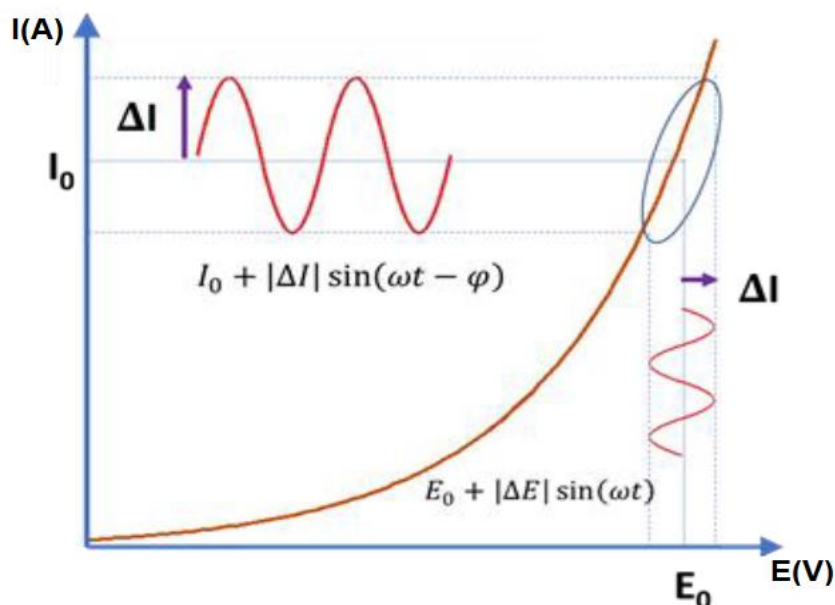
La SIE offre un large spectre d'applications en électrochimie, permettant d'étudier des systèmes aussi variés que les batteries, les supercondensateurs ou les électrolyseurs. Elle traite de sujets divers, notamment l'électrochimie des matériaux, la corrosion, l'énergie solaire et la biologie. Cette technique fournit un accès à une vaste gamme de paramètres électrochimiques, tels que les coefficients de diffusion des espèces chargées, les constantes cinétiques des réactions électrodes, les propriétés de la double couche électrique et les caractéristiques morphologiques des matériaux poreux [56].

Principe : L'EIS est employée pour observer les réactions électrochimiques aux électrodes, évaluer la conductivité ionique et analyser la formation et la stabilité d'une couche de passivation appelée interface électrolyte-solide (SEI) qui se forme à la surface des électrodes [65]. Elle repose sur le principe d'application d'une perturbation sous forme d'un signal électrique alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude à un système électrochimique (figure II.18). L'objectif est d'analyser la réponse du système à cette perturbation autour de son état stationnaire [66].



**Figure II.18** : Schéma de principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique [66].

Ce schéma électrique présenté illustre le comportement d'une chaîne électrochimique soumise à une perturbation temporelle. Cette perturbation peut être une variation d'intensité ou de potentiel, appliquée à une fréquence spécifique ( $f$ ) caractérisée par sa pulsation  $\omega = 2\pi f$  [65].



**Figure II.19 :** Graphique illustrant la relation entre le potentiel et le courant [65].

Dans une cellule électrochimique à trois électrodes contenant la molécule d'intérêt, la procédure typique en SIE consiste à polariser l'électrode de travail à un potentiel constant, puis à superposer une faible perturbation sinusoïdale afin d'étudier la réponse fréquentielle du système. L'application d'une perturbation sinusoïdale engendre une réponse en courant alternatif, dont la fréquence est identique à celle de la perturbation, comme illustré dans la figure II.19 [65]. Le traitement de la réaction du système révèle des détails sur l'interface, sa configuration, et les processus réactionnels impliqués. Dans le cadre de la spectroscopie d'impédance électrochimique, le signal perturbateur appliqué ( $E(t)$ ) est habituellement formulé comme suit [66]:

$$E(t) = E_0 + \Delta E(\omega t) \quad \text{II.13}$$

Avec :

- ◆  $E_0$  : Tension initiale de la cellule (en volts, V).
- ◆  $\Delta E$  : Amplitude de la variation de tension (en volts, V).
- ◆  $\omega$  : Pulsation (en hertz, Hz ou en radians par seconde, rad/s). Elle est liée à la fréquence ( $f$ ) par la relation  $\omega = 2\pi f$ .

Cette tension induit un courant sinusoïdal qui fluctue dans le temps et démontre un décalage de déphasage  $\varphi$  variable, décrit par l'expression suivante [65]:

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{II.14}$$

Avec :  $I_0$  représente le courant initial (A), et  $\Delta I$  désigne l'amplitude de la variation du courant, également (A).

L'impédance électrochimique est définie comme le nombre complexe  $Z(\omega)$  obtenu en divisant

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t - \varphi))} = |Z| \exp(j\varphi) \quad \text{II. 15}$$

Soit  $|Z|$  l'impédance complexe, représentée par son module  $|Z|$  et son déphasage  $\mathbf{j}$ , Elle peut être représentée dans le plan complexe par la somme de la partie réelle correspond à la résistance (module) et la partie imaginaire au terme réactif (produit de la fréquence par l'inductance ou l'inverse de la fréquence par la capacité), avec le déphasage ( $\mathbf{j}$ ):

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z) \quad \text{II. 16}$$

Le module est défini par: 
$$Z = \sqrt{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2} \quad \text{II. 17}$$

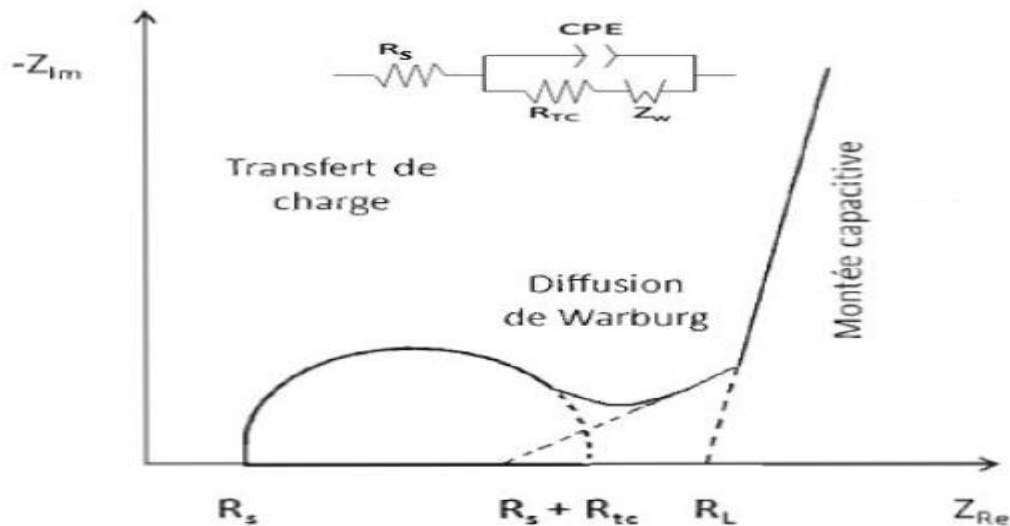
L'angle de déphasage par : 
$$\varphi = \arctan \frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \quad \text{II. 18}$$

Expérimentalement, Le diagramme de Nyquist, obtenu par SIE, est une représentation graphique de l'impédance complexe dans le plan de Argand, où l'axe des abscisses correspond à la partie réelle de l'impédance et l'axe des ordonnées à l'opposé de sa partie imaginaire [67].

L'interprétation de ce diagramme s'effectue en modélisant la réponse du matériau par un circuit électrique équivalent. Deux conditions fondamentales doivent être respectées lors de cette modélisation [68]:

1. Chaque élément du circuit électrique doit avoir une signification physique claire et précise, en lien avec les propriétés physiques du système étudié.
2. Il est essentiel que le spectre simulé soit en bon accord avec les données expérimentales pour assurer la pertinence du circuit équivalent proposé.

En d'autres termes, le diagramme de Nyquist en SIE permet de visualiser le comportement électrochimique d'un matériau en le représentant par un circuit électrique équivalent. La validité de cette modélisation repose sur la correspondance entre les propriétés physiques du matériau et les éléments du circuit, ainsi que sur la concordance entre les spectres simulés et expérimentaux. La figure II.20 illustre un exemple de diagramme de Nyquist pour un supercondensateur de type pseudocapacitif, accompagné de son circuit électrique équivalent [69].



**Figure II.20 :** Représentation du diagramme de Nyquist et du circuit équivalent d'une électrode pseudocapacitive [69].

L'analyse du diagramme permet d'identifier les différents processus qui influencent la réponse électrochimique de l'électrode, tels que le transfert de charge, la diffusion des ions et la résistance ohmique. A partir de ce diagramme et du circuit équivalent on peut extraire plusieurs paramètres importants du supercondensateur [60]:

- ✚ L'axe des réels du diagramme de Nyquist nous donne directement la résistance totale du système, qui est influencée par la conductivité de l'électrolyte, la qualité des contacts et les propriétés intrinsèques du matériau actif.
- ✚ La résistance totale de charge, représentée par le diamètre du demi-cercle à haute fréquence, est une mesure de la résistance opposée au transfert d'électrons entre l'électrode et l'électrolyte du supercondensateur.
- ✚ Dans le contexte des supercondensateurs pseudocapacitifs, un élément à phase constante (CPE) est introduit pour modéliser le comportement non-idéal de la capacité de double couche. c'est une couche formée par l'accumulation d'ions à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Le CPE est un composant électrique modélisé par une impédance exprimée par la relation suivante :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\phi} \quad II.19$$

Où :

- Q reflète la capacité de stockage d'énergie du CPE à basse fréquence ( $\omega = 1$  rad/s).
- $\phi$  Le coefficient est lié à l'angle de phase de l'impédance du CPE par rapport à une référence purement capacitive, se situe généralement entre 0,9 et 1.

La présence d'une droite à  $45^\circ$  dans la région des basses fréquences du diagramme de Nyquist est caractéristique de l'impédance de Warburg, associée au processus de diffusion semi-infinie des ions dans l'électrode. Ce mouvement lent des ions ralentit le processus de charge et de décharge du supercondensateur, surtout lorsque l'on utilise des courants faibles. Elle s'exprime par [69]:

$$Z_w = \sigma \omega^{-\frac{1}{2}}(1 - j) \quad \text{II.20}$$

Où :  $\sigma$  est le coefficient de Warburg, tel que :

- Lorsque  $\omega \rightarrow 0$ , l'impédance  $Z_w$  dépend de la diffusion des espèces et indépendante de la fréquence.
- Lorsque  $\omega \rightarrow \infty$ ,  $Z_w$  dépend de la fréquence et la diffusion de Warburg est négligeable

Dans notre étude :

Les motifs de diffraction des rayons X (XRD) ont été obtenus à partir d'un diffractomètre X'Pert PRO (PANalytical BV, Pays-Bas) fonctionnant avec une source Co-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,78$  Å).

Les spectres Raman des échantillons ont été enregistrés sur un spectromètre micro-Raman JobinYvon Horiba TX 6400, excitée par la ligne de 514 nm d'un laser à argon. Le laser était réglé à une puissance de 1,5 mW et le spectromètre était équipé d'un système de monochromateur triple pour éliminer les contributions des lignes Rayleigh.

Les micrographies de la morphologie de surface des échantillons ont été obtenues à partir d'un système de Microscopie Électronique à Balayage à Émission de Champ (FE-SEM) Zeiss Ultra Plus 55, avec une tension d'accélération de 2 keV. Avant toutes les analyses, les échantillons ont été recouverts d'une fine couche de carbone pour améliorer la conductivité et réduire les effets de chargement des échantillons. Les images de microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-TEM) ont été obtenues à partir d'un microscope JEOL JEM-2100F fonctionnant à 200 kV (Akishima-shi, Japon).

