

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي



BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences

Département de Physique

Laboratoire d'Etude et de Recherche des Etats Condensés

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Option : Etude des nano structures et matériaux fonctionnels

Thème

**Elaboration et caractérisation de
nanoparticules hydroxydes.
Applications**

Par

Sarra KETTAF

Devant le jury

Mr. Mokhtar GHERS	Professeur	Président	Université U. BM Annaba
Mr. Mohammed GUERIOUNE	Professeur	Directeur de thèse	Université U. BM Annaba
Mr. Hamid SATHA	Professeur	Examineur	Université U. 08 Mai Guelma
Mr. Salim BOUARICHA	Professeur	Examineur	Université U. BM Annaba
Mme. Ouanassa GUELLATI	MCA	Co-Directrice	Université U.MCM Souk-Ahras

Année Universitaire 2022/2023

Remerciements

Louanges à Dieu

Voici pour moi l'occasion à l'issue de plusieurs années de travail de remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de cette thèse et permis de découvrir la chance d'être formée en recherche expérimentale dans le domaine des nanotechnologies.

*Tout d'abord, j'ai le devoir et le plaisir de remercier Monsieur le Professeur **Mohamed GUERIOUNE**, le directeur du laboratoire d'Etude et de Recherche des Etats Condensés (LEREC) de l'Université Badji Mokhtar-Annaba de l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son laboratoire pour préparer l'ensemble des travaux présentés dans ma thèse de Doctorat et pour avoir dirigé et encadrer cette thèse. Il mérite doublement ma gratitude et ma respectueuse reconnaissance sans limites, autant pour ses qualités scientifiques qu'humaines, sa perspicacité et son intégrité. Enfin, soyez assurée de toute mon estime et de mon profond respect.*

*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 et coencadrer cette étude ;et ; pour ses qualités humaines, sa disponibilité, sa patience, son enthousiasme, sa gentillesse, ses orientations, ses remarques fructueuses et ses précieux conseils scientifiques. Elle m'a aidé, entraîné, poussé, secouru tout au long de toutes mes années de doctorat. Elle m'a appris le métier de chercheur et fait désormais partie de ma vie. Auprès d'elle, j'ai énormément appris et j'ai apprécié mon travail de thèse grâce aux nombreuses discussions qui m'ont permis de profiter de sa grande culture scientifique. Aussi, elle m'a fait bénéficier tout au long de la thèse et particulièrement lors de l'élaboration : elle a été pour moi le premier guide dans le travail expérimental notamment pour la synthèse par les méthodes chimiques, jamais je n'oublierai son aide précieuse pour la caractérisation des échantillons et la correction de l'article. Enfin, soyez assurée de toute mon estime et de mon profond respect.*

*Je remercie chaleureusement **Mr. Mokhtar GHERS**, Professeur à l'Université UBM Annaba, qui m'a fait l'honneur d'accepter la tâche de présider le jury, et pour l'intérêt qu'elle a manifesté pour ma soutenance. Je tiens à exprimer ma reconnaissance d'avoir donné de son temps précieux pour venir participer à ce travail.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent également aux personnes qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être les membres de mon jury en tant qu'examineurs : Mr. **Hamid SATHA**, Professeur à l'Université de Guelma, Mr. **Salim BOUARICHA**, Professeur à l'Université UBM-Annaba. Merci à tous ces examinateurs pour les kilomètres parcourus depuis leurs régions, pour m'avoir consacré du temps et pour l'intérêt montré à cette étude.*

*Ce travail a bénéficié du soutien du programme de collaboration Algérie - Afrique du Sud entre la Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique (DGRSDT) via le Ministère Algérien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique et la Chaire de Recherche Sud-Africaine (SARChI) du département de Science et Technologie (DST) et la Fondation Nationale de la Recherche (NRF). Toute ma gratitude pour le soutien de l'Université d'Annaba et de la DGRSDT pour l'aide financière grâce à laquelle une grosse partie des caractérisations physiques a été effectuée. J'adresse ma gratitude à monsieur N. **MANYALA**, Professeur à l'Université de Pretoria-Afrique du Sud pour ses corrections dans mon article, et pour toutes les caractérisations physiques effectuées dans le cadre de cette collaboration entre l'Université UBM-Annaba et l'Université de Pretoria.*

Que tous les enseignants du département de physique veuillent recevoir mes sincères remerciements. J'adresse également mes salutations à tous les doctorants et personnels administratifs.

*Je pense à mon époux **Omar** qui m'a aidé, motivé et encouragé tout au long de mon parcours universitaire de post-graduation, Je ne cesserai jamais de le remercier d'avoir su m'entourer au cours de ces années d'une inestimable affection.*

Merci enfin à ma famille en particulier mes parents, mes frères et sœurs et mes petits Iline et Djoud, pour leur grand support et confiance.

Du fond du cœur, merci à toutes et à tous

Dédicaces

Ce travail est dédié à :

- *A mes très cher parents « papa, maman »*
- *A mon cher époux*
- *A mes petits princes Iline et Djoud*
- *A mes chers frères*
- *A toute ma famille*
- *A mes collègues et mes amies*
- *Et a tous ceux qui me sont chers*

KETTAF Sarra

RÉSUMÉ

Elaboration et caractérisation de nanoparticules hydroxydes. Applications.

Les matériaux nanostructurés à base d'hydroxyde et d'oxyde de nickel Ni présentent un fort potentiel pour diverses applications en électronique, en magnétisme, en électrochimie, et en particulier en stockage d'énergie (supercondensateurs).

Dans cette étude, dans une première étape, des matériaux nanostructurés à base d'hydroxyde de nickel Ni (OH)₂ ont été synthétisés par une méthode hydrothermique simple et peu coûteuse en variant le temps et la température de croissance avec et sans tensioactif SDS. La diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et l'analyse par microscopie électronique à balayage à émission de champ ont confirmé la formation de la phase désirée dans une morphologie de nanoparticules sphériques avec un diamètre moyen allant de 8 à 27 nm.

Dans la deuxième étape, ces particules d'hydroxyde nanosphériques agglomérées avec ajout de charbon actif ont été réalisées en tant que matériaux électroactifs et déposées sur un collecteur de courant en mousse de nickel en tant qu'électrodes de travail. Les performances électrochimiques de ces NPs montrent que les meilleures NPs électroactives (β_{bc} -Ni(OH)₂ et β -Ni(OH)₂ obtenues dans des conditions optimisées, ont une capacité spécifique maximale (Cs) de 4697 (F.g⁻¹) et 3431 (F.g⁻¹) à une vitesse de balayage de 5 (mV.s⁻¹) avec un Rs d'environ 0,24 et 0,28 Ω , respectivement. A une densité du courant de 30 (A g⁻¹) et après 1700 cycles, la rétention coulombique est d'environ 99,06 %, démontrant une stabilité de cycle remarquable pour l'hydroxyde à base de Ni.

Finalement, on a étudié l'effet de traitement thermique sur ces nanoparticules de β -Ni(OH)₂. Les analyses DRX, FTIR ont montrées l'existence de nanoparticules de NiO ; avec des tailles variant entre 6 et 11 nm. Les images MEB illustrent l'existence de nanoparticules avec une forme sphérique en nanoclusters agglomérés.

En conclusion, les composés NPs de β -Ni(OH)₂ et leurs nanohybrides avec charbon actif, avec un faible coût de production, présentent une grande stabilité chimique, et sont par conséquent, de très bons candidats pour des applications dans le domaine du stockage d'énergie.

Mots Clés : Hydroxyde de nickel, Oxyde de nickel, Nanoparticule, Charbon actif, Procédé hydrothermique, Performances électrochimiques, Supercondensateurs, Capacité spécifique, Stockage d'énergie.

ABSTRACT

Elaboration and characterization of hydroxide nanoparticles. Application.

Nanostructured materials based on nickel hydroxide and Ni oxide have great potential for various applications in electronics, magnetics, electrochemicals, and in particular in energy storage (supercapacitors).

In this study, in a first step, nanostructured materials based on nickel hydroxide Ni (OH)₂ were synthesized by a simple and inexpensive hydrothermal method varying growth parameters time and temperature with and without SDS surfactant. X-ray diffraction, Raman spectroscopy and FE-SEM analysis confirmed the formation of the desired phase in spherical nanoparticle morphology with an average diameter ranging from 8 to 27 nm.

In the second step, these agglomerated nanospherical hydroxide particles with added activated carbon were made as electroactive materials deposited on a nickel foam current collector as working electrodes. The electrochemical performances of these NPs show that the best electroactive NPs (β_{bc} -Ni (OH)₂ and β -Ni(OH)₂ obtained under optimized conditions, have a maximum specific capacity (Cs) of 4697 (F.g⁻¹) and 3431 (F.g⁻¹) at a sweep speed of 5 (mV.s⁻¹) with an Rs about 0.24 and 0.28 Ω , respectively. At 30 (A.g⁻¹) and after 1700 cycles, the coulombic retention is approximately 99.06%, demonstrating remarkable cycle stability for the Ni-based hydroxide.

Finally, the effect of heat treatment on these β -Ni (OH)₂ nanoparticles was studied. XRD and FTIR analyzes showed the existence of NiO nanoparticles; with sizes varying between 6 and 11 nm. SEM images illustrate the existence of nanoparticles with a spherical shape in agglomerated nanocluster.

In conclusion, β -Ni(OH)₂ NPs compounds and their nanohybrids with activated carbon, with a low production cost, have a high chemical stability, and are therefore very good candidates for applications in the field of energy storage.

Keywords :

Nickel hydroxide, Nickel oxide, Nanoparticule, Activated carbon, hydrothermal process, Electrochemical performance, Supercapacitors, Specific capacity, Energy storage.

المخلص

تحضير وتمييز الجسيمات النانومترية الهيدروكسيدية. تطبيقات

تتمتع المواد ذات البنية النانومترية على اساس هيدروكسيد النيكل وأكسيد النيكل بإمكانيات كبيرة لتطبيقات مختلفة في الإلكترونيات ، والمغناطيسية ، و الكهروكيميائية ، وعلى وجه الخصوص في تخزين الطاقة (المكثفات الفائقة). في هذا السياق فانه وفي مرحلة اولى , تم تصنيع مواد ذات البنية النانومترية القائمة على هيدروكسيد النيكل بواسطة طريقة المياه الحرارية البسيطة وغير المكلفة بتغيير لمدة ودرجتي حرارة النمو مع وبدون SDS. أكد حيود الأشعة السينية والتحليل الطيفي لرامان وتحليل FE- SEM,تشكيل المرحلة المرغوبة في مورفولوجيا الجسيمات النانومترية الكروية بمتوسط قطر يتراوح من 8 إلى 27 نانومتر.

في الخطوة الثانية ، صُنعت جسيمات الهيدروكسيد النانوكروية المتكثمة مع الكربون المنشط المضاف كمواد نشطة كهربائياً مترسبة على مجمع تيار رغوي من النيكل كأقطاب كهربائية عاملة. تظهر الأداء الكهروكيميائي لهذه الجسيمات النانومترية أن أفضلها ذات النشاط الكهربائي ($\beta\text{-Ni(OH)}_2$ و $\beta\text{bc-Ni(OH)}_2$) تم الحصول عليها في ظل ظروف محسنة, لها سعة خاصة قصوى (Cs) تبلغ $4697 \text{ (Fg}^{-1}\text{)}$ و $3431 \text{ (Fg}^{-1}\text{)}$ بسرعة مسح $5 \text{ (mV.s}^{-1}\text{)}$ مع مقاومة قياسية R_s حوالي 0.24 و 0.28Ω على التوالي. بعد 1700 دورة و عند كثافة تيار $30 \text{ (A.g}^{-1}\text{)}$ ، يكون الاستقرار الكولومبي حوالي 99.06% ، مما يدل على استقرار ملحوظ لدورة هيدروكسيد القائم على النيكل .

أخيراً ، تمت دراسة تأثير المعالجة الحرارية على هذه الجسيمات النانومترية $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. أظهر تحليل XRD و FTIR وجود جزيئات NiO النانومترية بأحجام تتراوح بين 6 و 11 نانومتر. توضح صور SEM وجود الجسيمات النانومترية على شكل كروي في كتلة نانومترية متكثمة .

في الختام ، تتمتع مركبات الجسيمات النانومترية الهيدروكسيدية وهجينها النانومتري بالكربون المنشط ، بتكلفة إنتاج منخفضة ، باستقرار كيميائي عال ، وبالتالي فهي مرشحة جيدة جداً للتطبيقات في مجال تخزين الطاقة .

الكلمات المفاتيح :

هيدروكسيد النيكل ، أكسيد النيكل ، الجسيمات النانومترية ، الكربون المنشط ، العملية الحرارية المائية ، الأداء الكهروكيميائي ، المكثفات الفائقة ، السعة الخاصة ، تخزين الطاقة .

Liste des figures

Chapitre I

Figure I .1	Structure "idéale" de β -Ni(OH) ₂ de type brucite, structure lamellaire	07
Figure I .2	Diagramme de Bode illustrant les différentes phases impliquées dans le cycle charge/décharge d'une électrode positive à base de nickel. Les parallélépipèdes représentent les feuillets de NiO ₂	14
Figure I .3	Structure cristallographique d'oxyde de nickel	19
Figure I .4	Représentation schématique du fonctionnement de la pile Daniel lors de la décharge	23
Figure I .5	Les supercondensateurs de leurs débuts avec a) la bouteille de Leyde, b) le modèle de Sohio, aux modèles actuels avec c) les modèles de Maxwell et d) Nesscap.	25
Figure I .6	Diagramme de Ragone compare différents systèmes de stockage électrochimique de l'énergie.	26
Figure I .7	Schéma d'un supercondensateur à l'état déchargé (a) et à l'état chargé (b)	27
Figure I .8	Modèle de la double couche électrochimique de Helmholtz à la surface d'une électrode polarisée	30
Figure I .9	Modèle de la double couche électrochimique de Gouy-Chapman composée de charges ponctuelles	31
Figure I .10	Modèle de la double couche électrochimique de Stern pour une taille d'ion définie combinant les modèles de Helmholtz et Gouy-Chapman.	32
Figure I .11	Application de supercondensateurs dans le domaine militaire. (a) Véhicule hybride lourd de la plateforme expérimentale ECCE [166]. (b) Radars de surveillance aérienne (satellites, missiles balistiques,) fabriqués par Thalès et localisés sur le navire militaire « Le Monge »[167]	35
Figure I .12	Application des supercondensateurs dans le domaine du transport (a) Voiture électrique "Blue Car" de Bolloré utilisée pour le service Autolib [168] Véhicule hybride lourd de la plateforme expérimentale ECCE [166] (b) Utilisation du système SITRA SES de Siemens en station du tramway de Dresde [171] (Allemagne) (c) Utilisation sur le tramway de Manheim [172] (Allemagne).	36
Figure I .13	Grues aéroportuaires au Japon combinant un moteur diesel et des modules de supercondensateurs [167].	37

Figure I- 14	Diverses applications courantes des supercondensateurs: (a) souris sans fils équipée de supercondensateurs pour une recharge instantanée (Genius DX-Eco). (b) Carte graphique équipées de supercondensateur de type NEC Proadlizer.....	37
--------------	---	----

Chapitre II

Figure II.1	Approches de synthèse des nanoparticules	73
Figure II.2	Montage expérimental de la Coprécipitation	77
Figure II.3	Schéma d'un autoclave	78
Figure II.4	Schéma de principe du diffractomètre à rayons X (géométrie θ - 2θ)	80
Figure II.5	Radiations émises lors de l'interaction électron-matière	81
Figure II.6	Schéma de principe de microscope	81
Figure II.7	Schéma d'une cellule à trois électrodes	83
Figure II.8	Variation du potentiel au cours du temps en voltammétrie cyclique	84
Figure II.9	Cycle voltammétrique d'un supercondensateur faradique	85
Figure II.10	Schéma d'un chronopotentiogramme d'un supercondensateur faradique	86
Figure II.11	Nyquist et circuit équivalent d'une électrode pseudocapacitive [15]	88

Chapitre III

Figure III.1	Photos d'un autoclave en acier inoxydable et l'enceinte intérieure en Teflon	93
Figure III.2	Spectres DRX des nanoparticules de β -Ni (OH) ₂ synthétisés par Hydrothermale.	94
Figure III.3	Spectres de la spectroscopie Raman de nanoparticules de β -Ni (OH) ₂ synthétisés dans différentes conditions.	95
Figure III.4	Images MEB des échantillons : (a) 6 h / 160 °C, (b) 24 h /160 °C, (c) 24 h / 100 °C sans SDS et (d) 24 h / 160 °C avec SDS.	96

Figure III.5	distribution de taille de nanoparticules de β -Ni (OH) ₂ synthétisés.	97
Figure III.6	Spectres FTIR des échantillons de β -Ni (OH) ₂ synthétisés.	98
Figure III.7	Cellule électrochimique du potentiostat : Gamry600	99
Figure III.8	Courbes CV des échantillons d'hydroxyde pour différentes vitesses de balayage	100
Figure III. 9	Courbes CV des électrodes β -Ni (OH) ₂ NPs avec et sans AC à une vitesse de balayage de 5mV/s.	102
Figure III.10	Différence de potentiel ΔE en fonction de la vitesse de balayage des électrodes β -Ni (OH) ₂ NPs	104
Figure III.11	Variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage des électrodes β -Ni (OH) ₂ NPs.	104
Figure III.12	Courbes de charge-décharge galvanostatique à 1 A.g ⁻¹ pour les produits β -Ni (OH) ₂ avec et sans AC.	106
Figure III.13	Variation de la capacité spécifique en fonction de la densité de courant pour les produits β -Ni (OH) ₂ avec et sans AC.	106
Figure III.14	Cycle de stabilité électrochimique sur 1700 cycles pour les matériaux électroactifs NiOH-2 et NiOH-3 / AC	107
Figure III.15	Diagrammes de Nyquist d'électrodes à base de β -Ni (OH) ₂ NP avec et sans AC, (à droite) circuit de montage équivalent et impédance à haute fréquence.	108
Figure III.16	(a-c) Courbes CV à 5 mV/s, (d-f) courbes galvanostatiques de charge-décharge à 5 A.g ⁻¹ , (g-i) diagrammes de Nyquist, de ces hydroxydes avec et sans AC utilisant des chargements de masses différentes	110- 111- 112
Figure III.17	Capacité spécifique de produits électroactifs à différents masse.	113
Figure III.18	Spectres DRX des nanoparticules de l'oxyde de Ni « NiO NPs».	114
Figure. III.19	Micrographies FESEM de NPs (NiOH-2) après traitement de calcination.	115

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1	Quelques exemples des nanocomposites avec leurs applications.	06
Tableau I.2	Quelques propriétés électroniques de NiO.	20
Tableau I.3	Quelques propriétés générales de NiO.	20
Tableau I.4	Produits de quelques fabricants et leurs performances.	26
Tableau I.5	Caractéristiques et performances des supercondensateurs des matériaux oxyde / hydroxyde de nickel avec carbone incorporé via divers procédés de préparation.	41
Tableau I.6	Matériaux à base de nickel-manganèse préparés à l'aide de différentes méthodes et les performances de leur supercondensateur.	44

Chapitre III

Tableau III.1	Caractéristiques des précurseurs de dépôts	92
Tableau III.2	Récapitulatif des conditions de synthèse des NPs de β -Ni (OH) ₂ par l'Hydrothermale avec ces électrodes de travail (WE*) (* seront détaillés dans la partie III.1.2.2.1)	93
Tableau III.3	Capacité spécifique de quelques hydroxydes de Ni : comparaison avec nos résultats.	103
Tableau III.4	Résistances (équivalentes de séries « Rs » et transfert de charge « Rct ») de nos produits β -Ni (OH) ₂ avec et sans AC.	109
Tableau.III. 5	Taille moyenne des cristallites de NiO-NPs synthétisées avec différentes méthodes et dans différentes conditions (évaluées à partir de l'équation de Debye-Scherer).	115

Sommaire

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>		02
<i>Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie</i>		
<i>I. 1</i>	<i>Nanomatériaux</i>	05
<i>I.1.1</i>	<i>Nanoparticules</i>	05
<i>I.1.2</i>	<i>Différents types de nanoparticules</i>	05
<i>I.1.3</i>	<i>Nano-composites</i>	06
		06
<i>I.2</i>	<i>Hydroxydes et Oxydes à base de Nickel (Ni)</i>	
<i>I.2.1</i>	<i>Nanoparticules à base des hydroxyde de nickel « Ni(OH)₂ »</i>	06
<i>I.2.1.1</i>	<i>Différentes phases de Ni(OH)₂</i>	06
<i>I.2.1.2</i>	<i>Méthodes de synthèse.</i>	09
<i>I.2.1.3</i>	<i>Propriétés du Ni(OH)₂</i>	13
<i>I.2.1.4</i>	<i>Usages du Ni(OH)₂.</i>	18
<i>I.2.2</i>	<i>Nanoparticules à base des oxydes de Nickel « NiO ».</i>	18
<i>I.2.2.1</i>	<i>Phase de NiO</i>	19
<i>I.2.2.2</i>	<i>Méthodes de synthèse</i>	19
<i>I.2.2.3</i>	<i>Propriétés du NiO</i>	19
<i>I.2.2.4</i>	<i>Usages du NiO</i>	20
		21
<i>I.3</i>	<i>Le stockage électrochimique de l'énergie</i>	
<i>I.3.1</i>	<i>Les différents systèmes de stockage électrochimique de l'énergie</i>	22
<i>I.3.1.1</i>	<i>Le stockage faradique</i>	22
<i>I.3.1.2</i>	<i>Le stockage capacitif.</i>	23
<i>I.3.2</i>	<i>Les Super-condensateurs « Supercapacitors »</i>	24
<i>I.3.2 .1</i>	<i>Les différents types de supercondensateurs</i>	27
<i>I.3.2 .2</i>	<i>Modèles de la double couche électrochimique</i>	29
<i>I.3.2 .3</i>	<i>Grandeurs caractéristiques des supercondensateurs</i>	32
<i>I.3.2 .4</i>	<i>Applications récentes des supercondensateurs</i>	34
<i>I.3. 3</i>	<i>Super-condensateurs à base du Nickel</i>	38
<i>I.3.3. 1</i>	<i>Matériaux d'électrode à base de Nickel</i>	38
<i>I.3.3. 2</i>	<i>Méthode synthétiques</i>	47
<i>I.3.3. 3</i>	<i>Approches d'assemblage</i>	47
<i>I.3.3. 4</i>	<i>Collecteurs de courant</i>	47
<i>I.3.3. 5</i>	<i>Électrolytes</i>	48
<i>I.3.3. 6</i>	<i>Descripteurs</i>	49
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE</i>		52

Chapitre II : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation

II.1	Méthodes de synthèse	72
II.1.1	Méthodes physiques, mécaniques	73
II.1.2	Méthodes chimiques	74
II.1.3	Méthode hydrothermale	77
II.2	Techniques de caractérisation	78
II.2.1	Caractérisation physico-chimique	79
II.2.1.1	Diffraction des rayons X (DRX)	79
II.2.1.2	Microscope électronique à balayage (MEB)	81
II.2.1.3	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	82
II.2.1.4	Spectroscopie Raman	82
II.2.2	Caractérisation électrochimiques	83
II.2.2.1	Voltamétrie cyclique (CV)	84
II.2.2.2	Chronopotentiométrie (CP)	85
II.2.2.3	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	86
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE		90

Chapitre III : Elaboration, Résultats et Discussion

III.1	Elaboration et caractérisation des NPs d'hydroxides de Ni « β-Ni (OH)₂ »	92
III.1.1	Elaboration des NPs d'hydroxides de Ni « β -Ni (OH) ₂ »	92
III.1.2	Caractérisation des NPs d'hydroxides de Ni « β -Ni (OH) ₂ »	94
III.1.2.1	Caractérisations physico-chimiques	94
III.1.2.1.1	Diffraction des rayons X (DRX)	94
III.1.2.1.2	Spectrométrie Raman	95
III.1.2.1.3	Microscopie électronique à balayage (MEB)	96
III.1.2.1.4	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	98
III.1.2.2	Mesures électrochimiques	99
III.1.2.2.1	Préparation d'électrodes de travail pour les mesures électrochimiques	99
III.1.2.2.2	Voltamétrie cyclique (CV)	100
III.1.2.2.3	Chronopotentiométrie (CP)	105
III.1.2.2.4	Spectrométrie d'impédance électrochimique (EIS)	108
III.1.2.2.5	Effet de chargement de masse électroactif.	109
III.2	Effet du traitement thermique – Calcination.	114

<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE</i>	<i>117</i>
<i>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</i>	<i>124</i>

Introduction générale

Introduction générale

Les nanotechnologies constituent un champ de recherche et de développement multidisciplinaire impliquant la fabrication de nouveaux matériaux et de nouveaux dispositifs à partir d'outils ou de techniques permettant de structurer la matière au niveau atomique, moléculaire ou supramoléculaire.

Les hydroxydes et oxydes de métaux de transition à l'échelle nanométrique avec différentes morphologies telles que les nanoparticules, les nanofils, les nanotubes, les nanobâtonnets, les nanofleurs et les nanoflakes constituent un domaine de recherche intéressant dans diverses applications technologiques principalement dans les dispositifs nanoélectroniques, le stockage d'énergie, le nano-détection, etc. Ceci est associé à leurs nouvelles propriétés physico-chimiques dépendantes de la taille du nanomètre, améliorant leur surface efficace et maximisant par conséquent leur réactivité.

Récemment, les hydroxydes et oxydes de nickel ont attiré une grande attention en raison de leurs applications potentielles dans les batteries à couches minces, les films électrochromiques, les matériaux optiques, les électrodes de pile à combustible, la biodétection, les photocatalyseurs et les supercondensateurs électrochimiques.

Aussi, l'hydroxyde de nickel « Ni(OH)₂ » a montré ces dernières années d'excellentes propriétés électrochimiques, notamment une densité de puissance élevée, une excellente cyclabilité et une énergie spécifique élevée ; ce qui en fait un bon candidat pour de nombreuses applications notamment dans les batteries et les supercondensateurs.

Dans ce cadre, nous présentons dans cette étude, la synthèse d'hydroxydes de nickel Ni(OH)₂ en utilisant une méthode hydrothermique simple et peu coûteuse à deux températures de croissance différentes avec et sans tensioactif SDS, pendant deux durées différentes aussi. Ensuite, nous avons systématiquement étudié l'effet de l'ajout de charbon actif (AC) à ces produits β-Ni (OH)₂ sur leurs performances électrochimiques. Enfin, un traitement thermique de « calcination » pour obtenir les oxydes de Ni.

Ce manuscrit de thèse est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre consacré aux généralités sur les matériaux nanostructurés dans le stockage d'énergie, est divisé en trois parties ; la première donnera une description des nanomatériaux. La deuxième partie décrira les hydroxydes et l'oxydes à base de Nickel (Ni) avec leurs différentes propriétés et usages. La troisième partie rappelle les

différents systèmes de stockage d'énergie, les différents types de supercondensateurs et spécifiquement à base Nickel (Ni).

- Dans le deuxième chapitre, les différentes méthodes d'élaboration de nanoparticules sont rappelées en mettant l'accent sur la méthode hydrothermale utilisée ainsi que les différentes techniques de caractérisation physicochimiques et électrochimiques citées dans notre travail.
- Le troisième chapitre est constitué de deux parties : La première est consacrée à la présentation détaillée de la production de nanoparticules β -Ni(OH)₂ par la méthode hydrothermale avec la variation des conditions expérimentales: surfactant, température et temps. Nous avons par la suite étudié l'effet de l'ajout de charbon actif (AC) sur leurs performances électrochimiques. La caractérisation microstructural ont été obtenues par les techniques (DRX, MEB, Raman, FTIR), et les mesures électrochimiques (CV, CP, EIS).

Dans une deuxième partie, nous avons exposé l'effet du traitement thermique sur ces nanoparticules β -Ni(OH)₂. Les caractérisations physiques confirment la formation des NPs d'oxydes de Ni « NiO ».

- Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus et les perspectives envisagées pour la poursuite de ce travail.

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

I.1 Nanomatériaux

I.2 Hydroxydes et Oxydes à base de Nickel (Ni)

I. 3 Le stockage électrochimique de l'énergie

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

Les nanosciences et les nanotechnologies peuvent être définies comme l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de manipulation de structures, de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle du nanomètre (nm). Dans ce contexte, les nanosciences sont l'étude des phénomènes et de la manipulation de la matière aux échelles atomique, moléculaire et macromoléculaire, où les propriétés diffèrent sensiblement de celles qui prévalent à une plus grande échelle. Les nanotechnologies, quant à elles, concernent la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, dispositifs et systèmes par le contrôle de la forme et de la taille à une échelle nanométrique. Les nanotechnologies constituent un champ de recherche et de développement multidisciplinaire impliquant la fabrication de nouveaux matériaux et de nouveaux dispositifs à partir d'outils ou de techniques permettant de structurer la matière au niveau atomique, moléculaire ou supramoléculaire.

À de telles dimensions, la matière acquiert des propriétés inattendues et souvent totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro ou macroscopique, notamment en terme de résistance mécanique, de réactivité chimique, de conductivité électrique, de fluorescence, Les nanotechnologies conduisent donc à l'élaboration de matériaux dont les propriétés fondamentales (chimiques, physiques, thermiques, optiques, biologiques, mécaniques, magnétiques, etc.) peuvent être modifiées : il convient de les considérer comme de nouvelles substances chimiques.

I.1 Nanomatériaux

I.1.1 Nanoparticules :

Une nanoparticule NP est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet avec des dimensions inférieures à 100 nm.

I.1.2 Différents types de nanoparticules :

On peut regrouper les nanoparticules selon la composition chimique on[1] :

a) Nanoparticules à base de carbone :

On distingue les fullerènes, les nanofeuillets de graphène, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, le noir de carbone et les nanomousses de carbone ...

b) Autres nanoparticules inorganiques :

Comme les nanoparticules à base des métaux, les oxydes métalliques et les points quantiques qui sont typiquement composés de combinaisons d'éléments des groupes II et IV ou des groupes III et V du tableau périodique.

c) Nanoparticules organiques :

De nombreux polymères organiques courants peuvent être produits dans des dimensions nanométriques. Comme il y a aussi les nanoparticules d'inspiration biologique qui regroupent normalement des structures dans lesquelles une substance biologique est encapsulée, emprisonnée ou absorbée à la surface (les lipides, les peptides ...).

I.1.3 Nano-composites

Un nanocomposite est comme un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Il est constitué de nano-objets incorporés dans une matrice d'oxyde ou de polymère. Selon leur nature, l'incorporation des nano-objets vise à améliorer les propriétés du matériau : résistance mécanique, flexibilité/rigidité, propriétés thermiques, électriques, magnétiques... Le tableau I.1 représente quelques exemples des nanocomposites avec leurs applications.

Tableau I.1 : Quelques exemples des nanocomposites avec leurs applications.

Nanocomposite	Applications	Référence
ZnO/Co	Transistor à effet de champ pour l'étude optique femtoseconde des interactions interparticulaires.	[2]
Au/Ag	Microélectronique, dispositifs optiques, conversion d'énergie lumineuse.	[2]
Polycarbonate/SiO ₂	Revêtement résistant à l'abrasion.	[2]
Ni(OH) ₂ /C	capteur de glucose non enzymatique	[3]
NiO/Ni(OH) ₂ /PEDOT	Supercondensateurs	[4]

I. 2 Hydroxydes et Oxydes à base de Nickel (Ni)

I.2.1 Nanoparticules à base des hydroxyde de nickel « Ni(OH)₂ »

Parmi les hydroxydes des métaux, l'hydroxyde de nickel est un complexe de nickel au degré d'oxydation II, de formule Ni(OH)₂ ; a des propriétés électrochimiques d'oxydo-réductrices unique ,en font un composé très utilisé dans l'industrie.

I.2.1.1 Différentes phases de Ni(OH)₂

➤ **Phase Beta-Ni(OH)₂ « β-Ni(OH)₂ »**

L'hydroxyde de nickel β est de type brucite Mg(OH)₂. Les atomes d'oxygène forment un empilement compact hexagonal ABAB et les ions Ni²⁺ occupent les sites octaédriques un plan sur deux. Le groupe d'espace est P3m1 et les paramètres du maille sont a=3.126 Å , c=4.605

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

Å (JCPDS n°14-0117). L'hydroxyde présente ainsi un caractère lamellaire de type CdI_2 , décrit par l'empilement de feuillets $\text{Ni}(\text{OH})_2$ le long de l'axe c. Chaque feuillet est constitué d'octaèdres NiO_6 à arêtes communes (Figure I.1). Les liaisons O-H, iono-covalentes, sont parallèles à l'axe c. Comme déterminé par IR, il n'y a pas de liaisons d'hydrogène, donc seules les forces de liaison de van der Waals existent entre les couches [5 ,6].

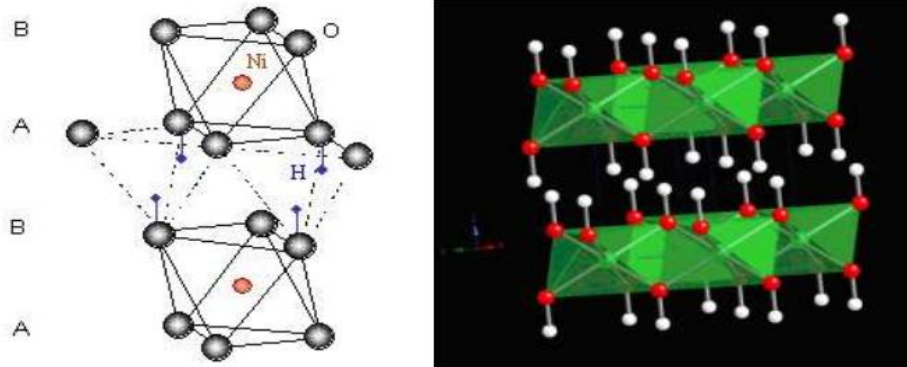


Figure I.1 : Structure "idéale" de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ de type brucite, structure lamellaire [7].

➤ Phase $\beta_{bc}\text{-Ni}(\text{OH})_2$

Diffère de la phase β bien cristallisée, Une forme moins bien cristallisée, nommée β_{bc} par Faure et al. [8], caractérisée par des pics de diffraction des rayons X plus larges [9,10]. Delmas et al ont étudiés, grâce à une simulation faite à l'aide du logiciel DIFFaX, deux types de défauts d'empilement, de déformation et de croissance, ainsi que leurs effets distincts sur les raies (10l) observées en DRX. Les défauts de déformation décrivent le glissement d'un feuillet $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (un feuillet est constitué de deux couches d'oxygène en empilement hexagonal compact AB). Un feuillet AB est suivi d'un feuillet CA, ce qui crée deux séquences cubiques ABC : ABABCACA...CABCBC...BCABAB. Les défauts de croissance correspondent à la succession d'un feuillet AB par un feuillet CB. Cela revient à faire pivoter un feuillet, et il n'y a qu'un motif cubique : ABABCB...CBABAB. Dans la structure idéale (ABAB), les interactions électrostatiques entre les atomes d'hydrogène et de nickel sont relativement faibles (arêtes communes entre tétraèdres HO_4 et octaèdres NiO_6). Mais elles deviennent plus grandes au voisinage d'un défaut (empilements ABCA et ABCB) car les deux polyèdres partagent une face. L'atome d'hydrogène localisé au défaut est déstabilisé. La présence d'hydrogène dans cet environnement explique l'apparition de nouveaux pics en spectroscopie Raman. La répulsion électrostatique Ni-H, proportionnelle au nombre de défauts, écarte les feuillets d'hydroxyde, ce qui se traduit par un déplacement de la raie (001).

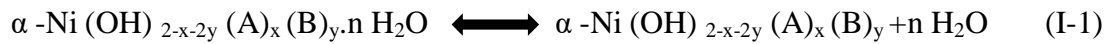
Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

Le paramètre c déduit de cette raie est donc une valeur moyenne d'espaces inter-feuillet « idéaux » et contenant des défauts d'empilement [11].

➤ **Phase turbostratique alpha « α -Ni(OH)₂ »**

Le mode structural initial de α -Ni(OH)₂ proposé par Bode et al. implique une structure à double couche avec un empilage ordonné des couches de brucite principales (001) et des couches secondaires constituées de molécules d'eau avec une position bien définie entre les couches principales. Ils ont supposé un empilement quasi-compact des plans OH-H₂O-OH, et ils ont assigné une position définie fixe pour les molécules d'eau intercalaires qui correspondrait à la formule idéalisée 3Ni(OH)₂.H₂O [12]. Figlarz et le Bilan a proposé une structure turbostratique au lieu d'une structure bien organisée, basée sur les profils de raies XRD d'un échantillon bien défini de type α pur [13] sa structure est constituée de couches de type brucite parallèles et équidistantes, orientées aléatoirement le long de l'axe c . L'orientation aléatoire le long de l'axe (c) était supposée résulter de la labilité des molécules d'eau situées dans l'espace interlamellaire. Les molécules d'eau intercalaires sont liées à les groupes hydroxyle par des liaisons hydrogène [14]. Plus récemment, P. Genin et al. non seulement confirmés le modèle turbostratique de α -Ni(OH)₂ mais ont également obtenu quelques informations structurales supplémentaires concernant les espèces interlamellaires [15]. Ils croient que les anions présents dans la solution mère sont adsorbés dans l'espace interlamellaire avec des molécules d'eau. L'adsorption de les anions avec des rayons ioniques différents sont responsables des différentes distances entre les feuilles, par exemple, les distances entre les feuilles autour de 8,2 Å pour les ions carbonate ou nitrate et 13,2 Å dans le cas des solutions adipiques. L'excès de charge négative provoqué par la présence d'espèces anioniques dans l'espace interlamellaire est compensé par les lacunes d'hydroxyle dans les couches d'hydroxyde de nickel. Ces espèces anioniques assurent la cohésion des couches de type brucite le long de l'axe c par des attractions électrostatiques entre les couches chargées positivement et les espaces interlamellaires chargés négativement malgré la grande différence entre les feuilles.

A. Delmahaye-Vidal a fait valoir que la formation habituelle α -Ni(OH)₂. n H₂O donnée dans la littérature n'est pas correcte. Une meilleure description est donnée par α -Ni(OH)_{2-x}A_yB_z. n H₂O où A et B sont des anions mono ou divalents et $X=y+2z$. Les x , y et n peuvent être calculés à partir des résultats de l'analyse chimique [16]. Les molécules d'eau interlamellaires ont montrées un comportement quasi-zéolitique [17] d'études thermiques, suggérant que l'équilibre d'hydratation est un système divariant qui dépend à la fois de la température et de la pression partielle de l'eau.



➤ **Phase β -NiOOH**

Ce composé a d'abord été étudié par Glemser et Einerhand [18], synthétisé par oxydation du nitrate de nickel avec du $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ dans une solution de 1M de KOH à température ambiante. β -NiOOH a une valence inférieure à 2.9 car les protons occupent la position de Ni et l'état de valence moyenne de Ni diminue de +3 à +2.9, ce qui a été prouvé par la mesure de la structure proche de l'absorption des rayons X (XANES) [19]. Sa structure peut être décrite comme des feuilles NiO_2 d'octaèdres NiO_6 à partage de bord, avec des protons étant intercalés entre les dalles et les atomes d'oxygène formant une structure hexagonale (AB) fermée [20]. Cette phase présente un réseau hexagonal, similaire à celui de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, et les paramètres du réseau sont $a = 2.81 \text{ \AA}$, $c = 4.84 \text{ \AA}$ (JCPDS 0606-0141). Les protons sont intercalés entre les couches. Les spectres IR indiquent que NiOOH est une structure liée à l'hydrogène ne contenant pas de groupes hydroxyles libres [21].

➤ **Phase γ -NiOOH**

La dénomination γ a d'abord été donnée par Glemser et Einerhand [18], à un composé présentant une grande distance interspécifique et un état d'oxydation élevé obtenu par hydrolyse des produits issus de la fusion de NaOH et de Na_2O_2 dans un creuset en Ni. La phase γ -NiOOH correspond à des structures en couches et des cellules rhomboédriques, qui peuvent être décrites comme des feuilles de NiO_2 ayant un environnement d'ions nickel octaédrique. La phase a une distance Ni-Ni de $2,82 \text{ \AA}$, mais on pense que la distance entre les couches varie sur une large plage en raison de l'intercalation de cations alcalins (par exemple Li^+ , K^+) et de molécules d'eau et la distance intercouche est d'environ 7 \AA [22]. La valence de Ni dans γ -NiOOH a été trouvée supérieure à 3 en raison de défauts Ni^{4+} (3.3-3.7) [23].

I.2.1.2 Méthodes de synthèse

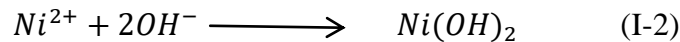
Quelques techniques sont accessibles pour synthétiser les matériaux de Ni(OH)_2 . Une partie des méthodes impératives généralement utilisées incorpore en utilisant la précipitation chimiques, synthèse sol-gel, précipitation électrochimique, vieillissement de produits chimiques, synthèse solvothermale et hydrothermale, synthèse assistée par micro-ondes, oxydation électrochimique et techniques sonochimiques [8].

- Précipitation chimiques

La préparation de Ni(OH)_2 par précipitation chimique appartient à un procédé en une seule phase, lorsque l'addition d'une solution alcaline (par exemple, NaOH, KOH, etc.) se fait

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

naturellement goutte à goutte dans une solution de sel de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, NiSO_4 , NiCl_2 , etc.), ou vice versa.



La concentration de solution, sel utilisable de nickel, solution alcaline utilisable, le pH et température de la solution pendant la durée de la précipitation [24-26] qui détermine le produit cristallinité et phase du produit. La précipitation à température ambiante favorise le développement de $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ instable et à plus haute température la phase $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ stable est générée sous forme de précipité [27]. Il a été proposé que la méthode de précipitation crée de manière fiable l' $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ à l'origine, mais que l'élément sous-jacent vieillit chimiquement rapidement à des températures élevées à la phase β cristalline supplémentaire [28]. En utilisant la précipitation chimique, le $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ pur se développe sous forme de précipité et nécessite une température supérieure ou égale au point d'ébullition de l'eau. Grâce à une organisation prudente des circonstances du test, il est en outre envisageable de gérer la taille des cristallites [25, 29, 30].

- Précipitation électrochimique

Une fine couche de phases $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, $\alpha / \beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ou $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ peut être déposée sur une surface conductrice par précipitation électrochimique. Dans ce procédé, le substrat conducteur est situé dans une solution de sel de nickel (II) et est retenu dans un potentiel de signe négatif pour transporter un courant cathodique provenant de la diminution de la teneur en eau.



Dans le cas d'une solution contenant du sel de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, les anions nitrates subissent une réduction; qui peut impliquer dans la génération des ions OH^- [31]. Puisque $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a très peu de nature dissolvante, la précipitation se produit instantanément à la surface d'une électrode (substrat) (Formule (I-2)).

Les propriétés structurelles par exemple la phase du produit et la cristallinité du produit sont principalement soumis à la voie de la solution de sel de nickel (II) et la densité de courant cathodique utilisée. Généralement, le dépôt actuel de la demande de quelques mAcm^{-2} donne l' $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, tandis que les courants supérieurs construisent des matériaux mélangés de phase α / β [25, 29, 32, 33]. En effet, encore la façon du substrat a un impact; par exemple, le dépôt sur Fe est extra facile par rapport aux électrodes de Pt ou Ni [33].

- Synthèse par Sol-Gel

La méthode sol-gel englobe plusieurs procédures de synthèse connexes. Ceux-ci commencent toujours par la préparation d'un sol, suivi du traitement du sol pour préparer un gel. Un sol est

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

une suspension colloïdale de très petites particules, avec une dimension, dans au moins une direction, comprise entre 1 nm et 1 μm , dans un liquide. Le terme "gel" comprend plusieurs substances apparentées: (i) les réseaux de polymères covalents; (ii) des réseaux de polymères formés par agrégation physique; (iii) des réseaux de polymères formés à travers des points de jonction vitreux (par exemple des gels à base de copolymères séquencés); (iv) des structures lamellaires (par exemple des gels de savon, des phospholipides, des argiles); ou (v) des structures désordonnées particulières (par exemple des particules avec une grande anisotropie géométrique, comme dans les gels V_2O_5). [34]. Les méthodes de synthèse sol-gel varient selon la façon dont le sol est préparé et comment il est traité pour produire le gel. Un sol de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ peut être préparé à partir de poudre précipitée chimiquement en le lavant à plusieurs reprises avec de l'eau [35,36]. Cela produit une suspension de nanoparticules. Un gel peut ensuite être formé par croissance de réseau sous la forme d'un réseau de ces particules colloïdales discrètes. En variante, on peut former un réseau tridimensionnel interconnecté par l'hydrolyse et la polycondensation simultanées d'un précurseur organométallique. Les précurseurs d'alcools métallique sont assez courants [37]. Des méthodes sol-gel peuvent être utilisées pour préparer les α - et β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ avec une variété de densités et des porosités sous la forme d'un solide massif ou d'un film mince sur un substrat [25].

- Vieillessement chimique

Dans le KOH alcalin, la phase α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ subit s'installe instinctivement et se convertit en phase stable β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [12]. Cette procédure est généralement considérée comme un vieillissement chimique ou essentiellement un vieillissement et est régulièrement effectuée à des températures élevées (par exemple 70-800 °C) dans la condition alcaline de concentration plus élevée [5, 38]. L'étude du processus de vieillissement à température ambiante (20 - 25°C) suite à la précipitation chimique dans la solution de liqueur mère [39], dans une solution de milieu alcalin sous forte concentration [40, 41] et dans l'eau pure [25, 42]. Ces révisions soutiennent la conviction générale que le vieillissement se produit plus rapidement à des températures élevées. Le vieillissement chimique se révèle se passer d'espèces d'ions intercalés, tels que les ions NO_3^- ou Cl^- , provenant de la région d'une couche intermédiaire. Les estimations des dimensions de la spectroscopie Raman ont révélé que la déduction des ions NO_3^- intercalés est plus rapide que le processus de déshydratation [38, 25]. Cela peut être dû aux contraintes de routine dues au désaccord de dimension des ions NO_3^- inclus.

- Synthèse solvothermale et hydrothermale

Dans les techniques solvothermales (pour les solutions non aqueuses) et hydrothermales (pour les solutions aqueuses) utilisées pour la synthèse de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ces techniques consistent à

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

placer dans un récipient sous pression les ressources en solvant et en précurseur, puis à chauffer le mélange réactionnel. 150-200 °C est la température caractéristique du mélange réactionnel maintenu pendant la synthèse, ce qui est bien au-dessus du point d'ébullition de l'eau. Parce que le récipient a un volume fixe, la pression augmente lorsque la solution est chauffée. Par conséquent, le point d'ébullition augmente et la solution reste liquide à des températures telles que les précurseurs se dissolvent complètement [43]. La portée de cette technique est limitée par la taille du récipient sous pression. Par conséquent, les méthodes solvothermales et hydrothermales pourraient être utilisées dans le cadre de la production à grande échelle de substances Ni (OH)₂ pour les appareils mécaniques. En général, le produit thermodynamique, β-Ni (OH)₂, a tendance à se former aux températures élevées utilisées dans la synthèse hydrothermale. Cependant, il est possible de produire des matériaux α-Ni (OH)₂ en introduisant un agent d'intercalation dans le mélange réactionnel [42], en utilisant une solution non aqueuse [44], en limitant le temps de réaction ou en utilisant une réaction de faible température [45]. Par exemple, l'ajout d'urée à un mélange réactionnel entraîne la formation de α-Ni (OH)₂ intercalé avec NH₃ [42].

En outre, les procédés solvothermaux et hydrothermaux seront éventuellement utilisés pour créer des matériaux Ni (OH)₂ de taille nanométrique avec une morphologie unique. Nanofleure à l'échelle micrométrique 'composée de nanofeuilles, de nanorubans et de nanobilles peut également être préparée en utilisant ces procédures [25, 45-47].

- **Électrodialyse**

La méthode d'électrodialyse est liée à la précipitation électrochimique. Le procédé utilise une cellule électrochimique à deux électrodes avec deux compartiments séparés par une membrane anionique. Lorsqu'un courant est appliqué, les cations Ni²⁺ sont générés par la dissolution oxydative de l'anode en métal Ni et les anions OH⁻ par la réduction des molécules d'eau à la cathode. Le Ni (OH)₂ se dépose sur le côté anode de la membrane [48]. Le produit est un mélange de α et β-Ni (OH)₂[49]. Le composant de la phase α contient des anions incorporés et le composant de la phase β présente un désordre de défaut d'empilement considérable.

- **Synthèse assistée par micro-ondes**

Ni (OH)₂ peut être préparé par synthèse assistée par micro-ondes, dans laquelle un four à micro-ondes est utilisé pour chauffer une solution de manière plus homogène que le chauffage conventionnel [28,50-53]. Les méthodes assistées par micro-ondes produisent des formes de nanoparticules très uniformes et des distributions de tailles étroites, mais reflètent les résultats d'une précipitation homogène ou d'une synthèse hydrothermale. Par exemple, Soler-Illia et al.

[28] ont utilisé un chauffage par micro-ondes et des échantillons vieillis d' α -Ni(OH)₂ à 150 °C dans un récipient sous pression pour produire du β -Ni(OH)₂.

- Sonochimie

Les méthodes sonochimiques, qui utilisent l'application d'un puissant rayonnement ultrasonore (20 kHz – 10 MHz) pour conduire des réactions chimiques, peuvent être utilisées pour préparer des matériaux Ni(OH)₂ avec des nanostructures uniques [54-58]. En général, la sonochimie présente des avantages importants pour la préparation de produits amorphes, l'insertion de matériaux nanométriques dans des matériaux mésoporeux, le dépôt de nanoparticules sur des surfaces céramiques et polymères et la formation de micro et nanosphères protéiques [59]. Par exemple, l'application d'ultrasons de 20 kHz à une solution de Ni(NO₃)₂ et d'urée produit des fibres très désordonnées et à l'échelle nanométrique d' α -Ni(OH)₂ d'environ 200 nm de long et 15 nm de large [54]. L'application d'ultrasons de 20 kHz à puissance réduite à une solution de Ni(NO₃)₂ et de NH₄OH produit des nanoparticules de nitrate intercalé en α -Ni(OH)₂ (d ≈ 5 nm) [58].

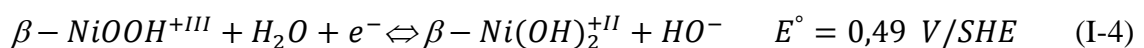
- Synthèse à l'état solide

Liu & Yu [60] rapportent une méthode à l'état solide à deux étapes pour préparer du β -Ni(OH)₂ à la température ambiante. Tout d'abord, Ni(CH₃CO₂)₂ (acétate de nickel) et H₂C₂O₄ (acide oxalique) sont broyés ensemble dans un rapport molaire de 1: 1 avec un mortier. Le NiC₂O₄ résultant (oxalate de nickel) est broyé de manière similaire avec NaOH dans un rapport molaire de 1: 2. La poudre verte est rincée à l'eau et séchée à 80 °C pour obtenir du β -Ni(OH)₂ avec défaut d'empilement et désordre structurel général. Le produit est composé de grappes de fibres à l'échelle nanométrique (d = 3–9 nm, l = 10–50 nm).

I.2.1.3 Propriétés du Ni(OH)₂

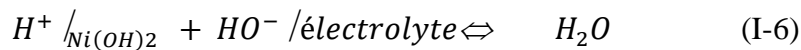
➤ Propriétés électrochimiques

L'hydroxyde de nickel(II), sous la forme cristalline β , est le matériau actif des électrodes positives de certaines batteries alcalines, c'est-à-dire le matériau permettant de stocker l'énergie dans l'électrode. L'électrode négative peut être à base de cadmium, de zinc ou encore d'argent. Un électrolyte alcalin, généralement à base de KOH, assure le transport des ions entre les deux électrodes. Le produit de décharge est β -Ni(OH)₂, noté β (II) qui, à la recharge, s'oxyde pour donner l'oxy-hydroxyde β -NiOOH noté β (III). Théoriquement, 1 électron est échangé par atome de nickel [61,62] :



Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

Cette réaction électrochimique a lieu à la jonction d'un conducteur ionique et d'un conducteur électronique, c'est-à-dire à l'interface $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ où ni H_2O ni HO^- ne sont présents. Les protons migrent de l'interface $\beta(\text{III})/\beta(\text{II})$ vers l'électrolyte via l'espace interfeuillet de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Cette réaction est dite topotactique, car elle se fait à l'état solide par intercalation/désintercalation d'un proton [61-63]:



La décharge est le processus favorisé thermodynamiquement. La cinétique des échanges d'électrons est souvent limitative. De plus, les cinétiques de diffusion des espèces prenant part aux réactions redox imposent également des limitations en courant.

- Diagramme de Bode

Bode [12] a montré que les cycles de charge et de décharge sont plus complexes, et impliquent un plus grand nombre de phases. Le diagramme dit de Bode (Figure I.2) illustre la succession des différentes transformations de phases à l'électrode de nickel :

-la phase $\beta(\text{II})$ (état déchargé)

-la forme oxydée (état chargé) de $\beta(\text{II})$ est l'oxyhydroxyde $\beta\text{-NiOOH}$, noté $\beta(\text{III})$.

-la forme γ est obtenue à partir de $\beta(\text{III})$ par surcharge.

-lors de la décharge, la forme γ se transforme réversiblement en hydroxyde de nickel α en délivrant théoriquement un plus grand nombre d'électrons que lors de la transition $\beta(\text{III}) \rightarrow \beta(\text{II})$, faisant espérer une capacité théorique plus grande. Mais, en milieu alcalin, la forme α est instable et mûrit en $\beta(\text{II})$ [64, 65]. Des efforts particuliers ont été menés pour synthétiser une forme α qui serait stable en milieu alcalin.

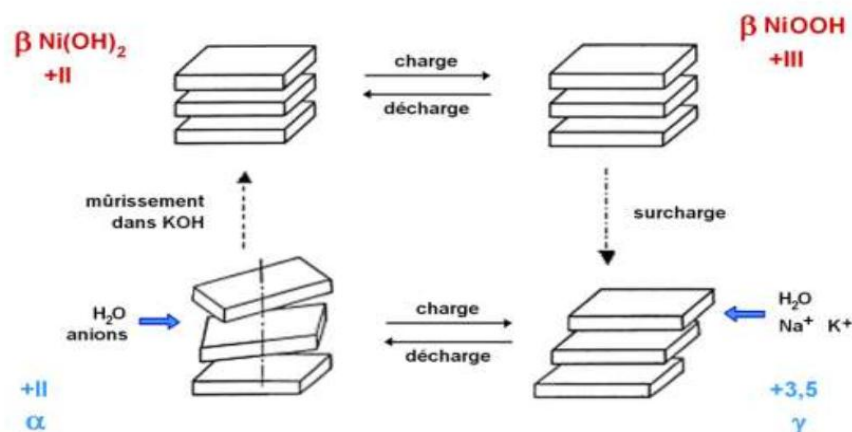


Figure I.2 : Diagramme de Bode illustrant les différentes phases impliquées dans le cycle charge/décharge d'une électrode positive à base de nickel. Les parallélépipèdes représentent les feuillettes de NiO_2 [7].

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

- L'évolution en cyclage des performances d'une électrode à base d'hydroxyde de nickel s'explique par :

- la transformation chimique de α en $\beta(\text{II})$.
- les contraintes mécaniques subies par le matériau dues à la modification de la distance inter-feuillet lors des transformations $\beta(\text{III}) \rightarrow \gamma$.
- des perturbations structurales et stœchiométriques induites par l'introduction d'ions alcalins dans la masse active.

Lors des cycles charge/décharge de l'accumulateur, tout le nickel au sein de l'électrode positive ne revient pas à un degré d'oxydation Ni(II) mais à un degré d'oxydation moyen de 2,3. L'activité électrochimique de l'hydroxyde de nickel peut être améliorée en augmentant le coefficient de diffusion des protons qui est directement lié à la microstructure [66].

Le couple γ/α offre plusieurs avantages. Il échange jusqu'à 1,5 électrons par atome de nickel, ce qui permet d'envisager une plus grande capacité massique de charge. De plus, le transfert redox γ/α a une cinétique plus rapide que le couple $\beta(\text{III})/\beta(\text{II})$. Si le transfert de protons est la réaction cinétiquement déterminante dans les réactions de charge-décharge au sein du couple $\beta(\text{III})/\beta(\text{II})$, la différence de cinétique souligne l'importance du rôle de l'eau inter-feuillet

Comme agent de transport de charges dans le couple γ/α [5, 67]. De plus, ces formes hydratées minimisent les contraintes mécaniques dues à l'expansion de l'électrode lors de la transformation $\beta(\text{III}) \rightarrow \gamma$, si toutefois le cyclage est bloqué sur ce couple et qu'il ne se forme pas de $\beta(\text{II})$ [61, 68]. Une forme α raisonnablement stable en milieu alcalin confèrerait donc aux accumulateurs à base de nickel une plus grande capacité de charge et un transfert redox plus rapide.

La substitution d'ions nickel par des ions trivalents a permis d'obtenir des matériaux plus performants. Une substitution par le fer stabilise le couple α/γ au cours des cycles et donne un potentiel élevé. Une substitution par le cobalt améliore la chargeabilité et la conductivité [61,68-70]. Quant au manganèse, il induit une interstratification du matériau (répartition de feuillets α , $\beta(\text{II})$ et $\beta(\text{III})$ au sein d'un même grain), ce qui minimise les contraintes mécaniques lors des cycles de charge et de décharge. Cela induit une bonne chargeabilité et stabilise la capacité de décharge au cours du temps [61, 68].

La forme et la taille des particules semblent être également déterminantes. Par exemple, un hydroxyde α constitué de sphères d'un diamètre compris entre 2 et 5 μm montre une meilleure capacité de décharge que des particules de 30 μm aux contours moins réguliers [67]. Un hydroxyde de nickel β sous forme de sphères nanométriques (de 10 nm à 40 nm de diamètre) possède un coefficient de diffusion de protons plus élevé, une réversibilité et une capacité de

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

décharge (381 mA.h/g) meilleures que des sphères de 2 μm à 12,5 μm de diamètre [71]. De façon générale, une grande surface développée, un haut degré de porosité et des particules de petites tailles sont en faveur d'une capacité de charge élevée et d'une bonne activité électrochimique [67, 71, 72].

➤ Propriétés magnétiques

Les composés contenant des ions Ni^{2+} présentent généralement un magnétisme en raison des propriétés électroniques particulières des ions de métaux de transition. La structure en couches de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, et de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ en particulier, est analogue ou identique à celle de nombreux halogénures de métaux de transition, par exemple NiCl_2 , tous présentent un ferromagnétisme dans leurs couches d'ions métalliques dans le plan cristallographique $a - b$, leurs spins électroniques parallèles étant alignés soit perpendiculairement à l'axe c cristallographique, mais ils forment globalement des antiferromagnétiques dont les spins d'une couche sont orientés dans le sens opposé à ceux des couches adjacentes[73]. Ce type de magnétisme à structure en couches est classé comme étant métamagnétique, car la transition vers la phase paramagnétique induite par un champ magnétique externe peut se produire sans l'existence d'une phase de spin-flop intermédiaire.

Les premiers rapports sur les propriétés magnétiques du $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ont montré qu'il s'agissait bien, à basses températures, d'un antiferromagnétique dont l'ordre magnétique se situait à une température de Néel T_N de 25,8 K [74-76].

Récemment, des études sur les propriétés magnétiques de nanoparticules de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ont été rapportées [77-79]. Liu et al. [77] ont constaté que, tout comme dans le matériau en vrac, les nanoparticules passaient du paramagnétisme à l'antiferromagnétisme, mais à une température plus basse (22 K pour des nanoparticules de taille 10 nm) que dans la masse. Tiwari & Rajeev [79] ont rapporté une température de transition encore plus basse de 18 K pour leurs nanoparticules d'environ 8 nm de taille et de formes arbitraires. Rall et al [78] ont comparé les propriétés magnétiques d'échantillons de morphologie de nanoplaque (33 nm de diamètre et 4,3 nm d'épaisseur) à celles de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ de type «bulk».

➤ Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire

Il existe très peu d'informations disponibles sur l'utilisation de la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) pour caractériser les hydroxydes de nickel. Il n'y a pas de rapports connus qui ont utilisé la RMN pour étudier le $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Les spectres RMN du proton (^1H) de matériaux $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ contiennent deux pics distincts. La première est une large ligne d'absorption qui n'est pas modifiée par la déshydratation thermique, qui résulte de groupes hydroxyle liés aux atomes de nickel [5]. Les déplacements chimiques mesurés par

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

spectroscopie RMN résultent de l'interaction de blindage, σ , qui est un tenseur de rang 2, c'est-à-dire une valeur tridimensionnelle. Par conséquent, les déplacements chimiques de RMN mesurés à partir de matériaux solides anisotropes dépendent de l'orientation et les pics de RMN mesurés à partir de matériaux polycristallins sont généralement larges. Par conséquent, l'ampleur observée de ce premier pic d'hydrogène est attendue. Le second environnement chimique produit une ligne d'absorption étroite qui diminue lorsque les échantillons sont déshydratés par chauffage [5]. Ce second environnement est compatible avec des molécules d'eau interstratuellement liées. La rotation libre de ces molécules d'eau amène σ à adopter une valeur isotrope moyenne.

➤ Propriétés diélectriques

La réponse diélectrique de β -Ni(OH)₂ a été étudiée expérimentalement et théoriquement par Hermet et al. [80]. Les expériences de constante diélectrique statique (ϵ^0) ont été effectuées sur une pastille en forme de disque constituée de poudre comprimée avec des électrodes en or à des fréquences comprises entre 1 Hz et 1 MHz à des températures comprises entre 150 K et la température ambiante. Une valeur de 4,1 pour ϵ^0 a été obtenue à 150 K à 1 MHz.

➤ Propriétés électroniques

En utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité pseudopotentielle en ondes planes, Hermet et al. [80] ont prédit que β -Ni(OH)₂ est un semi-conducteur avec une bande interdite directe d'environ 2,9 eV; la valeur expérimentale pour la bande interdite, à partir du spectre d'absorption UV – Vis, semble se situer dans la plage de 3 à 3,5 eV [80,81].

Les mesures de la conductivité électrique des échantillons de Ni(OH)₂ sont très utiles pour évaluer leur utilité dans diverses applications de stockage d'énergie, notamment les batteries et les supercondensateurs. De telles mesures nécessitent la fixation d'électrodes à l'échantillon et, comme cela n'est pas facile à réaliser pour les poudres de résistance généralement élevée, seules quelques études de ce type ont été réalisées jusqu'à présent (par exemple, [82-87]). Motori et al. [84] ont réalisé la première étude systématique des propriétés électriques de l'hydroxyde de nickel pour les systèmes de piles alcalines. Ils ont découvert qu'une électrode pure non cyclée d' α -Ni(OH)₂ présentait une conductivité faible allant de 10^{-13} à 10^{-17} S cm⁻¹, en fonction de la température (298–423 K) et du temps (1–120 min) après l'application d'une tension de pas. Le facteur de perte diélectrique et la constante diélectrique ont été mesurés sur la plage de fréquences 10^{-2} - 10^6 Hz et ont tous deux augmenté avec la fréquence et la température. D'après leurs études, Motori et al. a déduit que la faible conductivité était le résultat de la conduction ionique dans la phase α . Après cyclage électrochimique entre les états d'oxydation Ni(II) et Ni(III), il a été déterminé que l'électrode était le β -hydroxyde. Ce

β -Ni (OH)₂ (désigné comme le matériau 'réduit' dans [84]) se comporte comme un isolant, comme le matériau en phase α , mais avec une conductivité, un facteur de perte et une constante diélectrique plus élevés. Fait intéressant, l'absorption d'eau par les électrodes non recyclées (α) et réduites (β) a entraîné une très forte augmentation de la conductivité électrique jusqu'à $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à 2% de la teneur en eau absorbée et 1 min après l'application de tension. Cela concorde avec les informations selon lesquelles une certaine quantité d'eau structurelle est nécessaire pour les matériaux d'électrode « actifs » [88]. Les propriétés hautement résistives de l'hydroxyde de nickel ont été confirmées par Deabate et al. [83], qui a également proposé un modèle schématique incorporant la conduction protonique pouvant tenir compte de la conductivité électrique et des propriétés diélectriques observées du Ni (OH)₂. Palencsár & Scherson [85,86] ont effectué des mesures in situ d'une seule électrode sphérique de microparticule de Ni (OH)₂ d'approximativement 30 μm de diamètre. Les résultats obtenus par immersion dans l'électrolyte de 9 M de KOH ont montré que la résistance effective de leur microparticule de Ni (OH)₂ « activée », que l'on peut supposer être du β -Ni (OH)₂ hydraté, était multipliée par environ 50 sur oxydation en NiOOH. Ceci est en accord qualitatif avec les résultats ex situ obtenus par Motori et al. [84]. D'autres détails de la microstructure ont également été proposés pour affecter la conductivité électrique et protonique des matériaux à base d'hydroxyde de nickel [89]. Cependant, sans études détaillées des différents types de désordres structurels, tels que le désordre de la superposition et l'interstratification, on ignore comment la conductivité est affectée par divers types et degrés de désordre.

I.2.1.4 Usages du Ni(OH)₂

En raison de ces propriétés d'oxydo-réduction, l'hydroxyde de nickel(II) est très utilisé en électrochimie et plus particulièrement dans la conception des batteries, des Super-condensateurs. Les accumulateurs nickel-cadmium et nickel-hydrure métallique utilisent une anode en hydroxyde de nickel(II). L' α -hydroxyde de nickel(II) qui possède la plus grande capacité théorique et est donc généralement utilisée en électrochimie. Cependant sa tendance à se transformer en la variété β en solution alcaline tend à faire développer des formes stabilisées pour améliorer l'usage industriel [90].

I.2.2 Nanoparticules à base des oxydes de Nickel « NiO ».

L'oxyde de nickel (NiO) connu sous le nom de bunsénite à l'état naturel est un matériau de transition et antiferromagnétique [91]. Il se caractérise par une grande stabilité chimique [92] et thermodynamique [93], très résistant à l'oxydation [92].

I.2.2.1 Phase de NiO

Il cristallise dans une structure cubique de type NaCl (rocksalt) représentée dans la Figure I.3 [94]. Elle possède une maille élémentaire avec des paramètres $a = 4.117 \text{ \AA}$ [95] séparés par un angle de 90° . Elle appartient au groupe spatial $Fm\bar{3}m$ [96], dans lesquels les atomes de nickel sont dans une coordination octaédrique avec six atomes d'oxygène, avec une densité volumique de 6.67 g/cm^3 [97].

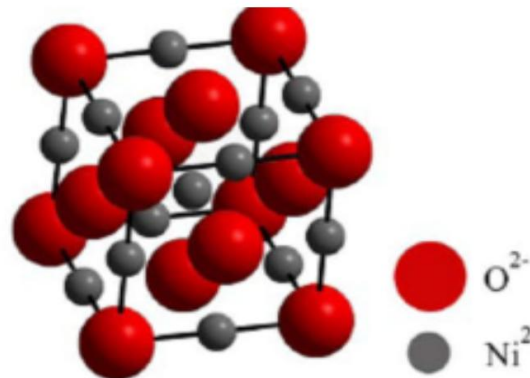


Figure I.3 : Structure cristallographique d'oxyde de nickel

I.2.2.2 Méthodes de synthèse

L'oxyde de nickel est un matériau qui peut être obtenu par diverses voies de synthèses. De multiples travaux ont été rapportés sur son obtention sous une forme pulvérulente par des voies céramiques ou par chimie douce (exemple [98-100]) ou en couche mince (exemple [101, 102]). Mais la méthode la plus simple au laboratoire consiste à la pyrolyse ou calcination forte de nombreux composés du nickel divalent comme $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ou NiCO_3 [103].

I.2.2.3 Propriétés du NiO

➤ Propriétés électroniques

Les oxydes de métaux de transition sont caractérisés par des structures de bande, selon les valeurs des bandes interdites, l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur ou métal. L'oxyde de nickel parmi les métaux de transition qui forment une famille importante par leurs applications. La sous couche d pouvant contenir n total de 10 électrons et sa largeur étant de l'ordre de 5eV [104].

➤ Propriétés électriques

L'oxyde de nickel est un matériau semi-conducteur type p, extrinsèque [105], ayant une faible conductivité type p d'après le mode de préparation. La conductivité varie entre $10^2 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

500K et $10^{-1} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 30 K [106]. Le tableau I.2 représente quelques propriétés électroniques de cet oxyde.

Tableau I.2 : Quelques propriétés électroniques de NiO.

Conductivité σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	0.1-1 ^[105] , ≤ 10 ^[107]
Mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0.1-1 ^[108]
Densités électroniques N (cm^2)	10^{18} - 10^{19} ^[108]
Energie de bande interdite E_g (eV)	3.5-4 ^[93]
Constante diélectrique	11.9 ^[93]

➤ Propriétés optiques

L'oxyde de nickel est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs (TCO) (transparent conductrice oxyde) [109]. L'oxyde de nickel sous la forme massive a un indice de réfraction égal à 2.33 [93] et une transmittance de 40%-80%.

➤ Propriétés physicochimiques

Les propriétés physicochimiques de l'oxyde de nickel sont représentées dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Quelques propriétés générales de NiO.

Numéro atomique moyen	18 ^[110]
Masse atomique moyen (g)	27.35 ^[110]
Masse molaire (g/mol)	74.69 ^[97]
Point d'ébullition (°C)	>2000 ^[111]
Solubilité dans l'eau (mg/L)	1.1 à 20°C, insoluble ^[97]
Point de fusion (°C)	1990 ^[93] , 1960 ^[112]
Enthalpie de formation à 298k	-240KJ/mole d'atome
Entropie S_0 ($\text{KJ}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	38.00 ^[112]
Densité	6.67-6.72 ^[113]

I.2.2.4 Usages du NiO

L'oxyde de nickel est un matériau intéressant en raison de sa stabilité chimique et thermique [114] ainsi que ce composé présente un ensemble de propriétés physiques (propriétés optiques, magnétiques,...) susceptibles de l'utiliser dans nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique [105,115].

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

Parmi les applications, l'utilisation de NiO en couches minces, nous citons que ce matériau est utilisé comme anode dans les piles à combustible à l'oxygène [92,116], comme matière active dans des capteurs chimiques de gaz [117,118]. De plus on trouve l'application de ce composé dans d'autres dispositifs optoélectroniques (éléments pour l'affichage des informations, miroirs de réflexion variables,...) [116,117].

De plus on trouve l'application de ce matériau en chimie de spécialités, l'oxyde de nickel noir est un précurseur de nombreux sels de nickel, à partir de traitement par des acides minéraux, et de catalyseurs à base de nickel, notamment d'hydrogénation.

Il s'agit d'un pigment vert des céramiques et des verres (à froid), qui devient jaune à chaud. Il peut être présent dans le verre fritté, les glaçures de céramiques et de porcelaines, ainsi que les ferrites [103].

I.3 Le stockage électrochimique de l'énergie

Lorsqu'il expose en 1801 la première pile électrochimique constituée de disques de zinc et de cuivre empilés alternativement et séparés par des feuilles de tissu imbibées de saumure (solution concentrée de chlorure de sodium), Alessandro Volta devient le pionnier des générateurs électrochimiques, et met en évidence la possibilité de générer de l'électricité de façon contrôlée. En contestant la théorie de Galvani, selon laquelle l'électricité est générée par les fluides (courant), il prouve que « la différence du pouvoir d'extraction de deux métaux » est à l'origine de la différence de potentiel, et donc du passage du courant. Cette découverte a permis non seulement à Gaston Planté de fabriquer la première pile rechargeable dite « plomb-acide » en 1859, mais a également ouvert le champ à d'importantes découvertes, comme l'électrolyse de l'eau.

Pourtant, les premiers travaux sur le stockage de l'électricité ont été réalisés bien avant la pile de Volta. Dès le 18^{ème} siècle, de nombreuses expériences ont été menées sur l'électricité statique, responsable de l'attraction ou de la répulsion de différents objets frottés sur de l'ambre jaune. Cela a mené Stephen Gray à distinguer deux classes de matériaux : ceux sensibles à un champ électrique, les conducteurs, et les autres, les isolants. Mais comment stocker cette électricité ? En 1745 à Leyde aux Pays-Bas, Van Musschenbroek a été le premier à condenser cette énergie. Un fil de laiton chargé et immergé dans de l'eau contenue dans une bouteille en verre provoque une décharge dans les doigts du physicien hollandais lorsqu'il essaye de s'en saisir. Il avait créé le premier condensateur diélectrique, la bouteille de Leyde[119] plus tard modifiée par Bevis qui a tapissé la paroi de la bouteille d'une feuille métallique reliée à une armature en métal[120]. Il déduit que la force de la décharge électrique

dépend de la surface des deux électrodes, et non de la nature de l'isolant qui les sépare. Ces travaux ont été suivis par ceux d'Aepinus qui a séparé deux armatures métalliques par de l'air. A la même époque, Benjamin Franklin constate que l'électrisation d'une armature entraîne l'électrisation de l'autre, du fait de la présence de charges négatives et positives. Ces charges, séparées par un isolant électrique, ne peuvent s'annuler que si les deux armatures sont en contact. Il vient alors de mettre en évidence le stockage électrostatique de l'électricité (un condensateur est constitué de deux armatures métalliques séparées par un matériau diélectrique, à l'interface desquels les charges sont stockées).

I.3.1 Les différents systèmes de stockage électrochimique de l'énergie

On distingue principalement deux mécanismes de stockage de charge : le stockage faradique qui fait intervenir des réactions d'oxydoréductions, et le stockage capacitif qui met en jeu le phénomène d'interactions électrostatiques.