La caractérisation des matériaux a inclus des mesures de la surface spécifique par la méthode BET et une analyse de la distribution des tailles de pores à l'aide d'un porosimètre Tristar II. Elles sont calculées à partir des isothermes d'adsorption-désorption du N<sub>2</sub> et de la méthode Barrett–Joyner–Halenda (BJH), respectivement. Tous les échantillons ont été préalablement

dégazés pendant 18 heures sous vide à température ambiante pour éliminer efficacement les impuretés et l'humidité superficielles sans endommager le matériau.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Gamry R600 au laboratoire LEREC de l'Université de Annaba. Les mesures ont été effectuées dans une cellule à trois électrodes immergées dans une solution aqueuse d'électrolyte (6 M KOH), reconnue pour sa conductivité élevée et son faible impact environnemental (Fig. II-13). Le montage expérimental comprenait une électrode de référence (Hg/HgO ou Ag/AgCl) permettant de fixer le potentiel de l'électrode de travail, une contre-électrode en platine assurant le passage du courant et une électrode de travail constituée d'une membrane de nickel fluorure sur laquelle était immobilisé un matériau électroactif, ce dernier étant l'objet de l'étude. Cet appareillage nous a permis de mettre en œuvre diverses techniques électrochimiques, telles que la voltampérométrie cyclique, la chronopotentiométrie et la spectroscopie d'impédance, afin de caractériser les processus électrochimiques à l'œuvre et de déterminer les différentes résistances interfacial et volumique du système, en vue d'applications spécifiques comme le stockage d'énergie. Dans notre étude, on a fait nos tests électrochimiques au laboratoire LEREC en utilisant un appareil précis : le potentiostat Gamry R600. Nous avons utilisé une cellule configurée avec trois électrodes immergées dans une solution aqueuse d'électrolyte (6 M KOH), connue pour sa haute conductivité et son innocuité environnementale (Fig. II-13). Grâce à notre appareil, on a pu faire plusieurs tests électriques comme la voltampérométrie, la chronopotentiométrie et la spectroscopie d'impédance. Ces tests visaient à caractériser les processus électrochimiques et à identifier les diverses résistances présentes, en vue d'applications spécifiques telles que le stockage d'énergie. Les expériences de voltampérométrie cyclique ont été conduites sur une fenêtre de potentiel s'étendant de 0 à 0,6 V (Hg/HgO) ou 0,4 V (Ag/AgCl), avec des vitesses de balayage comprises entre 5 et 100 mV.s<sup>-1</sup>. Les tests de charge/décharge galvanostatique ont été effectués à différentes densités de courant allant de 1 à 100 A.g<sup>-1</sup>. Quant aux mesures d'impédance électrochimique (EIS), les mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées sur une plage de fréquences s'étendant de 0,1 Hz à 100 kHz, en conditions de circuit ouvert. Les détails relatifs à la préparation des électrodes de travail seront présentés dans le chapitre III.

### **Conclusion**

Dans ce second chapitre, nous avons détaillé les méthodes expérimentales et les protocoles mis en œuvre pour synthétiser des nanomatériaux à base de fer par voie hydrothermale, connue pour

sa simplicité, sa facilité de mise en œuvre et son coût réduit. Ces nanomatériaux seront ensuite considérés comme des matériaux électro-actifs pour le stockage d'énergie électrochimique.

Nous avons débuté par décrire la méthode employée pour la fabrication des nanohybrides et ses conditions opératoires. Ensuite, Nous avons caractérisé les nanohybrides d'oxyde/hydroxydes obtenus par synthèse hydrothermale, en mettant en évidence l'influence des paramètres réactionnels sur leurs propriétés structurales, texturales et morphologiques.

Pour étudier nos matériaux, on a utilisé plusieurs techniques : la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, le microscope électronique, des mesures de surface et la spectrophotométrie UV-visible.

En conclusion, nous avons illustré les principes fondamentaux des mesures électrochimiques au travers d'une série d'expériences menées en utilisant une cellule électrochimique à trois électrodes plongée dans un électrolyte aqueux basique. La caractérisation électrochimique des matériaux a été réalisée à l'aide de techniques telles que la voltampérométrie cyclique, la charge/décharge galvanostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique, afin d'évaluer leur aptitude au stockage d'énergie.

## ***Références***

- [1] O. O. Ogochukwu, M. B. Fabiyi, O. S. Aworunse, O. A. Oyewole, et P. O. Isibor, Springer Nature Switzerland, p. 23- 40, (2024).
- [2] R. M. Mehra, CRC Press, p. 127- 141, (2022).
- [3] J. S. Suroshe, in *Nanochemistry*, p. 77-87, (2023).
- [4] S. Agrawal, S. K. Sen, A. K. Bhui, et R. Singh, Elsevier, p. 15-29, (2024).
- [5] « Generation of Nanostructures II: Bottom-up Approaches », in *Introduction to Nanoengineering*, Royal Society of Chemistry, p. 308- 335, (2024).
- [6] P. Dash et P. K. Panda, Wiley, p. 1- 16, (2024).
- [7] L. Kool *et al.*, «*Beilstein J. Nanotechnol.*», p. 16- 23, (2020).
- [8] J. M. Salavati-Niasari, F. Davar, et N. Mir, *Polyhedron*, p. 3514-3518, (2008)..
- [9] V. S. Tripathi, Springer p. 131-152, (2021).
- [10] S. D. Raut, S. K. Gore, et R. S. Mane, Elsevier, p. 109-124, (2023).
- [11] N. Van Hieu, *Nanosci. Nanotechnol.*, p. 020401, (2017).
- [12] S. Anu Mary Ealia et M. P. Saravanakumar, *Mater. Sci. Eng.*, p. 032019, (2017).

- [13] H. P. Buwono, S. Adiwidodo, H. Wicaksono, et H. I. Firmansyah, *Sci. Eng.*, p. 012011, (2021).
- [14] G. P. Singh, N. Singh, R. K. Dey, et K. Prasad, Springer International Publishing, p. 319-339, (2018).
- [15] T. Sugimoto, Elsevier, p. 511-542, (2019).
- [16] F. Serna, La diffraction des rayons X :, *Chimie Nouvelle*, 116, 1-12, (2014).
- [17] A. Andrei et al, X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45, ,289-299, (2015).
- [18] T. Sugimoto, Elsevier, p. 482-519, (2001).
- [19] A. Macková, Surface Analysis Techniques, *Handbook of Spectroscopy*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, , ISBN:9783527297825 (2003)
- [20] A. A. Bunaciu, E. G. Udriștioiu, et H. Y. Aboul-Enein, *Anal. Chem.*, p. 289-299, (2015).
- [21] P. Echlin, *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Boston, Springer US, (2009).
- [22] K. Akhtar Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization, *Handbook of Materials Characterization*, Springer, (2012).
- [23] P. Echlin, Springer, ISBN 978-0-387-85730-5, (2009).
- [24] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan, et A. M. Asiri, in *Handbook of Materials Characterization*, S. K. Sharma, Springer International, p. 113-145, (2018).
- [25] N. Bouchaala, thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2017).
- [26] L. Coustan, thèse de doctorat, Université de Montpellier, (2015).
- [27] F. E Silva, V. Salim, et T. Rodrigues, *AppliedChem*, p. 86-106, (2024)..
- [28] M. Ider, thèse de doctorat, Université Hassan II de Casablanca., Maroc, (2017).
- [29] M.-F. Fiawoo, thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, (2009).
- [30] C. Aimé et T. Coradin, *Bionanocomposites*, p. 321-357, (2017).
- [31] V. Sablinskas, Applications, *Handbook of Spectroscopy*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN:9783527297825, (2003)
- [32] L. E. Mathevula, L. L. Noto, B. M. Mothudi, M. Chithambo, et M. S. Dhlamini, *J. Lumin.*, p. 879-887, (2017).
- [33] T. Kauffmann et al, *Journal of Raman Spectroscopy*, 50, 418-424, (2019)
- [34] T. H. Kauffmann, N. Kokanyan, et M. D. Fontana, *J. Raman Spectrosc.*, p. 418-424, (2019).
- [35] A. N. JARAD, thèse de doctorat, Sains Malaysia, (2017).
- [36] A. CAMUT, thèse de doctorat, UNIVERSITE HENRI POINCARÉ - NANCY I, (2009).
- [37] A. Aslani, A. Bazmandegan-Shamili, et K. Kaviani, *Phys. B Condens. Matter*, p. 3972-3976, (2010).
- [38] A. G. Habte, F. G. Hone, et F. B. Dejene, *Phys. B Condens. Matter*, p. 411760, (2020).
- [39] R. Satheesh, K. Vignesh, A. Suganthi, et M. Rajarajan, , *J. Environ. Chem. Eng.*, p. 1956-1968, (2014).
- [40] E. Soubeyrand, thèse de doctorat, Aix-Marseille, (2012).
- [41] N. BOUZAKHER-GHOMRASNI, thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, (2021).
- [42] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, p. 2201-2218, (1982).
- [43] A. ROSSET, thèse de doctorat, Université de Perpignan, (2017).

- [44] M. Feriani, thèse de doctorat, Université Laval, Canada, (2016).
- [45] Chuiko et V. M. Gun'ko, , *Him. Fiz. Ta Tehnol. Poverhni*, p. 249-258, (2022).
- [46] W. Wohlleben *et al.*, *J. Nanoparticle Res.*, p. 61, (2017).
- [47] Y. Tian et J. Wu, *AIChE J.*, p. 286-293, (2018).
- [48] K. S. Walton et R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 8552-8556, (2007).
- [49] Z. Salameh, *Energy Storage, Renewable Energy System Design*, New York: Academic Press, 201-298, 2014.
- [50] Á. Sánchez-Sánchez, T. A. Centeno, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, et J. M. D. Tascón, *Microporous Mesoporous Mater.*, p. 1-8, (2016).
- [51] N. Navashree et P. Parthasarathy, *Mater. Today Proc.*, p. 2214785323027992, (2023).
- [52] J. Schneider, T. Tichter, et C. Roth, Wiley, p. 229-262, (2023).
- [53] E. Zhou, et al, *Journal of Energy*, 165, (2018), 499-511.
- [54] J. Xu, J. Leddy, et C. Korzeniewski, *J. Electrochem. Soc.*, p. 026520, (2022).
- [55] M. Á. López Zavala, O. I. González Peña, H. Cabral Ruelas, C. Delgado Mena, et M. Guizani, *Energies*, p. 3532, (2019).
- [56] M. Jayalakshmi et K. Balasubramanian, *Int. J. Electrochem. Sci.*, p. 1196-1217, (2008).
- [57] F. Scholz, *ChemTexts*, p. 17, (2015).
- [58] P. Chooto, N. Wendy Maxakato, S. Surprise Gwebu, et G. Hlengiwe Mhlongo, IntechOpen, (2019).
- [59] A. Groß, S. Sakong, Modelling the electric double layer at electrode/electrolyte interfaces, *Current Opinion in Electrochemistry*, 14, 1-6, (2019).
- [60] U. Jeong et al, *Microelectronics Reliability*, 447-452, (2016).
- [61] C. Yun et S. Hwang, *ACS Omega*, , p. 367-373, (2021).
- [62] Y. S. Choudhary, L. Jothi, et G. Nageswaran, Elsevier, p. 19-54, (2017).
- [63] L. Guan, L. Yu, G. Chen, *Electrochim. Acta*, 206, 464-478, (2016).
- [64] M. S. Palagonia, C. Erinmwingbovo, D. Brogioli, et F. La Mantia, *J. Electroanal. Chem.*, p. 113170, (2019).
- [65] J. R. Macdonald et W. B. Johnson, E. Barsoukov et J. R. Macdonald, Wiley, p. 1-26, (2005).
- [66] E. Barsoukov et J. R. Macdonald, Wiley, (2005).
- [67] O. Gharbi, M. T. T. Tran, B. Tribollet, M. Turmine, et V. Vivier, *Electrochimica Acta*, p. 136109, (2020).
- [68] J. Kruusma, T. Käambre, A. Tõnisoo, V. Kisand, K. Lust, et E. Lust, *J. Solid State Electrochem.*, p. 2805-2815, (2022).
- [69] T. I. Wong et X. Zhou, *Meas. Sci. Technol.*, vol. 35, n° 4, p. 045018, (2024).