I.3.1.1 Le stockage faradique

Les systèmes faradiques mettent en jeu des réactions d'oxydoréductions (rédox) des matériaux constituant les électrodes. Le degré d'oxydation des matériaux d'électrodes est modifié par le transfert de charges lors de la réaction électrochimique. Des électrons sont générés à l'anode (oxydation), alors qu'ils sont consommés à la cathode (réduction). Cet échange d'électrons entre les deux électrodes crée ainsi un courant électrique dans l'ensemble du circuit électrique. Anode et cathode sont séparées par un électrolyte isolant électronique, au travers duquel le passage du courant est assuré par les ions (cations et anions) ; l'ensemble constitue un générateur électrochimique. L'exemple de la pile Daniel est montré sur Figure I.4.

On distingue deux types de générateurs électrochimiques :

- les piles, chargées à leur état initial, se déchargent une seule fois. C'est le cas des piles alcalines, ou des piles primaires au lithium.
- les accumulateurs électrochimiques, déchargés à l'état initial, se déchargent et se rechargent pendant un nombre limité de cycles. C'est le cas des accumulateurs au plomb-acide, Ni-Metal Hydride, Nickel-Cadmium, ou des accumulateurs Li-ion.

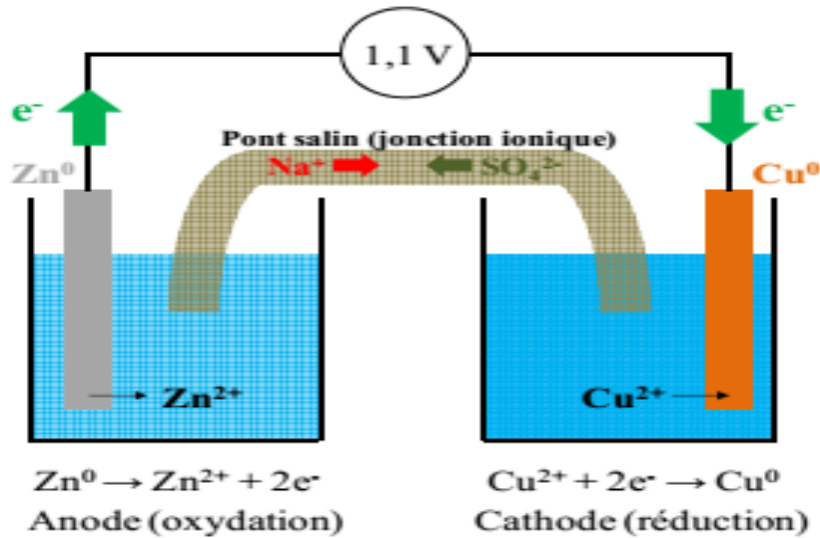


Figure I.4 : Représentation schématique du fonctionnement de la pile Daniell lors de la décharge [121].

I.3.1.2 Le stockage capacitif

Le stockage dit « capacitif » se distingue des accumulateurs puisque les charges sont stockées de façon électrostatique. Par exemple, dans le cas d'un condensateur diélectrique, lorsque deux électrodes métalliques séparées par un isolant sont polarisées avec une différence de potentiel ΔE , le matériau diélectrique subit un champ électrique perpendiculaire aux armatures, à la surface desquelles une accumulation de charges de signes opposés se produit. La quantité de charges électriques Q stockée à l'interface est proportionnelle à la tension ΔE selon la formule suivante:

$$Q = C \times \Delta E \quad (I-7)$$

Avec :

- Q : la quantité d'électricité stockée (C)
- C : la capacité de l'électrode (F)
- ΔE : la tension (V)

On définit généralement un condensateur par sa capacité C exprimée en Farads selon :

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{d} \quad (I-8)$$

Avec :

- ϵ_r la permittivité relative du diélectrique (sans unité) ;
- ϵ_0 la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$) ;
- S l'aire de surface de l'interface diélectrique/électrode (m^2) ;
- d la distance entre les deux électrodes (m)

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

La quantité de charges électriques que le système peut stocker est donc directement liée à la nature du diélectrique, ainsi qu'à la géométrie de l'interface entre l'électrode et le diélectrique (rapport S/d). Le stockage électrostatique permet au condensateur diélectrique de se charger et de se décharger en quelques microsecondes, voire quelques nanosecondes, de façon réversible et pendant un nombre quasi-illimité de cycles. Les supercondensateurs sont des systèmes de stockage de l'énergie fonctionnant sur le même principe que les condensateurs diélectriques, mais possèdent une capacité largement supérieure.

I.3.2 Les Super-condensateurs « Supercapacitors »

Le premier brevet déposé concernant les supercondensateurs est celui de Becker de la société General Electric, en 1957[122]. Il s'agit d'un supercondensateur basé sur des électrodes en carbone poreux déposés sur de l'acier inoxydable dans un électrolyte aqueux de H₂SO₄. Toutefois, le principe de stockage des charges n'est à l'époque pas entièrement élucidé ; il n'est pas décrit dans la description de l'invention. C'est entre 1966 et 1970 que Sohio (Standard Oil Company Of Ohio) Corporation dépose plusieurs brevets sur les supercondensateurs à base de graphite, en utilisant un électrolyte organique permettant d'augmenter la tension de fonctionnement[123]. Leurs recherches ont permis d'établir le lien entre les travaux de Helmholtz sur la capacité de double couche effectués en 1879 [124], et le processus de stockage des charges au niveau de l'interface électrode/électrolyte, qui sera détaillé plus tard.

En 1975, la société japonaise NEC (Nippon Electric Company) rachète la licence de Sohio et lance la production trois ans plus tard des premiers « supercapacitors » [125]. Les premiers modèles apparaissent sur le marché en 1982. À cette époque, les capacités de quelques farads et leur faible densité d'énergie (0,5 Wh.kg⁻¹) n'autorisent leur utilisation que pour des applications de faible puissance, notamment pour la sauvegarde de mémoire. Plusieurs sociétés ont alors commercialisé des supercondensateurs, comme le Japonais Matsushita Electric Industrial Corporation (ou Panasonic) avec ses modèles « Gold Capacitor », ou l'Américain Elna et sa gamme « Dynacap ».

Dès 1985, la société russe ECOND a envisagé l'application des supercondensateurs dans les véhicules électriques hybrides. Les supercondensateurs PSCap ont été développés, avec des capacités supérieures à celles proposées par japonais et américains. Au début des années 1990, la société Maxwell lance le « DOE Ultracapacitor Development Program » financé par le Department Of Energy américain dans le but d'utiliser les supercondensateurs dans les véhicules hybrides électriques[126]. Il en découle en 1991 la

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

gamme BoostCap qui offre des capacités de 5 à 3000 F, et des densités d'énergie de 1 à 5 Wh.kg⁻¹, pour des puissances spécifiques pouvant atteindre 20 kW.kg⁻¹. Maxwell devient alors leader mondial du secteur. En 1994, ECONO expose des supercondensateurs sur des modèles de véhicules électriques hybrides d'exposition. Le marché est alors en pleine expansion, et Panasonic présente en 1999 des supercondensateurs de 2000 F et 2,3 V.

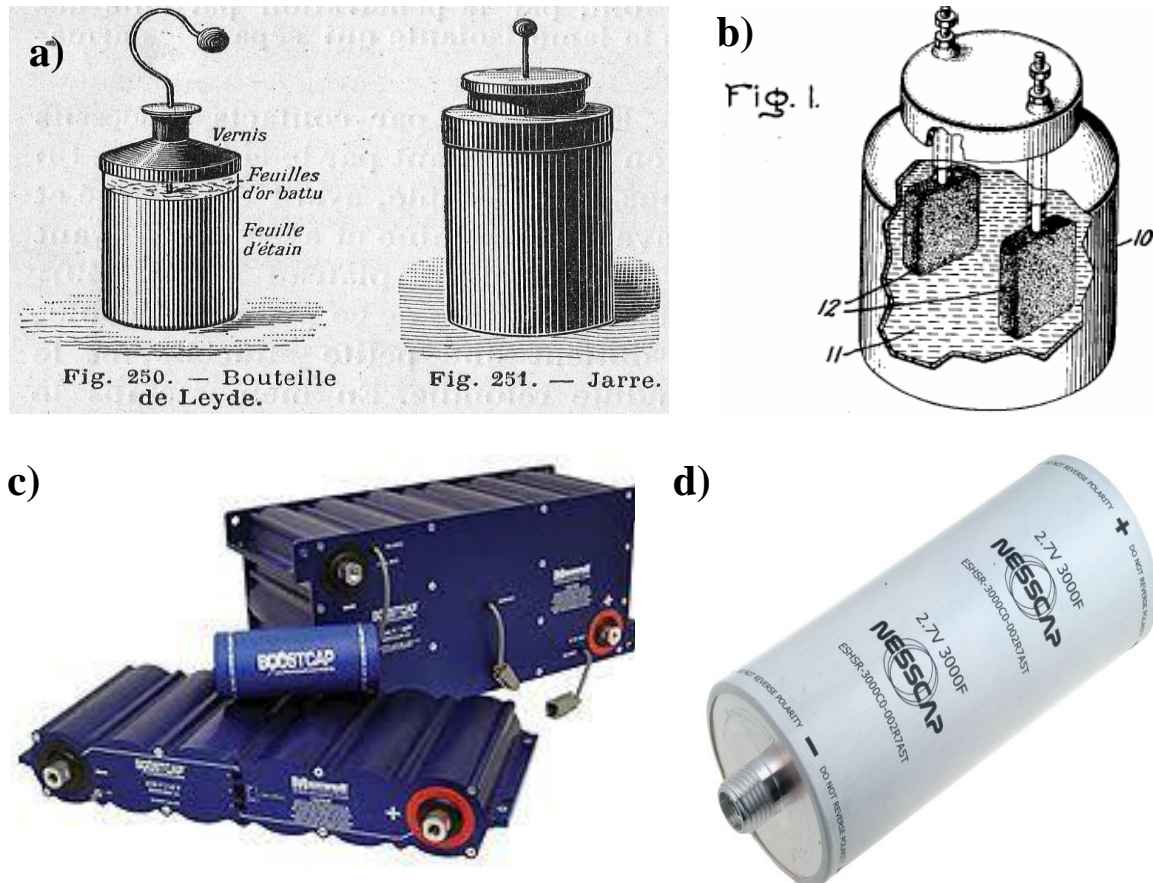


Figure I.5 : Les supercondensateurs de leurs débuts avec a) la bouteille de Leyde, b) le modèle de Sohio, aux modèles actuels avec c) les modèles de Maxwell et d) Nesscap [121]

En Europe, le Français Batscap propose en 2006 des supercondensateurs avec des performances équivalentes à celles des produits Maxwell. Le Tableau I.4 résume les performances de quelques systèmes commerciaux issus des quatre principales compagnies.

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

Tableau I.4 : Produits de quelques fabricants et leurs performances.

Fabricant	Tension	Capacité	Résistance série	Densité d'énergie	Puissance spécifique	Masse
Batscap	2,7 V	2600 F	0,35 mΩ	5,3 Wh.kg ⁻¹	20 kW.kg ⁻¹	0,5 kg
Maxwell	2,7 V	3000 F	0,29 mΩ	6,0 Wh.kg ⁻¹	12 kW.kg ⁻¹	0,51 kg
Nippon Chemicon	2,5 V	3000 F	7,0 mΩ	4 Wh.kg ⁻¹	4,3 kW.kg ⁻¹	0,42 kg
NessCap	2,7 V	3000 F	0,22 mΩ	5,68 Wh.kg ⁻¹	9,7 kW.kg ⁻¹	0,54 kg

La Figure I.6 représente le diagramme de Ragone de différents systèmes de stockage électrochimique de l'énergie qui représente la densité de puissance en fonction de la densité d'énergie. Les condensateurs diélectriques possèdent une très haute puissance spécifique de plusieurs centaines de milliers de W.kg⁻¹, et une très faible densité d'énergie, puisqu'ils se chargent et se déchargent de façon électrostatique en des temps de l'ordre de la microseconde. A l'opposé, les accumulateurs électrochimiques au lithium possèdent des densités d'énergie de plus de 150 Wh.kg⁻¹ mais montrent des constantes de temps de charge/décharge de plusieurs heures, diminuant la puissance délivrée.

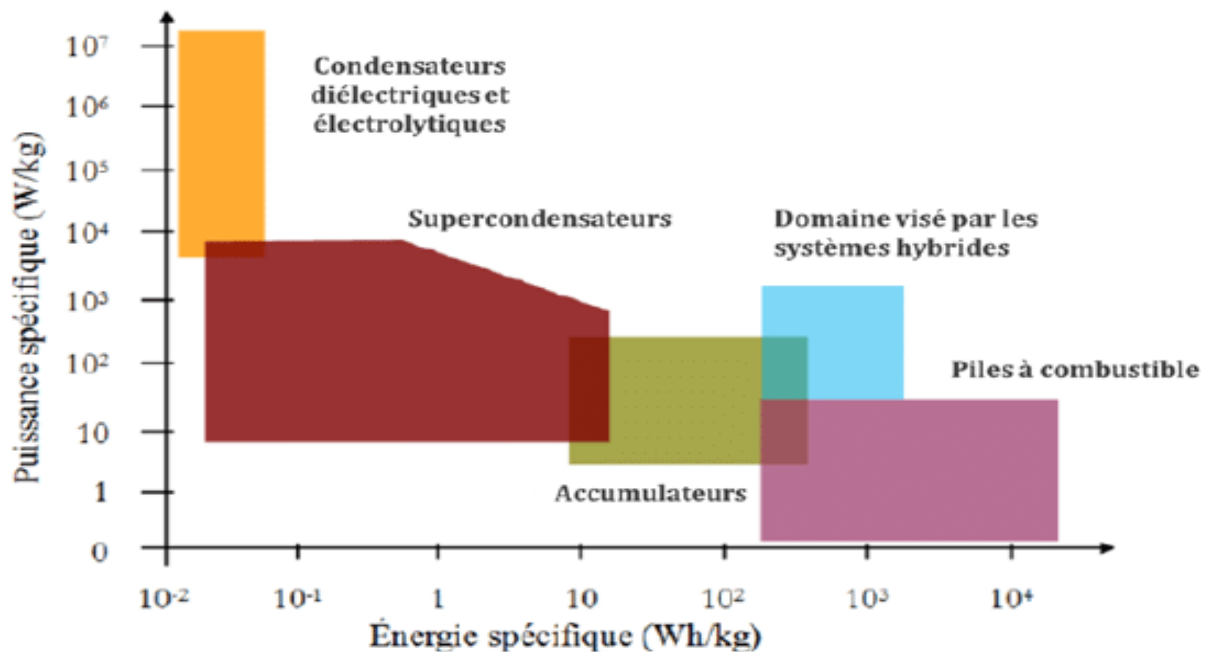


Figure I.6 : Diagramme de Ragone compare différents systèmes de stockage électrochimique de l'énergie.

Les supercondensateurs, indifféremment appelés Condensateurs à Double Couche Electrochimique (EDLC) ou ultracondensateurs, se positionnent de façon intermédiaire entre ces deux technologies en termes de puissance et d'énergie. Ils présentent une densité d'énergie plus élevée ($\sim 5 \text{ Wh.kg}^{-1}$) que les condensateurs dits « classiques », et une puissance spécifique plus importante ($\sim 10\text{-}20 \text{ kW.kg}^{-1}$) que les accumulateurs électrochimiques, ceci impliquant des constantes de temps de l'ordre de quelques secondes [127].

I.3.2.1. Les différents types de supercondensateurs

Il existe trois types de supercondensateurs différenciés par leur mode de fonctionnement qui est reliée à la matière active utilisée: les supercondensateurs à double couche électrochimique, les supercondensateurs pseudo-capacitifs [127] et les supercondensateurs hybrides [128].

a) Les supercondensateurs à double couche électrochimiques

Comme les condensateurs diélectriques, les supercondensateurs à double couche électrochimique stockent l'énergie de manière purement électrostatique. Les armatures métalliques du condensateur sont remplacées par des électrodes en carbone poreux de grande surface spécifique et le diélectrique par l'électrolyte. Dans les supercondensateurs, les ions de l'électrolyte sont adsorbés (charge) et désorbés (décharge) à la surface de la matière active (généralement du carbone) lorsqu'un champ électrique est appliqué entre les deux électrodes. La Figure I.7 ci-dessous présente schématiquement la structure du supercondensateur à double couche électrochimique à l'état déchargé (Figure I.7-a), c'est-à-dire lorsque aucune différence de potentiel n'est appliquée entre les deux électrodes et à l'état chargé (Figure I.7-b) lorsque les électrodes sont polarisées.

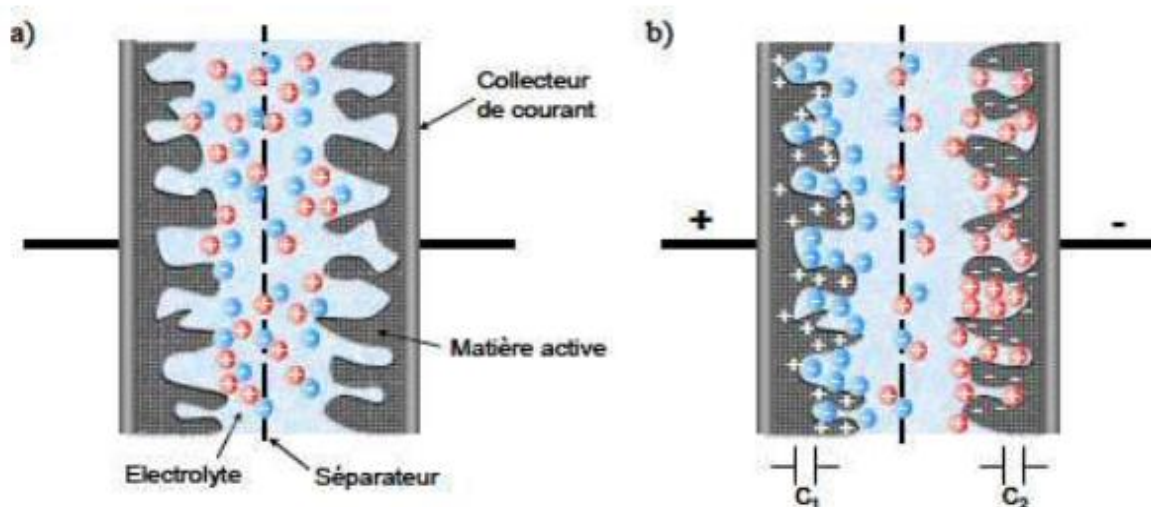


Figure I.7 : Schéma d'un supercondensateur à l'état déchargé (a) et à l'état chargé (b) [129].

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

Lors de la charge du système, les anions de l'électrolyte sont adsorbés dans les pores de la matière active à la surface de l'électrode chargée positivement et à l'inverse les cations sont adsorbés à la surface de l'électrode chargée négativement. Lors de ce processus, il y a formation d'une double couche électrochimique [130] à l'interface matière active/électrolyte. Elle a été expliquée au XX^e siècle par Helmholtz [124] (1879), Gouy [131,132] (1910), Chapman [133] (1913), Stern [134] (1924) et Grahame [135,136] (1948) et décrit l'évolution du potentiel à l'interface électrode/électrolyte.

Durant les quinze dernières années, la densité d'énergie et de puissance de ces supercondensateurs n'a fait qu'augmenter pour atteindre respectivement environ 5 Wh.kg⁻¹ et 20 kW.kg⁻¹ pour les plus performants. Leur domaine d'application a été très largement élargi, notamment dans le domaine des transports (les véhicules électriques ou hybrides et les transports en commun urbains). L'enjeu des prochaines années est de doubler la densité d'énergie de ces systèmes pour continuer à étendre leur domaine d'application.

b) Les supercondensateurs pseudo-capacitifs

Dans les supercondensateurs dits pseudo-capacitifs, aussi appelés pseudosupercondensateurs, des réactions faradiques réversibles et rapides ont lieu à la surface de la matière active. La capacité et leur densité d'énergie sont donc augmentées mais leur vieillissement pendant le cyclage est plus rapide que pour les supercondensateurs à double couche électrochimique. Ce type de supercondensateur est donc adapté pour des applications ne nécessitant pas un grand nombre de cycles mais une importante densité d'énergie.

La capacité stockée est dépendante de la quantité de charges transférées (elle-même dépendante de la tension appliquée). Ainsi, plus les réactions redox à la surface de la matière active mettent en jeu un nombre maximal de degrés d'oxydation dans la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé, plus la capacité stockée sera importante. La capacité (C) est donnée par la formule suivante (I-9) :

$$C = \frac{dQ}{dU} \quad (I-9)$$

Avec :

- C la capacité (F)
- Q la charge électrique (C)
- U la tension de cellule (V)

Généralement, les matériaux étudiés pour les pseudo-supercondensateurs sont classés en deux catégories: les oxydes et hydroxydes métalliques [137] tels que (RuO₂ [138-140], MnO₂ [141-145], Ni(OH)₂ [146]) et les polymères conducteurs électroniques [147-151] dans une

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

moindre mesure car leur signature n'est pas parfaitement pseudo-capacitive. Le carbone fonctionnalisé avec des molécules électroactives [152,153] n'est pas un matériau pseudo-capacitif car il présente à la fois un stockage capacitif et un stockage faradique bien défini à un potentiel qui dépend de l'électroactivité des molécules greffées. Toutefois, il s'agit d'une stratégie intéressante pour augmenter significativement la capacité des supercondensateurs à double couche classique, au même titre que les matériaux pseudo-capacitifs. Ces matériaux présentent un intérêt certain puisque la pseudo-capacité obtenue avec de tels systèmes est supérieure à celle des matériaux carbonés utilisant un stockage de double couche.

c) Les supercondensateurs asymétriques et hybrides

Les supercondensateurs asymétriques et hybrides sont composés de deux électrodes dissymétriques: une électrode purement capacitive et une électrode stockant pseudo-capacitive ou de type batterie (Ni(OH)_2 , PbO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, etc...). Ils bénéficient des avantages de chaque type de fonctionnement: une grande densité d'énergie pour l'électrode faradique ou pseudocapacitive et une grande densité de puissance pour l'électrode capacitive. Plusieurs associations existent: une électrode à base de carbone avec une électrode pseudo capacitive à base d'oxyde métallique [144,145, 154] ou de polymère conducteur électroniques [127,155, 156], ou avec une électrode à insertion de Lithium [127,151, 157-159] ou composite à base de lithium. Par exemple, Nippon Chemicon a récemment développé des systèmes hybrides en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / nanofibres de carbone [160]. Les supercondensateurs possédant du lithium sont appelés "Li-ion capacitor".

De plus, cette combinaison d'électrode permet d'augmenter la tension de cellule et donc obtenir une plus grande densité d'énergie par rapport aux supercondensateurs symétriques. Par exemple, la tension de fonctionnement dans un électrolyte aqueux a été augmenté de 1,2V à 2V pour un système asymétrique carbone activé/ MnO_2 [145].

Toutefois, ces systèmes sont stables sur un nombre de cycles de charge/décharge plus limité que les supercondensateurs à double couche électrochimique (environ quelques dizaines de milliers). Ils sont donc destinés à des applications spécifiques nécessitant une grande densité d'énergie et de puissance mais une durée de vie limitée.

I.3.2 .2.Modèle de la double couche électrochimique

A l'équilibre thermodynamique, les anions et les cations d'un électrolyte "libre" (soumis à aucune force extérieure) sont répartis de manière homogène. Cette homogénéité va être brisée lors de la polarisation des électrodes suite à l'application d'une différence de potentiel. L'électrode négative possédera un excès d'électron qe et inversement pour l'électrode positive qui aura un déficit de charge $-qe$. Ces charges libres dans les électrodes vont venir se

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

positionner dans la région proche de l'interface électrode/électrolyte et donc créer un champ électrostatique. Celui-ci va imposer une réorganisation des ions dans l'électrolyte afin d'obtenir l'électroneutralité. Il va donc se créer à chaque interface un excès d'ions de charge opposée et de taille similaire à celles présentes dans l'électrode: c'est la "double couche électrochimique". Elle a été expliquée au XX^e siècle par Helmholtz [124] (1879), Gouy [131,132] (1910), Chapman [133] (1913), Stern [134] (1924) et Grahame [135,136] (1948).

-Le modèle d'Helmholtz [125]

En 1879, Helmholtz en propose un modèle très basique: les ions en solutions dans l'électrolyte forment une monocouche compacte et compensent l'excès de charges à la surface du métal (Figure I.8). Les excès de charges sont localisés sur deux plans parallèles, le premier plan correspondant aux excès de charges dans l'électrode et le second aux excès d'ions dans l'électrolyte. La variation de potentiel électrique est linéaire entre ces deux plans. Les charges accumulées y sont identiques mais de signes opposés. La capacité de la double couche peut donc être décrite par la Figure I.8.

L'épaisseur de la double couche (d) correspond à la distance entre l'axe du plan formé par l'alignement des ions et la matière active.

Le modèle bidimensionnel d'Helmholtz est incomplet car il ne tient pas compte de l'agitation thermique naturelle des ions, qui tend à homogénéiser la concentration des ions dans l'électrolyte et néglige la présence de contre ions.

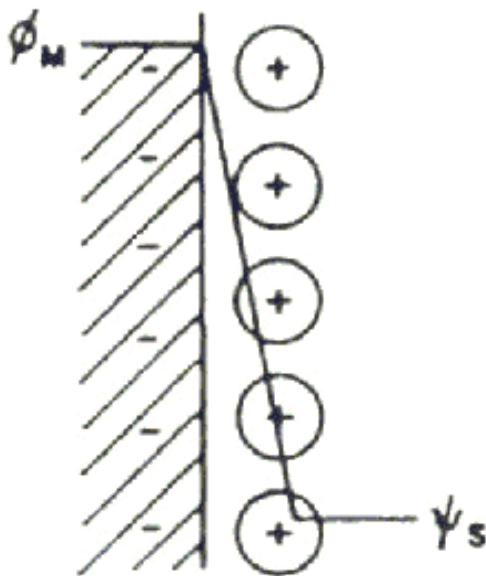


Figure I.8 : Modèle de la double couche électrochimique de Helmholtz à la surface d'une électrode polarisée.

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

Dans les années 1910, Gouy [131,132] et Chapman [133] propose un modèle mathématique prenant en compte la distribution des espèces, l'agitation thermique et le potentiel dans l'électrolyte. La seconde couche plane est remplacée par une couche diffuse dont le potentiel diminue exponentiellement en fonction de la distance par rapport à l'interface (Figure I.9). Lorsque le potentiel de l'électrode augmente, le potentiel de la double couche diminue d'autant plus rapidement car la couche diffuse est plus compacte à la surface de l'électrode. Les ions sont aussi considérés comme des charges ponctuelles, c'est-à-dire sans molécules de solvant autour. Cette considération entraîne une surestimation de la capacité quand la densité de charge est très élevée à la surface.

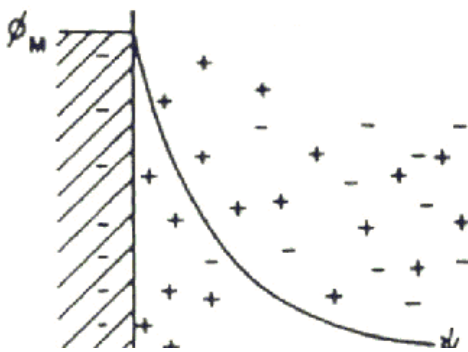


Figure I.9 : Modèle de la double couche électrochimique de Gouy-Chapman composée de charges ponctuelles.

-Le modèle de Stern

En 1924, Stern [134] combine les modèles de Helmholtz et Gouy-Chapman et considère que les ions avec leur couche de solvation possèdent un certain volume, ce qui les empêche de s'approcher en deçà d'une certaine distance de la surface de l'électrode. C'est le modèle de la double couche électrochimique que nous employons de nos jours. L'excès d'ions accumulé à la surface de l'électrode est réparti entre une couche compacte proche de la surface (dite de Helmholtz) et une couche diffuse (dite de Gouy-Chapman). Les premiers ions de la couche diffuse ne sont pas directement à la surface mais à une certaine distance (0,5 – 2 nm selon la nature de l'électrolyte, aqueux ou organique) de celle-ci (Figure I.10).

La charge accumulée dans l'électrolyte (dans la couche compacte et la couche diffuse) est égale à celle accumulée dans l'électrode. La capacité totale de la double couche électrochimique peut donc être représentée par deux condensateurs en série, l'un correspondant à la couche compacte et l'autre à la couche diffuse (formule I-10). Elle dépend aussi de la concentration ionique de la solution et du potentiel de l'électrode. Les électrolytes utilisés étant très concentrés (> 1 M), la couche de Gouy-Chapman est très élevée et la couche diffuse est compressée. La capacité de double couche est donc assimilée à la capacité d'Helmholtz.

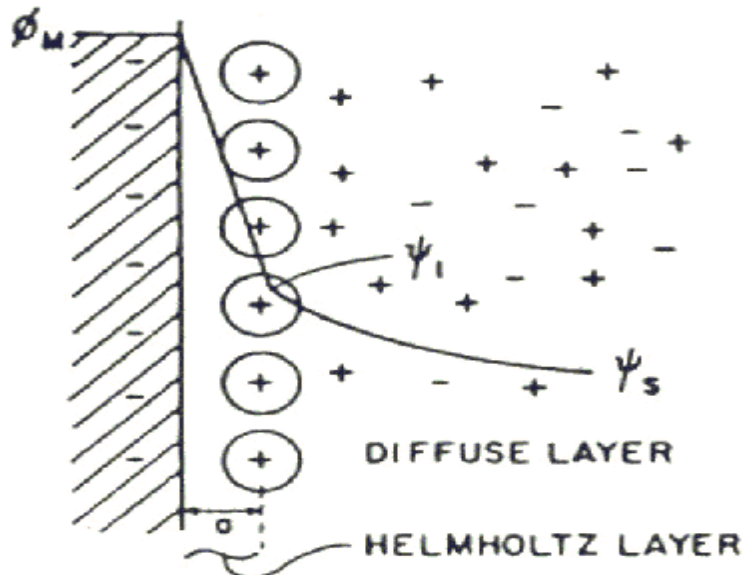


Figure I.10: Modèle de la double couche électrochimique de Stern pour une taille d'ion définie combinant les modèles de Helmholtz et Gouy-Chapman.

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_h} + \frac{1}{C_d} \quad (I-10)$$

- Avec
- C_{dl} : Capacité de double couche
 - C_h : Capacité de la couche compacte de Helmholtz
 - C_d : Capacité de la couche diffuse de Gouy-Chapman

I.3.2 .3. Grandeurs caractéristiques des supercondensateurs

La tension maximale (U_{max}), la capacité (C), l'énergie (E_m) et la puissance (P_m) spécifique sont les caractéristiques principales d'un supercondensateur [161]. Ils sont aussi évalués par leur stabilité au cyclage et l'autodécharge.

a) La capacité (C)

A l'état chargé, le supercondensateur est équivalent à deux électrodes de capacité C_1 et C_2 en série. La capacité totale (C) du système s'écrit alors selon l'équation suivante:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (I-11)$$

Avec:

- C la capacité totale du système (F)
- C_1 et C_2 les capacités de chaque électrode

La capacité est aussi liée à la surface développée des électrodes (I-11). Plus celle-ci est importante, plus la capacité sera élevée.

b) La densité d'énergie (E_m)

La densité d'énergie (E_m), en Wh.kg⁻¹, correspond au nombre de charges stockées par unité de masse. Elle est calculée à partir de l'équation suivante :

$$E_m = \frac{C \times U^2}{2 \times m \times 3600} \quad (I-12)$$

Avec :

- E_m la densité d'énergie massique (Wh.kg⁻¹)
- U la tension aux bornes du supercondensateur (V)
- C la capacité totale du supercondensateur (F)
- m la masse du supercondensateur, des électrodes ou de la matière active (kg)

La densité d'énergie déterminée pour les supercondensateurs correspond à la densité d'énergie maximale (E_{max}). Elle est calculée en remplaçant la tension (U) par la tension maximale (U_{max}).

Comme l'indique la Formule (I-12), l'énergie est proportionnelle à la capacité, qui elle-même dépend des caractéristiques de la matière active (surface spécifique et distribution de taille de pores) de l'électrode. Elle dépend aussi de la tension maximale de fonctionnement du système reliée à la fenêtre de stabilité de l'électrolyte (gamme de potentiels dans laquelle aucune réaction électrochimique ne se produit): plus celle-ci est large, plus la tension appliquée au système sera haute et plus l'énergie stockée sera importante [161,162].

c) La densité de puissance (P) et la puissance réelle (Pr)

La densité de puissance (P_m), en W.kg⁻¹, correspond à la quantité d'énergie fournie par unité de temps par unité de masse. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$P_m = \frac{U^2}{4 \times ESR \times m} \quad (I-13)$$

Avec :

- U la tension aux bornes du supercondensateur (V)
- ESR la résistance équivalente série (Ω)
- m la masse du supercondensateur, des électrodes ou de la matière active (kg)

La densité de puissance déterminée pour les supercondensateurs correspond à la densité de puissance maximale (P_{max}). Elle est calculée en remplaçant la tension (U) par la tension maximale (U_{max}).

La résistance équivalente série (ESR) correspond à la somme de plusieurs contributions : la résistance due à l'électrolyte dans le séparateur qui dépend de sa conductivité, la résistance

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

des électrodes qui résulte de la conductivité de la matière active, les résistances d'interface [163] (électrolyte/électrode et électrode/collecteur de courant), ou encore la résistance ionique(migration) due au mouvement des ions dans la porosité de la matière active. D'après la formule I-7, elle doit être la plus faible possible pour obtenir une puissance élevée. Enfin, comme pour l'énergie, plus la tension maximale de fonctionnement (et donc la fenêtre électrochimique) sera élevée, plus la puissance sera importante.

Parfois la puissance maximum n'est pas communiquée et elle est remplacée par la puissance réelle (P_r) qui est simplement obtenue en divisant la densité d'énergie E (Wh/kg) par le temps de décharge exprimé en heure. Cette valeur est usuellement moindre que la puissance maximum calculée précédemment.

d) La stabilité au cyclage électrochimique

L'évolution de la capacité, de l'énergie et de la puissance d'un supercondensateur au cours d'un test de cyclage galvanostatique permet de déterminer sa stabilité au cyclage. Un supercondensateur est déclaré en fin de vie quand il a perdu plus de 20% de sa capacité initiale ou doublé sa résistance interne (ESR). Des tests accélérés peuvent être réalisés en polarisant le dispositif à une tension donnée entrecoupé par des cyclages galvanostatiques (éventuellement en température afin d'accélérer encore plus le vieillissement). Cette expérience permet aussi de mesurer les courants de fuite se produisant dans le dispositif. Le courant de fuite lors de la polarisation doit être inférieur à $1 \mu A.F^{-1}$.

e) L'autodécharge

L'autodécharge est la diminution du niveau de charge du supercondensateur au repos (sans sollicitation extérieure). Elle est due à la perte de charge à travers la double couche électrochimique et aux réactions rédox parasites se produisant entre l'électrode (matière active et collecteurs de courant) et l'électrolyte. Elle est déterminée en mesurant l'évolution du potentiel en circuit ouvert suite à la polarisation du dispositif. Un dispositif ne doit pas perdre plus de 50% sa tension initiale en 15 jours au minimum (l'idéal étant 1 mois).

I.3.2 .4.Applications récentes des supercondensateurs

L'essor des nouvelles technologies (informatique, téléphonie mobile, ...) et l'intérêt grandissant des gouvernements pour les énergies alternatives et véhicules électriques a entraîné la croissance du marché des supercondensateurs. Grâce à leur large gamme de capacité (de quelques farads à plus de 5000 Farads), ils peuvent être utilisés dans de nombreux domaines, militaire ou civil, stationnaire ou embarqué quand un pic de puissance sur une courte période (quelques secondes) doit être fourni.

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

a) Domaine militaire

Ils équipent déjà de nombreux dispositifs militaires comme les émetteurs radio, les alimentations électriques de secours et de capteurs autonomes, le contrôle de niveaux d'eau dans les ballasts des sous-marins, les détonateurs, les lasers pulsés, les systèmes d'orientation des radars de suivis des missiles balistiques et de satellites (Figure I.11-b) Ils sont également envisagés dans des technologies émergentes comme les chaînes cinématiques des véhicules hybrides ou encore les canons électriques pour la propulsion de projectiles à très grande vitesse. Actuellement, la "Direction Générale de l'Armement" (DGA) teste certains de ses équipements au moyen d'une plateforme d'essais électriques mobile ECCE (Essais des Composants d'une Chaîne Electrique) [129] équipée de supercondensateurs (Figure I.11-a).