## *Chapitre III*

### *Résultats et Discussions*

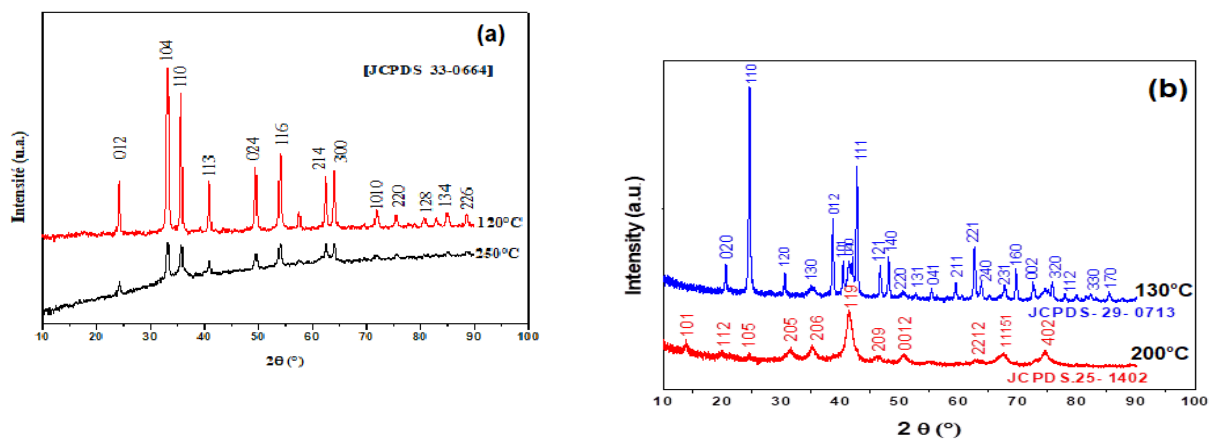
## Introduction

Ce chapitre a pour objectif de synthétiser et d'interpréter les résultats de notre étude expérimentale menée au laboratoire LEREC. Des nanohybrides à base de métaux de transition (Fe) ont été synthétisés par une méthode hydrothermale simple, économique et facile à mettre en œuvre, que nous avons analysée de manière approfondie dans le chapitre précédent. Les paramètres de synthèse ont été ajustés (températures : 130°C et 250°C, les durées de croissance 3 et 18 heures) afin d'optimiser la qualité des matériaux obtenus à partir des précurseurs étudiés. L'objectif de ce chapitre est d'explorer le potentiel des matériaux synthétisés comme électrodes pour supercondensateurs, en caractérisant leurs aspects électrochimiques et morphologiques à l'aide de différentes techniques, décrites dans les chapitres précédents, ont été employées.

## I-Propriétés structurales des nanoparticules à base de Fe

### I- 1. Analyse structurale par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la technique de référence pour déterminer la structure cristalline de nos produits. Cette technique nous a permis d'identifier les produits en déterminant leur degré de cristallinité et leur pureté. La figure III-1 montre l'évolution des diffractogrammes de composés ferreux en fonction des conditions de synthèse (précurseur, température, durée).



**Figure III.1 :** Spectres de diffraction des rayons X (DRX) des nanoparticules synthétisées par la méthode hydrothermale à différents précurseurs à base de Fer: (a) nitrate nonahydraté, (b) chlorure tétrahydraté.

✚ Pour les échantillons à base de nitrate de fer : Les diffractogrammes des échantillons à base de nitrate de fer sont présentés Figure III-1 (a) synthétisés à deux températures différentes (120°C et 250°C) pendant 18 heures, La haute cristallinité des échantillons est confirmée par les pics de diffraction nets et intenses observés à 24,13°(012), 33,15°(104),

35,61°(110), 40,85°(113), 49,47°(024), 54,08°(116), 62,44°(214) et 63,98°(300) sur le diffractogrammes des échantillons. Ces pics caractéristiques d'une phase cristalline pure avec la pureté de phase des échantillons est confirmée par l'absence de pics secondaires dans les diffractogrammes. L'attribution des indices de Miller à tous les pics de diffraction a été réalisée avec succès sur la base d'un modèle de maille rhomboédrique pour l'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), appartenant au groupe d'espace R3C (JCPDF 33-0664) [1], [2]. L'analyse par diffraction des rayons X, couplée à la relation de Scherrer, a révélé une croissance significative de la taille moyenne des cristallites, passant de 20,2 nm à 50,7 nm lorsque la température de synthèse augmente de 120°C à 250°C.

✚ Pour les échantillons à base de chlorure de fer: La figure III-1(b) présente les diffractogrammes des oxydes et hydroxydes de fer obtenus dans les meilleures conditions hydrothermales. En augmentant la température de 130 °C à 200 °C pendant 3heures, on observe une transition progressive vers la formation préférentielle de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d' $\alpha$ -FeOOH, on obtient la  $\alpha$ -FeOOH. La figure III-1 (b).(en bleu) montre un oxyde  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monophasé formé selon les pics observés à 41° (110), 35° (200), 50° (002) et 74° (400), attribués à une structure tétragonale en accord avec la fiche de référence JCPDS n° 25-1402 [3] [4], cependant, cette figure (en rouge) montre la formation de la phase hydroxyde  $\alpha$ -FeOOH selon les pics caractéristiques de la structure orthorhombique pure observés à 24° (110), 38° (012), 42° (111) et 62° (221), en accord avec la fiche de référence JCPDS n° 29-0713 [5]. Les résultats de l'affinement des paramètres de réseau, présentés dans le tableau III.1, confirment l'identification des phases cristallines par comparaison avec les fichiers de référence JCPDS.

Parameters réseau Structure	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oxide Rhomboédrique [33-0664]	5.01 (5.03)	-	13.75 (13.74)
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oxide Tetragonal [25-1402]	8.32 (8.34)	-	24.98 (25.02)
$\alpha$ -FeOOH hydroxide Orthorhombic [29-0713]	4.5 (4.6)	9.89 (9.95)	3.05 (3.02)

**Tableau III.1:** Paramètres de réseau calculés pour les structures d'oxyde et d'hydroxyde de fer synthétisés.

Les paramètres cristallins, tels que les paramètres de maille, ont été extraits des données expérimentales et sont présentés dans le tableau joint. Ces valeurs sont proches de celles répertoriées dans les fiches ASTM, qui servent de référence pour l'identification des phases cristallines[3] [5].

Nos résultats montrent clairement que les paramètres de synthèse influencent de manière significative la croissance, la taille, la forme et la structure cristalline des nanohybrides à base de fer.

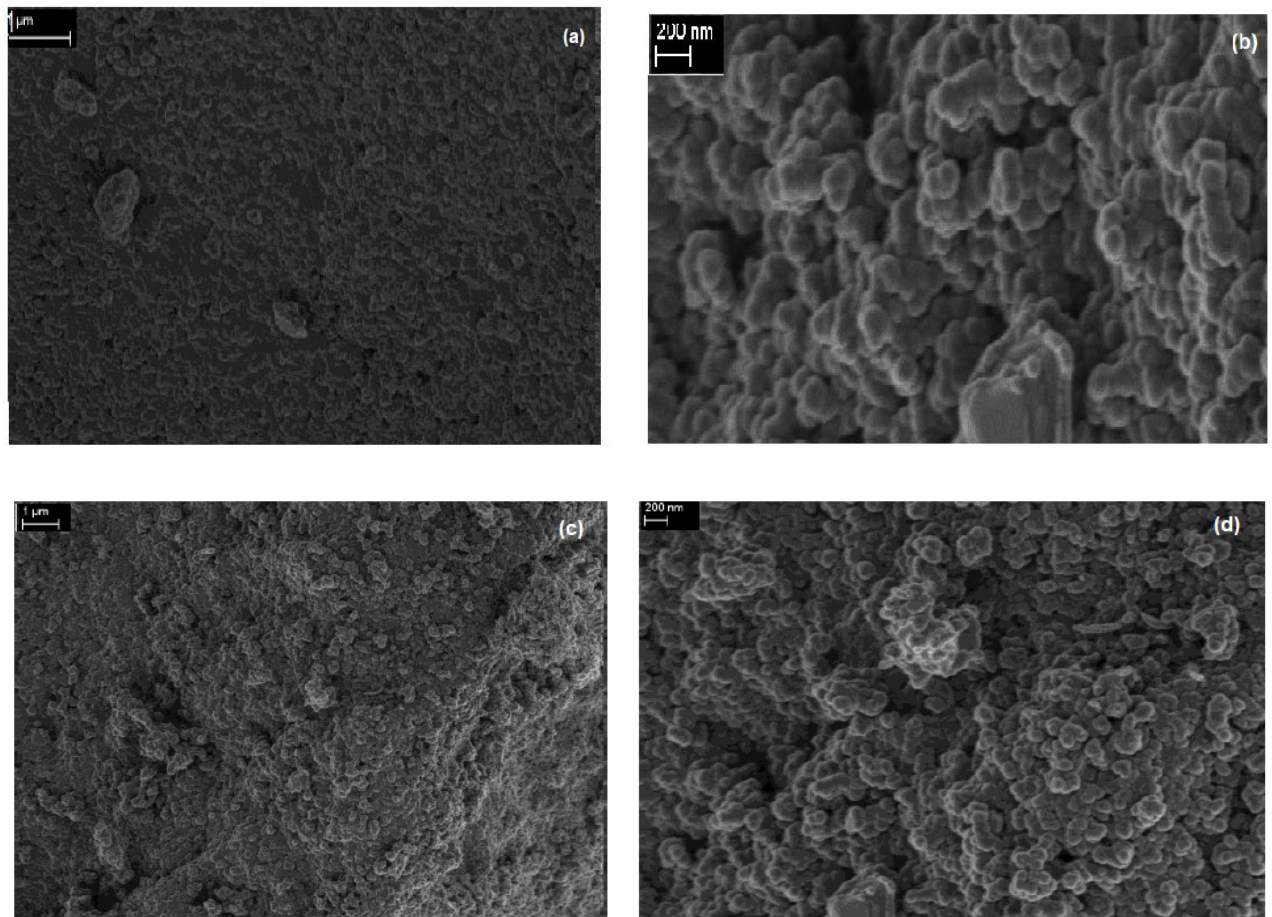
## **II- Caractérisation morphologique, texturale et spectroscopique**

### **II- 1. Caractérisation morphologique par Microscope électronique à balayage et à transition (MEB et MET)**

Nous avons utilisé deux précurseurs différents, le nitrate et le chlorure de fer, pour synthétiser nos nanomatériaux. Afin d'étudier la morphologie et la distribution de taille des nanomatériaux, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage à effet de champ haute résolution (FE-SEM).

#### **II-1.1. Les nanomatériaux synthétisés à base de nitrate de fer**

Les micrographies FE-SEM des nanohybrides, présentées en figure III-2, synthétisés à deux températures différentes, soit 120°C et 250°C, pendant 18 heures. Les micrographies FE-SEM (figure III-2 a-d) révèlent la morphologie particulière de la poudre d'hématite pure synthétisés à 120°C et 250°C pendant 18 heures, en utilisant deux niveaux de grossissement différents 1 µm et 200 nm, pour un 1 µm, Il semble que ces particules soient agglomérées, formant ainsi des amas plus volumineux, En reculant à un grossissement de 200 nm, L'image obtenue met en évidence la microstructure de la poudre d'hématite, montrant la présence d'agglomérats formés par l'assemblage de particules individuelles, et on peut mieux discerner la répartition des différentes formes de particules. Concernés les nanoparticules synthétisés à 250°C sont présentés dans les figures (III-2.c et III-2.d), ces images révèlent une diversité de formes, allant des particules sphériques aux particules non sphériques et tabulaires [6] [7].



**Figure III.2 :** Micrographies de MEB à effet de champ des nanoparticules à différents grossissements et différents précurseurs à base de Fer:(a, et b) nitrate nonahydraté, (c, et d) chlorure tétrahydraté.

La figure III-2 montre clairement comment la température de croissance à 120 °C et 250 °C pendant 18 h influence les morphologies et les textures des nanoparticules. En outre, les images de MEB à haute résolution du produit à 120°C révèlent des particules en forme de plaques, par contre les nanoparticules obtenues à 250°C montrent des agrégats de diverses formes.

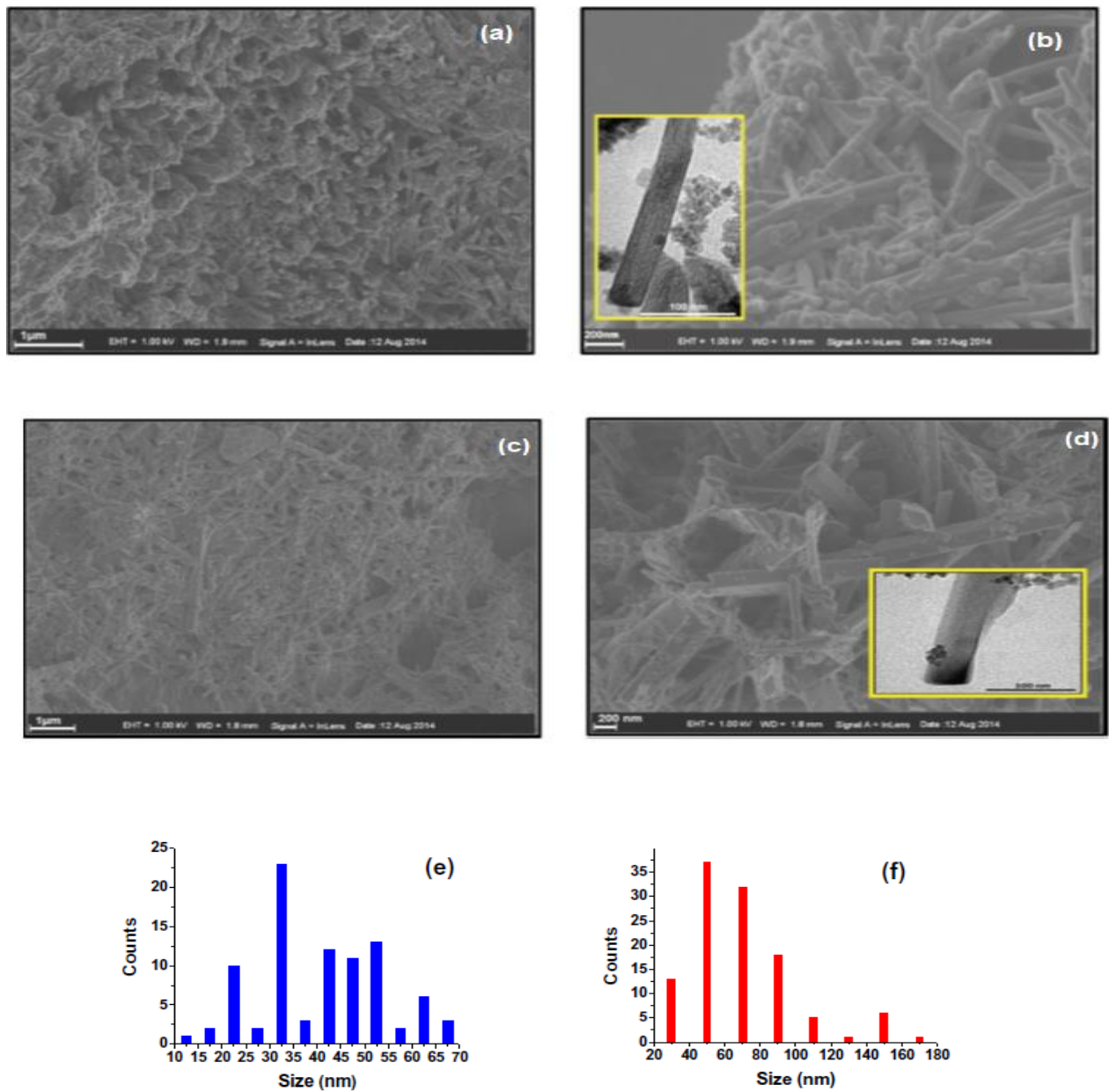
### II-1.2. Les nanomatériaux synthétisés à base de chlorure de fer

Analyse de la distribution granulométrique et de la morphologie des nanomatériaux La morphologie et la répartition des tailles des produits nanostructurés obtenus sous diverses conditions (130°C et 200°C pendant 3h) ont été examinées par microscopie FESEM et HRTEM, comme le montre la figure III.3. Les micrographies (à fort et faible grossissement) montrent clairement une morphologie de nanofibres avec des bases circulaires (nanorods) pour  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ayant un diamètre de 32 nm et une longueur de 300 nm. (Fig. III.3a, b). La phase structurale et la morphologie des nanomatériaux subissent une transformation notable lorsque

la température de croissance passe de 130 à 200 °C se modifient pour devenir l' $\alpha$ -FeOOH avec des nanofibres trigonales régulières d'un diamètre d'environ 50 nm et d'une longueur de 500 nm (Fig. III.3c, d). Ces dernières morphologies ont été confirmées par des images HRTEM présentées dans l'encart, où des nanofibres à base d'arêtes trigonales, par exemple, sont clairement illustrées [5] [8].

Pour garantir la pureté et la sélectivité des produits, des histogrammes ont été présentés dans les figures 3f et 3g. Par conséquent, ces résultats confirment que la température de croissance hydrothermale a un effet significatif sur les propriétés morphologiques et structurelles des produits.

La modification de la nature des précurseurs à base de fer a conduit à une grande variété de morphologies, comme le montrent les figures III-2 et III-3 à différents grossissements. Les paramètres de synthèse exercent un contrôle significatif sur la nucléation, la croissance et la morphologie finales des nanoparticules. Qu'ils conduisent à des morphologies différentes.



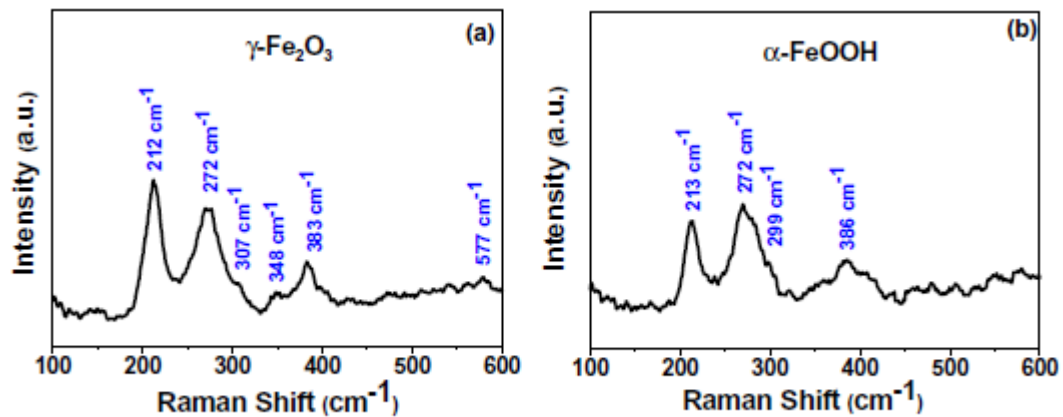
**Figure III.3:** Micrographies FESEM de nanorods à base de fer (a, b) croissants à 130 °C ; nanotrigonaux à base de fer (c, d) croissants à 200 °C ; les encarts de b et d montrent les micrographies HRTEM ; e, f présentent leurs histogrammes.

## II- 2. Caractérisation spectroscopique par Spectroscopie Raman

Les spectres Raman ont permis de corrélérer les observations morphologiques (MEB, TEM) avec la composition chimique et la structure cristalline des phases identifiées par diffraction des rayons X.

Nos poudres d'oxyde de fer ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et d'hydroxyde ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) ont également été analysés par spectroscopie Raman (voir Fig. III.4). La figure III.4.a montre le spectre Raman du

nanomatériau  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec des bandes larges distinctes autour de 212, 272, 350, 380 et 570 cm<sup>-1</sup> [9] [10]. La figure III.4.b montre trois bandes quasi-larges à 212, 271 et 383 cm<sup>-1</sup> [11]; les deux premiers nombres d'onde sont liés à la structure de l'hématite, tandis que le pic autour de 386 cm<sup>-1</sup> est attribué au mode d'étirement symétrique E<sub>1g</sub> pour la liaison Fe-O-Fe/-OH dans la même direction. Ces résultats concordent avec des rapports similaires d'études antérieures [12] [13].



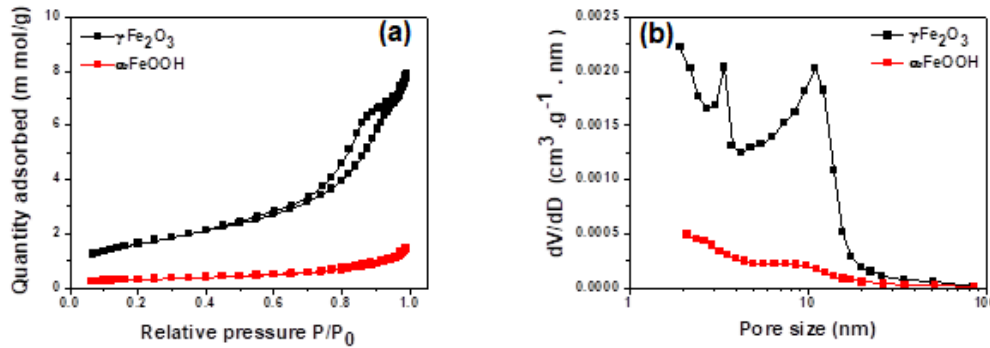
**Figure. III-4 :** Spectres Raman des nanostructures d'oxyde et d'hydroxyde de fer : (a) 130 °C, (b) 200 °C (3 h).

## II- 2. Evaluation de la surface spécifique et des propriétés poreuses de nos produits via BET

Nous avons examiné dans cette section, la texture de nanohybrides à base d'oxyde et hydroxydes de fer. Pour ce faire, nous avons caractérisé la texture poreuse de notre matériau par la mesure de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à la température de l'azote liquide (77 °K), en appliquant le modèle BET. Les résultats de l'analyse BET ont mis en évidence les propriétés texturales remarquables de nos matériaux, telles que la surface spécifique, la surface de contact et la distribution des tailles de pores, nous avons obtenu une description détaillée de la structure interne de nos matériaux synthétiques, ce qui nous permet d'évaluer leur potentiel d'application. Ces informations ont été obtenues en utilisant le modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) et le modèle Barrett-Joyner-Halenda (BJH), qui sont les plus couramment employés pour évaluer ces caractéristiques. Ces propriétés texturales du matériau, notamment sa surface spécifique et sa porosité, sont des facteurs déterminants pour optimiser ses performances dans les dispositifs électrochimiques.

Par conséquent, la nature poreuse de nos nanofibres d'oxyde et d'hydroxyde de fer a été étudiée à l'aide d'une analyse de physisorption d'azote. L'analyse des isothermes obtenues pour les matériaux synthétisés étaient de type IV, avec une hystérésis bien définie dans la zone de

pression relative comprise entre 0,7 et 1, caractéristique de la condensation capillaire dans les mésopores, caractérisant les produits texturaux mésoporeux, comme le montre la Fig. III.5 [14] [15].



**Figure III.5 :** (a) Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> et (b) le volume des pores dV/dD par désorption BJH des produits d'oxyde et d'hydroxyde de fer

Les mesures de surface spécifique BET ont révélé des valeurs de 129 m<sup>2</sup>/g pour les oxydes de fer ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et de 23 m<sup>2</sup>/g pour les hydroxydes ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), mettant en évidence une porosité nettement supérieure pour les oxydes. Les courbes de distribution de taille de pores BJH ont mis en évidence un caractère mésoporeux marqué des produits d'oxyde et d'hydroxyde de fer, avec des diamètres de pores maximaux situés entre 3 et 17 nm et des volumes de pores respectifs de 0,28 et 0,1 cm<sup>3</sup>/g, respectivement. [16]. La mésoporosité texturale des nanofibres facilite le mouvement des ions comme sites actifs de stockage de charge pour les réactions électrochimiques à des densités de courant plus élevées [17].

Ainsi la porosité développée des nanorods de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , caractérisée par une surface spécifique et un volume de pores élevés, offre des sites d'adsorption nombreux et accessibles pour les ions, optimisant ainsi les performances électrochimiques, conduisant à une capacité électrochimique élevée [16]. La mésoporosité texturale des nanofibres favorise le mouvement aisé des ions, qui agissent comme sites de stockage de charge actifs pour les réactions électrochimiques à des densités de courant plus élevées [17]. Les résultats de cette analyse quantitative montrent clairement que la diminution de la température de synthèse entraîne une augmentation de la surface spécifique (SBET), révélant ainsi un effet direct de la température sur la texturation du matériau. De plus, en comparant les résultats des analyses FESEM et HRTEM, il est probable que la surface spécifique élevée enregistrée pour les nanorods d'oxyde

de fer synthétisée à 130°C soit due à leur section transversale plus petite (32 nm) et à leur disposition dans les produits par rapport aux hydroxydes (50 nm).