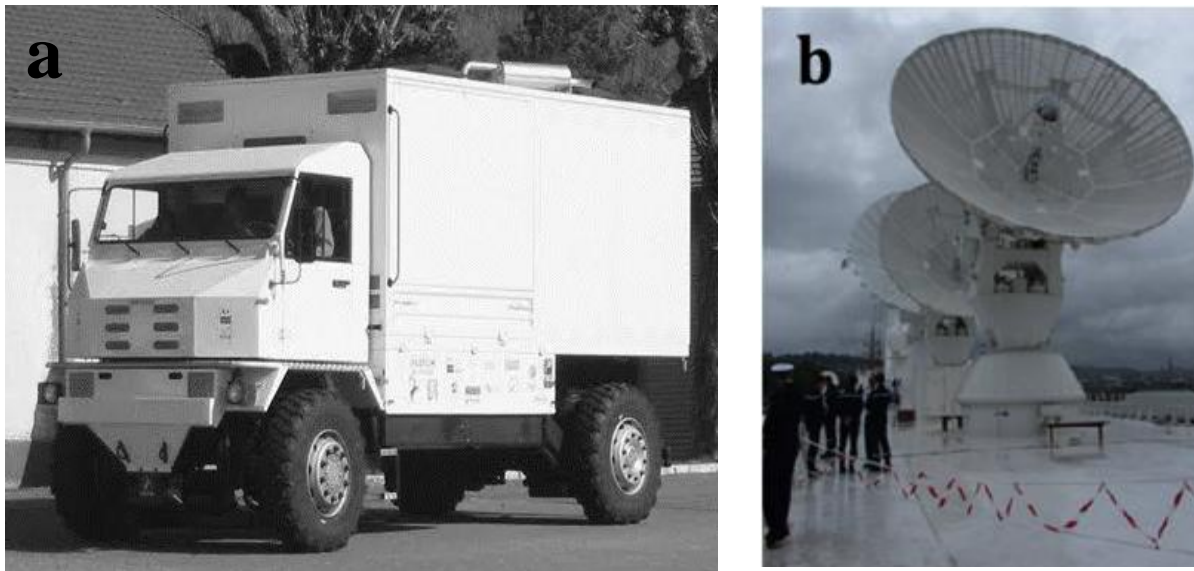


Figure I.11 : Application de supercondensateurs dans le domaine militaire. (a) Véhicule hybride lourd de la plateforme expérimentale ECCE [129]. (b) Radars de surveillance aérienne (satellites, missiles balistiques,) fabriqués par Thalès et localisés sur le navire militaire « Le Monge » [164]

b) Domaine des transports

Le domaine des transports en est particulièrement demandeur car les supercondensateurs possèdent des temps de charge et de décharge compatibles avec les phases de freinage et d'accélération.

Dans un véhicule hybride, l'association d'un supercondensateur à la batterie permet d'absorber les demandes instantanées de forte puissance (démarrage, accélération) ce qui la soulage et permet de prolonger leur durée de vie. Il récupère aussi l'énergie perdue lors du freinage.

Plusieurs constructeurs automobiles intègrent des supercondensateurs dans leurs véhicules [165-168] (Toyota, BMW, Renault, PSA-Citroën, Honda, Mazda, Bolloré/Batscap). Par

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

exemple, à Paris, les voitures de location du dispositif « Autolib », sont totalement électriques et fonctionnent grâce à des batteries Li-polymères associées des supercondensateurs [162] (Figure I.12-a).

Ils commencent aussi à être intégrés dans les transports publics urbains (camion-benne, autobus, tramways et métro) pour récupérer l'énergie lors des freinages ou pour les rendre autonome entre deux arrêts. Ils fonctionnent par "sauts de puce": l'énergie récupérée lors d'un arrêt permet au véhicule d'aller jusqu'au prochain. Testé dès 2001 dans le métro de Cologne et Madrid par Siemens, le système SITRAS SES équipe aujourd'hui les métros de Madrid, Cologne, Dresde, Bochum et Pékin [169-171]. La consommation d'énergie, les coûts de fonctionnement et la pollution sont réduits. Leur utilisation pour la récupération de l'énergie de freinage du tramway permet de réaliser des économies d'électricité de 20% [172]. A Mannheim, le système MITRAC utilisé pour le tramway permet une réduction de 50 % de la puissance maximum exigée au réseau. A Nüremberg et dans le New-Jersey, la consommation en carburant des bus hybrides a été diminuée de 20% grâce à l'utilisation de 228 supercondensateurs [173]. L'esthétique des villes est aussi améliorée: les centres villes sont désencombrés des fils électriques aériens. Par exemple, le groupe Alstom a installé des supercondensateurs sur la ligne T3 du Tramway parisien pour s'affranchir des câbles caténaires lors du franchissement de carrefours et faciliter l'intégration des tramways dans le paysage urbain (Figure I.12-(b-c)).



Figure I.12 : Application des supercondensateurs dans le domaine du transport. (a) Voiture électrique "Blue Car" de Bolloré utilisée pour le service Autolib [164] (b) Utilisation en station du tramway de Dresde [169] (Allemagne). (c) Utilisation sur le tramway de Mannheim [170] (Allemagne).

c) Domaine de la logistique

Les supercondensateurs équipent des grues portuaires motorisées, par exemple au Japon (Figure I.13) [174]. Ils permettent de récupérer l'énergie cinétique lors de la descente du plateau porteur et de la restituer en phase de levage. Grâce à ce système, la consommation de carburant est diminuée de 30% et les émissions de CO₂ de 25%.



Figure I.13 : Grues aéroportuaires au Japon combinant un moteur diesel et des modules de supercondensateurs [164].

d) Utilisation dans des applications courantes

Ils peuvent aussi alimenter des sous-ensembles autonomes comme l'ouverture d'urgence des portes de l'A380 [172,174] ou être intégrés dans le système d'orientation des pales d'éolienne [162] comme le fait le groupe allemand Enercon [175].

Ils sont également utilisés comme source d'énergie primaire pour l'alimentation de nombreux appareils portables qui nécessitent des pics de puissance (outillage, jouets, sauvegarde de mémoire, défibrillateur, appareils photo (Figure I.14) ...) [162,172,176-179].

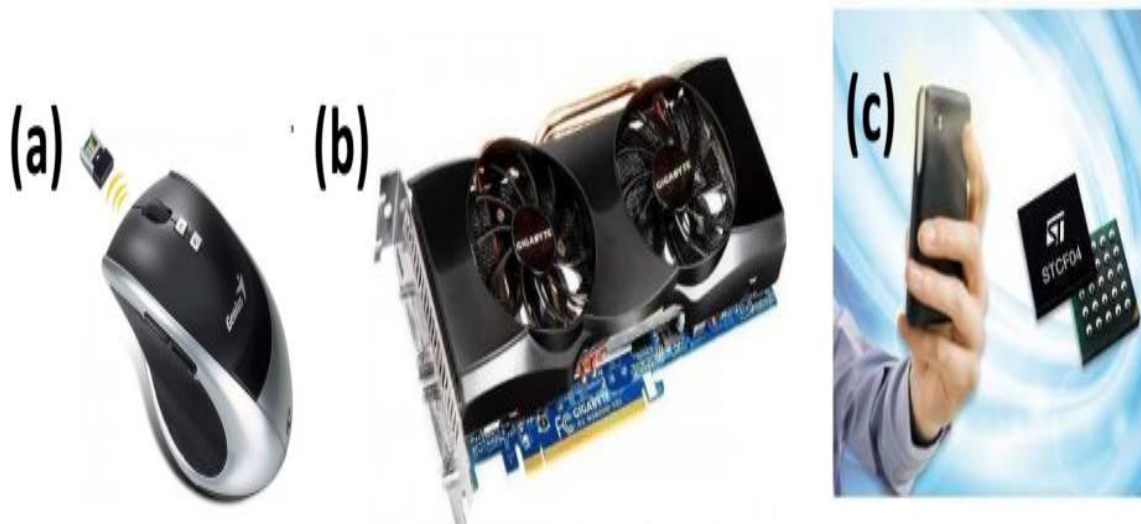


Figure I.14 : Diverses applications courantes des supercondensateurs: (a) souris sans fils équipée de supercondensateurs pour une recharge instantanée [177] (Genius DX-Eco). (b) Carte graphique équipée de supercondensateur de type NEC Proadlizer [178]. (c) Cellule utilisant des supercondensateurs pour améliorer les flashes de téléphone portable [179].

e) Domaine "réseau électrique"

Ils sont aussi utilisés pour pallier aux défaillances de courtes de durée du réseau électrique dans des systèmes d'alimentation sans interruption [180]. En effet, 98% des défaillances électriques (chute de tension ou coupure électrique) durent moins de 10 secondes dans les applications faible tension.

f) Domaine "électronique de puissance"

Les applications de l'électronique de puissance nécessitent des composants de stockage d'énergie électrique de faible poids et de volume. Le choix de ce système dépend de la puissance requise par l'application. Un stockage d'énergie nécessitant peu de puissance (lent) sera assuré par une batterie et un stockage nécessitant beaucoup de puissance (rapide) sera assuré par un condensateur. Le remplacement de ces derniers par des supercondensateurs permet de rendre les circuits de micro-électronique plus efficaces et plus rapides. Toutefois, leur intégration est encore délicate car les procédés de fabrication des supercondensateurs doit être rendu compatible avec ceux de la micro-électronique.

I.3.3 Super-condensateurs à base du Nickel

I.3.3.1 Matériaux d'électrode à base de nickel

Par conséquent, la présente analyse ne porte que sur les matériaux à base de nickel, en mettant un accent particulier sur leur fabrication et leurs performances. La quantité d'articles publiés dans ce domaine étant importante, nous ne pourrions pas tous les couvrir. Seuls les travaux essentiels consacrés aux matériaux oxyde / hydroxyde de nickel dopés ou modifiés sont discutés; à savoir, nous nous concentrons sur les documents traitant de :

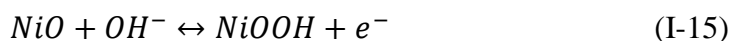
- pristine nickel oxide/hydroxide
- oxyde / hydroxyde de nickel avec matériaux carbonés incorporés ou décorés
- matériaux bimétalliques à base de nickel
- structures métalliques-organiques (SMO) contenant du nickel
- matériaux à base de nickel-sulfure,
- matériaux à base de phosphore - nickel
- matériaux à plusieurs composants contenant du nickel.

a) Pristine oxyde / hydroxyde de nickel

L'oxyde de nickel et l'hydroxyde de nickel sont des matériaux compétents pour l'électrode de supercondensateur, notamment une capacité théorique élevée, un coût faible et un faible impact sur l'environnement [181]. En outre, leur synthèse facile et leur stabilité chimique favorable favorisent également leur utilisation généralisée. L'oxyde de nickel, en tant que

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

semi-conducteur de type p avec une capacité théorique élevée de 2584 F. g⁻¹ (1292 C.g⁻¹ dans la plage de 0,5 V), a été étudié comme matériau pour supercondensateur depuis 1996. A cette époque, le film d'oxyde de nickel poreux synthétisé ne présentait qu'une valeur de spécifique capacitance (SC) comprise entre 200 et 256 F. g⁻¹ (100-128 C.g⁻¹) [182]. Plus tard, Abdalla et al. ont synthétisé des nanotubes d'oxyde de nickel présentant une capacité gravimétrique de 245,3 F. g⁻¹ (123 C.g⁻¹) uniquement et une capacité surfacique de 3,28 F cm⁻² à 2 mV s⁻¹[183]. De plus, des nanofils d'oxyde de nickel avec une distribution de taille uniforme ont été préparés par électrofilature avec des diamètres allant de 50 à 70 nm. Wang et ses collaborateurs ont utilisé du « rape pollen » pour construire du NiO elliptique [184]. Alors, la capacité de ce « pollen-templated NiO (P-NiO) » a atteint une valeur proche de 1589 F. g⁻¹ (715 C.g⁻¹) à 1 A g⁻¹, ce qui est beaucoup plus élevé que celui du NiO synthétisé sans pollen (W-NiO). Un autre exemple montre également un effort réussi pour agrandir la surface accessible. Qi et ses collaborateurs ont pu concevoir un NiO à plusieurs couches utilisant des sphères de résine comme modèle avec une valeur de capacité de 1280 F. g⁻¹ (576 C.g⁻¹) [185]. Ni(OH)₂ est un autre candidat potentiel en tant qu'électrode de supercondensateur. Les électrolytes couramment utilisés pour l'oxyde de nickel et l'hydroxyde de nickel sont des solutions alcalines aqueuses, telles que le KOH. Bien qu'ils présentent une réaction similaire avec OH⁻, le mécanisme de stockage de charge varie tel que présenté dans les équations (I-14) et (I-15), ce qui est souvent trop simplifié dans la littérature.



Dernièrement, l'encre Ni (OH)₂ ayant une concentration aussi élevée que 50 mg mL⁻¹ a été préparée par une méthode de coprécipitation faciale et d'ultrasonication [186]. La capacité du matériau enduit sur un fil de fibres de carbone a atteint plus de 1000 F. g⁻¹ (500 C.g⁻¹) pour une épaisseur de plusieurs dizaines de nanomètres. Cette recherche de validation de concept confirme la faisabilité de l'hydroxyde de nickel en tant qu'électrode prometteuse pour la fabrication et les applications de dispositifs dans la vie réelle.

Les courbes CV des matériaux d'électrode contenant du nickel sont assez similaires, ce qui indique que la réaction redox implique Ni²⁺ et Ni³⁺. Pour l'oxyde de nickel, son mécanisme de stockage de charges est principalement dû à l'adsorption en surface et à la réaction redox avec OH⁻; tandis que pour l'hydroxyde de nickel, le mécanisme implique l'intercalation et la désintercalation de H⁺ entre les couches. Comme la taille de H⁺ est inférieure à celle de OH⁻, il est plus facile pour H⁺ de diffuser dans Ni(OH)₂, ce qui rend les propriétés globales de Ni(OH)₂ meilleures que celles de NiO [187]. Cependant, ils ont tous deux une faible

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

conductivité (environ 10^{-5} – 10^{-9} S cm⁻¹) [188]. Pour remédier à cette lacune, la construction de structures nanométriques et poreuses est une bonne stratégie. Lorsque la taille est réduite à quelques nanomètres, la surface spécifique augmente et le trajet de diffusion se raccourcit, ce qui garantit un taux de transfert élevé des électrons et / ou des ions.

b) Incorporation et décoration avec des matériaux carbonés

En dépit des progrès importants réalisés dans la modification des matériaux d'oxyde et d'hydroxyde de nickel, il reste jusqu'à présent un défi majeur à relever pour atteindre simultanément une capacité spécifique élevée, une capacité de taux et une stabilité de cycle. En conséquence, les scientifiques ont essayé de coupler des matériaux à base de carbone avec un oxyde / hydroxyde de nickel ou de greffer un oxyde / hydroxyde de nickel sur ces matériaux pour former des composites [189]. Les matériaux à base de carbone eux-mêmes sont d'excellents matériaux d'électrodes [190,191]. L'introduction de matériaux carbonés apporte de nombreux avantages :

- Les matériaux carbonés peuvent régir la croissance des matériaux à base de nickel et réduire la taille du composite.
- Il peut supprimer l'agglomération d'oxyde / hydroxyde de nickel. L'oxyde / hydroxyde de nickel nanostructuré a une énergie de surface élevée et a tendance à s'agréger pour former des particules volumineuses en l'absence de matériaux carbonés.
- Les matériaux carbonés peuvent être utilisés comme échafaudages pour localiser les matériaux à base de nickel; par conséquent, leurs mouvements pendant les cycles de charge-décharge sont minimisés.
- Le changement de volume pendant les tests de cyclisme est également médiatisé.
- La conductivité électrique du composite global est améliorée, facilitant le processus de transfert de charge.
- La surface spécifique est considérablement accrue. Parallèlement, la forte porosité et l'interconnectivité sont également souhaitables.

Parmi les différents matériaux carbonés (graphène, rGO) et les nanotubes de carbone (NTC) sont le plus souvent utilisés. Des aérogels de carbone, des cadres de carbone ordonnés, des points quantiques de carbone sont également utilisés [192,193]. Les méthodes de préparation de quelques composites à base de nickel avec du carbone incorporé / décoré ainsi que leurs performances sont résumées dans le tableau I.5. Les valeurs de capacité et la plage de potentiel fournies dans ce tableau sont calculées à partir des courbes GCD, sauf indication contraire.

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

Tableau I.5 : Propriétés, caractéristiques et performances des supercondensateurs des matériaux oxyde / hydroxyde de nickel avec carbone incorporé via divers procédés de préparation.

Matériau / Substrat	Structure/ Morphologie	Méthode synthétique	Electrolyte	U (V)	Cs (F g ⁻¹ / C g ⁻¹)	Cycling Stability (%)
β -Ni(OH) ₂ /GO/CNTs/(S)NF	3D flower-like	HT	1 M KOH	0–0.5	1815/907 (2 A.g ⁻¹)	97% (2000th, 10 A.g ⁻¹) ^[194]
NiC ₂ O ₄ @NiO/(D)NF	Core-shell	HT+ Electrochemical activation	2 M KOH	0–0.55 vs. Hg/HgO	2287/1258 (1 A.g ⁻¹)	95% (10000th, 10 A.g ⁻¹) ^[195]
NiO/rGO/(S)NF	Tremella-like spheres	HT	6 M KOH	0–0.5	1016/508 (1 mV s ⁻¹)	94.9% (5000th, 10 mVs ⁻¹) ^[196]
g-C ₃ N ₄ @Ni(OH) ₂ /(S)NF	Honeycomb	Precipitation	6 M KOH	0–0.45	1768/756 (7 A.g ⁻¹)	84% (4000th, 10 A.g ⁻¹) ^[197]
NiO-3D Graphene/(D)NF	Nanoflakes	MPCVD + HT	1 M KOH	0–0.6	1829/1097 (3 A.g ⁻¹)	81% (5000th, 15 A.g ⁻¹) ^[198]
Ni-CNTs@b-Ni(OH) ₂ /(S)NF	Nanoflakes	Two-step HT	1 M KOH	0–0.6	1283/770 (2 A.g ⁻¹)	98% (2000th, 10 A.g ⁻¹) ^[199]
NiO QD/G/(S)NF	Dots on flakes	Electrochemical approach	2 M KOH	0–0.5	1181/590 (2.1 A.g ⁻¹)	83.5% (1000th, 2.1 A.g ⁻¹) ^[200]

c) Matériaux bimétalliques à base de nickel

Un autre remède pour améliorer les performances de l'oxyde / hydroxyde de nickel vierge consiste à fabriquer des oxydes ternaires. Pour contourner les inconvénients des oxydes / hydroxydes de mono-métal, des oxydes / hydroxydes bimétalliques ont émergé avec les propriétés souhaitées, résultant de la coexistence de deux cations différents dans une même structure. Les avantages de l'oxyde / hydroxyde de bimétal englobent plusieurs aspects :

- La présence d'ions métalliques à plusieurs états d'oxydation (états de valence) confère aux matériaux ternaires une riche réaction redox.
- Les oxydes / hydroxydes de métaux ternaires présentent une conductivité électronique supérieure à celle de leurs équivalents binaires.
- Les performances électrochimiques des matériaux à base de nickel bimétalliques ne sont pas exactement les mêmes que celles de l'oxyde / hydroxyde de nickel. La réversibilité des composés est améliorée, ce qui peut être justifié par la forme des

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

courbes CV ou la réduction de la séparation des pics. Parfois, les courbes CV deviennent rectangulaires, telles que l'oxyde de nickel-cobalt; alors que dans d'autres cas, la séparation des pics devient plus petite, les points de transition distincts dans les courbes GCD ne sont pas aussi évidents.

- Diverses combinaisons de différents cations offrent une abondance de choix pour manipuler des candidats potentiels.

Les propriétés physiques et électrochimiques peuvent être ajustées en adaptant la composition et la structure. On peut citer :

➤ Matériaux à base de nickel-aluminium (Ni – Al)

Les supercondensateurs à base de nickel-aluminium sont principalement des hydroxydes doubles à couche de Ni-Al. Hydroxydes doubles en couches (LDH), de formule générale $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n}$ et généralement entourés d'hydroxyles, où M^{II} et M^{III} sont des cations divalents et trivalents et A est inorganique ou organique anion, ont attiré une grande attention. Les structures en couches ou bidimensionnelles, ainsi que les multiples options de cations et d'anions, ont fourni une myriade de LDH à l'étude. L'effet du dopage à l'aluminium sur les performances électrochimiques a été scrupuleusement étudié par Huang et ses collaborateurs [201]. Avec un rapport optimal d'aluminium (3,4%), une capacité spécifique (SC) exceptionnel de 2122,6 F. g⁻¹ (849 C.g⁻¹) à 1 A.g⁻¹ a été atteinte.

➤ Matériaux à base de nickel – cobalt (Ni – Co)

Les oxydes / hydroxydes de cobalt eux-mêmes ont été reconnus comme une classe des matériaux d'électrodes pour supercondensateurs les plus prometteurs. Les processus redox réversibles entre $Co^{2+} / Co^{3+} / Co^{4+}$ apportent une capacité supplémentaire. Par conséquent, parmi tous les oxydes / hydroxydes ternaires, les matériaux à base de nickel-cobalt sont les plus populaires, ce qui est corroboré par le fait que leur développement est en forte hausse. Cette revue ne couvre pas tous les travaux traitant des matériaux à base de nickel – cobalt. Seuls certains archétypes sont sélectionnés pour la discussion. Le spinelle nickel-cobaltite [202–204] et le double hydroxyde de nickel-cobalt [203] sont les deux principaux matériaux prometteurs. Un autre composite, par exemple, le nanofil de $CoO@Ni(OH)_2$ avec intercalation de NO_3^- a également été préparé [206].

➤ Matériaux à base de nickel – cuivre (Ni – Cu)

Outre les systèmes d'oxydes métalliques ternaires bien établis, le système oxyde / hydroxyde de nickel-cuivre est présenté. Pristine nickel oxyde / hydroxyde présente une capacité de taux médiocre et une faible conductivité électronique. Pour résoudre ces problèmes, l'ajout de cuivre est envisagé. Le cuivre est non seulement abondant et rentable, mais également

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

hautement conducteur et présente des propriétés physico-chimiques intrigantes. En outre, le cuivre a été largement utilisé pour modifier les systèmes de catalyseurs en raison de sa forte activité. Dans ce scénario, la modification des matériaux à base de nickel par deux approches est envisagée. Une approche tire parti de la conductivité du cuivre sous sa forme métallique; l'autre se concentre sur la conception de systèmes nickel-cuivre similaires à d'autres oxydes / hydroxydes à base de nickel (comme l'oxyde de nickel-cobalt). Le Cu servait de nano-conducteur, augmentant la conductivité de l'hydroxyde de nickel. L'oxyde de nickel ne peut rivaliser avec l'oxyde de nickel décoré avec du cuivre dans les performances globales, y compris la capacité spécifique, la capacité de débit et la stabilité du cyclisme. Après modification du Cu, une capacité surfacique ultra-haute de $8,66 \text{ F cm}^{-2}$ a été atteinte [207]. Le cuivre et le nickel sont voisins dans le tableau périodique. Ils partagent un rayon ionique et un état de valence similaires, c'est pour ça, pour la deuxième approche, l'oxyde de nickel-cuivre a été préparé avec succès et présente une structure cristalline identique à celle de l'oxyde de nickel, à l'exception des faibles variations constantes du réseau. Une augmentation de 39% de la capacité spécifique a été réalisée [208]. Par exemple, Cu@Ni(OH)_2 a été synthétisé avec une capacité élevée de 2426 F.g^{-1} (1334 C.g^{-1}) à une densité de courant élevée de 10 A.g^{-1} et une capacité de taux supérieure [209]. L'hydroxyde de nickel-carbonate de cuivre a également été étudié en tant qu'électrode de supercondensateur [210].

➤ Matériaux à base de nickel – fer (Ni – Fe)

Ce sont des matériaux d'électrode bifonctionnels, non seulement pour les batteries rechargeables, mais également pour les supercondensateurs. On va citer quelques exemples. La Ni-Fe LDH, directement cultivée sur une mousse de nickel, a montré une performance exceptionnelle; à savoir, la capacité spécifique était de 2708 F.g^{-1} (1083 C.g^{-1}) à 5 A.g^{-1} [211]. Singh et al ont adopté la méthode de dépôt électrochimique assistée par matrice AAO (en anglais anodic alumina oxide template) pour préparer la structure cœur-enveloppe de nanofils Fe – Ni / Fe_2O_3 – NiO [212]. Ce matériau hybride a démontré une capacité spécifique élevée de 1415 F.g^{-1} (778 C.g^{-1}) à $2,5 \text{ A.g}^{-1}$.

➤ Matériaux à base de nickel – manganèse (Ni – Mn)

Les doubles hydroxydes en couches (LDH) sont à la pointe des applications de stockage d'énergie en raison de leur composition et de leur morphologie ajustable. Nickel – manganèse (Ni – Mn) LDH n'est pas à l'écart de cette toile de fond; il a du potentiel en tant que matériau d'électrode à haute performance. Ni – Mn LDH a un espacement intercouche élargi, ce qui peut accélérer la diffusion des ions et est favorable à la cinétique de stockage de charges. Plusieurs groupes de recherche ont évalué ses performances et certains l'ont fusionné avec des

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

matériaux à base de carbone pour améliorer ses performances [213]. Par exemple, Guo et al. ont adopté une méthode facile pour cultiver la Ni – Mn LDH sur une mousse de nickel à la température ambiante. En ajustant le rapport d'alimentation entre Ni et Mn, le matériau optimal a permis d'obtenir une capacité spécifique de 1511 F g⁻¹ (680 C g⁻¹) à 2,5 A g⁻¹ et présentait une capacité de taux fascinante (rétention de 80,1%) [214]. Une comparaison de divers matériaux à base de Ni – Mn est résumée au tableau I.6.

Tableau I.6 : Matériaux à base de nickel-manganèse préparés à l'aide de différentes méthodes et leur performance supercondensateur.

Matériau / Substrat	Structure/ Morphologie	Méthode synthétique	Electrolyte	U (V vs. SCE)	Cs (F g ⁻¹ /C g ⁻¹)	Cycling Stability (%)
Ni–Mn LDH /CNT/rO(S) /NF	Lamellar flakes	Co-precipitation	2 M KOH	0–0.5 (0–0.6 CV)	1268/634 (1A g ⁻¹)	79% (5000th, 5 A.g ⁻¹) ^[215]
Ni–Co–Mn LDH(D) NF	Nanosheets	CBD + A	1 M KOH	0–0.5 (0–0.6 CV)	751.1 C g ⁻¹ (1 A.g ⁻¹)	/ ^[114]
Carbon-coated Ni–Mn LDH /(D) NF	Ultrathin nanoplates	Two-step HT	1 M KOH	0–0.36 (0–0.5 CV)	1863/671 (1 A g ⁻¹)	91% (5000th, 2 A g ⁻¹) ^[216]
MnO ₂ –Ni(OH) ₂ /(D) NF	Nanosheets	Dipcoating + Seed-induced HT	1M KOH	0–0.5 (0–0.5 CV)	1015/503 (4 mA cm ⁻²)	^[217]
Graphene Ni–Mn LDH /(S) NF	Flower-like	HT + A	1 M KOH	0–0.45 (0–0.6 CV)	1538/692 (1 A g ⁻¹)	96% (6000th, 2 A g ⁻¹) ^[218]
Ni–Co–Mn /rGO (S)/NF	Nanoparticles	Co-precipitation + A	/	0–0.5	646.1 C g ⁻¹ (1 A.g ⁻¹)	90% (10,000th, 5 A.g ⁻¹) ^[219]
Mn–Ni–Co ternary oxide (D)/NF	Nanowires	HT	6 M KOH	0–0.5	609.6/305 (2 A.g ⁻¹)	93.6% (6000th, 2A.g ⁻¹) ^[220]

➤ Matériaux à base de nickel – molybdène (Ni – Mo)

Les matériaux à base de nickel-molybdène sont également florissants. NiMoO₄, un autre membre des matériaux de spinelle ABO₄, peut être considéré comme un nouveau candidat [221]. Par exemple, Moosavifard et al ont synthétisé des nanoparticules ordonnées de NiMoO₄ par nanocastage des précurseurs à l'aide d'une matrice de SiO₂. L'électrode a révélé une capacité spécifique élevée de 2351 F g⁻¹ (1411 C g⁻¹) à 2 A g⁻¹, attribuée à sa

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

caractéristique structurelle, à savoir la morphologie ordonnée et mésoporeuse [222]. Xiao et al ont également synthétisé des nanofeuilles ultra minces de NiMoO_4 au lieu de nanoparticules. Le matériau présentait une capacité spécifique de 1694 F g^{-1} (762 C g^{-1}) à 1 A g^{-1} [223].

III.2. 1.4-Structures organométalliques contenant du nickel (MOF)

En 2016, Sheberla a publié un article dans Nature Materials montrant que le Ni_3 (2, 3, 6,7,10,11-hexaiminotriphenyle) $_2$ (Ni_3 (HITP) $_2$ MOF) présente une conductivité électrique élevée et a été utilisé pour la première fois en tant que matériau d'électrode sans autres additifs et liants [224]. Plus tard, plusieurs groupes ont synthétisé des MOF à base de nickel en tant que matériaux d'électrode de supercondensateur. Les matériaux ainsi préparés ont hérité de la structure poreuse bien définie et les grandes surfaces des MOF. En conséquence, les matériaux dérivés possèdent des propriétés intéressantes. Par exemple, le groupe de Wei a réussi à préparer du Ni – MOF avec une capacité spécifique élevée de 1127 F g^{-1} (394 C g^{-1}) à $0,5 \text{ A g}^{-1}$ [225], tandis que le groupe de Wang a couplé Ni – MOF avec des CNT conducteurs atteignant une capacité allant jusqu'à 1765 F g^{-1} à la même densité de courant [226].

d) Matériaux contenant du nickel à plusieurs composants

Les sections précédentes sont consacrées aux composants binaires, à savoir que l'un des éléments est le nickel et que l'autre est un autre élément en métal de transition, bien que ces matériaux soient parfois intégrés au carbone. En outre, divers matériaux multicomposants contenant du nickel ont également été explorés, tels que nickel – cobalt – manganèse (Ni – Co – Mn) et nickel – cobalt – zinc (Ni – Co – Zn).

e) Matériaux à base de nickel et non métalliques

Certains chercheurs estiment que les oxydes / hydroxydes à base de nickel se heurtent à un goulot d'étranglement. Ils ont donc commencé à chercher d'autres candidats en tant que matériaux d'électrodes pour supercondensateurs. Une myriade de recherches a été menée sur ces matériaux innovants.

➤ Matériaux à base de sulfure - nickel

La capacité théorique élevée et la conductivité intrinsèque exceptionnelle font du sulfure de nickel une alternative attrayante à l'oxyde / hydroxyde de nickel. En outre, l'électronégativité réduite du sulfure par rapport à l'oxyde génère plus de flexibilité structurelle. Cependant, la dilatation de la couche après l'intercalation des ions électrolytes peut perturber la structure originale et détériorer les performances. Xiao et ses collaborateurs ont adopté des nanotubes de NiCo_2S_4 monocristallisés comme cœur conducteur pour la croissance de l'hydroxyde de nickel-cobalt électroactif. Le composite coaxial directement développé sur le papier en fibres de carbone a atteint une capacité de décharge élevée de $2,86 \text{ F cm}^{-2}$ à 4 mA cm^{-2} [227].

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

Excepté pour servir d'agent augmentant la conductivité, les matériaux à base de sulfure de nickel ont également été utilisés comme matériaux actifs. Surendran et Selvan ont développé un β -NiS semblable à une étincelle sur un tissu de carbone [228]. La capacité obtenue était de 827 C g^{-1} à 1 mA cm^{-2} . Outre l'utilisation de sulfure de nickel vierge comme matériau d'électrode, d'autres tentatives visant à améliorer ses performances incluent l'incorporation de carbone et l'hybridation de matériaux pseudocapacitifs, similaires à celles utilisées pour améliorer les performances d'oxyde / hydroxyde de nickel. Hamid a préparé des nanoprismes de sulfure de nickel enveloppés de graphène, et l'hybride ainsi obtenu a été utilisé comme matériau d'électrode non seulement pour une batterie Li-ion mais également pour un supercondensateur. Ce système a montré une capacité spécifique de 1337 F g^{-1} (602 C g^{-1}) à 5 A g^{-1} [229].

➤ Matériaux à base de phosphore -nickel

Semblables aux matériaux à base de sulfure de nickel précédents, les matériaux à base de phosphore de nickel ont suscité un grand intérêt du fait que Ni^{2+} et P^{3-} sont riches en valence. Une pléthore de phosphures de nickel est thermodynamiquement stable, tels que Ni_3P , Ni_2P , Ni_{12}P_5 , NiP_2 . Certains d'entre eux sont des semi-conducteurs de type n, ce qui diffère de l'oxyde de nickel vierge de type p, générant de nombreuses propriétés intéressantes non découvertes.

Un exemple de préparation de phosphore de nickel est la phosphorylation de l'hydroxyde de nickel. Le matériau résultant a donné une capacité impressionnante de 3496 F g^{-1} (1398 C g^{-1}) à $2,5 \text{ A g}^{-1}$, se classant presque au plus haut de tous les candidats des matériaux d'électrode [230]. Phosphures de nickel biphasiques composées de nanoparticules Ni_5P_4 - Ni_2P interconnectées en une structure en nid d'abeille donnant une capacité spécifique élevée de 2638 F g^{-1} (1319 C g^{-1}) à 1 A g^{-1} [231]. Duan et al ont recouvert de Ni_{12}P_5 sur le noyau en Au, formant la structure noyau – coque, qui a fourni une capacité spécifique de 807 F g^{-1} (282 C g^{-1}) à $0,2 \text{ A g}^{-1}$ [232]. De plus, le groupe de Chen a été le premier à utiliser des nanoplaques de NH_4NiPO_4 comme matériau d'électrode. La capacité spécifique de ce nouveau matériau était de 1513 F g^{-1} (832 C g^{-1}) à 5 A g^{-1} ; toutefois, seulement 56% ont été retenus lorsque la densité de courant a été multipliée par quatre [233].

➤ Matériaux d'électrode à plusieurs composants contenant du nickel

La combinaison de divers composants en un seul matériau d'électrode devient un moyen efficace. Par exemple, l'électrodéposition de PPy sur NiCo_2S_4 a entraîné une augmentation de la capacité surfacique deux fois plus grande, atteignant $9,8 \text{ F cm}^{-2}$ à 5 mA cm^{-2} [234]. La combinaison de trois composants, à savoir NiCo_2S_4 , Ni-Mn LDH et le graphène, s'est

également révélée supérieure à celle de deux composants. La capacité spécifique du composite à trois composants était même supérieure à la somme des composites à deux composants [235]. En outre, l'hybridation de l'hydroxyde de nickel, du nanotube de carbone et du polymère conducteur, qui constituent les trois principaux types de matériaux de supercondensateur, a contribué à une capacité étonnamment élevée de 3262 F g^{-1} (1957 C g^{-1}) à 5 mV s^{-1} [236]. Les exemples ou prototypes ne sont qu'une goutte d'eau dans l'océan. La diversité des matériaux offre un choix énorme.

I.3.3.2 Méthode synthétique

La plupart des matériaux à base d'oxydes susmentionnés subissent un processus de recuit. Ce procédé vise à déloger les résidus organiques dans les précurseurs, qui servent de modèles (agents directeurs de morphologie) et / ou de donneurs d'ions hydroxyle. Dans le même temps, la cristallinité augmente et la teneur en eau diminue.

I.3.3.3 Approches d'assemblage

Trois types de protocoles d'assemblage d'électrodes ont été bien établis. Le premier est la méthode de coulée en suspension commercialisée. Tout d'abord, les matériaux d'électrode sont mélangés avec des liants et des additifs conducteurs. Deuxièmement, le mélange est collé / brossé / raclé, et finalement il est extrudé sur le collecteur de courant sous pression. Le second est la croissance / dépôt direct de matériaux d'électrode sur les collecteurs de courant (substrats conducteurs). Le troisième est la filtration sous vide. À savoir, les matériaux actifs sont mélangés avec des matériaux conducteurs à base de carbone, et ils sont filtrés dans un morceau de papier flexible à l'aide d'un pompage.

I.3.3.4 Collecteurs de courant

Le collecteur de courant le plus largement utilisé est de nos jours à la mousse de nickel. En revanche, dans les batteries, la feuille d'aluminium est la plus largement utilisée. D'autres feuilles métalliques ou mousses métalliques, telles que le titane, l'acier inoxydable et le cuivre, ont également été essayées. Comme son nom l'indique « collecteur de courant », la résistance interne du collecteur de courant doit être aussi faible que possible. De plus, l'interface entre le collecteur de courant et le matériau actif doit également être manipulée avec précaution. Le contact entre eux doit être suffisamment intime pour éviter le détachement de matériaux et pour réduire la résistance interne globale. Les mousses de nickel présentant plusieurs avantages par rapport à d'autres matériaux (notamment une conductivité élevée, une fabrication facile et un coût bas) ont été facilement commercialisés. Les mousses de nickel, en tant que substrats réticulaires et poreux, fournissent suffisamment de canaux de

diffusion. De nos jours, les capteurs de courant attrayants sont des dérivés du carbone, tels que le papier fibre de carbone / graphène ou la mousse de carbone. Certaines sont obtenues par carbonisation de textiles de coton. La légèreté et la flexibilité en font des candidats uniques en tant que collectionneurs actuels. De plus, leur stabilité inestimable dans les électrolytes, en particulier dans les électrolytes aqueux, complète les avantages. Les inconvénients des collecteurs de courant à base de carbone, par exemple, l'incompatibilité entre les matériaux à base de carbone et à base de nickel, la nature hydrophobe du carbone ou la faible mouillabilité dans les électrolytes aqueux, ont été résolus par une modification de surface telle qu'un traitement au plasma O_3 ou à l'acide. La fragilité à haute température et son coût élevé sont d'autres inconvénients. La réduction des prix et l'amélioration de la robustesse structurelle sont deux orientations futures. Pour les applications flexibles de supercondensateurs, les tissus recouverts de métal (tels que Ag ou Au) par pulvérisation cathodique sont également des candidats prometteurs. Un excellent substrat, qui peut fournir des électrons et servir de canal pour un transfert à haut débit, doit encore être développé pour la commercialisation.

I.3.3.5 Électrolytes

La plupart des chercheurs s'engagent dans la perfection des matériaux pour électrodes. Cependant, l'électrolyte est également un composant important car les processus électrochimiques se déroulent à l'interface entre le matériau d'électrode et l'électrolyte. Par conséquent, la signification des électrolytes ne peut être négligée. L'interaction entre eux doit être examinée de près et le mécanisme doit être élaboré. Les électrolytes couramment utilisés pour les réactions à base de nickel sont des solutions alcalines, car les ions hydroxyle sont nécessaires pour les réactions redox. Cependant, les solutions alcalines aqueuses ont des fenêtres de potentiel limitées par le fait que le potentiel d'équilibre thermodynamique de la séparation de l'eau est de 1,23 V. En revanche, les électrolytes organiques ont des fenêtres de potentiel plus larges, allant même jusqu'à 4 V. Néanmoins, l'utilisation d'électrolytes organiques dans les matériaux à base de nickel fait défaut. Le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium ($TEABF_4$) dans du carbonate de propylène a été rapporté [237]. La capacité de NiO dans cet électrolyte était de 170 F g^{-1} (680 C g^{-1}) à 1 A g^{-1} . La fenêtre potentielle du test CV était de - 2 à 2 V. Malheureusement, les électrolytes organiques présentent généralement des coûts élevés, une faible conductivité ionique, une inflammabilité et une toxicité élevée. Par conséquent, si des électrolytes organiques évaporables et toxiques doivent être utilisés, une encapsulation stricte des dispositifs devient cruciale. Cette situation

problématique nous pousse à trouver un meilleur remplaçant. Les liquides ioniques devraient constituer un choix idéal pour remplacer les électrolytes organiques dangereux / volatils. Les excellentes caractéristiques des liquides ioniques, telles qu'une grande fenêtre à potentiel électrochimique, une conductivité ionique élevée, une bonne stabilité thermique, une non-combustibilité et une non-toxicité, leur permettent de devenir l'électrolyte de choix. L'étude des matériaux à base de nickel utilisant des liquides ioniques comme électrolytes est déficiente. Un article a adopté l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIM-PF₆) à température ambiante comme électrolyte [238]. Le dispositif constitué avait une fenêtre de potentiel de 3 V et sa capacité était de 174 F g⁻¹ (522 C g⁻¹) à 10 mV s⁻¹. Les courbes de CV étaient assez rectangulaires et identiques à celles des matériaux de type EDLC à base de carbone. Cela offre une nouvelle ère pour l'orientation future de la recherche.

Lorsque l'électrolyte est aqueux, l'électrode doit être hydrophile. Au contraire, lorsqu'elle est non aqueuse, le besoin pour l'électrode devient simultanément hydrophobe. Une capacité ne peut être générée que si les pores des matériaux d'électrode sont plus grands que ceux de l'électrolyte. Les ions peuvent-ils pénétrer ou s'insérer dans le matériau d'électrode, générant une capacité. Dans les électrolytes aqueux, la différence de rayon cationique, de concentration et de viscosité du solvant affecte la conductivité ionique et la diffusion et, par conséquent, la capacité est influencée.

De plus, les électrolytes à l'état liquide peuvent présenter des fuites si la couche d'emballage est brisée. Des électrolytes à l'état solide avec une meilleure sécurité peuvent être intégrés sur une seule puce, aptes pour les applications portables / portables. En général, les ions se transfèrent plus rapidement dans les électrolytes à l'état liquide que leurs équivalents à l'état solide. Par conséquent, les réactions rédox cinétiquement entravées nuisent à la capacité de vitesse des supercondensateurs à semi-conducteurs.

I.3.3.6 Descripteurs

Normalement, une configuration à trois électrodes (ou configuration à une seule électrode de travail) est adoptée pour l'évaluation du matériau car elle est très efficace pour analyser les réactions redox. Cependant, la haute sensibilité de cette configuration peut induire des erreurs importantes, surestimant la capacité du matériau. Tandis que la configuration à deux électrodes imite la situation de fonctionnement réelle, les résultats reflètent de manière objective les performances d'un dispositif dans des applications réelles [239].

Apparemment, à partir des sections précédentes, la plupart des articles publiés sont simplement concentrés sur la capacité gravimétrique spécifique acquise à partir des tests

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

utilisant une configuration à trois électrodes. Cette capacité spécifique gravimétrique est devenue le facteur de mérite universellement accepté. Pour comparer les performances de manière quantitative et exhaustive sous différents angles, les capacités spécifiques surfaciques et volumétriques sont deux autres descripteurs importants. De même, outre la densité d'énergie gravimétrique et la densité de puissance gravimétrique, les résultats surfaciques et volumétriques correspondants doivent également être indiqués. Lorsque ces valeurs sont comparées, la charge en masse doit également être spécifiée. Gogotsi et Simon ont déjà indiqué que la charge massique devrait être de l'ordre de 10 mg cm^{-2} [240]. Bien qu'il soit difficile de respecter ce critère, une charge massique élevée ($1\text{--}10 \text{ mg cm}^{-2}$) est pratique et préférable pour la fabrication du dispositif. À l'exception des appareils miniatures, la charge massique devrait être au moins supérieure à 1 mg cm^{-2} . Sinon, une comparaison correcte est difficile. Les raisons pour ne pas choisir d'épaisseur élevée sont que la conductivité est réduite et que les mauvaises propriétés mécaniques conduisent à la fragmentation des films minces.

La stabilité du cycle est un autre paramètre d'évaluation critique. Cependant, il manque des normes sur le choix de la densité de courant et des temps de cycle. Pour évaluer le déchargement instantané de la charge, ainsi que pour gagner du temps lors de l'évaluation du matériau, une densité de courant élevée est une condition préalable. Pour justifier une longue durée de vie, des milliers de cycles sont également nécessaires. D'après les exemples susmentionnés pour différents types de matériaux contenant du nickel, il est évident que les valeurs expérimentales ont une large distribution, même si la phase du matériau est exactement la même. Parfois, cette incohérence était due à l'incohérence dans les méthodes d'évaluation et à la confusion dans le calcul des métriques. Plusieurs bonnes critiques ont déjà été publiées pour normalisation [240,241].

L'efficacité coulombique (également appelée efficacité faradique) et l'efficacité énergétique sont deux autres descripteurs rarement mentionnés pour évaluer les performances des supercondensateurs. Le premier met l'accent sur le rapport de la charge en sortie / entrée, tandis que le second souligne le rapport de l'énergie en sortie / l'entrée. La perte d'énergie peut être due aux réactions secondaires indésirables dans la batterie ou à l'acceptation unidienne de l'énergie.

Le terme « site électroactif » est un terme couramment rencontré dans les articles apparentés. Il est toujours associé à la surface spécifique BET. Il est dommage que la preuve directe de sites électro-actifs soit encore insuffisante. Pas toute la surface n'est électrochimiquement active. La conductivité est un autre mot fréquemment utilisé pour comparer différents matériaux. La caractérisation de la conductivité est généralement effectuée par spectroscopie

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

d'impédance électrochimique (EIS). Malheureusement, certains facteurs liés, autres que la conductivité du matériau, a un impact important sur les résultats de l'EIS. Bien qu'un modèle de circuit équivalent soit toujours établi et que les paramètres de chaque composant soient simulés, l'analyse précise fait encore défaut. En résumé, il n'existe toujours pas d'observation expérimentale permettant d'énoncer de manière convaincante l'altération des performances.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une revue bibliographique générale sur les nanomatériaux et leurs types. Par la suite, une focalisation particulière sur les hydroxydes et les oxydes de Nickel nanostructurés d'hydroxyde et d'oxyde du nickel a été réalisée (méthodes de synthèse, structures, propriétés et applications).

Cette synthèse bibliographique a été également consacrée aux stockages d'énergie électrochimique et ses différents processus, comme dans les supercondensateurs (constituants, caractéristiques, applications récentes) et leurs différents types (capacitifs, pseudo-capacitifs et hybrides). En particulier, nous relatons les supercondensateurs à base de nickel qui est le sujet de cette étude expérimentale.

Références bibliographiques

- [1] C. Ostiguy, B. Roberge, C. Woods, B. Soucy « Les nanoparticules de synthèse : connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST » IRSST(2010).
www.irsst.qc.ca
- [2] P.H.C. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych « Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities » *Materials Research* (2009) 12:1-39
- [3] L. Wang, Y.Tang, L. Wang, H. Zhu, X. Meng, Y. Chen, Y. Sun, X. J. Yang, P.Wan « Fast conversion of redox couple on Ni(OH)₂/C nanocomposite electrode for high-performance nonenzymatic glucose sensor » *J Solid State Electrochem* (2015) 19:851–860 doi 10.1007/s10008-014-2689-3
- [4] H. Yang, H.Xu, M.Li, L.Zhang, Y. Huang, X. Hu « Assembly of NiO/Ni(OH)₂/PEDOT Nanocomposites on Contra Wires for Fiber-Shaped Flexible Asymmetric Supercapacitors » *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2016) 8:3:1774-1779. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09526>
- [5] P. Oliva, J. Leonard, J. F. Laurent, S.A.F.T., C. Delmas, J. J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, A. d. Guibert « Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxo-hydroxides » *J. Power Sources*(1982) 8: 229-255.
- [6] J.D.Bernal, H.D.Megaw «The function of hydrogen in intermolecular forces » *Proc.R.Soc.London, Ser.A* (1935)151:384.
- [7] C. Coudun « Effets du dodécylsulfate sur la précipitation d'hydroxydes de nickel » These de doctorat (2006) Centre Énergétique et Procédés, laboratoire SCPI - Ecole des Mines de Paris.
- [8] C. Faure, C. Delmas, M. Fouassier « Characterization of a turbostratic α -nickel hydroxide quantitatively obtained from an NiSO₄ solution » *J.Power Sources* (1991) 35: 279-290
- [9] M. C. Bernard, P. Bernard, M. Keddou, S. Senyari, H.Takenouti « Characterization of new nickel hydroxides during the transformation of α -Ni(OH)₂ to β - Ni(OH)₂ by ageing » *Electrochimica Acta* (1996) 41: 91-93.
- [10] M. Rajamathi, P. V. Kamath, R. Seshadri « Polymorphism in nickel hydroxide: role of interstratification » *J.Material Chemistry* (2000)10: 503-506.
- [11] C. Delmas, C. Tessier « Stacking faults in the structure of nickel hydroxide: a rationale of its high electrochemical activity » *J. Mater. Chem*(1997) 7(8):1439-1443.
- [12] H. Bode, K.Dehmelt, J .Witte « Zur Kenntnis der Nickel hydroxide lektrode-I. Über das Nickel (II)-Hydroxidhydrat » *Electrochim. Acta* (1966) 11:1079-1087.

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

- [13] M.Figlarz, J.Guenot, S.L.Bihan.C.R.Acad Sci Paris, C270 (1970) 2131.
- [14] L. Neel « Les métamagnétiques ou substances antiferromagnétiques à champ seui» Nuovo Cimento (1957) 6:942-960.10.1007 /BF02834705).
- [15] P.Genin, A .Delahaye-Vidal, K.Tekaia-Elhsissen, M.Figlarz « Preparation and characterization of α -type nickel hydroxides obtained by chemical precipitation: study of the anionic species» Eur . J.Solid State Inorg.Chem (1991)28:505-518
- [16] A .Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, N.Sac-Epée, K.Tekaia-Elhsissen, A.Audemmer, M.Figlarz « Structural and textural investigations of the nickel hydroxide electrode »Solid State Ionics (1996) 84:239-248
- [17] A .Delahaye-Vidal, K.T. Elhsissen, P.Genin , M. Figlarz « Thermal behaviour of α -type nickel hydroxides » Eur .J.Solid State Inorg.Chem, (1994) 31:823-832
- [18] O .Glemser, J .Einerhand « Über höhere Nickelhydroxyde» Z .Anorg, Allg.Chem (1950) 261:26-42. <https://doi.org/10.1002/zaac.19502610103>
- [19] A.N.Mansour, C .A.Melendres, M.Pankuc, R .A.Brizzolara «X-Ray Absorption Fine Structure Spectra and the Oxidation State of Nickel in Some of Its Oxycompounds » Electrochem. Soc (1994) 141:L69
- [20] C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller « Structural classification and properties of the layered oxides »Physica B+C (1980) 99: 81-85
- [21] F.P.Kober « Analysis of the Charge-Discharge Characteristics of Nickel-Oxide Electrodes by Infrared Spectroscopy » J.Electrochem Soc (1965) 112: 1064
- [22] U.Palmqvist, I.Eriksson, J.Garcia- Garcia, N.Simic, E. Ahlberg, A.Sjövall «On the misuse of the crystal structure model of the Ni electrode material » J.Power Sources (2001) 99;15-25
- [23] R .Barnard, C.F.Randell, F.L.Tye « Studies concerning charged nickel hydroxide electrodes I. Measurement of reversible potentials »J.Appl.Electrochem, (1980) 10:109–125 <https://doi.org/10.1007/BF00937345>
- [24] P.C.Yu, C.M.Lampert « In-situ spectroscopic studies of electrochromic hydrated nickel oxide films » Solar Energy Materials (1989)19:1-16.
- [25] D.S.Hall, D.J. Lockwood, C. Bock, B.R. MacDougall « Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties »Proc. R. Soc. A (2014) 471: 20140792.

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

- [26] T.N. Ramesh, P.V. Kamath « Synthesis of nickel hydroxide: effect of precipitation conditions on phase selectivity and structural disorder » *J. Power Sources* (2006) 156: 655–661.
- [27] R. Barnard, C.F. Randell, F.L.Tye « Studies concerning the ageing of α and β -Ni(OH)₂ in relation to nickel–cadmium cells » In *Proc. 12th Int. Power Sources Symp. Brighton, September 1980* (ed. J Thompson), (1981) 401–425. London, UK Academic Press.
- [28] S.Illia, M. Jobbágy, A.E. Regazzoni, M.A.Blesa « Synthesis of nickel hydroxide by homogeneous alkalization. Precipitation mechanism » *Chem. Mater* (1999) 11: 3140–3146.
- [29] D.S.Hall, D.J. Lockwood, S. Poirier, C. Bock, B.R. MacDougall « Applications of in situ Raman spectroscopy for identifying nickel hydroxide materials and surface layers during chemical aging » *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2014)6: 3141–3149.
- [30] H.Wallner, K. Gatterer « Growth of pure Ni(OH)₂ single crystals from solution-control of the crystal size » *Z. Anorg. Allg. Chem* (2002) 628: 2818– 2820.
- [31] R.S. McEwen « Crystallographic studies on nickel hydroxide and the higher nickel oxides » *J. Phys. Chem* (1971) 75: 1782-1789.
- [32] C.C. Streinz, A.P. Hartman, S., Motupally J.W. Weidner « The effect of current and nickel nitrate concentration on the deposition of nickel hydroxide films » *J. Electrochem. Soc.* (1995) 142:1084–1089.
- [33] R.S. Jayashree, P.V. Kamath « Factors governing the electrochemical synthesis of α -nickel (II) hydroxide » *J. Appl. Electrochem* (1999) 29:449–454.
- [34] A.D. McNaught, A .Wilkinson, M .Nic, J .Jirat, B .Kosata, A. Jenkins « IUPAC compendium of chemical terminology (the ‘gold book’) on-line corrected version. Oxford, UK: Blackwell Scientific Publications» (2014)
- [35] O.F. Tower « Note on colloidal nickel hydroxide » *J. Phys. Chem*(1923). 28: 176–178. (doi:10.1021/j150236a009)
- [36] O.F .Tower, M.C. Cooke « On the preparation of colloidal solutions of nickel and cobalt hydroxides and some other compounds of these metals » *J. Phys. Chem* (1921) 26: 728–735. (doi:10.1021/j150224a003)
- [37] L.L Hench, J.K West « The sol-gel process » *Chem. Rev* (1990) 90:33–72. (doi:10.1021/cr00099a003)
- [38] M.K. Carpenter, D.A. Corrigan « Photoelectrochemistry of nickel hydroxide thin films » *J. Electrochem. Soc.* (1989)136:1022.

- [39] M. Osinska, T. Stefanowicz, D. Paukszta « Nickel hydroxide ageing time influence on its solubility in water acidified with sulphuric acid » *J. Hazard. Mater* (2004)112:177–182.
- [40] C. Greaves, M.A. Thomas « Refinement of the structure of deuterated nickel hydroxide, Ni(OD)₂ by powder neutron diffraction and evidence for structural disorder in samples with high surface area » *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* (1986) 42:51-55.
- [41] C. Tessier, L. Guerlou-Demourgues, C. Faure, M.T. Basterreix, G. Nabias, C. Delmas « Structural and textural evolution of zinc-substituted nickel hydroxide electrode materials upon ageing in KOH and upon redox cycling » *Solid State Ionics* (2000) 133:11–23.
- [42] M. Dixit, G.N. Subbanna, P.V. Kamath « Homogeneous precipitation from solution by urea hydrolysis: a novel chemical route to the α -hydroxides of nickel and cobalt » *J. Mater. Chem* (1996)6:1429–1432. (doi:10.1039/JM9960601429)
- [43] A. Rabenau « The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry » *Angew. Chemie Int* (1985) 24:1026–1040. (doi:10.1002/anie.198510261) [English edition]
- [44] L.X. Yang, Y.J. Zhu, H. Tong, Z.H. Liang, L.Li, L. Zhang « Hydrothermal synthesis of nickel hydroxide nanostructures in mixed solvents of water and alcohol » *J. Solid State Chem* (2007) 180:2095–2101. (doi:10.1016/j.jssc.2007.05.009)
- [45] L. Dong, Y. Chu, W. Sun « Controllable synthesis of nickel hydroxide and porous nickel oxide nanostructures with different morphologies » *Chem. Eur. J* (2008) 14:5064–5072. (doi:10.1002/chem.200701627)
- [46] X. Ma, J. Liu, X. Gong, R. Che « A facile phase transformation method for the preparation of 3D flower-like β -Ni(OH)₂/GO/CNTs composite with excellent supercapacitor performance » *J. Mater. Chem* (2014)12:692–696.
- [47] Y.Fan, Z.Yang, X. Cao, P. Liu, S. Chen, Z.Cao « Hierarchical macroporous Ni(OH)₂ for non-enzymatic electrochemical sensing of glucose » *J. Electrochem. Soc* (2014) 161: 201–206.
- [48] R. Lumbroso « Process for obtaining metallic hydroxides » EP. Register Patent # EP0559590 (1993)
- [49] S. Deabate, F. Fourgeot, F. Henn « X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy analysis of new nickel hydroxide obtained by electro dialysis » *J. Power Sources* (2000) 87:125–136. (doi:10.1016/S0378-7753(99)00437-1)
- [50] L. Xu, Y.S. Ding, C.H. Chen, L. Zhao, C. Rimkus, R. Joesten, S.L. Suib « 3D flowerlike α - nickel hydroxide with enhanced electrochemical activity synthesized by microwave-assisted hydrothermal method » *Chem. Mater* (2007) 20, 308–316. (doi:10.1021/cm702207w)

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

- [51] Z. Zhu, N. Wei, H. Liu, Z. He « Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Ni(OH)₂ architectures and their in situ thermal conversion to NiO » *Adv. Powder Technol* (2011) 22:422–426. (doi:10.1016/j.appt.2010.06.008)
- [52] A.K. Mondal, D. Su, S. Chen, J. Zhang, A. Ung, G. Wang « Microwave-assisted synthesis of spherical β-Ni(OH)₂ superstructures for electrochemical capacitors with excellent cycling stability » *Chem. Phys. Lett* (2014) 610–611, 115–120. (doi:10.1016/j.cplett.2014.07.025)
- [53] J. Yan, Z. Fan, W. Sun, G. Ning, T. Wei, Q. Zhang, R. Zhang, L. Zhi, F. Wei « Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(OH)₂/graphene and porous graphene electrodes with high energy density » *Adv. Funct. Mater* (2012) 22:2632–2641. (doi:10.1002/adfm.201102839)
- [54] P. Jeevanandam, Y. Kolytyn, A. Gedanken « Synthesis of nanosized α-nickel hydroxide by a sonochemical method » *Nano Lett* (2001) 1:263–266. (doi:10.1021/nl010003p)
- [55] J. Bao, Y. Zhu, Q.S. Xu, Y.H. Zhuang, R.D. Zhao, Y.Y. Zeng, H.L. Zhong « Structure and electrochemical performance of Cu and Al codoped nanometer α-nickel hydroxide » *Adv. Mater. Res* (2012)479:230–233 (doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.479-481.230)
- [56] J. Bao, Y. Zhu, Z. Zhang, Q. Xu, W. Zhao, J. Chen, W. Zhang, Q. Han « Structure and electrochemical properties of nanometer Cu substituted α-nickel hydroxide » *Mater. Res. Bull* (2013) 48: 422–428. (doi:10.1016/j.materresbull.2012.10.059)
- [57] Q. Xu, Y. Zhu, Q. Han, R. Zhao, Y. Zhuang, Y. Liu, S. Zhang, C. Miao « Preparation of Yb-substituted α-Ni(OH)₂ and its physicochemical properties » *J. Alloys Compd* (2014) 584: 1–6. (doi:10.1016/j.jallcom.2013.08.097)
- [58] M. Vidotti, R.P. Salvador, S.I. Córdoba de Torresi « Synthesis and characterization of stable Co and Cd doped nickel hydroxide nanoparticles for electrochemical applications » *Ultrason. Sonochem* (2009)16:35–40 (doi:10.1016/j.ultsonch.2008.07.006)
- [59] A. Gedanken « Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials » *Ultrason. Sonochem* (2004) 11:47–55. (doi:10.1016/j.ultsonch.2004.01.037)
- [60] X. Liu, L. Yu « Synthesis of nanosized nickel hydroxide by solid-state reaction at room temperature » *Mater. Lett* (2004) 58:1327–1330. (doi:10.1016/j.matlet.2003.09.054)
- [61] C. Delmas « The Effect of Cobalt on the Chemical and Electrochemical Behaviour of the Nickel Hydroxide Electrode » *Solid State Ionics* (1992) 135-145.
- [62] A.K. Shukla, S. Venugopalan, B. Hariprakash « Nickel-based rechargeable batteries » *Journal of Power Sources* (2001) 100: 125-148.

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

- [63] R. A. Huggins, H. Prinz, M. Wohlfahrt-Mehrens, L. Jorissen, W. Witschel « Proton insertion reactions in layered transition metal oxides » *Solid State Ionics* (1994) 70/71: 417-424
- [64] S. Le Bihan, J. Guenot, M. Figlarz « Sur la cristallogénèse de l'hydroxyde de nickel » *C.R.Acad.Sc.Paris*(1970) 270 : 2131-2133
- [65] S. Le Bihan, M. Figlarz « Croissance de l'hydroxyde de nickel à partir d'un hydroxyde de nickel turbostratique » *J. Crystal Growth* (1972) 13/14 : 458-461
- [66] Q. Song, Z. Tang, H. Guo, S. L. I. Chan « Structural characteristics of nickel hydroxides synthesized by a chemical precipitation route under different pH values » *J. power sources* (2002) 112: 428-434
- [67] R. Acharya, T. Subbaiah, S. Anand, R. P. Das « Effect of preparation parameters on electrolytic behaviour of turbostratic nickel hydroxide » *Materials Chemistry and Physics* (2003) 81: 45-49
- [68] L.Guerlou-Demourgues, C. Delmas « Electrochemical behaviour of the Manganese Substituted Nickel Hydroxydes » *J. Electrochem. Soc* (1996) 143: 561-566
- [69] A. Cressent, V. Pralong, A. Audemer, J.-B. Leriche, A. Delahaye-Vidal, J.-M. Tarascon, « Electrochemical performance comparison between β -type mixed nickel cobalt hydroxides prepared by various synthesis routes » *Solid State Science* (2001) 3: 65-80.
- [70] V. Pralong, Y. Chabre, A. Delahaye-Vidal, J. M. Tarascon « Study of the contribution of cobalt additive to the behavior of the nickel oxyhydroxide electrode by potentiodynamic techniques » *Solid State Ionics* (2002) 147: 73-84
- [71] H. Zhou, Z. Zhou « Preparation, structure and electrochemical performances of nanosized cathode active material $\text{Ni}(\text{OH})_2$ » *Solid State Ionics* (2005), 176:1909-1914
- [72] P. V. Kamath, G. N. Subbanna, « Electroless nickel hydroxide: synthesis and characterization » *J.Applied Electrochemistry* (1992) 22: 478-482
- [73] DJ.Lockwood « Light scattering from electronic and magnetic excitations in transitionmetal halides » In *Light scattering in solids III* (eds M Cardona, G Güntherodt) (1982) 59–92. Berlin,Germany: Springer.
- [74] A.Szytula, A.Murasik, M. Balanda « Neutron diffraction study of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ » *Phys. Status Solidi B* (1971) 43: 125–128. (doi:10.1002/pssb.2220430113)
- [75] T.Enoki, I. Tsujikawa « Specific heat of a quasi-two-dimensional antiferromagnet $\text{Ni}(\text{OH})_2$ » *J. Phys. Soc. Jpn* (1978)45:1515–1519. (doi:10.1143/JPSJ.45.1515)

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

- [76] T.Takada, Y.Bando, M.Kiyama, H.Miyamoto, T. Sato « The magnetic property of Ni(OH)₂ » J. Phys. Soc. Jpn (1966) 21:2745–2746. (doi:10.1143/JPSJ.21.2745)
- [77] X.H. Liu, W. Liu, X.K. Lv, F. Yang, X. Wei, Z.D. Zhang, D.J. Sellmyer « Magnetic properties of nickel hydroxide nanoparticles » J. Appl. Phys (2010)107:083919. (doi:10.1063/1.3374468)
- [78] J.D. Rall, MS Seehra, ES. Choi « Metamagnetism and nanosize effects in the magnetic properties of the quasi-two-dimensional system β -Ni(OH)₂ » Phys. Rev. B (2010)82:184403. (doi:10.1103/PhysRevB.82.184403)
- [79] S.D. Tiwari, K.P. Rajeev « Paramagnetic to ferromagnetic transition and superparamagnetic blocking in Ni(OH)₂ nanoparticles » Phys. Rev. B (2008)77:224430.
- [80] P. Hermet, L. Gourrier, J.L. Bantignies, D. Ravot, T. Michel, S. Deabate, P. Boulet, F. Henn « Dielectric, magnetic, and phonon properties of nickel hydroxide » Phys. Rev. B (2011)84:235211. (doi:10.1103/PhysRevB.84.235211)
- [81] J. Yu, Y. Hai, B. Cheng « Enhanced photocatalytic H₂-production activity of TiO₂ by Ni(OH)₂ cluster modification » J. Phys. Chem. C (2011)115: 4953–4958. (doi:10.1021/jp111562d)
- [82] F. Bardé, P.L. Taberna, J.M. Tarascon, M.R. Palacín « Evidence for electronic and ionic limitations at the origin of the second voltage plateau in nickel electrodes, as deduced from impedance spectroscopy measurements » J. Power Sources (2008)179:830–836. (doi:10.1016/j.jpowsour.2008.01.045)
- [83] S. Deabate, F. Henn, S. Devautour, J.C. Giuntini « Conductivity and dielectric relaxation in various Ni(OH)₂ samples » J. Electrochem. Soc (2003)150:J23–J31. (doi:10.1149/1.1573203)
- [84] A. Motori, F. Sandrolini, G. Davolio « Electrical properties of nickel hydroxide for alkaline cell systems » J. Power Sources (1994) 48:361–370. (doi:10.1016/0378-7753(94)80032-4)
- [85] A. Palencsár, D. Scherson « In situ resistance measurements of single particle microelectrodes as a function of their state of charge » ECS Meeting Abstracts MA (2005)2005–01:112.
- [86] A. Palencsár, D.A. Scherson « In situ resistance measurements of single particle spherical Ni(OH)₂ microelectrodes as a function of their state of charge » Electrochem. Solid-State Lett. (2005) 8:A328–A332. (doi:10.1149/1.1904508)

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

- [87] I. Palencsár, D. Scherson « In situ interparticle resistance measurements for materials of relevance to battery applications » ECS Meeting Abstracts MA (2006)2006–01: 258. <http://ma.ecsdl.org/content/MA2006-01/5/258>.
- [88] J. McBreen « Nickel hydroxides. In Handbook of battery materials (eds C Daniel, JO Besenhard) » (2011)149–168, 2nd edn. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA.
- [89] J.L. Bantignies, S. Deabate, A. Righi, S. Rols, P. Hermet, J.L. Sauvajol, F. Henn « New insight into the vibrational behavior of nickel hydroxide and oxyhydroxide using inelastic neutron scattering, far/mid-infrared and Raman spectroscopies » J. Phys. Chem. C (2008) 112:2193–2201. (doi:10.1021/jp075819e)
- [90] C.Housecroft , A.Sharpe « Chimie inorganique » Bruxelles/Paris, De Boeck ,septembre 2010 ,1097 p .278 .
- [91] M.V. Nikolić, V. Blagojevi, K.M. Paraskevopoulos, T.T. Zorba, D. Vasiljevi-Radovi, P.M. Nikoli, M.M. Risti « Far Infrared Properties of Sintered NiO » J.the European Ceramic Society (2007) 27:469–474
- [92] J.D. Desai, S.K. Min, K.D. Jung, O.S. Joo « Spray pyrolytic synthesis of large area NiO_x thin films from aqueous nickel acetate solutions » (2006) 253:1781–1786.
- [93] S. Perusin « Consequences de l'oxydation haute temperature sur l'injection de defauts et le comportement mecanique des materiaux metalliques» thèse de doctorat, Université Toulouse (2004) .
- [94] <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Oxyde-de-nickel-II.html>
- [95] S. Le Pevedic «Etude de la formation et de l'oxydation de couches minces d'alliages Al-Ni après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni(111) » thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-PARIS VI (2007).
- [96] A .Barbier « Interfaces métal – oxyde à couplage d'échange magnétique» Matière Condensée [cond-mat]. Université Louis Pasteur - Strasbourg I (2003). fftel-00416593f.
- [97] R. Barir « Caractérisation Spectroscopique des Couches minces d'oxyde de Nickel (NiO) Elaborées par Spray» Thèse de doctorat. Université Kasdi Merbah Ouargla (2008).
- [98] E. Beach, S. Brown, K. Shqau, M. Mottern, Z. Warchol, P. Morris« Solvothermal synthesis of nanostructured NiO, ZnO and Co₃O₄ microspheres » Materials Letters (2008) 62:1957-1960.
- [99] C. T. Meneses, W. H. Flores, F. Garcia, J. M. Sasaki« A simple route to the synthesis of high-quality NiO nanoparticles» J.Nanoparticle Research (2007) 9:501-505.

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

- [100] P. Palanisamy «Biosurfactant mediated synthesis of NiO nanorods » *Materials Letters* (2008)62:743-746.
- [101] B. Sasi, K. G. Gopchandran « Preparation and characterization of nanostructured NiO thin films by reactive-pulsed laser ablation technique » *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2007 91:1505-1509).
- [102] B. Subramanian, M. Ibrahim, V. Senthilkumar, K. R. Murali, V. S. Vidhya, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran « Optoelectronic and electrochemical properties of nickel oxide (NiO) films deposited by DC reactive magnetron sputtering » *Physica B* (2008) 403:4104–4110.
- [103] S.Koussi Daoud « Préparation électrochimique et caractérisation de couches nanostructurées de semi-conducteurs de type p pour cellules photovoltaïques hybrides » These de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, Ecole doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre (2016).
- [104] S. Chakrabarty, K. Chatterjee « Synthesis and Characterization of Nano-Dimensional Nickelous Oxide (NiO) Semiconductor» *J. Physics science* (2009) 13:245-250.
- [105] B.A. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addouc «Effect of the precursor solution concentration on the NiO thin film properties deposited by spray pyrolysis » *J.C. Bernède, pyrolysis* (2006) 90:1381–1392.
- [106] J. Gangwar, K. Kumar, S. k. Tripathi « NiO-based nanostructures with efficient optical and electrochemical properties for high-performance nanofluids » *Nanotechnology* (2013) 24:415705.
- [107] R. L. Huffman «Development, Fabrication, and Characterization of Transparent. Electronic Devices » thèse de master de science, université Oregon state (2002).
- [108] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada « Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering» (1993) 236 :27–31.
- [109] Y .Ghalmi « Etude du comportement électrochimique et optique de couches minces d'oxyde de nickel (NiO) ; application en photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Faculté de technologie –Université Ferhat Abbas-Setif1–Algérie (2019).
- [110] T. Brouri « Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO» Thèse de doctorat d'Université Paris-Est (2011) .<https://theses.hal.science/tel-0064817>
- [111] https://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_68-12/FicheTox_68.pdf

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

- [112] P. Puspharajah, S. Radhakrishna, A. K. Arof « Transparent Conducting Lithium-Doped Nickel Oxide Thin Films by Spray Pyrolysis Technique » (1997)32 :3001–3006 doi:10.1023/A:1018657424566
- [113] S. A. Boudjemline « Realisation et caractérisation de cellules photovoltaïques plastiques » Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale d'Angers -Université D'angers (2004) <https://theses.hal.science/tel-00011294>.
- [114] S.Ferhati, F.Laichie, M.S. Nesrat « Synthèse et caractérisation de couches minces d'oxyde de nickel dopé au de cuivre par spray pyrolyse solaire» Mémoire de master academique- Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued-Algérie (2022).
- [115] N.A. Samoom, H. K. Atty, A. A. W. Ashoor, A. A. Hateef « Effect thickness on structural and optical properties of NiO thin films » I.J.Physics. Chemistry and Mathematics (2013)1:01 – 08
- [116] M.Harzelli «Elaboration et caractérisation des couches minces de NiO dopé par le Potassium » Mémoire de master de l'Université Mohamed Khider de Biskra -Algérie (2019).
- [117] S.Kemache « Élaboration et caractérisation de couches minces de $Ni_{1-x}Zn_xO$ » Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa (2014).
- [118] R. Romero, F. Martin, J.R. R. Barrado, D. Leinen « Synthesis and characterization of nanostructured nickel oxide thin films prepared with chemical spray pyrolysis » Thin Solid Films (2010) 518, 4499-4502
- [119] <http://www.ampere.cnrs.fr/parcourspedagogique/zoom/18e/bouteilleleyde/>
- [120] http://www.physique.vije.net/1STI/electricite_m.php?page=condensateurs1
- [121] J. Come « Caractérisation électrochimique de matériaux à insertion de Li pour supercondensateurs hybrides à haute densité d'énergie» Thèse de Doctorat, Université Toulouse III (2012)
- [122] H. Becker « Low voltage electrolytic capacitor » U.S. Patent (1957) 2800616
- [123] R.A. Rightmire « Electrical energy storage apparatus » U.S. Patent (1966) 3288641
- [124] H. Helmholtz « Studien über electrische Grenzsichten » Annalen der Physik und Chemie (1879) 243:337-382
- [125] M. Endo, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, K. Ishii « High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC's); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Activated Carbons » Carbon science (2001) 1:117-128
- [126] IEA « Report on the first phase of the IEA implementing agreement for hybrid electric vehicle technology and programmes » International Energy Agency (1999) 1993-1999

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

- [127] P. Simon, Y. Gogotsi « Materials for electrochemical capacitors» *Nature Materials* (2008) 7: 845-854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>
- [128] K. Naoi « Nanohybrid Capacitor: The Next Generation Electrochemical Capacitors » *Fuel Cells* (2010) 10 825.
- [129] F. Thissandier «Elaboration de micro-supercondensateurs à base d'électrodes en silicium nanostructuré : des nanomatériaux aux dispositifs» *Agricultural sciences. Université de Grenoble* (2013)
- [130] B.E. Conway « Electrochemical Supercapacitors » *Scientific Fundamentals and Technological Applications* (1999).
- [131] G. Gouy « Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte» *J. Phys.Theor.Appl*(1910) 9 :457-468 .DOI:10.1051/jphys:019100090045700
- [132] G. Gouy « Les Comptes Rendus de l'académie des sciences» (1910) 149 : 654.
- [133] D.L. Chapman « LI. A contribution to the theory of electrocapillarity » *Philos. Mag* (1913) 25: 475-481.
- [134] O. Stern « Zur Theorie Der Elektrolytischen Doppelschicht » *Z. Elektrochem* (1924) 30:508-516.
- [135] D.C. Grahame «Entropy, enthalpy and free energy of the electrical double layer at an ideal polarized electrode.part I.thermodynamic theory » *J. Chemical Physics* (1948) 16: 1117.
- [136] D.C. Grahame « The electrical double layer and the theory of electrocapillarity» *Chemical Reviews* (1947) 41:441-501.
- [137] C. Lokhande, D. Dubal, O.S. Joo « Metal oxide thin film based supercapacitors» *Current Applied Physics* (2011) 11: 255-270.
- [138] J.P. Zheng, T.R. Low « A New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors » *J. Electrochemical Society* (1995) 142 :L6.
- [139] C.C. Hu, K.H. Chang, M.C. Lin, Y.T. Wu « Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO₂ for next generation supercapacitors » *Nano Letter* (2006) 6: 2690.
- [140] W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, Y. Takasu, « Preparation of Ruthenic Acid Nanosheets and Utilization of Its Interlayer Surface for Electrochemical Energy Storage» *Angewandte Chemie-International Edition* (2003) 42: 4092-4096.
- [141] H.Y. Lee, J.B. Goodenough «Supercapacitor behavior with KCl electrolyte » *J.Solid State Chemistry* (1999) 144: 220-223.