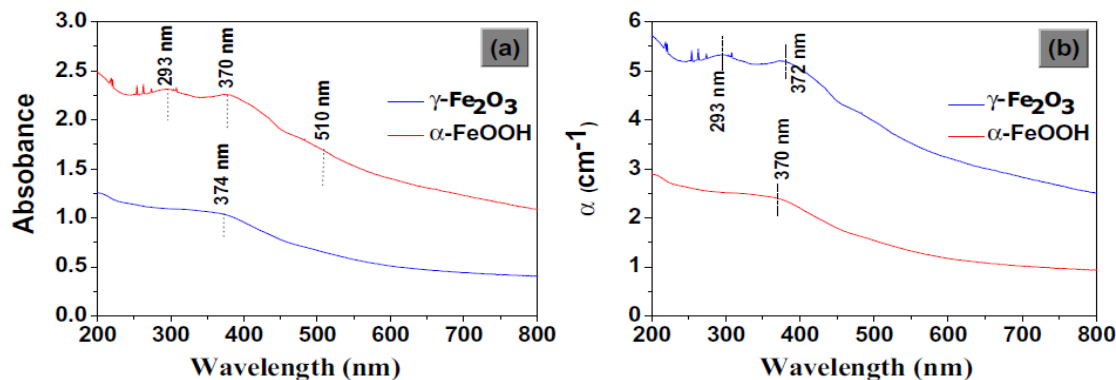
### III- Propriétés optique des nanoparticules analysées par spectroscopie UV visible

#### III.1- Les propriétés optiques

La caractérisation optique constitue une étape cruciale dans le développement et l'optimisation de nouveaux matériaux, permettant d'établir des corrélations entre structure et propriétés. Le principe fondamental de ces méthodes réside dans l'analyse des modifications subies par un faisceau lumineux lorsqu'il interagit avec la matière à étudier. Il suffit d'utiliser une référence basique, comme une cuve en quartz remplie d'eau distillée, pour effectuer ces mesures, dans la gamme de longueurs d'onde explorée. Les paramètres optiques tels que l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite et l'énergie d'Urbach seront déterminés par spectroscopie optique.

Notre but est de déterminer la largeur de la bande interdite du matériau par spectroscopie d'absorption UV-Vis [18].

L'absorption optique et la structure électronique des nanofibres d'oxyde de fer synthétisées ont été évaluées par spectroscopie d'absorption UV-visible, comme le montre la figure III.6. Cette figure présente le spectre d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour les nanofibres d'oxyde et d'hydroxyde de fer dans la gamme de 190 à 1100 nm, mettant en évidence les transitions électroniques existantes. La figure illustre clairement la différence de degré d'absorbance entre les deux types de nanofibres à base de Fe. L'absorption de lumière par le complexe induit principalement trois types de transitions électroniques : un transfert de charge ligand  $\text{Fe}^{3+}$ -métal dans la région 250-400 nm, ainsi que des transitions de champ du ligand centrées sur l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  (290-310 nm), ainsi que le processus d'excitation des paires (400–600 nm) des ions  $\text{Fe}^{3+}$  couplés magnétiquement [18, 19].



**Figure III.6 :** (a) Spectres d'absorbance UV-Vis et coefficient d'absorption (b) pour les nanofibres de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et d' $\alpha\text{-FeOOH}$

Dans notre cas, les résultats montrent que la bande d'absorption large en trois bandes des nanofibres d' $\alpha\text{-FeOOH}$  est principalement située dans une zone éloignée de l'UV. L'une de ces bandes correspond à une transition de charge du ligand au métal, située dans la plage de longueurs d'onde de 290 à 310 nm, tandis que la deuxième région, l'absorption spectrale située entre 360 et 380 nm est caractéristique des transitions de champ du ligand associées aux ions ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Les pics obtenus à 290 et 370 nm correspondent à la transition d'une structure pure de goethite [20]. Pour le  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , la courbe d'absorbance montre une bande autour de 370 nm, ainsi qu'une bande saturée en dessous de 400 nm, attribuée à une transition de charge  $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$  appariée, comme le rapportent des études antérieures [21].

### III.2- La largeur du gap optique ( $E_g$ ) des matériaux étudiés

Le gap optique ( $E_g$ ) est l'un des paramètres électriques importants d'un matériau. En général, il correspond à l'énergie minimale requise pour qu'un photon absorbé génère une paire électron-trou libre dans les bandes de conduction et de valence. Le gap optique peut être déterminé expérimentalement à l'aide du tracé de Tauc-Mott (TM) et de la relation entre le coefficient d'absorption et l'énergie des photons incidents, établie par la formule de Tauc [18] [21] [22] :

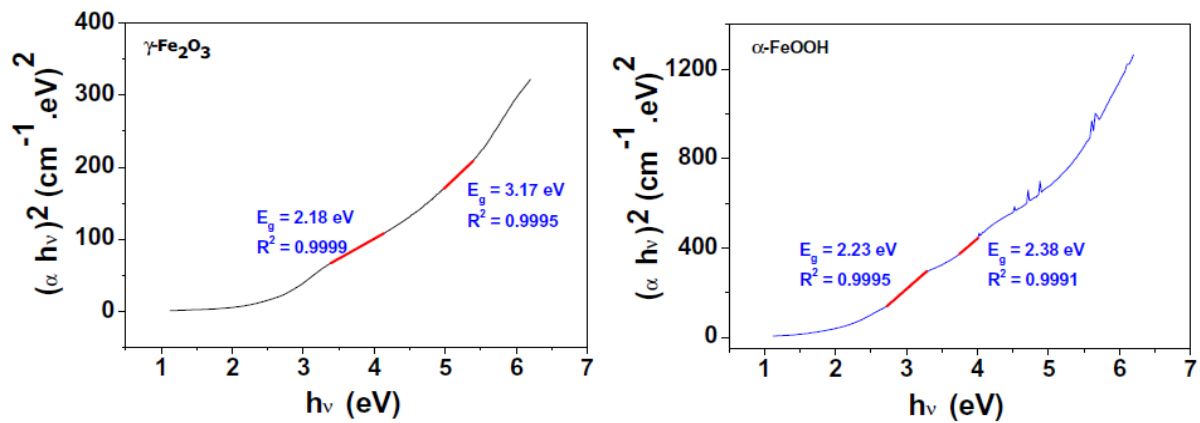
$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

Où

- ✓  $\alpha$  est le coefficient d'absorption.
- ✓  $A$  est une constante
- ✓  $n$  une constante liée à la nature de la transition du gap optique, est de 2 pour les transitions directes et de 0,5 pour les transitions indirectes [22].

Les valeurs du gap optique sont obtenues en extrapolant la partie linéaire des courbes tracées entre  $(\alpha h\nu)^2$  et  $(h\nu)$ , jusqu'à l'intersection avec l'axe des abscisses ( $X$ ). Les valeurs estimées de

$E_g$  à partir de la figure III.7 sont de 2,18 et 2,23 eV pour  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et  $\alpha$ -FeOOH, respectivement.



**Figure III.7** : Les courbes de Tauc de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons ( $h\nu$ ) pour les nanofibres de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d' $\alpha$ -FeOOH

On remarque que cette énergie  $E_g$  augmente avec l'augmentation de la température de croissance, ce qui peut être associé à la composition structurale et à la taille des cristallites. Ces valeurs obtenues sont quasiment similaires à celles rapportées dans d'autres études connexes de la littérature [18][20].

#### IV - Propriétés électrochimiques de nos nanofibres synthétisées à base d'oxyde et d'hydroxyde de fer

Les supercondensateurs, ou condensateurs électrochimiques, sont des composants électroniques conçus pour stocker de l'énergie électrique et sont particulièrement adaptés aux applications nécessitant une forte puissance. Ils présentent une excellente capacité à délivrer des impulsions de courant de forte amplitude et de courte durée.

##### IV.1- Préparation d'électrodes de travail pour des analyses électrochimiques

La préparation d'électrodes de travail (WE) constitue une étape cruciale dans la mise en place d'expériences électrochimiques. Ces électrodes, qui servent de surface active pour les réactions électrochimiques, doivent répondre à des critères spécifiques afin de garantir des mesures fiables et reproductibles.

Des électrodes de travail ont été préparées par immobilisation du matériau actif sur une matrice en mousse de nickel (NiF) comme collecteurs de courant, en y déposant les produits électroactifs synthétisés ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou  $\alpha$ -FeOOH\_avec ou sans ajout de carbone activé poreux conducteur "AC"). Le processus consistait à recouvrir une zone prédéterminée de 1 cm × 1 cm du modèle NiF avec une pâte est composée d'un mélange de 80 % de matériaux actifs, 10 % de noir de carbone et 10 % de PVdF en masse, après ces électrodes (WE) ont été séchées à 80°C pendant 24 heures.

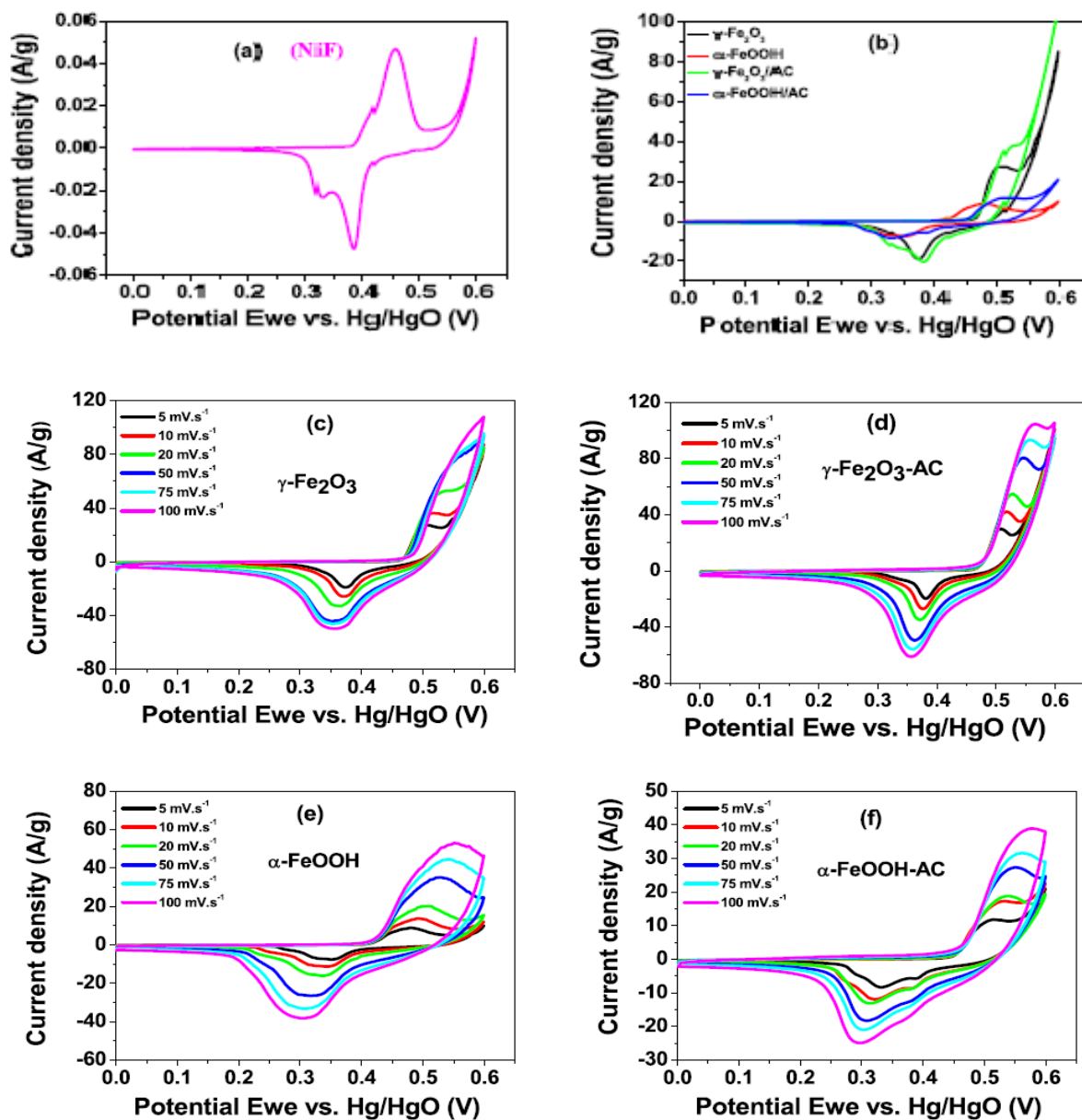
Dans cette section, nous présentons un ensemble de résultats issus de mesures électrochimiques réalisées à température ambiante sur des matériaux synthétisés au laboratoire LEREC à deux températures différentes (130 °C et 200 °C) pendant 3 heures..

La caractérisation électrochimique a été réalisée selon un protocole standard, comprenant des mesures de voltammétrie cyclique, de charge/décharge galvanostatique et de spectroscopie d'impédance électrochimique, ces mesures ont été effectuées dans une cellule électrochimique à trois électrodes conventionnelle : un fil de Pt comme contre-électrode (CE) et une électrode de référence Hg/HgO (RE), avec une solution aqueuse de KOH 6M comme électrolyte support. Des expériences de CV ont été conduites à différentes vitesses de balayage (5-100 mV/s) dans un domaine de potentiel limité à 0,6 V. La caractérisation électrochimique par EIS a été effectuée en balayant la fréquence de 100 MHz à 10 kHz. Nous avons utilisé un potentiostat/galvanostat Gamry 600 pour nos expériences (voir figure II.13).

#### IV.2- Analyse par voltamétrie cyclique

Les tests de voltamétrie cyclique (CV) sont utilisés pour étudier le mécanisme de stockage d'énergie de nos nanofibres à base d'oxyde et d'hydroxyde de fer synthétisés par une méthode hydrothermale. L'apparition de pics redox dans les voltammogrammes des oxydes et hydroxydes de métaux de transition est un indicateur fort de leur caractère faradique et fournit des données électrochimiques pertinentes pour leur caractérisation, telles que la cinétique de transfert d'électrons et le processus d'adsorption en relation avec la thermodynamique du processus redox [23].

Ainsi, nous avons étudié le comportement redox des matériaux à base de fer par voltamétrie cyclique, préparés à différentes températures (130 et 200 °C) pendant 3 heures, les tests de voltamétrie cyclique dans un électrolyte aqueux 6 M KOH, a été réalisés sur une plage de vitesses de balayage allant de 5 à 100 mV/s, ont permis de caractériser le mécanisme de transfert de charge. La figure III.8 montre les résultats de voltamétrie cyclique obtenus pour les nanofibres de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d' $\alpha$ -FeOOH, à différentes vitesses de balayage, avec ou sans AC, dans un intervalle de potentiel de 0 à 0,6 V (vs. Hg/HgO). La forme de ces courbes indique clairement que nos nanofibres électroactives synthétisées présentent un comportement redox faradique, caractérisé par une paire de pics redox observés autour de 0,5 V et 0,35 V, correspondant probablement à un changement d'état d'oxydation entre Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> [24]. On observe une augmentation des courants de pic avec l'augmentation de la vitesse de balayage, en accord avec les résultats de la littérature [14][25]. De plus, Une séparation de potentiel significative est observée entre les pics d'oxydation et de réduction [26].



**Figure III.8:** Courbes CV de : (a) NiF nu sans matériau électroactif, (b) comparaison entre  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et  $\alpha\text{-FeOOH}$  avec et sans ajout de CA à une vitesse de balayage de  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , (c-f) pour tous les produits à différentes vitesses de balayage.

À partir des voltammogrammes cycliques, les capacités spécifiques des nanocomposites ont été calculées en utilisant la méthode décrite au chapitre II.

La surface sous ces courbes CV est nettement plus grande dans le cas de l'oxyde de fer ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) par rapport à celui de l'hydroxyde ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) (Fig. III.7b), dans les deux cas avec et

sans ajout de CA. Il est établi que la capacité spécifique d'un électrode est proportionnelle à la charge électrique totale échangée au cours d'un cycle voltammétrique, c'est-à-dire à l'aire sous la courbe CV [13], ce qui indique que le  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente une capacité plus élevée (~ 1200 F.g<sup>-1</sup>) que l' $\alpha$ -FeOOH (~ 258 F.g<sup>-1</sup>) (Fig. III.8(f)). Cette dernière atteste de l'efficacité du dopage au CA pour améliorer la capacité spécifique, en particulier pour les matériaux oxydes (~ 1400 F.g<sup>-1</sup> à faible vitesse de balayage) qu'avec les hydroxydes (~ 611 F.g<sup>-1</sup>). Cela illustre la capacité du  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à stocker plus de charge par rapport à l' $\alpha$ -FeOOH [27]. L'influence du template NiF sur les performances électrochimiques est négligeable, comme le montre la Fig. III.7a. Nos travaux révèlent des propriétés électrochimiques inédites pour ce type de nanofibres, surpassant les performances décrites dans la littérature, comme le montre le Tableau III.2, confirmant l'originalité de nos résultats obtenus par une méthode hydrothermale simple et un électrolyte aqueux.

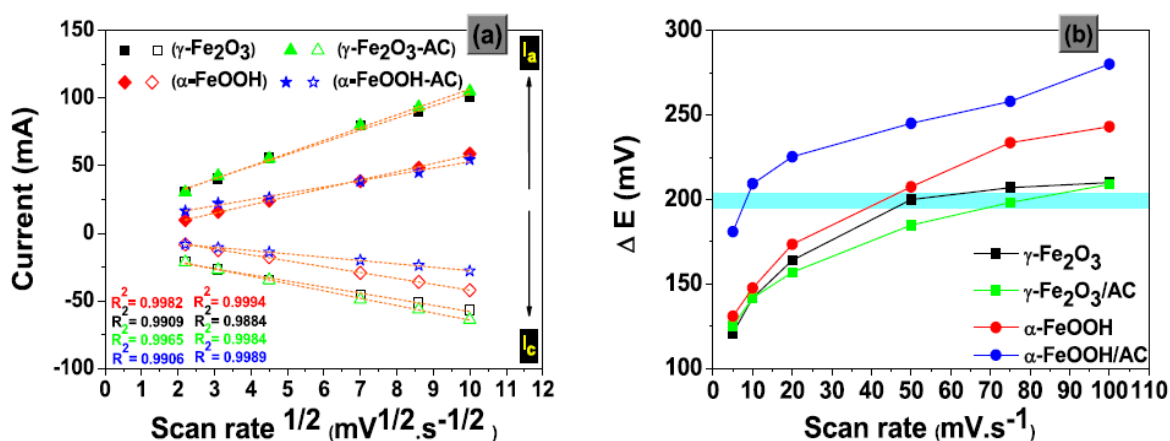
Produit	Méthode de synthèse	Morphologie	Electrolyte	Cs (F.g <sup>-1</sup> )	Ref.
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>Hydrotherml</b>	<b>Nanofibre</b>	<b>KOH</b>	<b>1200</b>	<b>Notre</b>
$\alpha$ -FeOOH				<b>258</b>	<b>Travail</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /AC	Precipitaion	nanocomposite	KOH	215	[28]
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Chimie humide	Nanotige	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	308	[29]
$\beta$ -FeOOH/CC	Hydrothermal	Nanotige	KOH	700	[30]
SnO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hydrothermal	nanoparticule	LiPF <sub>6</sub>	556	[31]
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /graphene	Approche en Solution	Nanotige	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	224	[32]
$\alpha$ -FeOOH-RGO	Approche en Solution	nanocomposite	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	500	[33]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Hydrothermal	nprtcls spinelle	KOH	442	[34]
FeOOH@MnO <sub>2</sub>	Approche en Solution	cœur-coquille	KOH	178	[35]

**Tableau III.2:** Comparaison de la capacité spécifique et des performances de cyclage en fonction de la méthode de synthèse, de l'électrolyte et de la morphologie électroactive.

La Figure III.8 illustre clairement la diminution de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage, un comportement typique lié aux limitations de diffusion des espèces ioniques dans l'électrolyte, comme largement documenté dans la littérature [2]. À basses vitesses de balayage, les limitations cinétiques liées à la diffusion des ions sont minimisées, permettant ainsi une utilisation plus complète des sites actifs du matériau électroactif et donc une capacité spécifique accrue. Lorsque la vitesse de balayage augmente, la diffusion des ions

ne peut plus suivre le rythme des réactions électrochimiques en raison du mouvement rapide des ions, ce qui se traduit par une diminution de la capacité spécifique [15].

Les principales caractéristiques électrochimiques de ces nanofibres ont été extraites de l'analyse des intensités de courant associées aux pics d'oxydation et de réduction observés lors des expériences. Nous avons représenté graphiquement la relation entre les courants de pic et la racine carrée de la vitesse de balayage (Figure IV-9 a et b), afin de vérifier la validité de la relation de Randles-Sevcik. La différence de potentiel  $\Delta E_p$  a été étudiée en fonction de la vitesse de balayage  $v$  (Fig. III-9).

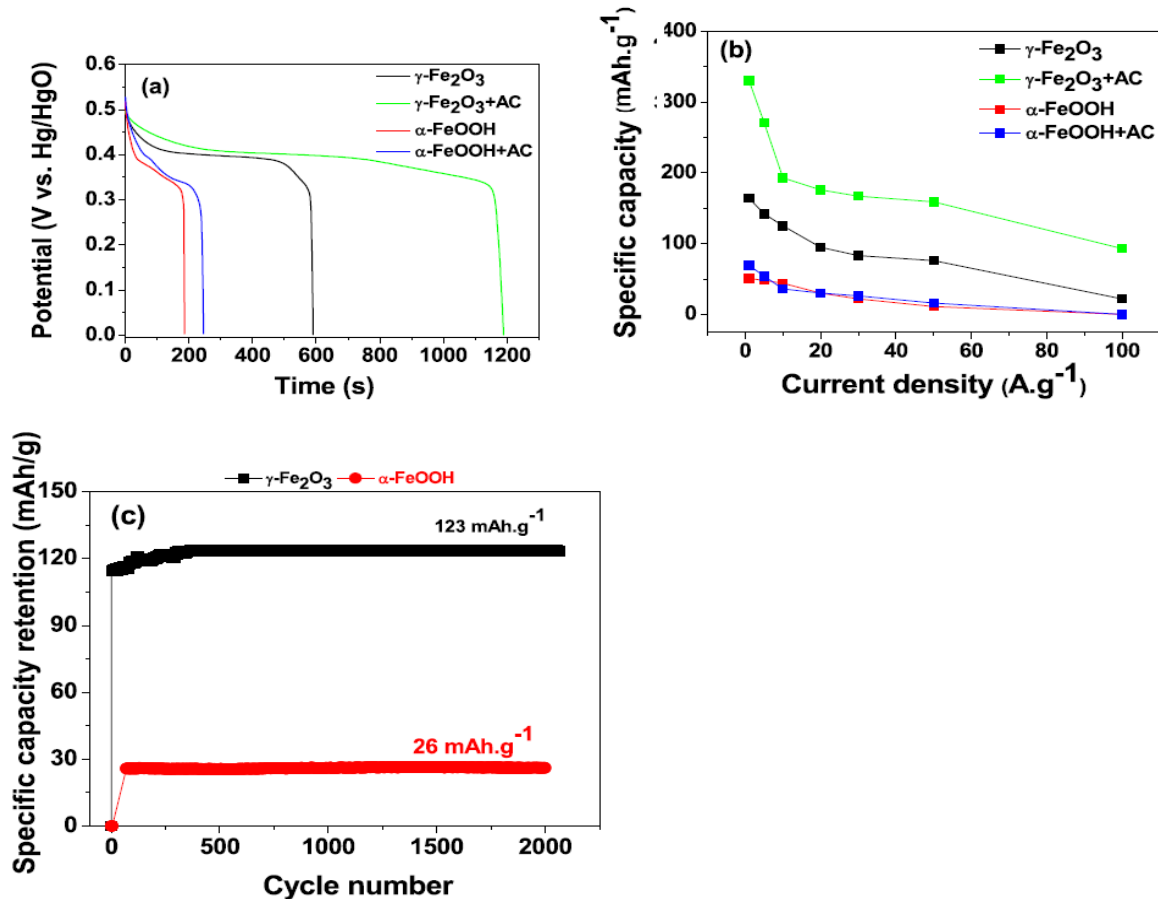


**Figure III.9:** Évolution du rapport des intensités de pic ( $I_{pa}/I_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ) et variation de la différence de potentiel de pic ( $\Delta E_p$ ) avec la vitesse de balayage ( $v$ ).