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

- [142] K. R. Prasad, N. Miura «Potentiodynamically deposited nanostructured manganese dioxide as electrode material for electrochemical redox supercapacitors » *Journal of Power Sources* (2004) 135:354-360.
- [143] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger « Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor » *Chemistry of Materials* (2004) 16: 3184-3190. doi:10.1021/cm049649j
- [144] T. Brousse, P.L Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger, P. Simon «Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO₂ aqueous electrochemical supercapacitor » *J.Power Sources* (2007) 173 :633-641.
- [145] J.W. Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M.B. Sassin, O. Crosnier « Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes » *MRS Bulletin* (2011)36:513-522.
- [146] X. Xiong, D. Ding, D. Chen, G. Waller, Y. Bu, Z. Wang, M. Liu « Three-dimensional ultrathin Ni(OH)₂ nanosheets grown on nickel foam for high-performance supercapacitors » *Nano Energy* (2015)11:154-161.
- [147] G.A. Snooka, P. Kaob, A.S. Best « Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes» *Journal of Power Sources* (2011) 196: 1-12.
- [148] A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfeld, J.P. Ferraris « Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors» *Journal of Power Sources* (1994) 47: 89-107.
- [149] A. Laforgue, P. Simon, J.F. Fauvarque «Chemical synthesis and characterisation of fluorinated polyphenylthiophene: application to energy storage » *Synthetic Metals*, 123 (2001) 311-319.
- [150] M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi « Polymer-Based Supercapacitors » *Journal of Power Sources* (2001)97-98:812-815.
- [151] K. Naoi, S. Suematsu, A. Manago « Electrochemistry of Poly (1,5- diaminoanthraquinone) and Its Application in Electrochemical Capacitor Materials » *J.Electrochemical Society*(2000) 147: 420.
- [152] G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay, D. Bellanger « Performance and stability of electrochemical capacitor based on anthraquinone modified activated carbon» *J. Power Source* (2011)196 : 4117-4122.
- [153] D. Pech, D. Guay, T. Brousse, D. Bélanger « Concept for Charge Storage in

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

Electrochemical Capacitors with Functionalized Carbon Electrodes » *Electrochemical Solid State Letter* (2008) 11:A202.

[154] L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin « Adjustment of electrodes potential window in an asymmetric carbon/MnO₂ supercapacitor » *J. Power Sources* (2011) 196: 580-586.

[155] M. Mastragostino, R. Paraventi, A. Zanelli « Supercapacitors Based on Composite Polymer Electrodes » *J. Electrochemical Society* (2000) 147: 3167.

[156] A. Balducci, W.A. Henderson, M. Mastragostino, S. Passerini, P. Simon, F. Soavi « Cycling stability of a hybrid activated carbon//poly (3-methylthiophene) supercapacitor with N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide ionic liquid as electrolyte » *Electrochimica Acta* (2005) 50:2233-2237.

[157] G.G. Amatucci, F. Badway, A. Du Pasquier « Intercalation compounds for battery materials » *Electrochemical Society* (2000) 99: 344-359.

[158] V. Augustyn, J. Come, M. Lowe, J. W. Kim, P-L. Taberna, S. H. Tolbert, H. D. Abruña, P. Simon, B. Dunn « High-rate electrochemical energy storage through Li⁺ intercalation pseudocapacitance » *Nature materials* (2013) 12 :518

[159] N. Böckenfeld, A. Balducci « On the use of lithium vanadium phosphate in high power devices » *J. Power Sources* (2013) 235: 265-273.

[160] K. Naoi, S. Ishimoto, Y. Isobe, S. Aoyagi « High-rate nano-crystalline Li₄Ti₅O₁₂ attached on carbon nano-fibers for hybrid supercapacitors » *J. Power Sources* (2010) 195:6250-6254.

[161] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp « Carbon properties and their role in supercapacitors » *J. Power Sources* (2006) 157: 11-27.

[162] R. Kötz, M. Carlen « Principles and applications of electrochemical capacitors » *Electrochimica Acta* (2000) 45: 2483-2498.

[163] C. Portet, P.L. Taberna, P. Simon, C. L. Robert « Modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications » *Electrochimica Acta* (2004) 49: 905-912.

[164] <http://www.defense.gouv.fr/dga/actualite-dga/2010/dix-huit-tonnes-ont-roule-a-la-pile-a-combustible>.

[165] <http://www.bluecar.fr>.

[166] <http://www.carttech.fr/news/mazda-i-loop-condensateur-39765977.html>.

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

- [167] http://www.automobilemagazine.fr/essais/citroen/premier_essai_citroen_c3_e_hdi_le_s_top_start_sans_bruit_ni_vibrations.html.
- [168] <http://automobile.challenges.fr/dossiers/20110323.LQA0318/innovations-valeo-la-chasse-au-co2-estouverte.html>.
- [169] www.maxwell.com.
- [170] <http://www.bombardier.com/>.
- [171] http://www.tarbes-infos.com/IMG/pdf/DP_Alstom_STEEM_010709.pdf.
- [172] P. Simon, Y. Gogotsi « Charge storage mechanism in nanoporous carbons and its consequence for electrical double layer capacitors » P. T. Roy. Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences (2010) 368: 3457.
- [173] <http://www.autobloggreen.com/tag/hybrid%20bus/>.
- [174] J.R. Miller, P. Simon « Materials science. Electrochemical capacitors for energy management » Science (2008) 321:651.
- [175] <http://www.ic.gc.ca/eic/site/wei-iee.nsf/fra/00177.html>
- [176] J.R. Miller, A.F. Burke « Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications» Electrochemical Society Interface (2008) 17:53-57.
- [177] <http://www.supercondensateur.com/article6/souris-sans-fil-supercondensateur-rechargeinstantaneeingenius-dx-eco.html>.
- [178] <http://www.pcworld.fr/2011/10/31/materiel/carte-graphique/gigabyte-geforce-gtx-560-windforce-2x/520913/>.
- [179] <http://www.industrie.com/it/un-circuit-pour-booster-les-flash-a-led-des-appareils-photo.12638>.
- [180] O. Langlois « Conception d'un réseau de secours électrique pour l'aéronautique» Thèse, Laboratoire d'Electrotechnique et d'Electronique Industrielle (2006).
- [181] H. Xiao, F. Qu, X. Wu « Ultrathin NiO nanoflakes electrode materials for supercapacitors » Appl. Surf. Sci (2016) 360: 8–13.
- [182] K.C. Liu, M.A. Anderson « Porous Nickel Oxide/Nickel Films for Electrochemical Capacitors » J. Electrochem. Soc (1996) 143: 124–130.
- [183] A.M. Abdalla , R. P. Sahu, C. J .Wallar, R.Chen, I.Zhitomirsky , I.K. Puri « Nickel oxide nanotube synthesis using multiwalled carbon nanotubes as sacrificial templates for supercapacitor application » Nanotechnology (2017) 28 : 075603

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

- [184] S. Wang, W.Li, L.Xin, M.Wu, W.Sun, X. Lou « Pollen-inspired synthesis of porous and hollow NiO elliptical microstructures assembled from nanosheets for high-performance electrochemical energy storage » *Chem. Eng. J.* (2017) 321: 546–553.
- [185] X. Qi, W.Zheng, X.Li, G.He «Multishelled NiO Hollow Microspheres for High-performance Supercapacitors with Ultrahigh Energy Density and Robust Cycle Life » *Sci. Rep.* (2016) 6 :33241.
- [186] P. Shi et al, Pei Shi, R. Chen, L. Hua, L. Li, R. Chen, Y. Gong, C. Yu, J. Zhou, B. Liu, G. Sun, W.Huang « Highly Concentrated, Ultrathin Nickel Hydroxide Nanosheet Ink for Wearable Energy Storage Devices » *Adv. Mater* (2017) 29:1703455.
- [187] V. Srinivasan, J.W. Weidner « Studies on the Capacitance of Nickel Oxide Films: Effect of Heating Temperature and Electrolyte Concentration » *J. Electrochem. Soc* (2000) 147 :880–885.
- [188] A. Motori, F.Sandrolini, G.Davolio «Electrical properties of nickel hydroxide for alkaline cell systems » *J. Power Sources* (1994) 48 :361–370.
- [189] H. Jiang, J.Ma, C.Li «Mesoporous Carbon Incorporated Metal Oxide Nanomaterials as Supercapacitor Electrodes » *Adv. Mater* (2012) 24:4197–4202.
- [190] R.R. Salunkhe, Y.H.Lee, K.H.Chang, J.M.Li, P.Simon, J.Tang, N.L.Torad « Nanoarchitected Graphene-Based Supercapacitors for Next-Generation Energy-Storage Applications » *Chem. Eur. J* (2014) 20:13838–13852.
- [191] R.R. Salunkhe, R. R. Salunkhe, S.H.Hsu, K. C. W. Wu, Y. Yamauchi « Large-Scale Synthesis of Reduced Graphene Oxides with Uniformly Coated Polyaniline for Supercapacitor Applications» *ChemSusChem*(2014) 7 : 1551–1556.
- [192] P.C.Chen, G.Shen, Y.Shi, H.Chen, C.Zhou « Preparation and Characterization of Flexible Asymmetric Supercapacitors Based on Transition-Metal-Oxide Nanowire/Single-Walled Carbon Nanotube Hybrid Thin-Film Electrodes» *ACS Nano* (2010) 4 :4403–4411.
- [193] D.W.Wang, F. Li, H.M.Cheng « Hierarchical porous nickel oxide and carbon as electrode materials for asymmetric supercapacitor» et al., *J. Power Sources* (2008)185 :1563–1568.
- [194] X. Ma, J.Liu, C.Liang, X.Gong, R.Che « A facile phase transformation method for the preparation of 3D flower-like β -Ni(OH)₂/GO/CNTs composite with excellent supercapacitor performance » *J. Mater. Chem. A* (2014) 2:12692–12696.

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

- [195] D. He, G.Liu, A.Pang, Y.Jiang, H.Suo, C.Zhao « A high-performance supercapacitor electrode based on tremella-like $\text{NiCo}_2\text{O}_4@/\text{NiO}$ core/shell hierarchical nanostructures on nickel foam» *Dalton Trans* (2017) 46 :1857–1863.
- [196] P. Cao, L.Wang, Y.Xu, W.Fu, W.Ma « Facile hydrothermal synthesis of mesoporous nickel oxide /reduced grapheme oxide composites for high performance electrochemical supercapacitor» *Electrochim. Acta* (2015) 157:359–368.
- [197] B. Dong, M.Li, S.Chen, D.Ding, W.Weil, G.Gao, S.Ding « Formation of $\text{g-C}_3\text{N}_4@/\text{Ni}(\text{OH})_2$ Honeycomb Nanostructure and Asymmetric Supercapacitor with High Energy and Power Density » *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2017) 9 :17890-17896.
- [198] C.Wang, J.Xu, M.F.Yuen, J.Zhang, Y.Li, X.Chen, W.Zhang « Hierarchical Composite Electrodes of Nickel Oxide Nanoflake 3D Graphene for High-Performance Pseudocapacitors» *Adv. Funct. Mater* (2014) 24:6372–6380.
- [199] X. Ma, Y.Li, Z.Wen, F.Gao, C.Liang, R.Che « Ultrathin $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ Nanoplates Vertically Grown on Nickel-Coated Carbon Nanotubes as High-Performance Pseudocapacitor Electrode Materials» *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2015) 7 :974–979.
- [200] M. Jing, C.Wang, H.Hou, Z.Wu, Y.Zhu, Y.Zhu, Y.Yang, X.Jia, Y.Zhang, X.Ji «Ultrafine nickel oxide quantum dots embedded with few-layer exfoliated graphene for an asymmetric supercapacitor :Enhanced capacitances by alternating voltage »*J. Power Sources* (2015) 298: 241–248.
- [201] J. Huang, T.Lei, X.Weil, X.Liu, T.Liu, D.Cao, J.Yin, G.Wang «Effect of Al-doped $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ nanosheets on electrochemical behaviors for high performance supercapacitor application » *J. Power Sources* (2013) 232: 370–375.
- [202] P. Bhojane, S.Sen, P.M.Shirage « Enhanced electrochemical performance of mesoporous NiCo_2O_4 as an excellent supercapacitive alternative energy storage material» *Appl. Surf. Sci* (2016) 377 :376–384.
- [203] T. Kim, A. Ramadoss, B. Saravanakumar, G. K.Veerabramani, S. J. Kim « Synthesis and characterization of NiCo_2O_4 nanoplates as efficient electrode materials for electrochemical supercapacitors » *Appl. Surf. Sci* (2016) 370 :452–458.
- [204] L. Wang, X.Jiao, P.Liu, Y.Ouyang, X.Xia, W.Lei, Q.Hao « Self-template synthesis of yolk-shelled NiCo_2O_4 spheres for enhanced hybrid supercapacitors » *Appl. Surf. Sci* (2017) 427 :174–181.

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

- [205] L. Jiang, Y. Sui, J. Qi, Y. Chang, Y. He, Q. Meng, F. Wei, Z. Sun, Y. Jin «Hierarchical Ni-Co layered double hydroxide nanosheets on functionalized 3D-RGO films for high energy density asymmetric supercapacitor » *Appl. Surf. Sci* (2017) 426 :148–159.
- [206] C. Guan, J. Liu, C. Cheng, H. Li, X. Li, W. Zhou, H. Zhang, H. J. Fan «Hybrid structure of cobalt monoxide nanowire @ nickel hydroxide nitrate nanoflake aligned on nickel foam for high-rate supercapacitor » *Energy Environ. Sci* (2011) 4: 4496–4499
- [207] D. Shi, L. Zhang, X. Yin, T. J. Huang, H. Gong «A one step processed advanced interwoven architecture of Ni(OH)₂ and Cu nanosheets with ultrahigh supercapacitor performance » *J. Mater. Chem. A* (2016) 4 : 12144–12151.
- [208] L. Zhang, C. Tang, H. Gong « Temperature effect on the binder-free nickel copper oxide nanowires with superior supercapacitor performance » *Nanoscale* (2014) 6 :12981–12989.
- [209] I. C. Chang, T. T. Chen, M. H. Yang, H. T. Chiu, C. Y. Lee «Self-powered electrochemical deposition of Cu@Ni(OH)₂ nanobelts for high performance pseudocapacitors » *J. Mater. Chem. A* (2014) 2 : 10370–10374.
- [210] X. Zheng, Y. Ye, Q. Yang, B. Geng, X. Zhang «Ultra nickel –copper carbonate hydroxide hierarchical nanowire networks for high-performance supercapacitor electrodes » (*Chem. Eng. J* (2016) 290: 353–360.
- [211] Y. Lu, B. Jiang, L. Fang, F. Ling, F. Wu, B. Hu, F. Meng, K. Niu, F. Lin, H. Zheng «An investigation of ultrathin nickel-iron layered double hydroxide nanosheets grown on nickel foam for high-performance supercapacitor electrodes » *J. Alloy. Compd* (2017) 714:63–70.
- [212] A. K. Singh, K. Mandal « Engineering of high performance supercapacitor electrode based on Fe-Ni/Fe₂O₃-NiO core/shell hybrid nanostructures » *J. Appl. Phys* (2015) 117: 105101.
- [213] J. Bhagwan, S. Rani, V. Sivasankaran, K. L. Yadav, Y. Sharma «Improved energy storage ,magnetic and electrical properties of aligned, mesoporous and high aspect ratio nanofibers of spinel-NiMn₂O₄ » *Appl. Surf. Sci* (2017) 426 :913–923.
- [214] X. L. Guo, X. Y. Liu, X. D. Hao, S. J. Zhu, F. Dong , Z. Q. Wen , Y. X. Zhang « Nickel-Manganese layered double hydroxide nanosheets supported on nickel foam for high-performance supercapacitor electrode materials » *Electrochim. Acta* (2016) 194:179–186.

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

- [215] M. Li, F.Liu, X.B.Zhang, J.P.Cheng «A comparative study of Ni–Mn layered double hydroxide/carbon composites with different morphologies for supercapacitors » PCCP (2016) 18 : 30068-30078.
- [216] H. Chen, Y.Ai, F.Liu, X.Chang, Y.Xue, Q.Huang, C.Wang, H.Lin, S.Han «Carbon-coated hierarchical Ni-Mn layered double hydroxide nanoarrays on Ni foam for flexible high-capacitance supercapacitors » Electrochim. Acta (2016) 213: 55–65.
- [217] Y. Xi, G.WeirJ.Li, X.Liu, M.Pang , Y.Yang, Y.Ji , V.Yu.Izotov; Q.Guo, W.Han «Facile synthesis of MnO₂-Ni(OH)₂ 3D ridge-like porous electrode materials by seed-induce method for high-performance asymmetric supercapacitor » Electrochim. Acta (2017) 233:26–35.
- [218] H. Chen, X.Chang, D.Chen, J.Liu, P.Liu,Y.Xue, H.Lin, S.Han « Graphene-Karst cave flower-like Ni-Mn layered double oxides nanoarrays with energy storage electrode» Electrochim. Acta (2016) 220 :36–46.
- [219] C. Wu et al «Hybrid reduced graphene oxide nanosheet supported Mn–Ni–Co ternary oxides for aqueous asymmetric supercapacitors » ACS Appl. Mater. Interfaces (2017) 9 : 19114 -19123.
- [220] L. Li, Y.Zhang, F.Shi, Y.Zhang, J.Zhang, C.Gu, X.Wang, J.Tu « Spinel Manganese–Nickel–Cobalt Ternary Oxide Nanowire Array for High-Performance Electrochemical Capacitor Applications» ACS Appl. Mater. Interfaces (2014)6:18040–18047.
- [221] L. Lin,T.Liu, J.Liu ,R.Sun,J.Hao, K.Ji, Z.Wang «Facile synthesis of groove-like NiMoO₄ hollow nanorods for high performance supercapacitors» Appl. Surf. Sci (2016) 360 :234–239.
- [222] S.E. M.Fard, J.Shamsi, M.Ayazpour « 2D high-ordered nanoporous NiMoO₄ for high-performance supercapacitors » Ceram. Int. (2015) 41:1831–1837.
- [223] K.Xiao, L.Xia, G. Liu, S.Wang, L.X.Ding, H. Wang«Honeycomb-like NiMoO₄ ultrathin nanosheet arrays for high-performance electrochemical energy storage » J. Mater. Chem. A (2015) 3 :6128–6135.
- [224] D. Sheberla , J.C Bachman , J.S Elias , C.J. Sun, Y. S.Horn, M. Dincă «Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance » Nature Mater (2017) 16: 220.
- [225] J. Yang , P. Xiong, C. Zheng, H. Qiu, M. Wei « Metal–organic frameworks: a new promising class of materials for a high performance supercapacitor electrode » J. Mater. Chem. A (2014) 2 : 16640–16644.

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Énergie

- [226] P. Wen , P.Gong, J. Sun, J. Wang, S.Yang « Design and synthesis of Ni-MOF/CNT composites and rGO/carbon nitride composites for an asymmetric supercapacitor with high energy and power density » *J. Mater. Chem. A* (2015) 3 : 13874–13883.
- [227] J. Xiao, L.Wan , S.Yang , F.Xiao , S.Wang « Design Hierarchical Electrodes with Highly Conductive NiCo₂S₄ Nanotube Arrays Grown on Carbon Fiber Paper for High-Performance Pseudocapacitors » *Nano Lett* (2014) 14 :831-838.
- [228] S. Surendran, R.K. Selvan, « Growth and Characterization of 3D Flower-Like β -NiS on Carbon Cloth: A Dexterous and Flexible Multifunctional Electrode for Supercapattery and Water-Splitting Applications » *Adv. Mater. Interfaces* (2017) 5: 1701056.
- [229] A.A. Abdelhamid, X.Yang, J.Yang, X.Chen, J. Y.Ying « Graphene-wrapped nickel sulfide nanoprisms with improved performance for Li-ion battery anodes and supercapacitors» *Nano Energy* 26 (2016) 425–437.
- [230] K. Zhou , W. Zhou, L. Yang, J. Lu, S. Cheng, W. Mai, Z. Tang, L. Li, S. Chen « Ultrahigh-Performance Pseudocapacitor Electrodes Based on Transition Metal Phosphide Nanosheets Array via Phosphorization: A General and Effective Approach » *Adv. Funct. Mater*(2015)25:7530–7538.
- [231] S.Liu, K.V.Sankar, A.Kundu, M.Ma, J.Y.Kwon, S.C.Jun« Honeycomb-Like Interconnected Network of Nickel Phosphide Heteronanoparticles with Superior Electrochemical Performance for Supercapacitors » *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2017) 9 : 21829-21838.
- [232] S. Duan, R. Wang, « Au/Ni₁₂P₅ core/shell nanocrystals from bimetallic heterostructures: in situ synthesis, evolution and supercapacitor properties » *NPG Asia Mater* (2014) 6 : 1-7.
- [233] C. Chen ,N.Zhang , X.Liu, Y.He,H.Wan,B.Liang,R.Ma, A.Pan , V.A.L.Roy «Polypyrrole-Modified NH₄NiPO₄·H₂O Nanoplate Arrays on Ni Foam for Efficient Electrode in Electrochemical Capacitors » *ACS Sustainable Chem. Eng* (2016) 4 : 5578–5584.
- [234] M. Yan ,Y.Yao , J.Wen ,L.Long,M.Kong , G.Zhang ,X.Liao ,G.Yin , Z.Huang «Construction of a Hierarchical NiCo₂S₄@PPy Core–Shell Heterostructure Nanotube Array on Ni Foam for a High-Performance Asymmetric Supercapacitor » *ACS Appl. Mater. Interfaces* (1944) 8 : 24525-24535.

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Nano-Structurés dans le Stockage d'Energie

- [235] H. Wan, J.Liu, Y.Ruan, L.Lv, L.Peng, X.Ji, L.Miao, J.Jiang « Hierarchical Configuration of NiCo₂S₄ Nanotube@Ni–Mn Layered Double Hydroxide Arrays/Three-Dimensional Graphene Sponge as Electrode Materials for High-Capacitance Supercapacitors » ACS Appl. Mater. Interfaces (2015) 7: 15840-15847.
- [236] W. Jiang, D. Yu, Q. Zhang, K. Goh, L.Weil, Y. Yong, R. Jiang, J. Wei, Y. Chen « Ternary hybrids of amorphous nickel hydroxide–carbon nanotube-conducting polymer for supercapacitors with high energy density, excellent rate capability, and long cycle life » Adv. Funct. Mater(2015) 25 : 1063–1073.
- [237] N. Padmanathan, S.Selladurai, M.K.Rahul, C.O'Dwyer « NiO hybrid nanoarchitecture - based pseudocapacitor in organic electrolyte with high rate capability and cycle life » Ionics (2015) 21: 2623–2631.
- [238] H. Liu, P. He, Z.Li, Y.Liu «A novel nickel-based mixed rare-earth oxide/activated carbon supercapacitor using room temperature ionic liquid electrolyte» Electrochim. Acta (2006) 51: 1925–1931.
- [239] M.D. Stoller, R.S. Ruoff « Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors » Energy Environ. Sci (2010) 3:1294–1301.
- [240] Y. Gogotsi, P. Simon « True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage» Science Magazine (2011) 334:917–918.
- [241] Z. Sanliang, P. Ning, «Supercapacitors performance evaluation » Adv. Energy Mater. (2015) 5: 1401401-1401419.



*Chapitre II : Techniques d'Elaboration et de
Caractérisation*

II.1 Méthodes de synthèse

II.2 Techniques de caractérisation

Nous avons rappelé dans le chapitre 1, les nanomatériaux, les nanoparticules à base des hydroxydes et des oxydes de Nickel, les méthodes de synthèse, les propriétés ainsi que leurs différentes applications dans les divers domaines.

Compte tenu de la diversité des domaines d'applications des hydroxydes et des oxydes métalliques, un effort important de la recherche sur ces matériaux est consacré à l'évolution et l'amélioration des méthodes d'élaboration qui nécessitent de faibles coûts et qui permettent l'obtention de matériaux de taille et de formes contrôlées à l'échelle nanométrique, ayant des propriétés intéressantes : chimiques, diélectriques, catalytiques, ... etc.

II.1 Méthodes de synthèse

Les nanoparticules sont synthétisées selon deux approches : par la voie descendante « Top-down », qui contient les méthodes physiques et mécaniques, ou par la voie ascendante « Bottom-up », qui comprend les méthodes chimiques de production (Figure II.1).

L'approche Top-down, basée sur la décomposition graduelle d'un matériau massif jusqu'à atteindre des tailles nanométriques, après l'application de chocs violents et de fortes déformations. Ce qui produit des nanoparticules avec des défauts de broyage, mais avec une capacité de production plus volumineuse.

Pour l'approche Bottom-up, les nanoparticules sont obtenues par des processus de nucléation et de croissance à partir des atomes ou molécules isolés comme entités de départ. Dans cette voie, les principales catégories de réactions qui peuvent avoir lieu en phase solide, liquide ou gazeuse, sont la réduction de sels métalliques, ou la décomposition de précurseurs inorganiques. Ce qui permet la production d'une plus grande diversité d'architectures avec une homogénéité des produits et un meilleur contrôle de tailles et distributions nanométriques. Les conditions de synthèse doivent être contrôlées pour que les nanoparticules résultantes soient caractérisées par des :

- Tailles identiques (monotailles) avec distribution uniforme (monodispersées) et morphologie semblable.
- Compositions chimiques identiques pour le coeur et la surface des particules, et structure cristalline désirée entre les différentes nanoparticules.

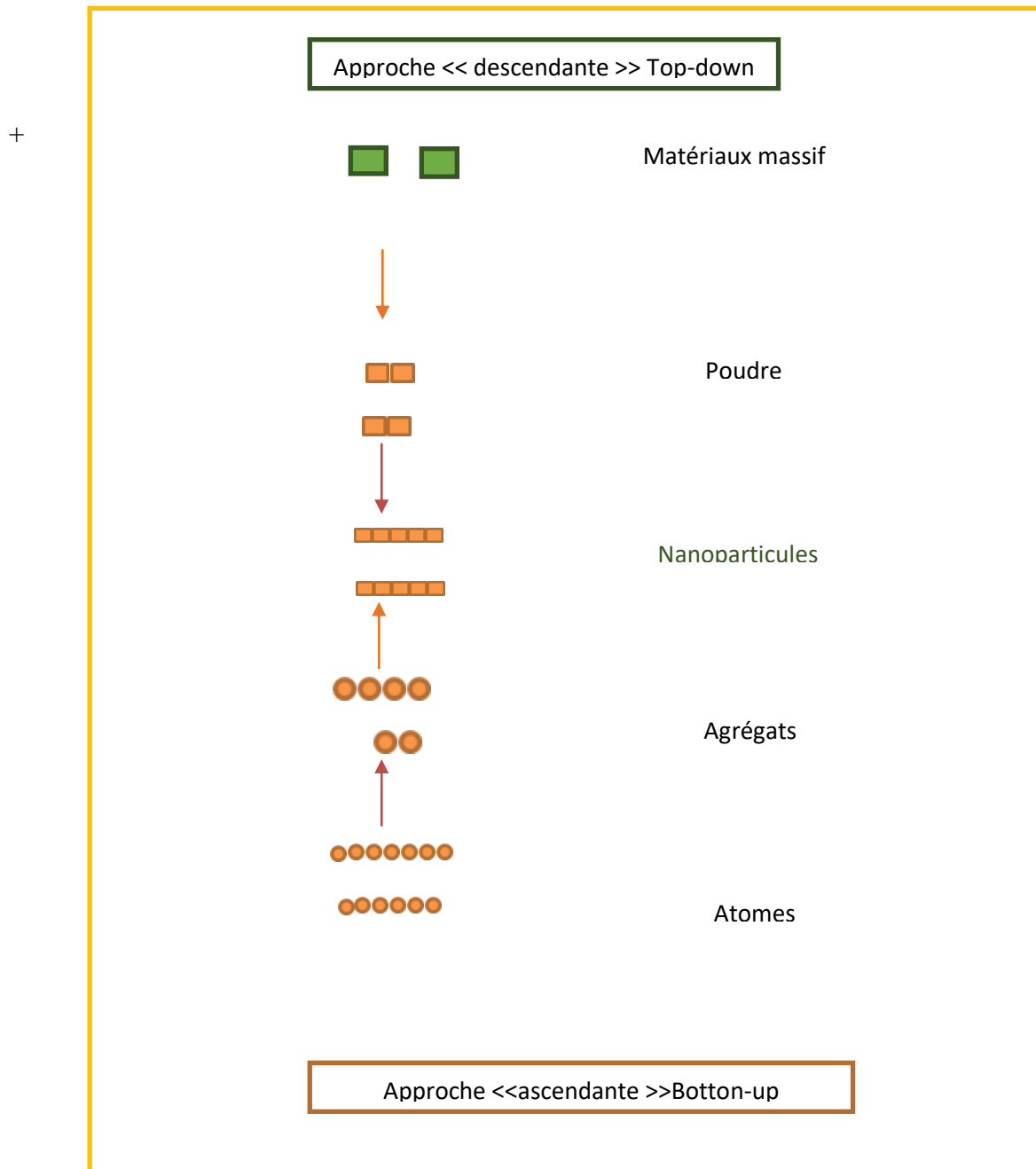


Figure II.1: Approches de synthèse des nanoparticules.

II.1.1 Méthodes physiques et mécaniques

La synthèse des nanoparticules par des méthodes physiques est basée sur une nucléation homogène de vapeur sursaturée qui peut être effectuée par refroidissement ou par réaction chimique ou encore par ces deux procédés, à partir de précurseurs solides, liquides ou gazeux. Les méthodes physiques facilitent un meilleur contrôle de la taille, la morphologie et l'environnement local des nanoparticules déposées ou liées la plupart du temps à un substrat. Cependant, elles nécessitent un matériel lourd et coûteux pour un rendement souvent très limité. Nous citons quelques méthodes de synthèse physique :

Chapitre II : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation

a. Pulvérisation cathodique (sputtering) : procédé de dépôt et condensation d'une vapeur métallique sur un substrat à partir de bombardement d'une source solide (le matériau cible) qui joue le rôle de cathode, par un gaz ionisé par une décharge électrique produite au voisinage de la cible sous pression réduite (0.1 à 100 Pa), appelé plasma (souvent d'ions d'Ar⁺ et d'électrons), ayant une énergie suffisamment élevée de (10 à 1000 eV), supérieure à l'énergie de cohésion du matériau à pulvériser (2 à 10 eV).

b. Évaporation thermique : technique de chauffage d'un matériau à déposer à très haute température (évaporation de ces atomes sous vide), avec pression de vapeur supérieure à celle restante dans la cuve à vide ($< 10^{-6}$ Torr). Les atomes de vapeur condensée sur un substrat forment alors une couche mince.

c. Spray Pyrolyse : Elle consiste à pulvériser, une solution ou une suspension contenant des précurseurs sous forme de gouttelettes, à l'aide d'une buse, puis passées dans un four pour être converties en nanoparticules d'oxyde, généralement.

d. Méthode de SHS (Self-propagating **H**igh temperature **S**ynthesis) ou autocombustion : est un phénomène d'autopropagation à partir d'une réaction exothermique amorcée par un faible apport d'énergie extérieure. Elle consiste à chauffer une solution de précurseurs (ou sous forme de poudre pressée), très rapidement à températures élevées nécessaire à son emballement, avec l'aide d'un combustible. La poudre obtenue possède une surface spécifique élevée de l'ordre de 50 m²/g et une densité plus faible d'environ 1.5 fois à la densité théorique.

e. La mécanosynthèse un procédé de la métallurgie des poudres qui se fait par des moyens mécaniques (broyeur) et l'utilisation d'énergie mécanique, pour réduire la taille de grain du matériau. Il existe plusieurs types de broyeurs comme l'attritor, le broyeur vibrateur et le broyeur planétaire à haute énergie qui sont constitués d'une ou plusieurs jarres avec billes (en acier, agate, alumine ou zircon), le nombre de bille étant déterminé à partir de la masse de poudre à synthétiser. La mécano synthèse est influencée par plusieurs paramètres : la nature des billes et des jarres, le rapport masse bille/masse poudre, l'énergie du broyeur, le degré de remplissage, le temps de broyage, la température, l'atmosphère et la contamination.

II.1.2 Méthodes chimiques

Aujourd'hui plusieurs méthodes chimiques de synthèse sont disponibles et permettent d'obtenir des nanoparticules avec une variété de tailles, de morphologies et une distribution de tailles relativement étroite ainsi qu'un contrôle précis via l'ajustement de divers paramètres

Chapitre II : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation

de réaction tels que la température, le temps de réaction et la nature et concentration des réactifs. Généralement ces méthodes présentent l'avantage d'être simples, souvent quantitatives et peu coûteuses. Nous citons ici les méthodes chimiques les plus couramment utilisées :

a. Méthode sol-gel : L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution gélification ». C'est une voie chimique humide permettant typiquement la synthèse des oxydes métalliques sous différentes formes (poudre, couche mince, fibre...), à partir de précurseurs moléculaires en solution, par une suite de réactions chimiques d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation à une température de traitement faible proche de l'ambiante. Elle consiste à la transformation d'un état liquide appelé « sol », qui correspond à une dispersion stable des molécules ou de particules colloïdales [1] obtenues à partir de sels métalliques ou de composés organométalliques, dans un solvant organique (alcool: méthanol, éthanol, ...), vers un état solide appelé « gel », qui est composé d'un réseau tridimensionnel interconnecté d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la rigidité du matériau. Ce gel est ensuite séché par diverses méthodes puis calciné à basses températures pour obtenir le matériau avec la forme désirée.

b. Méthode polyol : un procédé de préparation de poudres métalliques par chimie douce. Elle a été décrite initialement par Fievet en 1989 et, est détaillée dans un livre récent [2]. Ce procédé consiste en une précipitation directe des précurseurs métalliques (oxyde, hydroxyde, acétate, chlorure, ...) en suspension, dans un polyol liquide (solvant, réducteur, et surfactant) et à chauffer jusqu'à des températures élevées pouvant arriver à la température d'ébullition du polyol (généralement entre 150 °C et 250 °C). Les polyols liquides les plus couramment utilisés sont les α -diols (éthylène glycol, propylène glycol...) et les éthers glycols (diéthylène glycol). Ils sont caractérisés par leur particularité à la fois polaire et réducteur et leur point d'ébullition élevé, qui leur permet de solubiliser un grand nombre de sels métalliques.

c. Dépôt de vapeur chimique (Chemical Vaporated Deposition) (CVD) : procédé utilisé pour produire des matériaux sous forme de nanoparticules, nanotubes, nanofils, nanocristaux,... Elle repose sur la décomposition des précurseurs gazeux qui s'accumulent généralement sur un substrat (plaquette de silicium ou lamelle de quartz) sous vide et à températures élevées, à l'aide d'un catalyseur déposé à la surface du substrat pour activer la réaction chimique entre le précurseur gazeux et le substrat [3], pour générer le dépôt désiré. Cependant, les températures élevées de dépôt pourraient créer des contraintes résiduelles importantes qui dépendent fortement des caractéristiques mécaniques du substrat et des

couches à déposer, pendant le refroidissement, et qui peuvent influencer la qualité et les performances du produit final.

d. Électrodéposition : L'électrodéposition aussi appelée électroplacage est une technique de la déposition électrolytique qui consiste à faire circuler un courant électrique entre la cathode, qui correspond la pièce à recouvrir, et l'anode qui est l'électrode auxiliaire dans une solution contenant des ions métallique à déposer provenant généralement de sels métalliques (chlorures, sulfates...), appelée électrolyte. Les phénomènes chimiques dans ce procédé sont l'oxydation (les électrons céder l'anode et passent en électrolyte) et la réduction (les ions chargés positivement se dirigent vers la cathode et forment un recouvrement métallique) suivant la réaction :



où \mathbf{Mn}^+ est l'ion, \mathbf{e} est la charge d'électron, \mathbf{n} est le nombre total des électrons transférés dans la réaction et \mathbf{M} l'atome. Il est possible d'obtenir des tailles de grains nanométriques, ceci est liée aux conditions d'élaboration (la nature du bain électrolytique, la nature de la cathode, le pH, la conductivité, la température, la vitesse de dépôt, les additifs, la densité de courant, ...). Cette méthode d'élaboration peut présenter l'inconvénient d'incorporer des impuretés dans l'électrolyte, ce qui influence fortement le comportement physico-chimique du dépôt.