La linéarité observée dans la Figure III.9a confirme que la diffusion des protons est le processus déterminant la vitesse de réaction, en accord avec des travaux antérieurs dans la littérature [14]. La Figure III.9b montre que la différence de potentiel  $\Delta E_p$  reste relativement constante à basse vitesse ( $< 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ), suggérant une bonne stabilité du système électrochimique dans ces conditions, suivie d'une légère augmentation aux vitesses supérieures, suggérant l'apparition de limitations cinétiques du transfert de charge. Pour tous les matériaux étudiés, nous avons observé que la séparation des pics ( $\Delta E_p$ ) reste inférieure à 200 mV dans la fenêtre de potentiel explorée (0-0,6 V), confirmant ainsi le caractère réversible du processus électrochimique, comme rapporté dans des études antérieures [31].

### IV.3- Résultats des essais galvanostatiques de charge et de décharge

La méthode de cyclage galvanostatique, couramment utilisée pour caractériser les matériaux électrochimiques, a été employée pour déterminer les capacités spécifiques de nos échantillons. En faisant varier la densité de courant appliquée et en mesurant la durée de décharge, nous avons pu calculer les Cs avec précision. La figure III.10 présente les tests de charge/décharge galvanostatique (GCD) pour nos nanostructures électroactives  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et  $\alpha\text{-FeOOH}$  avec et sans CA à  $1 \text{ A.g}^{-1}$  dans une plage de potentiel  $[0 - 0.6 \text{ V}]$ .



**Figure III.10 :** (a) Courbes de charge/décharge galvanostatique (GCD) à une densité de courant de  $1 \text{ A.g}^{-1}$ , (b) Capacité spécifique en fonction de la densité de courant pour l'oxyde de fer et l'hydroxyde avec et sans CA, (c) Rétention de capacité spécifique en fonction du nombre de cycles pour les nanofibres de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et  $\alpha\text{-FeOOH}$  à  $30 \text{ A.g}^{-1}$ .

Les résultats expérimentaux confirment un mécanisme de stockage de charge faradique dans les matériaux étudiés. La Figure III.10b, représentant la capacité spécifique en fonction de la densité de courant gravimétrique, montre clairement que les nanorods de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  présentent une capacité spécifique significativement plus élevée ( $164 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) que les nanofibres d' $\alpha\text{-FeOOH}$  ( $51 \text{ mAh.g}^{-1}$ ). La diminution progressive de la capacité spécifique observée avec

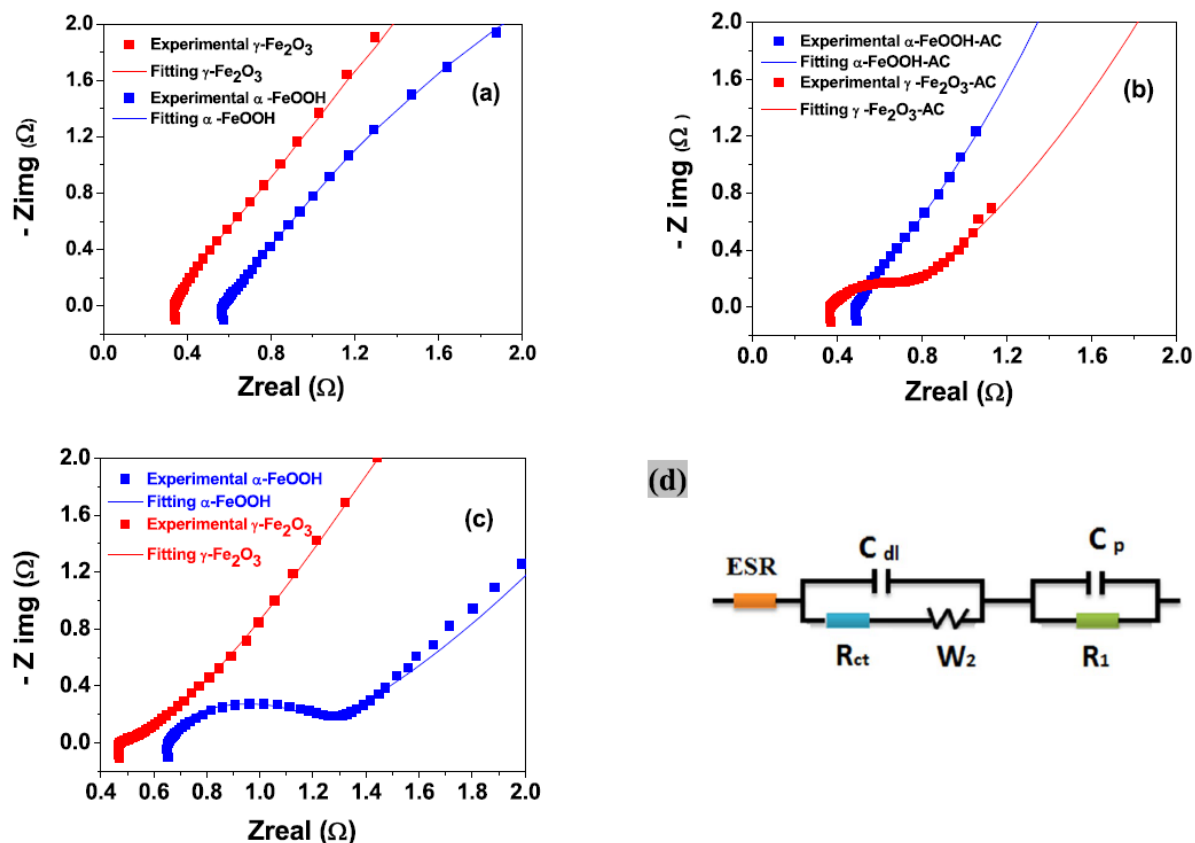
l'augmentation de la densité de courant gravimétrique confirme la présence d'une limitation diffusionnelle des ions de l'électrolyte au sein des nanofibres, due à un temps de diffusion insuffisant pour atteindre les sites actifs à l'intérieur des matériaux [14, 33, 36]. Ainsi, seules Les surfaces externes des nanofibres de fer offrent des sites actifs facilement accessibles, favorisant ainsi un stockage de charge rapide [37]. La surface spécifique plus élevée du  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entraîne une augmentation du nombre de sites actifs disponibles pour le stockage de charge, ce qui se traduit par une amélioration de la capacité, qui est cinq fois supérieure à celle de l' $\alpha$ -FeOOH. Les pores jouent un rôle crucial dans le stockage de charge en agissant comme des réservoirs pour les ions et en facilitant leur diffusion au sein du matériau. La structure nanofibrillaire des matériaux à base de fer, caractérisée par une grande surface spécifique et de nombreux pores, offre des voies de diffusion courtes pour les ions, permettant ainsi d'améliorer significativement la cinétique de transport des espèces chargées au sein de l'électrode. Elles permettent également un processus de transport rapide des ions et des électrons ce qui conduit aux performances électrochimiques supérieures observées [17, 32].

La figure III.10c présente les courbes de cyclabilité des nanofibres de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d' $\alpha$ -FeOOH, en montrant l'évolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles de charge-décharge à une densité de courant de 30 A g<sup>-1</sup>, et ce jusqu'à 2000 cycles. Le matériau à base de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a montré une bonne stabilité cyclique, avec une rétention de capacité de 73% et une capacité de décharge finale d'environ 123 mAh/g. Cependant, pour le matériau électroactif  $\alpha$ -FeOOH, une rétention de capacité élevée d'environ 99,8 % a été obtenue, mais avec une rétention de capacité relativement plus faible d'environ 26 mAh g<sup>-1</sup>. Ainsi, ces résultats confirment exactement notre précédente étude.

#### IV.4- Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique

La technique d'impédance électrochimique (EIS) a été mise en œuvre pour étudier la réponse fréquentielle du système électrochimique des électrodes en matériau de nanofibres mésoporeuses synthétisées. Les propriétés électrochimiques des nanocomposites ont été étudiées par EIS en milieu basique (KOH 6M), un électrolyte hautement conducteur, dans une fenêtre de fréquence allant de 0,1 Hz à 100 kHz.

La Figure III.11 présente les diagrammes de Nyquist obtenus pour nos produits, qui montrent que les nanofibres de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentent les meilleurs résultats avant et après leur test de cyclage, avec et sans CA.



**Figure III.11:** (a, b) Graphiques de Nyquist pour  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -FeOOH avec et sans CA, (c) pour  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -FeOOH après cyclage, (d) leur circuit équivalent.

On observe un demi-cercle en haute fréquence et une droite inclinée en basse fréquence sur la figure III.11. La cinétique du transfert de charge se produit normalement dans la plage de fréquence intermédiaire à élevée, tandis que la diffusion ionique (transfert de masse) a lieu dans la plage de basse fréquence [14, [39] [40]. De plus, pour expliquer les processus individuels et les paramètres d'impédance associés, un modèle de circuit équivalent a été développé pour ajuster les données EIS expérimentales. Ce modèle comprend une résistance série équivalente (ESR), une capacité double couche électrique (C<sub>dl</sub>), une résistance de transfert de charge (R<sub>ct</sub>), une impédance de Warburg (W) pour représenter la diffusion semi-infinie, une pseudocapacitance (C<sub>p</sub>) pour simuler les processus de pseudocapacitance et une résistance de fuite (R<sub>1</sub>) pour tenir compte des pertes ohmiques supplémentaires [5,14, [39], [40] et est présenté dans la Fig. III.11d. Par conséquent, les données EIS obtenues ont été ajustées selon le circuit équivalent proposé représenté dans la Fig. 11d, qui a été dépeint dans la région haute fréquence par l'intersection sur l'axe réel de l'impédance (Z<sub>réel</sub>). La résistance série (R<sub>s</sub>) est la somme des résistances ohmiques associées à la migration des ions dans l'électrolyte, à la conduction électronique dans le collecteur de courant et aux contacts électriques entre les

nanofibres électroactives et le collecteur [14]. De plus, une courbe semi-circulaire est visible, dont la taille du diamètre est liée à la résistance au transfert de charge à la surface des grains et à une partie linéaire du graphique aux basses fréquences qui représente l'élément de Warburg (W), lié au transport de diffusion semi-infini des contre-ions entre l'électrolyte KOH et les pores électroactifs pendant les réactions redox [25]. Ainsi, sur la base de ces données ajustées, les valeurs de  $R_s$  et  $R_{ct}$  ont été calculées et sont présentées dans le Tableau III.3

Electrode	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.32 (0.47*)	0.4 (0.5*)
$\alpha$ -FeOOH	0.57 (0.67*)	0.64 (1.3*)
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CA	0.37	0.4
$\alpha$ -FeOOH/CA	0.49	0.53

**Tableau III.3** : Paramètres d'ajustement du circuit équivalent pour l'oxyde et l'hydroxyde de fer avant et après le cyclage.

Ces résultats confirment également que nos nanotiges de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentent un meilleur transport électronique et une résistance de transfert de charge inférieure, attribuable à une cinétique électrochimique plus favorable induite par leurs propriétés physico-chimiques distinctes précédemment démontrées, qui favorisent la diffusion des ions à l'intérieur du matériau électroactif.

La valeur de  $R_{ct}$  enregistrée après 2000 cycles a légèrement augmenté, passant de 0,4 à 0,5  $\Omega$  pour l'électrode du matériau  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 0,64 à 1,3  $\Omega$  pour l'électrode d' $\alpha$ -FeOOH. Ceci est probablement dû à la perte d'adhérence de certains matériaux actifs avec le collecteur de courant NiF ou à la dissolution de ces oxydes pendant les cycles de charge/décharge [5,[41]. D'autre part, on observe que l'ajout du CA aux matériaux électroactifs synthétisés a davantage amélioré leur conductivité.

### Conclusion

Ce chapitre se concentre sur l'analyse approfondie et systématique des résultats expérimentaux obtenus sur les  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et  $\alpha$ -FeOOH nanofibres mésoporeux, synthétisés à l'aide d'une méthode simple et économique. Cette étude a pour objectif d'évaluer l'effet des conditions de synthèse hydrothermale sur la morphologie, les propriétés optiques et électrochimiques de nanostructures d'oxyde de fer ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et d'hydroxyde de fer ( $\alpha$ -FeOOH). Les analyses par diffraction des rayons X, microscopie électronique et spectroscopie Raman ont confirmé la

formation de nanostructures de maghémite et de goethite, présentant des morphologies de nanobâtonnets et de nanofibres trigonales, avec un diamètre moyen de [32 - 50 nm]. De plus, les analyses texturales confirment la nature mésoporeuse de ces nanofibres, avec des surfaces spécifiques comprises entre 23 et 129 m<sup>2</sup>/g, respectivement. En outre, leurs mesures optiques ont prouvé que ces produits sont des semi-conducteurs avec une bande interdite d'énergie de 2,3 et 2,6 eV, respectivement. Actif, ont été caractérisées. Les meilleurs électrodes des échantillons basés sur  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC,  $\alpha$ -FeOOH et  $\alpha$ -FeOOH/AC ont exhibé d'excellentes capacités spécifiques, atteignant environ 1200 F.g<sup>-1</sup> (166 mAh.g<sup>-1</sup>), 1400 F.g<sup>-1</sup> (199 mAh.g<sup>-1</sup>), 258 F.g<sup>-1</sup> (36 mAh.g<sup>-1</sup>) et 611 F.g<sup>-1</sup> (85 mAh.g<sup>-1</sup>), à 1 A.g<sup>-1</sup>, prouvant ainsi la qualité des produits. De plus, les nanofibres électroactives étudiées ont démontré une excellente stabilité cyclique, conservant 73% pour l'oxyde et 99,8% pour l'hydroxyde après 2000 cycles à 30 A.g<sup>-1</sup>, ainsi qu'une faible résistance obtenue à partir d'un circuit électrique équivalent. Par conséquent, ces résultats montrent le potentiel d'adopter les nanofibres de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en nanorods et les nanofibres trigonalement d' $\alpha$ -FeOOH comme matériaux semi-conducteurs d'électrodes adaptés pour les dispositifs de stockage d'énergie électrochimique.

## Références

- [1] A. Rodríguez-Fernández *et al.*, *Phys. Rev. B*, vol. 88, n° 9, p. 094437, (2013).
- [2] H. Mansour, K. Omri, et S. Ammar, *Chem. Phys.*, p. 110400, (2019).
- [3] H. Wu, G. Wu, et L. Wang, *Powder Technol.*, p. 443- 451, (2015).
- [4] M. Wang *et al.*, *Int. J. Electrochem. Sci.*, p. 6292- 6303, (2017).
- [5] J. Yang, H. Wang, et R. Wang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, p. 6481- 6487, mai 2017.
- [6] A. Gulzar, N. Ayoub, J. F. Mir, A. M. Alanazi, M. A. Shah, et A. Gulzar, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, p. 10, (2022).
- [7] *Int. J. Eng.*, p. 1186- 1192, (2022).
- [8] Q. Yu, S. Zhao, et S. Asuha, *Ceram. Int.*, p. 6556- 6564, (2022).
- [9] L. Wang, X. Lu, C. Han, R. Lu, S. Yang, et X. Song, *CrystEngComm*, p. 10618- 10623, (2014).
- [10] M. Boufas *et al.*, *J. Nanostructure Chem.*, p. 275- 288, déc. (2020).
- [11] W. Luo *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, p. 2021- 2028, (2017).
- [12] M. Testa-Anta, M. A. Ramos-Docampo, M. Comesaña-Hermo, B. Rivas-Murias, et V. Salgueiriño, *Nanoscale Adv.*, p. 2086- 2103, (2019).
- [13] K. Hedenstedt, J. Bäckström, et E. Ahlberg, *J. Electrochem. Soc.*, p. H621- H627, (2017).
- [14] O. Guellati *et al.*, *Electrochimica Acta*, p. 155- 171, (2018).
- [15] N. Habib *et al.*, *Appl. Nanosci.*, p. 2467- 2477, 2020.
- [16] R. Barik, B. K. Jena, et M. Mohapatra, *RSC Adv*, p. 49083- 49090, (2017 C).
- [17] J. Arjomandi, J. Y. Lee, R. Movafagh, H. Moghanni-Bavil-Olyaei, et M. H. Parvin, *J. Electroanal. Chem.*, p. 100- 108, (2018).
- [18] S. W. Lee, S. Surabhi, R. Kuchi, Y. Sohn, et J.-R. Jeong, *J. Alloys Compd.*, p. 131- 139., (2019).
- [19] I. Khan, K. Saeed, et I. Khan, *Arab. J. Chem.*, p. 908- 931, (2019).
- [20] N. A. M. Barakat, *J. Mater. Sci.*, p. 6237- 6245, (2012).
- [21] A. K. H. Bashir *et al.*, *Surf. Interfaces*, p. 100345, (2019).
- [22] B. Palagiri, R. Chintaparty, R. R. Nagireddy, et V. S. R. Imma Reddy, *Phase Transit.*, v p. 578- 589, (2017).
- [23] G. Zhang, X. Xiao, B. Li, P. Gu, H. Xue, et H. Pang, *J. Mater. Chem. A*, p. 8155- 8186, (2017).
- [24] J. Ma, X. Guo, Y. Yan, H. Xue, et H. Pang, *Adv. Sci.*, p. 1700986, (2018).
- [25] H. Kennaz *et al.*, *J. Solid State Electrochem.*, p. 835- 847, (2018).
- [26] B. Xu *et al.*, p. 204002, (2019).
- [27] N. K. Chaudhari, S. Chaudhari, et J. Yu, *ChemSusChem*, p. 3102- 3111, (2014).
- [28] Q. Xia, M. Xu, H. Xia, et J. Xie, *ChemNanoMat*, p. 588- 600, (2016).
- [29] Y.-T. Liao, V. C. Nguyen, N. Ishiguro, A. P. Young, C.-K. Tsung, et K. C.-W. Wu, *Appl. Catal. B Environ.*, p. 118805, (2020).
- [30] H. Luo, K. Tao, et Y. Gong, *Dalton Trans*, p 2491- 2504, (2019).
- [31] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, p. 19- 28, (1979).
- [32] J.-S. Xu et Y.-J. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. 4752- 4757, (2012).
- [33] A. Shanmugavani et R. K. Selvan, *Electrochimica Acta*, p. 283- 294, (2016).
- [34] C. Duan, F. Zhu, C. Wang, X. Ke, G. Ren, et Y. Meng, *Ionics*, p. 4327- 4338, (2020).
- [35] P. B P, A. D N, R. M S, et Y. Kumar K, *Mater. Today Commun.*, p. 72- 78, (2017).
- [36] V. D. Nithya et N. S. Arul, *J. Power Sources*, p. 297- 318, (2016).

- [37] Y. Jiao, Y. Liu, B. Yin, S. Zhang, F. Qu, et X. Wu, *Nano Energy*, p. 90- 98, (2014).
- [38] M. Sarno, E. Ponticorvo, et C. Cirillo, *J. Phys. Chem. Solids*, p. 138- 147, (2016).
- [39] S. Ratha, D. Vernekar, K. Sivaneri, D. Jagadeesan, et C. S. Rout, *J. Solid State Electrochem.*, p. 1665- 1674, (2017).
- [40] S. Zhang *et al.*, *Beilstein J. Nanotechnol.*, p. 1923- 1932, (2019).
- [41] Q. Shou, J. Cheng, L. Zhang, B. J. Nelson, et X. Zhang, *J. Solid State Chem.*, p. 191- 197, (2012).



*Conclusion Générale et  
Perspectives*

## Conclusion Générale

Le développement de systèmes de stockage d'énergie est essentiel pour répondre à la demande croissante en électricité et pour intégrer les énergies renouvelables de manière efficace dans le réseau électrique indépendante et fiable en cas de coupure. Les supercondensateurs, technologie mature et éprouvée, répondent parfaitement à ces critères.

Les supercondensateurs ou condensateurs électrochimiques, grâce à leurs caractéristiques uniques, ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine du stockage d'énergie.

Cette thèse explore l'utilisation de nanohybrides à base d'oxyde et d'hydroxydes comme matériaux électroactifs innovants pour la fabrication d'électrodes de supercondensateurs, offrant ainsi de nouvelles possibilités pour améliorer les performances de ces dispositifs.

Dans le cadre de notre étude doctorale, notre objectif a été atteint avec succès en synthétisant des nanomatériaux électro-actifs à base de fer nanostructurés. Nous avons utilisé une méthode dite "hydrothermale", reconnue pour sa simplicité, sa rapidité et son coût réduit, en faisant varier de manière contrôlée les paramètres de synthèse (précurseur, température, durée). Ensuite, nous avons caractérisé ces produits obtenus sur les plans structural, textural et morphologique en utilisant diverses techniques quantitatives et qualitatives. Par la suite, des mesures électrochimiques ont été réalisées sur ces nanoproduits dans le but d'étudier leur comportement en tant qu'électrodes actives pour des supercondensateurs.

Les nano-hybrides électroactifs que nous avons produits présentent une structure basée sur des bi-hydroxydes, comme démontré l'analyse par diffraction des rayons X la formation de nanostructures de maghémite et de goëthite, présentant des morphologies de nanobâtonnets et de nanofibres trigonales avec un diamètre moyen compris entre 32 et 50 nm. De plus, l'analyse texturale de ces nanofibres synthétisées confirme les nanostructures mésoporeuses avec des valeurs de surface spécifique comprises entre 23 et 129 m<sup>2</sup>/g, respectivement. En outre, leurs mesures optiques ont prouvé le caractère semi-conducteur de ces produits avec un gap énergétique de 2,3 et 2,6 eV, respectivement possédant une conductivité électrique élevée.

Ces résultats significatifs ont été confirmés par une étude électrochimique à trois électrodes a été effectuée au laboratoire LEREC, incluant trois essais répétés en milieu aqueux afin d'évaluer. Ces essais incluent la voltamétrie cyclique, les tests de charge/décharge et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Nos expériences ont démontré que ces oxydes et hydroxydes de fer montrent d'excellentes performances électrochimiques, avec des capacités spécifiques atteignant environ 1200 F.g<sup>-1</sup> (166 mAh.g<sup>-1</sup>) et 258 F.g<sup>-1</sup> (36 mAh.g<sup>-1</sup>)

respectivement, pour les nano-hybrides synthétisés pendant 3 heures à 130°C et 250°C. De plus, ces matériaux ont montré des bandes interdites optiques de 2,3 eV et 2,6 eV.

De plus, ces nanofibres électroactives présentent une excellente stabilité cyclique avec une bonne rétention de capacité de 73% pour l'oxyde et de 99,8% pour l'hydroxyde après 2000 cycles à 30 A.g<sup>-1</sup>, ainsi qu'une faible résistance obtenue à partir d'un circuit électrique équivalent. Par conséquent, ces résultats obtenus montrent le potentiel d'adoption des nanotiges  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et des nanofibres trigonales  $\alpha$ -FeOOH comme matériau semi-conducteur d'électrode adapté aux dispositifs de stockage d'énergie électrochimique.

Ces nano-hybrides mésoporeux, avec leurs excellentes capacités spécifiques et leur synthèse facile, représentent une avancée significative dans le domaine des matériaux d'électrode pour supercondensateurs.

Pour conclure et en ce qui concerne la suite de ce travail, nos résultats expérimentaux confirment que l'intégration d'une électrode à base de ces hydroxydes dans un condensateur asymétrique constitue une proposition prometteuse pour améliorer les nanomatériaux électro-actifs essentiels aux supercondensateurs haute performance.