L'électrodéposition présente l'avantage d'être une méthode peu coûteuse et efficace pour la création de films minces. Cependant, la compréhension des propriétés électrochimiques de l'électrolyte est importante car ces derniers gouvernent la solubilité du sel dans la solution, la réaction de transfert de charge, la conductivité ionique et la morphologie des films déposés ou des électrodes de travail.

e. Méthode Coprecipitation

La Co-précipitation est une méthode de synthèse de chimie douce classique et couramment développée dans l'industrie chimique. Elle consiste à la formation d'un produit insoluble de phase solide au sein d'une solution liquide en milieu aqueux alcalin, par une réaction de précipitation. Ce procédé est facile et a une cinétique rapide mais faisant intervenir plusieurs paramètres. Tout d'abord, une solution contenant un mélange de précurseurs des composants du matériau désiré (chlorures, nitrates, acétates,...), est homogénéisé sous agitation magnétique. A cette solution initiale est ajoutée une seconde solution aqueuse alcaline (généralement d'hydroxyde de sodium NaOH). Une agitation vigoureuse et décantation sur aimant à un temps déterminé sont maintenues pendant le chauffage. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par plusieurs rinçages successifs par l'utilisation de l'eau distillé puis filtration, jusqu'à une valeur moyenne de PH (autour de 7), le produit est ensuite séché dans

Chapitre II : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation

une étuve à une température déterminée pendant une nuit, afin d'obtenir des nanoparticules d'oxydes métalliques, après le refroidissement. Le schéma en dessous illustre le montage expérimental de la Coprécipitation.

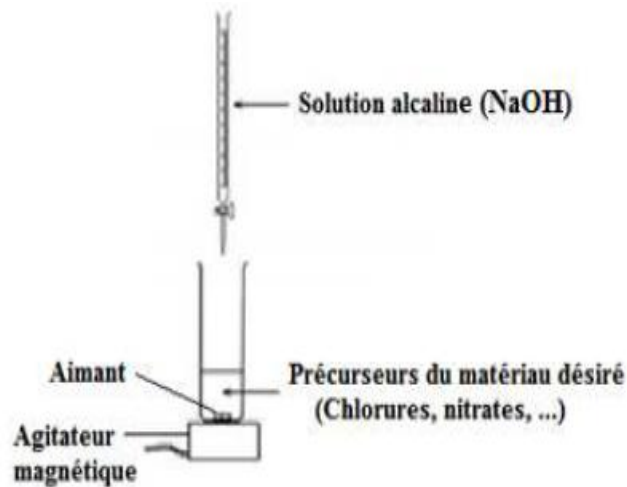


Figure II.2: Montage expérimental de la Coprécipitation

La taille, la morphologie, et la composition des nanoparticules sont contrôlées par l'ajustement des paramètres physico-chimiques du milieu : nature des sels utilisés (chlorures, nitrates, acétates, sulfates), type de base, concentration ionique des réactifs, valeur du pH, temps et température de la réaction.

Dans ce qui suit, nous mettons l'accent sur les méthodes utilisées au laboratoire LEREC (Université de Annaba) pour la production des nanoparticules et nanocomposites. La méthode « Hydrothermale » a été couramment utilisée pour la synthèse de nanoparticules d'hydroxydes métalliques, le choix étant fait par rapport aux multiples avantages que présente cette méthode.

II.1.3 Méthode hydrothermale

La synthèse hydrothermale est une technique utilisée pour cristalliser des matériaux inorganiques par des réactions en milieu aqueux à des températures modérées et des pressions élevées ($300\text{C}^{\circ} > T > 25^{\circ}\text{C}$ et $P > 100\text{ kPa}$). Elle a été mise au point par Anthony en 1957 [4].

En raison des conditions thermodynamiques requises (température et pression élevées), le principe de cette méthode consiste donc à introduire le mélange de réactifs avec le solvant (l'eau) dans un réacteur appelé autoclave, qui contient une enceinte et un bouchon en téflon hermétique et qui permet d'avoir une pression autogène, ce qui correspond à la pression de vapeur au-dessus de la solution. L'autoclave en acier inoxydable utilisé pour la synthèse hydrothermale a été conçu au laboratoire LEREC (voir Figure II.3). L'autoclave est placé

Chapitre II : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation

dans une étuve ou un four à différentes conditions de temps et de températures (le plus souvent entre 100° et 300°C) sous pression. Après le traitement hydrothermal, l'autoclave est sorti et laissé à refroidir lentement à température ambiante. Le produit est récupéré puis lavé à l'eau distillée ou à l'éthanol et par filtration plusieurs fois, puis séché à l'étuve à température modérée (environ 60°), pendant plusieurs heures. La poudre ainsi obtenue se caractérise par une bonne homogénéité chimique qui dépend de sa composition, du temps et de la température de la réaction, de la pression et du taux de remplissage de l'autoclave.

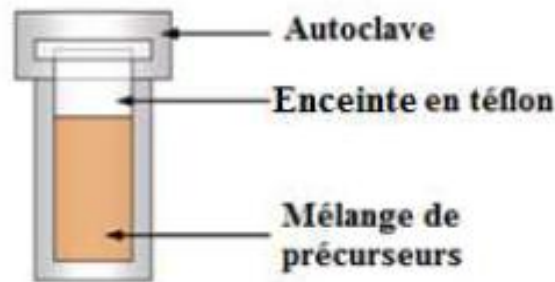


Figure II.3: Schéma d'un autoclave

La synthèse hydrothermale a attiré un grand intérêt à cause de ses nombreux avantages tels que :

- Elle est simple, facile et peu coûteuse.
- Elle conduit directement à l'obtention de poudres nanométriques ayant une grande réactivité lors du frittage, sans l'aide d'étapes ultérieures de calcination et de broyage.
- Elle permet de synthétiser de nombreuses phases cristallines en faisant varier peu de paramètres.
- Elle procure des poudres très fines, faiblement agglomérées.
- La taille et la morphologie des particules synthétisées peuvent être contrôlées par les conditions de la réaction (la température, la durée du processus, les précurseurs, ...).

Les détails de notre élaboration seront donnés aux chapitre III.

II.2 Techniques de caractérisation

Nous allons décrire succinctement toutes les méthodes utilisées lors de notre travail, afin d'acquérir un maximum d'informations pour déterminer les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des échantillons élaborés.

Chapitre II : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation

La structure cristalline a été étudiée par Diffraction de rayons X, par Spectroscopie Raman, et par Spectroscopie FTIR. La morphologie a été observée par microscopie électronique à balayage.

Enfin, les mesures électrochimiques ont été réalisées par la voltamétrie cyclique (CV), galvanostatique de charge-décharge et par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

II.2.1 Caractérisation physico-chimique

II.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la première étape de caractérisation qui suit l'élaboration des échantillons. Elle permet d'identifier les phases cristallines et les éventuelles phases parasites présentes dans un échantillon, qu'il soit sous forme de poudre ou de matériau densifié. Elle permet principalement de déterminer les paramètres de maille de ces phases et d'estimer la taille moyenne des cristallites, ainsi que d'autres informations concernant la structure cristallographique.

Le diffractomètre à rayons X est constitué d'un tube à RX, lui-même constitué d'une anticathode à cible métallique (en cuivre ou cobalt), soumise à un bombardement d'électrons. Le principe de cette technique consiste à irradier un échantillon de réseau cristallin à l'aide d'un faisceau de rayons X monochromatique, et si le cristal est relativement petit, chaque atome de ce cristal est baigné dans un faisceau d'intensité constante et diffuse une onde de façon cohérente. Les ondes de ces rayons X sont de même fréquence, mais de phase variable. Elles produisent des interférences, créant un phénomène de diffraction. Les rayons diffractés sont ensuite captés par un détecteur angulaire qui enregistre des pics d'intensité aux angles caractéristiques d'échantillon analysé, selon la loi de Bragg, comme illustré sur la Figure II.4. La loi de Bragg donne la relation entre la différence de marche, $2d \sin \theta$, et la longueur d'onde λ , soit :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II.2})$$

Avec d_{hkl} la distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller (hkl) diffractants, θ l'angle d'incidence du faisceau de rayons X arrivant sur l'échantillon, λ la longueur d'onde des rayons X incidents et n l'ordre de diffraction.

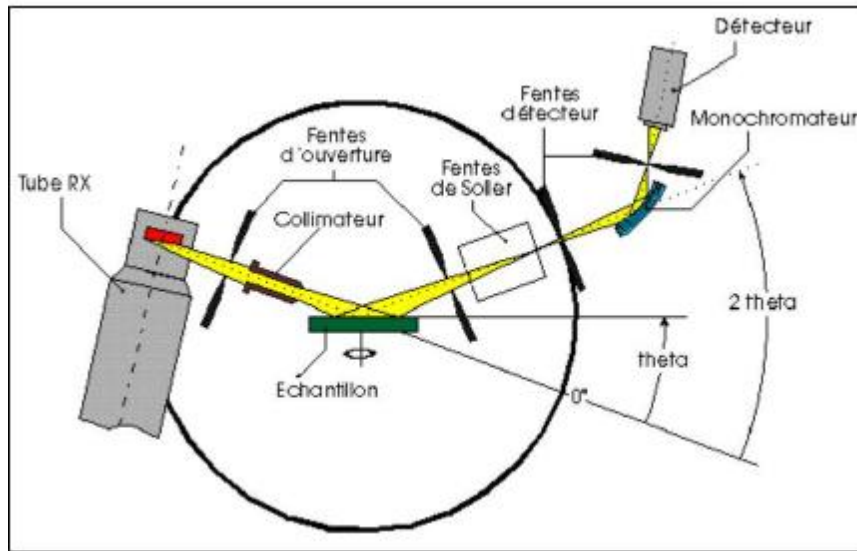


Figure II.4: Schéma de principe du diffractomètre à rayons X (géométrie θ - 2θ)

Les principales informations qui peuvent être extraites à partir de la diffraction des rayons X sont:

a. Identification des phases cristallines

L'identification des phases présentes dans les échantillons s'effectue par la comparaison de leurs diagrammes expérimentaux obtenus avec les bases de données théoriques contenant du fichier JCPDS [5] (Joint Comité on Powder Diffraction Standards).

b. Calcul de la taille moyenne des cristallites

Pour déterminer la taille des cristallites, nous avons utilisé la formule de Debye-Scherrer [6] qui est inversement proportionnelle à la largeur du pic :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{II.3})$$

Avec, D est la Taille moyenne des cristallites, K est le facteur de forme, généralement égale à 0.9, et λ la longueur d'onde du rayonnement X ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ pour Cu- $K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.789010 \text{ \AA}$ pour Co- $k_{\alpha 1}$), β est la largeur à mi-hauteur corrigée en radians du pic de diffraction (Full width at half maximum FWHM), θ est l'angle de diffraction.

Les diffractogrammes DRX ont été obtenus grâce à un diffractomètre de type XPERT-PRO (PANalytical BV, Hollande) avec une géométrie du $\theta/2\theta$, en opérant avec deux sources : Cu- $K_{\alpha 1}$ (un pas d'angle de 0.06° et dans une plage de 10 à 90°) et Co- $k_{\alpha 1}$ (un pas d'angle de 0.01° et dans une plage de 30 à 90°).

II.2.1.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage ou MEB est l'une des techniques d'imageries les plus couramment utilisée pour analyser la morphologie, l'état de surface et l'aspect des grains d'une poudre de nanoparticules ou d'un matériau massif. La résolution atteint quelques nanomètres pour les hautes résolutions. Le MEB produit des informations sous forme d'images résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons monochromatique finement focalisé accélérés par un champ électrique avec un réseau atomique d'échantillon par des lentilles. Son fonctionnement est donc basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et les interactions électrons-matière qui donnent naissance à différents rayonnement set particules, représentées sur la Figure II.5 [7]. Les trois principales émissions sont : les électrons secondaires qui sont émis lorsque le faisceau primaire qui a perdu une partie de son énergie en excitant les atomes de l'échantillon, ils ont une faible énergie cinétique qui ne peut excéder 50 eV et ils permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon; les électrons rétrodiffusés qui sont des électrons du faisceau primaire, réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir une image par contraste du numéro atomique; et les photons X qui sont créés par désexcitation d'un atome de l'échantillon suite à son ionisation et permet d'obtenir des renseignements sur la nature chimique des éléments constituant l'échantillon. Le schéma de principe d'un MEB est illustré sur la Figure II.6 [8].

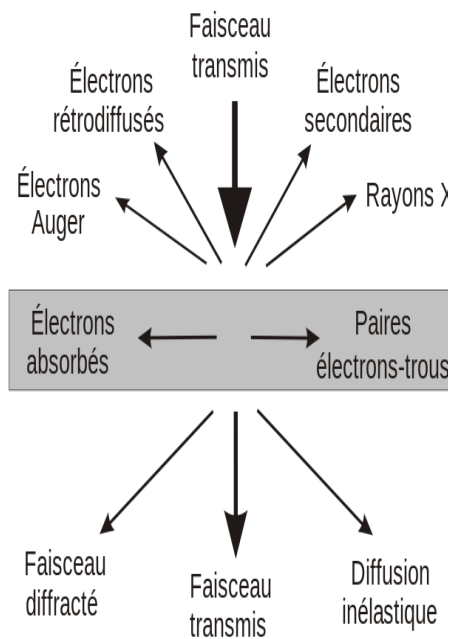


Figure II.5: Radiations émises lors de l'interaction électron-matière

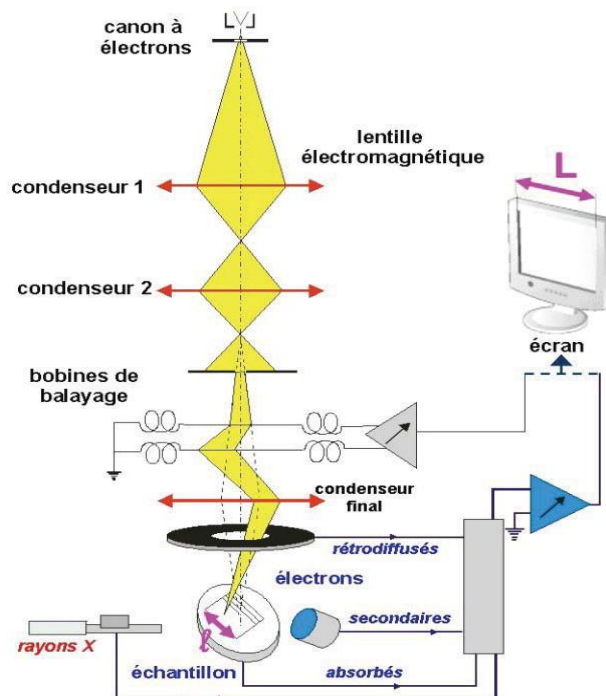


Figure II.6: Schéma de principe de microscope

Chapitre II : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation

Les images MEB des échantillons ont été obtenues par microscope électronique à balayage à effet de champ (FE-SEM) de marque Zeiss Ultra Plus 55, qui opère sous un voltage accélérant de 2.0 kV.

II.2.1.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (en anglais FTIR: Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est une technique d'identification basée sur l'absorption des radiations électromagnétiques infrarouge par l'échantillon analysé. Cette méthode peut donner plusieurs informations comme, les particularités des structures, et la forme de la liaison cation-oxygène...

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par un faisceau infrarouge (domaine : 4000cm^{-1} - 400 cm^{-1}) est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et l'intensité réfléchié ou transmise va diminuer. Par conséquent chaque matériau de composition chimique et de structure donnée peut être identifié par un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques.

Les spectres de transformation de Fourier infrarouges (FTIR) ont été enregistrés par un spectromètre de marque Bruker Vertex 77v (dans une gamme du nombre d'onde de 400 à 4000 cm^{-1}).

II.2.1.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non-destructive permettant d'observer des modes vibrationnels caractéristiques des échantillons, et donc d'identifier leurs phases ou des composés chimiques. Les informations de cette analyse sont complémentaires de ceux issus de la spectroscopie d'absorption infrarouge.

Cette technique consiste à focaliser une forte énergie (un laser monochromatique) sur un échantillon puis à analyser les photons issus qui diffusent inélastiquement en retour. Plus précisément la spectroscopie Raman peut s'expliquer suivant l'approche quantique suivante : un photon incident de nombre d'onde $K_0 = 2\pi/\lambda_0$ interagit avec un mode vibratoire de la molécule cible, qui est caractérisé par un nombre d'onde $k = 2\pi/\lambda$. Ce photon peut soit augmenter son énergie ou intensité ($K = K_0 + k$) et définit la raie Raman Stokes, soit la diminuer ($K = K_0 - k$) et décrit la raie Raman anti Stokes, soit traverser le matériau sans interagir ce qui correspond à la raie de diffusion Rayleigh.

Dans le cas d'un réseau cristallin chaque mode de vibration actif va pouvoir être caractérisé par un nombre d'onde k . Donc chaque phase cristalline sera définie par ensemble de nombres d'ondes liés aux modes optiques de vibrations.

Les spectres Raman ont été obtenus grâce à un spectromètre micro-Raman de marque Jobin Yvon Horiba TX 6400 qui a été équipé avec un système du monochromateur pour éliminer les contributions de lignes Rayleigh. Tous les échantillons ont été excités avec un laser d'argon de 514 nm et pouvoir de 1.5 mW.

II.2.2 Caractérisation électrochimiques

Afin de caractériser des éléments de stockage d'énergie et plus précisément les supercondensateurs, il existe différentes techniques. Les plus couramment utilisées : la voltampérométrie cyclique, la chronopotentiométrie et la spectroscopie d'impédance, qui sont des caractérisations classiques de l'électrochimie [9].

Ces trois techniques sont obtenues grâce à une cellule à trois électrodes immergées dans l'électrolyte étudié (Figure II.7. Ces trois électrodes sont :

- L'électrode de travail (**WE**) : c'est l'électrode qui contient le matériau à analyser, et son potentiel qui va être enregistré par rapport à l'électrode de référence.
- L'électrode de référence (**RE**) : elle permet d'imposer un potentiel connu à l'électrode de travail. La connaissance de leur nature est nécessaire et son potentiel est donné par rapport à l'Electrode Standard à Hydrogène (ESH) ($E=0V$) qui sert de référence absolue.
- La contre électrode (**CE**) : elle est formée d'un matériau inerte chimiquement (platine, carbone vitreux...) et permet d'assurer le passage du courant dans le système à trois électrodes, c'est à dire fermeture de circuit.

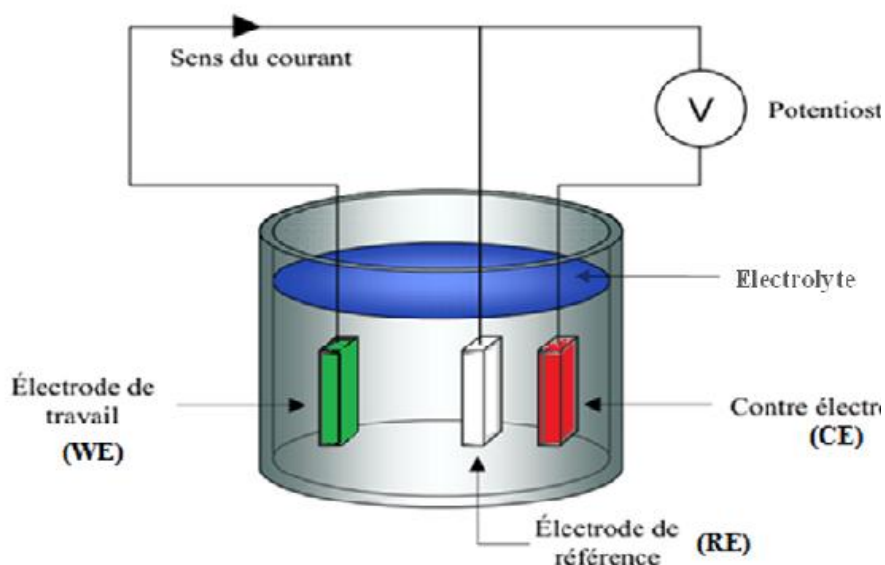


Figure II.7: Schéma d'une cellule à trois électrodes

II.2.2.1 Voltamétrie cyclique (CV)

La voltammétrie cyclique (ou voltampérométrie cyclique) est une technique de caractérisation largement utilisée pour l'étude dynamique des systèmes électrochimiques dans le domaine temporel. Kissinger et Heineman définissent le CV comme la mesure du courant (i) résultant de la réduction ou de l'oxydation sous l'effet d'un balayage de potentiel (E) à une électrode de travail immergée dans un milieu électrolytique. La réponse faradique est alors mesurée avec un potentiostat. Le cycle peut être répété plusieurs fois afin de caractériser les phénomènes d'oxydo-réduction et de déterminer les potentiels standards d'oxydation et de réduction [10]. L'évolution du potentiel électrochimique $E(t)$ entre deux bornes définies par l'utilisateur, est donnée selon l'expression :

$$E(t) = E_i + vt \quad (\text{II.4})$$

avec : E est le potentiel de l'électrode de travail (V) à l'instant t , E_i est le potentiel initial appliqué à l'électrode, v est la vitesse de balayage en potentiel (mV/s) et t est le temps(s). La représentation schématique de la variation du potentiel en fonction du temps est donnée par la Figure II.8.

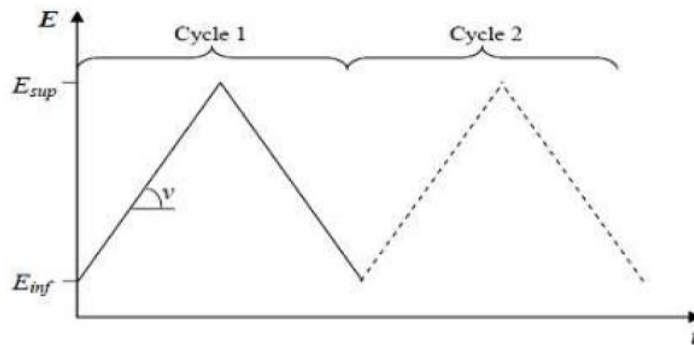


Figure II.8 Variation du potentiel au cours du temps en voltammétrie cyclique

L'évolution temporelle du courant $I(t)$ qui traverse le système électrochimique en fonction de la tension $E(t)$, porte le nom de voltammogramme ou voltampérogramme, ce dernier est très utile pour déterminer la nature des phénomènes électrochimiques qui se produisent à l'électrode, pour déterminer la fenêtre de stabilité d'un matériau ou d'un électrolyte, pour tester le caractère résistif et de mesurer la capacité spécifique d'une électrode, ainsi que pour estimer l'efficacité de la cellule car l'aire formée par la courbe voltammétrique est proportionnelle à la charge stockée dans les supercondensateurs.

Le voltammogramme peut prendre différentes formes suivant les caractéristiques du matériel étudié : forme rectangulaire, pour un supercondensateur idéal ayant une résistance série nulle

Chapitre II : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation

et phénomènes réversibles. Cependant, les voltampérogrammes mesurés expérimentalement exhibent des écarts à l'idéal, expliqués par la présence de résistances et montre un ou des pics dus aux réactions faradiques. Deux principales résistances sont présentes, l'une en série correspond à la résistance de contact entre l'électrode et le collecteur de courant, l'autre en parallèle correspond à la résistance ionique dans l'électrolyte et dans les pores du matériau. Le schéma de cycle voltammétrique d'un cas non idéal est illustré dans la Figure II.9.

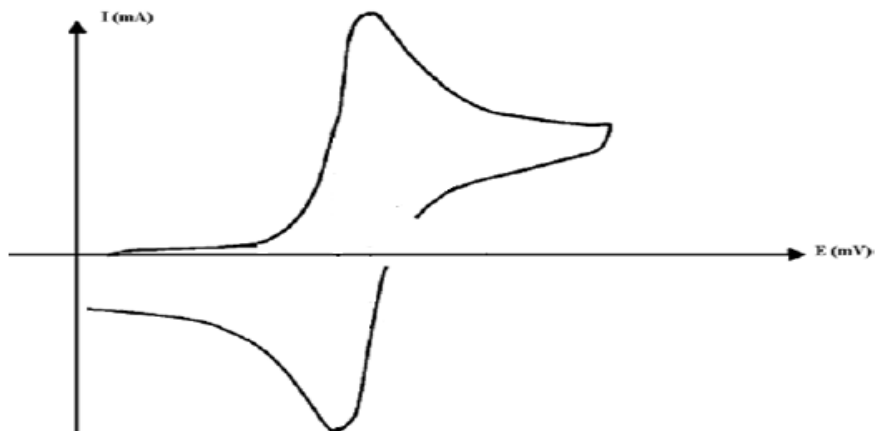


Figure II.9: Cycle voltammétrique d'un supercondensateur faradique

La capacité spécifique (C_s) est déterminée par intégration de l'aire sous la courbe selon l'expression suivante :

$$C_S = \frac{\int i \cdot dV}{m \cdot v \cdot \Delta V} \quad (\text{II.5})$$

Avec i est le courant (A), ΔV est la fenêtre de potentiel (V), m est la masse du matériau actif (g) et v est la vitesse de balayage du potentiel (scan rate) en (mV/s).

II.2.2.2 Chronopotentiométrie (CP)

La chronopotentiométrie est une méthode électrochimique à courant constant utilisée couramment pour la caractérisation des batteries et des supercondensateurs [11]. Elle consiste à imposer un courant à l'électrode et enregistrer la variation du potentiel en fonction du temps, en charge où en décharge. La mesure de tension se poursuit après l'interruption du courant, ce qui permet de déterminer le comportement et les caractéristiques de base de la cellule (résistance série équivalente et capacité spécifique) en régime libre. L'utilité majeure

Chapitre II : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation

de la chronopotentiométrie est le cyclage à long terme (1000 cycles et plus), ce qui permet de vérifier la stabilité électrochimique. L'allure générale d'un chronopotentiogramme d'un supercondensateur faradique est montrée en Figure II.10.

La capacité spécifique d'une courbe de décharge galvanostatique en (F/g) est calculée à partir de l'équation ci-dessous:

$$C_s = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V} \quad (\text{II.6})$$

Avec, I est la densité de courant (A/g), Δt est le temps de décharge (s) et ΔV est la fenêtre de potentiel (V).

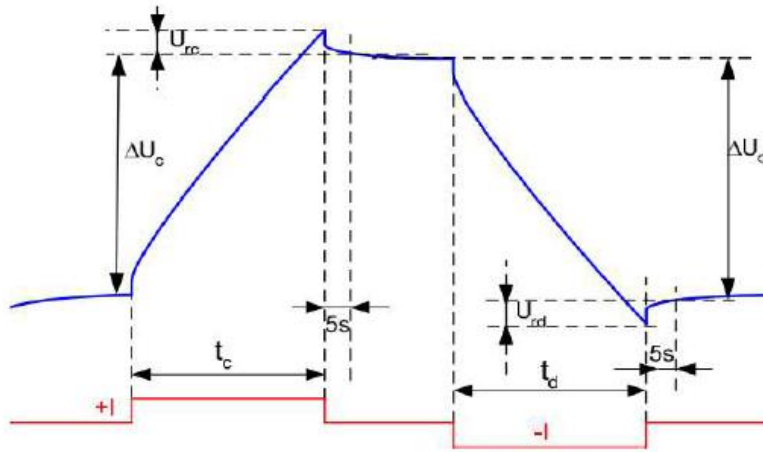


Figure II.10: Schéma d'un chronopotentiogramme d'un supercondensateur faradique

II.2.2.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance (ou impédancemétrie) est une technique puissante permettant de caractériser des éléments électrochimiques et d'étudier les phénomènes de transport de charges électriques susceptibles d'apparaître dans les matériaux soumis à un champ électrique, par l'envoi d'un signal sinusoïdal de faible intensité à travers des électrodes à une large gamme de fréquences, allant de quelques mHz voir μHz jusqu'à plusieurs kHz, et pour un point de fonctionnement (V, I) supposé quasi-stationnaire durant le test.

Cette technique consiste à appliquer une tension sinusoïdale aux bornes de la cellule de faible amplitude (typiquement $\pm 5 \text{ mV}$) et de fréquence f connue, et stationnaire pendant toute la mesure. Cette tension est de la forme suivante:

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{II.7})$$

Chapitre II : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation

Avec, E_0 est la tension initiale de la cellule (V), ΔE est l'amplitude de la variation de la tension (V), ω est la pulsation (Hz ou rad/s). Cette tension produit un courant sinusoïdal qui varie avec le temps et présente un déphasage φ variable, donné par l'expression suivante :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.8})$$

Avec, I_0 est le courant initial (A), ΔI est l'amplitude de la variation de courant (A).

L'impédance d'un supercondensateur peut être caractérisée par spectroscopie d'impédance complexe, qui est alors définie comme le rapport entre le potentiel et le courant, et constituée d'une partie réelle Z' correspondant à une résistance R , et d'une partie imaginaire Z'' reliée à une capacité $C = 1/jc\omega$, et est exprimée selon :

$$Z(\omega) = Z_0 e^{-i\varphi} = Z' + jZ'' = R + \frac{1}{jc\omega} \quad (\text{II.9})$$

Expérimentalement, la mesure SIE permet de tracer dans le plan complexe d'Argand, la variation de l'opposée de la partie imaginaire de l'impédance ($-Z''$) en fonction de sa partie réelle (Z') pour différentes valeurs de fréquences. Cette représentation est appelée diagramme de Nyquist. D'un point de vue électrique, l'interprétation de diagramme de Nyquist dans la SIE se fait à partir de la modélisation par un circuit équivalent de la réponse du matériau et elle doit respecter deux conditions primordiales :

- Chaque élément de ce circuit doit attribuer une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système.
- Le spectre simulé à partir de circuit équivalent doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental.

La Figure II.11 donne un exemple de diagramme de Nyquist pour un supercondensateur de type pseudocapacitif, avec le circuit équivalent. A partir de courbe de Nyquist et le circuit équivalent on peut tirer les paramètres suivants :

- Dans la partie haute fréquence, l'intersection avec la partie réel (Z'), correspond à la résistance de solution (R_S) qui inclut la résistance ionique dans l'électrolyte, la résistance intrinsèque de substrat et la résistance du contact au matériau actif /collecteur de courant [12].
- La réaction de transfert de charge induit une résistance supplémentaire R_{TC} , qui est déterminée par le diamètre du demi-cercle dans la région de haute fréquence.
- Dans le cas des supercondensateurs pseudocapacitifs, pour un comportement non-idéal, on définit l'élément à phase constante (CPE) qui remplace la capacité de double couche ; son impédance est exprimée par :

Chapitre II : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\phi} \quad (\text{II.10})$$

Où Q est la capacité pour $\omega=1$ rad/s ($\text{Fs}^{\phi-1}$), ϕ coefficient relié à l'angle avec un phénomène purement capacitif, ente 0.9 et 1.

- Dans la zone de basses fréquences, la droite avec une pente de 45° par rapport à l'axe des réels définit l'impédance de Warburg Z_W qui est une quantité complexe liée à la diffusion semi-infinie des ions dans l'électrode. Elle est donnée par :

$$Z_W = \sigma \omega^{-1/2}(1 - j) \quad (\text{II.11})$$

Où σ 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.

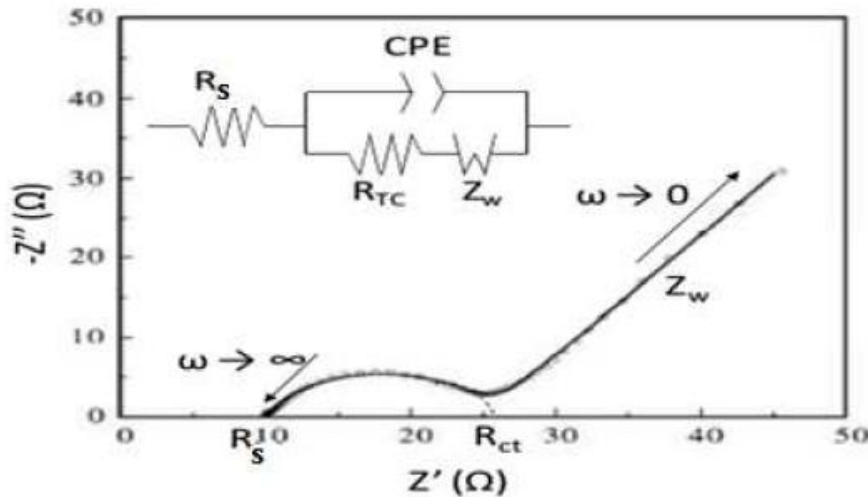


Figure II.11: Nyquist et circuit équivalent d'une électrode pseudocapacitive [13].

Toutes les mesures électrochimiques c'est à dire la voltammétrie cyclique (CV), la chronopotentiométrie (CP) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été effectuées par un potentiostat de type Gamry 600, usa (Laboratoire Lerec - Université Annaba)

Pour toutes ces mesures nous avons utilisé une configuration à trois électrodes, avec comme électrolyte : KOH (molarité : 6M), un fil de Pt comme contre électrode (CE) ; et le (Hg/HgO) comme électrode de référence. Les détails de préparation des électrodes de travail ainsi que le protocole expérimental de chaque expérience seront exposés au chapitre III.

Conclusion

Nous avons traité dans ce deuxième chapitre, les techniques et les protocoles expérimentaux utilisés pour synthétiser des nanomatériaux à base de Ni en utilisant le procédé «*hydrothermal*».

Par la suite, nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation employées afin d'identifier les produits synthétisés à l'échelle nanométrique. Ces techniques de caractérisation utilisées sont la Diffraction des Rayons-X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), la Spectroscopie RAMAN et la Microscopie Electronique à Balayage à haute résolution (MEB à effet de champ).

Enfin, nous avons présenté les principes des mesures électrochimiques (EC) effectuées en utilisant un système à trois électrodes avec un électrolyte aqueux basique que sont : la Voltammétrie Cyclique (ou Voltampérométrie) (CV), la Charge/Décharge Galvanostatique (CD) et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS).

Références bibliographiques

- [1] S. Saitzek. « L'étude catalytique de nanocomposites $\text{CeO}_2/\text{CuO}_x$ et l'élaboration de bicouches thermochromes CeO_2/VO_2 pour des applications optiques dans le domaine de l'infrarouge » Thèse de l'Université de Toulon et Var-France (2005).
- [2] M. A. Carpenter, S. Mathur, A. Kolmakov « metal oxide nanomaterials for chemical sensors » *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2013) 405.
- [3] L. Combemale, Y. Leconte, X. P. Portier, N. Herlin-Boime, C. Reynaud « Synthesis of nanosized zirconium carbide by laser pyrolysis route » *J. Alloys and Compounds* (2009) 483:468-472.
- [4] J.W. Anthony « Hydrothermal synthesis of monazite » *American Mineralogist* (1957) 42:904.
- [5] Joint Committee for Powder Diffraction File, JCPDS-ICDD, Swarthmore, P. A, U.S.A (1994).
- [6] M.C.Bernard , R.Cortes ,M.Keddami, H.Takenouti , P.Bernard, S.Seniarich « Structural defects and electrochemical reactivity of $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ » *J. Power Sources*(1996) 63: 247-254.
- [7] https://www.wikiwand.com/fr/Microscopie_%C3%A9lectronique_en_transmission.
- [8] L. Maniguet, M. Repoux, J. Ruste, F. Roussel-Dherbey, EDP Sciences (15 janvier 2009) <http://excerpts.numilog.com/books/9782759800827.pdf>.
- [9] K. J. Vetter « Electrochemical Kinetics: Theoretical and Experimental Aspects » Academic Press-New York (1967).
- [10] X. Wang, M. Iyoda, T. Nishina, I. Uchida « Microelectrode investigation of the lithium redox behavior in plasticized polymer electrolytes » *J. Power Sources* (1997) 68:487-491.
- [11] A. Martinent « Etude physico-chimique des électrolytes d'hexafluorophosphate de lithium pour une application dans la batterie lithium-ion » Thèse de doctorat de l'Université Grenoble-France (2001).
- [12] A. Brurke « Ultracapacitors: why, how, and where is the technology » *J. Power Sources* (2000) 91:37-50.
- [13] M. Takahashi, S. I. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai « Reaction behavior of LiFePO_4 as a cathode material for rechargeable lithium batteries » *J. Solid State Ionics* (2002)148:283-289.

***Chapitre III :
Elaboration ,Résultats et Discussion***

***III.1 Elaboration et caractérisation des NPs d'hydroxides de
Ni « β -Ni (OH)₂ »***

III.2 Effet du traitement thermique – Calcination.

Au cours de ce chapitre, nous présentons d'abord les détails de la synthèse des NPs d'hydroxydes à base de Ni, ensuite nous montrons l'effet de chauffage sur ces NPs pour obtenir des oxydes de Ni. Tout cela est accompagné par des caractérisations structurales et microstructurales à partir desquelles les meilleurs échantillons seront sélectionnés pour les mesures électrochimiques afin de tester leurs performances en tant qu'électrodes dans les supercondensateurs.

III.1 Elaboration et caractérisation des NPs d'hydroxydes de Ni « β -Ni (OH)₂ »

III.1.1 Elaboration des NPs d'hydroxydes de Ni « β -Ni (OH)₂ »

Les précurseurs de départ qui ont été utilisés pour la préparation des échantillons par la méthode hydrothermale sont de provenance Biochem Chemopharma ; leurs caractéristiques sont listées ci-dessous dans le Tableau III.1 ; la pesée a été effectuée à l'aide d'une balance de haute précision de marque (OHAUS Analytic plus), avec une sensibilité de 10⁻⁴ g.

Tableau III.1 : Caractéristiques des précurseurs de départ

Précurseur	Formule chimique	Pureté (%)
Chlorure de nickel hexahydraté	NiCl ₂ ·6H ₂ O	99.0
Hydroxyde de sodium	NaOH	97.0
Dodécylsulfate de Sodium (SDS)	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	99.0

Les échantillons β -Ni(OH)₂ ont été préparés par la méthode hydrothermale. En premier pas, en milieu aqueux, 10 ml de soude (NaOH) avec 3 mM de Chlorure de Nickel ont été mélangés. Ensuite, 6 mM de dodécylsulfate de sodium (SDS) a été ajoutée comme tensioactif. Après une heure d'agitation magnétique, la solution obtenue a été mise dans un autoclave en téflon pendant à deux différentes durées (6 h et 24 h), et à deux différentes températures (100° C/ 160°C).

Chapitre III : Elaboration, Résultats et Discussion

Après une série de filtration et de lavage avec l'eau distillée et l'éthanol, la poudre verte a été séchée dans un four à 80 °C toute la nuit pour obtenir le β -Ni(OH)₂ : « β -Ni(OH)₂ ».



Figure III.1: Photos d'un autoclave en acier inoxydable et de l'enceinte intérieure en Teflon utilisés dans la méthode hydrothermale.

Selon les conditions de synthèse, tous les échantillons préparés ont été codés (Tableau III.2).

Tableau III.2 : Récapitulatif des conditions de synthèse des NPs de β -Ni (OH)₂ par l'Hydrothermale et des électrodes de travail (WE*) (* seront détaillés dans la partie III.1.2.2.1)

Code de NPs	Conditions de synthèse	Code de WE*	Conditions de synthèse de WE
NiOH-1	160 °C/24 h/+ SDS	NiOH-1 NiOH-1/AC	160 °C/24 h/+ SDS 160 °C/24 h/+ SDS avec charbon actif «AC»
NiOH-2	160 °C/24 h	NiOH-2 NiOH-2/AC	160 °C/24 h 160 °C/24 h avec charbon actif «AC»
NiOH-3	100 °C/24 h	NiOH-3 NiOH-3/AC	100 °C/24 h 100 °C/24 h avec charbon actif «AC»
NiOH-4	160 °C/6 h/+ SDS		
NiOH-5	160 °C/6 h		

III.1.2 Caractérisation des NPs d'hydroxides de Ni « β -Ni (OH)₂ »

III.1.2.1 Caractérisations physico-chimiques

Afin de récolter le maximum d'informations concernant la structure et la microstructure des échantillons et de mieux comprendre l'effet des différents paramètres de synthèse sur les propriétés physiques des produits, des caractérisations physico-chimiques des échantillons synthétisés au laboratoire (LEREC, Université de Annaba) ont été faites via plusieurs techniques à savoir : DRX, MEB, Raman, FTIR.

III.1.2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes RX obtenus pour les échantillons préparés par la méthode hydrothermale sont présentés dans la Figure III.2. Ces graphes montrent clairement la formation d'une phase sélective β -Ni (OH)₂ selon le JCPDS Card [No 14-0117]: utilisant la raie Cu-K_{α1} pour les échantillons(b-c-d) et la raie Co-K_{α1} pour (a-e)[1]. Quelques caractéristiques distinctives de ces diffractogrammes concernent les pics correspondants à l'échantillon (NiOH-3) qui sont considérablement élargis par rapport aux autres échantillons, indiquant la faible cristallinité du produit qui a une mal forme cristalline « bc » et donc nommé β_{bc} Ni (OH)₂ [2-4]; et pourrait être expliqué par la faible température de croissance.

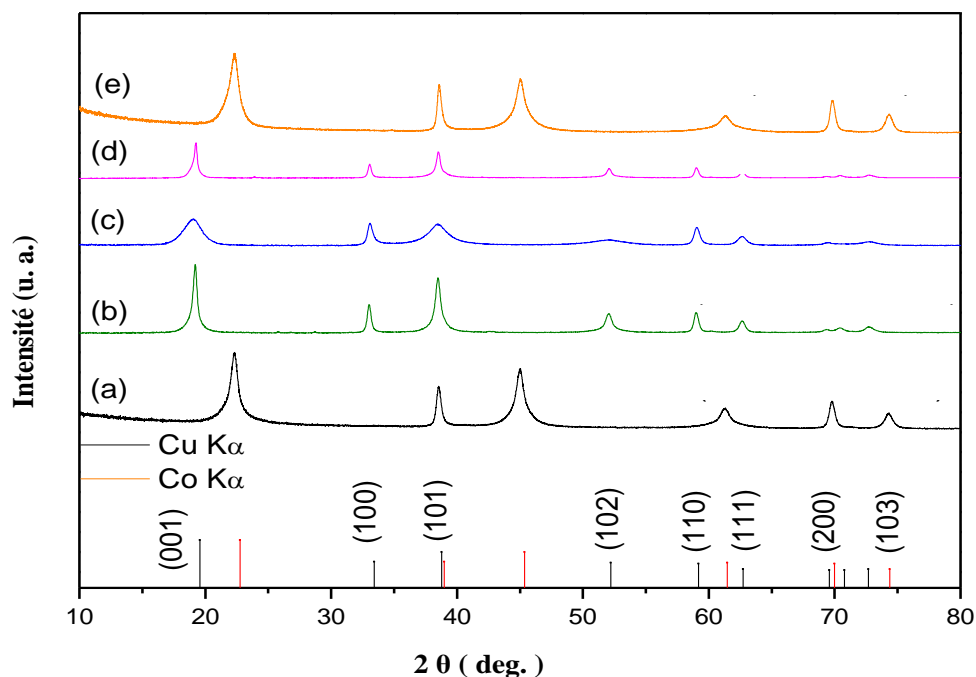


Figure III.2: Spectres DRX des nanoparticules de β -Ni (OH)₂ synthétisés par Hydrothermale : (a) NiOH-4, (b) NiOH-1, (c) NiOH-3, (d) NiOH-2, (e) NiOH-5.

La taille moyenne des cristallites calculée selon l'équation (II-2) est de 13 nm, 18 nm, 6 nm, 20 nm, 10 nm pour les échantillons (a), (b), (c), (d) et (e), respectivement, qui confirment la formation de la structure nanocristalline. Les pics élargis trouvés dans (c) confirment la faible taille de cristallite obtenue des particules.

III.1.2.1.2 Spectrométrie Raman

La spectroscopie Raman est une technique rapide, non destructive et très utile pour la caractérisation conduisant à une information moléculaire. Les transitions responsables de l'effet Raman sont dues aux transitions vibratoires des molécules.

La figure III.3 illustre les spectres Raman de ces hydroxydes à base de Ni obtenus qui confirment la formation de phase structurale β -Ni(OH)₂ et β_{bc} -Ni(OH)₂ selon la littérature [5, 6]. Ainsi, les pics obtenus à 312 et 447 cm⁻¹ peuvent être attribués à la vibration de type E du réseau Ni-OH et de l'étirement Ni-O, respectivement. Un pic supplémentaire d'environ 484 cm⁻¹ est observé uniquement pour l'échantillon NiOH-3 et peut être attribué à la vibration d'étirement Ni-O des espèces Ni⁺² associées à O⁻² pour la phase β_{bc} -Ni(OH)₂, ce qui est cohérent avec le résultats XRD.

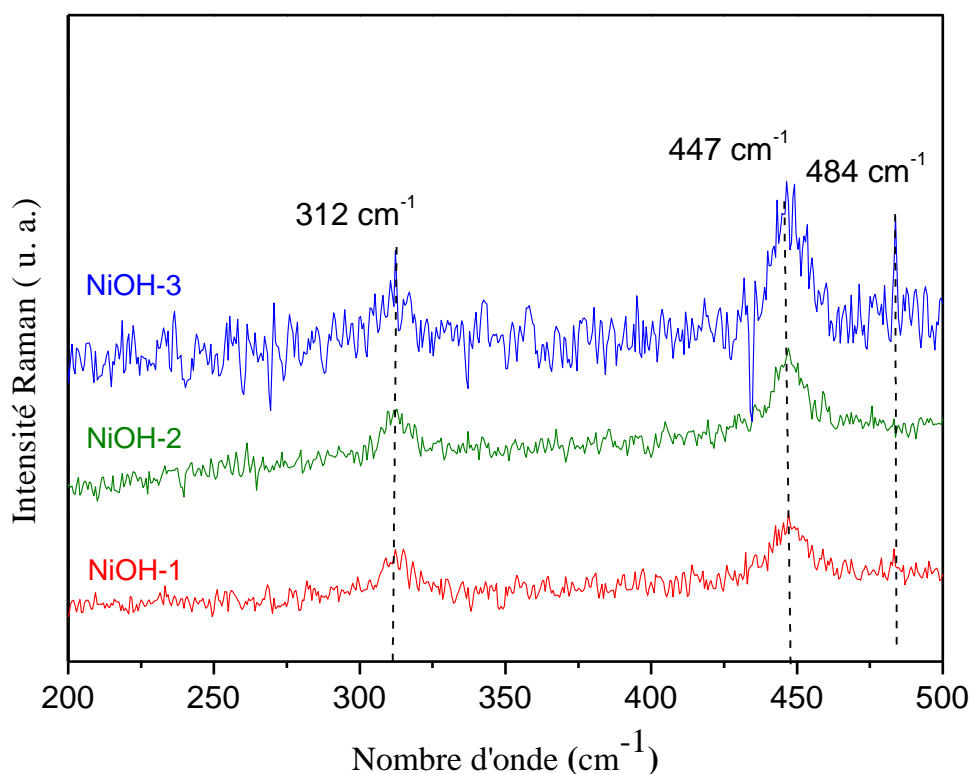


Figure III.3: Spectres de la spectroscopie Raman de nanoparticules de β -Ni(OH)₂ synthétisés dans différentes conditions.

III.1.2.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB des échantillons de β -Ni (OH)₂ synthétisés par hydrothermale sont présentées dans les Figure III.4 (a-d). Comme le montrent les figures, la poudre est fortement agglomérée avec une morphologie sphérique et de tailles nanométriques.

Une étude statistique de distribution de taille de particules a été réalisée à partir des images de MEB des échantillons par l'utilisation du programme Gwyddion 2.43. Cette étude a permis de réaliser l'histogramme de distribution de taille de particules par l'évaluation de plus de 100 NPs, comme le montre la Figure III.5 (a-d).

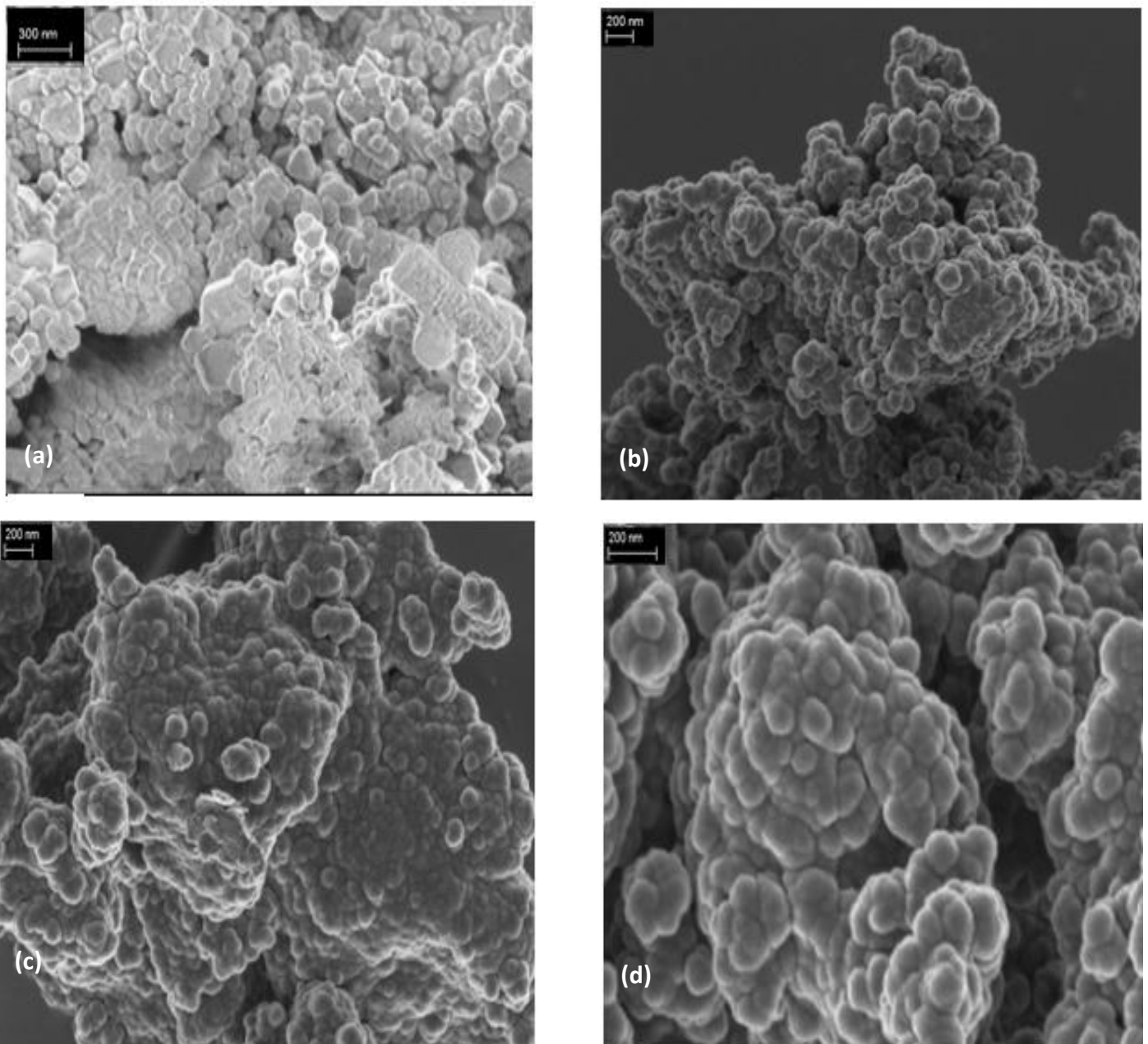


Figure III.4: Images MEB des échantillons : (a) NiOH-5, (b) NiOH-2, (c) NiOH-3 et (d) NiOH-1.

Chapitre III : Elaboration, Résultats et Discussion

On trouve que la taille moyenne de particules s'est avérée être d'environ 10 nm, 27 nm, 8 nm et 22 nm pour (a), (b), (c) et (d), respectivement. Ce résultat est en bon accord avec la taille moyenne estimée par l'analyse DRX. Ceci confirme que les particules sont bien nanométriques. Nous pouvons clairement voir que l'ajout de SDS comme tensioactif n'a pas affecté la morphologie, tandis que le temps et la température de croissance ont légèrement joué un rôle dans la diminution du diamètre des nanostructures synthétisées.

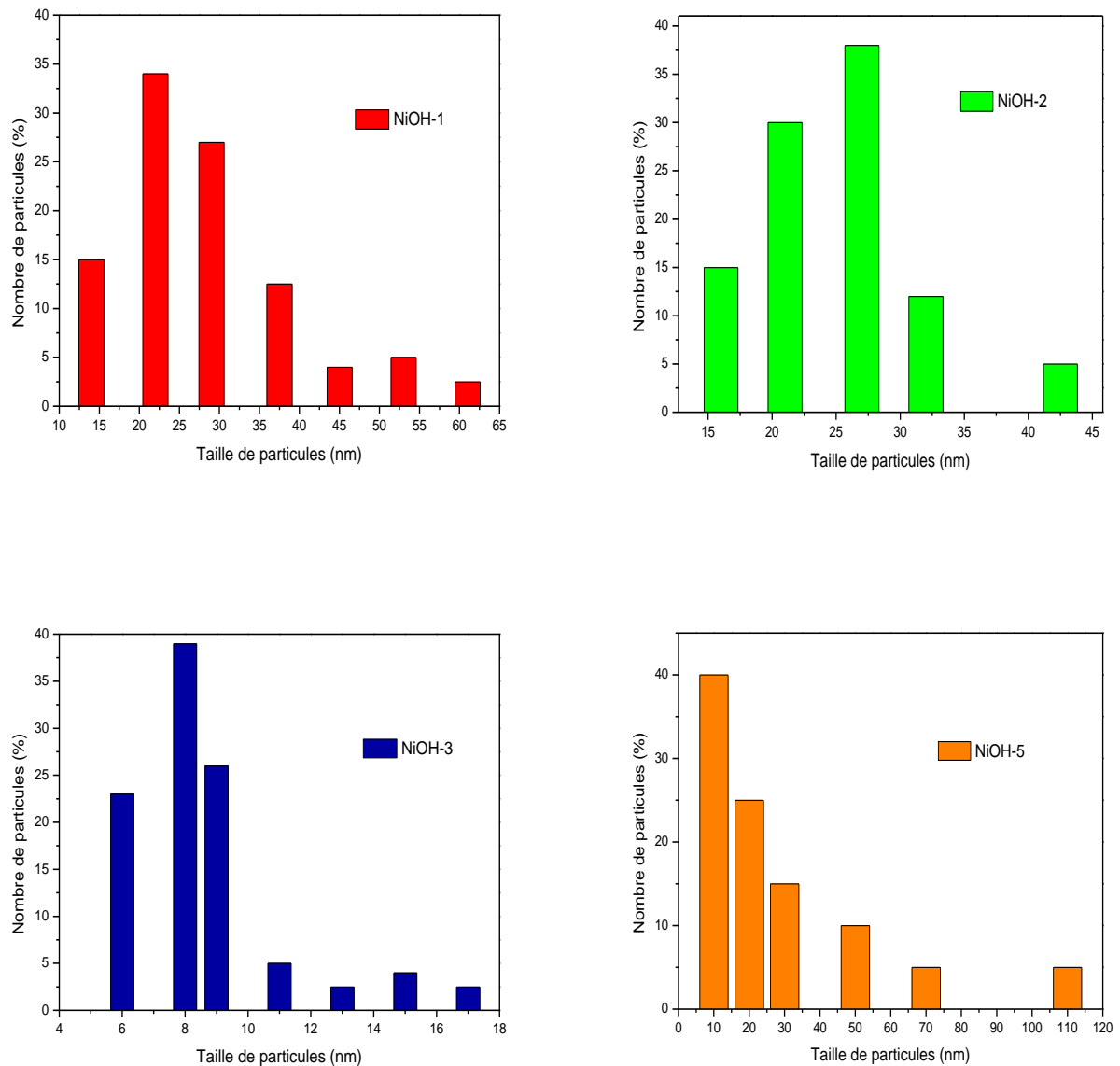


Figure III.5: distribution de taille de nanoparticules de β -Ni(OH)₂ synthétisés.

III.1.2.1.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR est une technique complémentaire à la spectroscopie Raman et très utile pour définir et expliquer les liaisons chimiques dans les matériaux. Les spectres FTIR des produits à base de Ni (OH)₂ ont été enregistrés dans la gamme de 400-4000 cm⁻¹ et sont représentés dans la Figure III. 6.

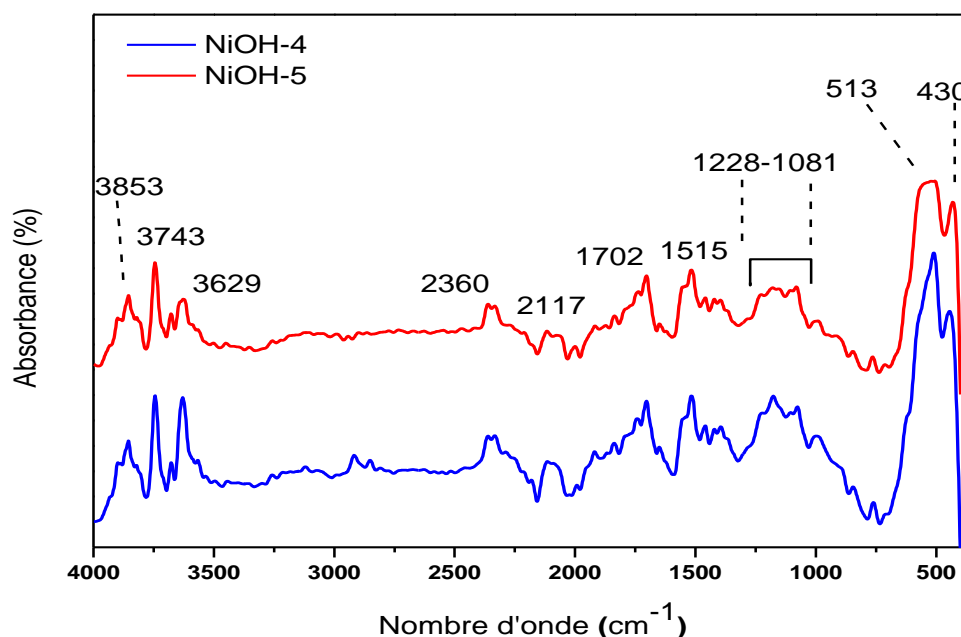


Figure III.6: Spectres FTIR des échantillons de β -Ni (OH)₂ synthétisés.

A partir du spectre, une bande étroite à 3629 cm⁻¹ relative à la vibration d'étirement ν (OH) qui est la caractéristique du β -Ni (OH)₂. Une bande forte proche de 513 cm⁻¹ est due à la vibration du réseau des groupes hydroxyle δ (OH), et un pic faible à 430 cm⁻¹ représente la vibration du réseau ν (Ni-O) [7-13]. Par conséquent, selon ces données mentionnées, ces échantillons sont de l'hydroxyde de nickel de type β . Les liaisons observées à 1515 cm⁻¹[14], 1702 cm⁻¹, 2117 cm⁻¹ [13] et 2360 cm⁻¹[15] sont attribuées aux différents modes vibrationnels des groupes carbonates provenant de l'adsorption atmosphérique de CO₂. Les vibrations de flexion C-H sont situées à 1081 cm⁻¹ et 1228 cm⁻¹ [16]. Les pics à 3743 cm⁻¹, 3853 cm⁻¹, sont dus au groupe hydroxyle des molécules d'eau adsorbées [17]. Les pics supplémentaires pourraient être attribués à la présence d'anions, qui n'ont probablement pas été complètement éliminés lors de l'étape de lavage.

III.1.2.2 Caractérisations électrochimiques

III.1.2.2.1 Préparation d'électrodes de travail (WE) pour les mesures électrochimiques

Les NPs β -Ni(OH)₂ synthétisés déposées sur une mousse de Nickel (NiF servant de collecteur de courant avec une densité surfacique de 420 g m⁻² ainsi qu'un diamètre et une épaisseur de 1,6 mm et 0,2 mm, respectivement) «NiF/Ni(OH)₂» ont été préparés par mélange de ces hydroxydes obtenus avec le noir de carbone «CB» et / ou le charbon actif «AC» qui est un carbone poreux avec une surface spécifique de 800 m² g⁻¹ (5% en poids de CB et 5% en poids de AC, ou seulement 10% en poids de CB) et du polyvinylidène difluorure (PVdF) comme liant avec un rapport de masse de 80:10:10. Les électrodes de travail obtenues (WE) ont été séchées pendant la nuit à 60°C. Les codes de chaque électrode selon les conditions de synthèse sont indiqués dans le tableau III.2.

Les mesures électrochimiques à savoir la voltammétrie cyclique (CV), la chronopotentiométrie (CP) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (ou EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy) ont été faites avec une configuration à trois électrodes (WE, CE, RE) avec 6M KOH comme électrolyte, un fil de Pt comme contre électrode (CE) et Hg/HgO comme électrodes de références (RE). Les tests CV ont été effectués dans une gamme de potentiel inférieure à 0.6 V et à différentes valeurs de vitesse de balayage de 5 à 100 mV/s. Les mesures EIS exécutées en circuit ouvert sont effectuées dans la gamme de fréquence 100 MHz à 10 kHz. La cellule électrochimique de Gamry600 est montrée sur la Figure III.7.



Figure III. 7: Cellule électrochimique du potentiostat (Gamry600).

III.1.2.2.2 Voltamétrie cyclique (CV)

Le test de voltamétrie cyclique (CV) est considéré comme un outil approprié pour indiquer le comportement capacitif d'un matériau électroactif.

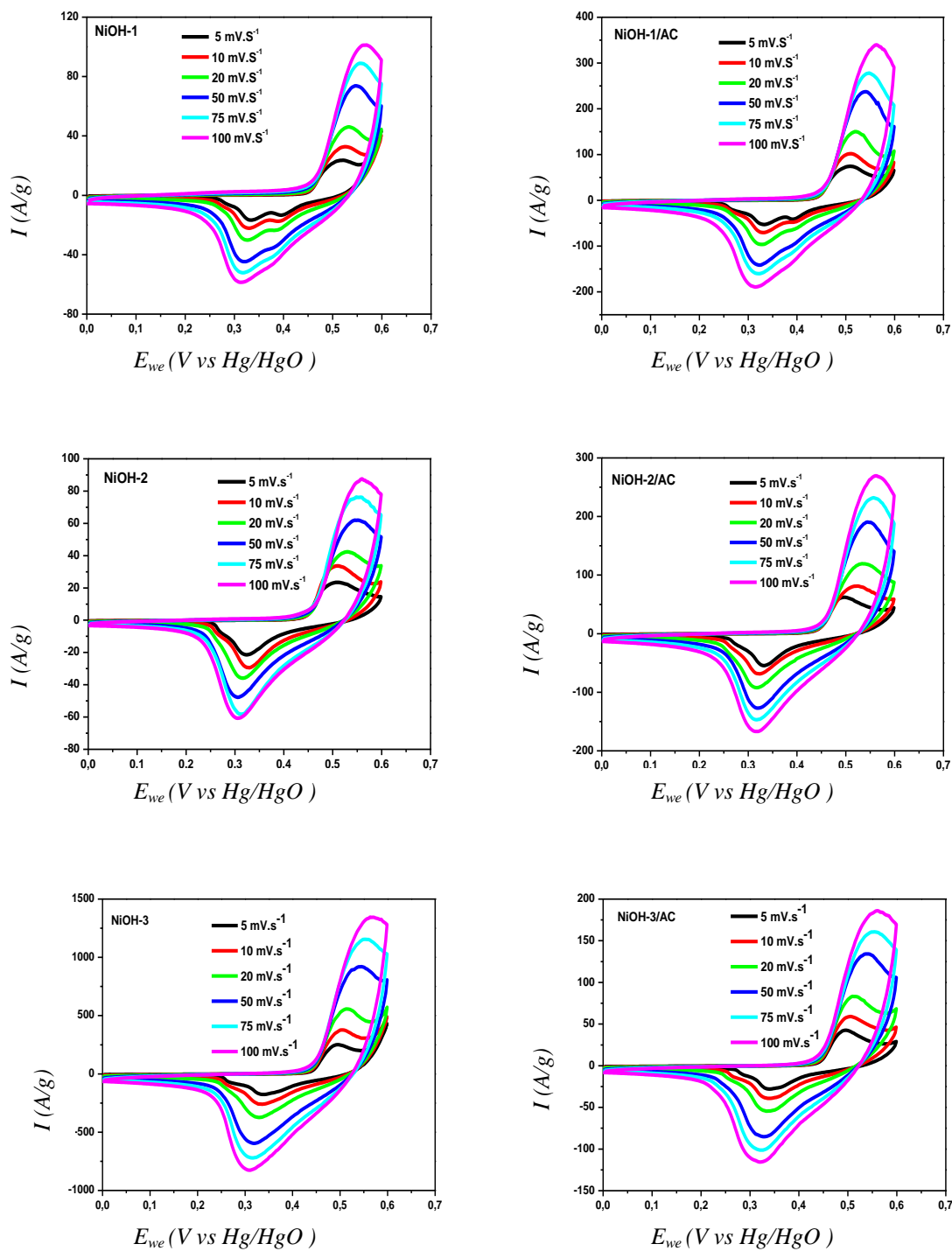


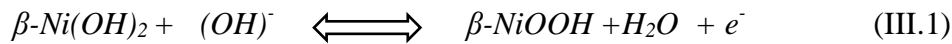
Figure III.8 : Courbes CV des échantillons d'hydroxyde pour différentes vitesses de balayage.

Chapitre III : Elaboration, Résultats et Discussion

La figure III.8 montre les courbes CV obtenues du β -Ni (OH)₂ synthétisé dans différentes conditions expérimentales avec et sans AC dans l'électrolyte 6 M KOH à différentes vitesses de balayage de 5 à 100 mV.s⁻¹ à la plage de potentiel positif de 0 à 0,6 V (par rapport à l'électrode de référence Hg / HgO) .

La forme de ces courbes CV indique clairement le comportement faradique ou redox , différent du comportement de capacitance électrique double couche (EDLC) dans lequel la forme est normalement proche d'une forme rectangulaire idéale [18–20].

On peut observer dans toutes les courbes CV ,une paire de pics redox, correspondant à la réaction électrochimique suivante qui confirme un mécanisme pseudo-capacitif selon la Réf. [21] :



On peut noter aussi que le courant augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage et la forme des courbes CV change en conséquence. Plus précisément, la figure III.9 affiche les courbes CV de ces matériaux électroactifs mixtes (avec et sans AC) à une vitesse de balayage de 5 mV.s⁻¹ où nous pouvons clairement voir leur effet sur le courant résultant. On note que les CV des électrodes mixtes β -Ni (OH)₂ / AC ont une réponse en courant plus élevée et une plus grande surface que celles de l'hydroxyde pur, ce qui suggère que la capacité spécifique des matériaux électroactifs est plus élevée.

De plus, la différence de potentiel est prise comme une mesure de la réversibilité de la réaction redox; plus la valeur est petite, plus de réversibilité. La figure (III.10) montre la dépendance des valeurs ΔE sur la vitesse de balayage. Ces valeurs augmentent considérablement pour les électrodes NiOH-1, NiOH-1 / AC, NiOH-2 et NiOH-2 / AC à des vitesses de balayage plus rapides, contrairement aux électrodes à base de NiOH-3 et NiOH-3 / AC. Par conséquent, les produits avec des valeurs inférieure de ΔE (<200 mV) sont plus réversibles que les autres; ceci est conforme à la réf. [22, 23].

La capacité spécifique C_s (F/g) de ces produits à partir des courbes de CV, a été calculée à l'aide de (Équation III.2) et représentée sur la figure (III.11) :

$$C_s (F \cdot g^{-1}) = \frac{\int i dV}{m v \Delta V} \quad (\text{III.2})$$

Où, i est le courant, ΔV est la fenêtre potentielle, m est la masse du matériau actif collée sur le collecteur de courant, et v est la vitesse de balayage du potentiel.

Chapitre III : Elaboration, Résultats et Discussion

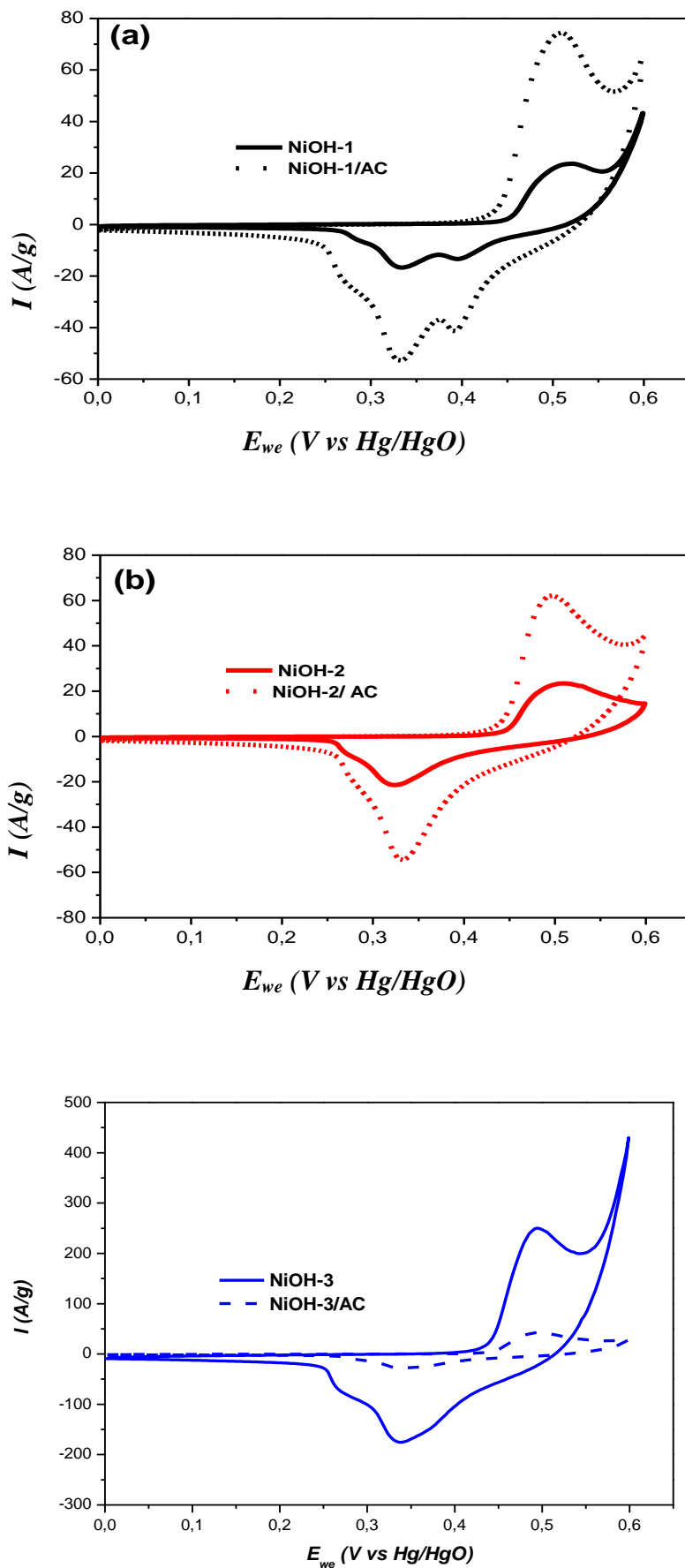


Figure III. 9 : Courbes CV des électrodes β -Ni(OH)₂ NPs avec et sans AC à une vitesse de balayage de 5mV/s.

Chapitre III : Elaboration, Résultats et Discussion

Nous confirmons comme déjà rapporté dans la littérature, que la capacité diminue avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Cette diminution peut s'expliquer en se référant à l'effet de diffusion, c'est-à-dire que les sites actifs internes de l'électrode sont inaccessibles à des taux de balayage élevés [24, 25]. Dans le cas de NiOH-3, le produit a la valeur de capacité spécifique la plus élevée d'environ 4697 F.g⁻¹ à 5 mV.s⁻¹.

Par conséquent, cela est dû au fait que les performances électrochimiques de l'hydroxyde de β_{bc} -nickel sont supérieures à celles de l'hydroxyde de β -nickel [4–26]. Ces valeurs sont plus élevées que celles obtenues dans la littérature pour d'autres nanocomposites d'hydroxyde [27–34] (comme résumé dans le tableau III.3). De plus, la présence d'hydroxyde de nickel peut produire la pseudo-capacité faradique; dans le même temps, le charbon actif avec sa surface spécifique élevée peut fournir à la fois une grande capacité à double couche et une excellente conductivité, ainsi la capacité spécifique de ce matériau électroactif, en tant que combinaison de capacité à double couche et de pseudocapacité faradique, peut être beaucoup plus favorisée avec NiOH-1et -2 [35]. Alors que l'inverse est observé avec NiOH-3, où l'ajout de charbon actif n'a pas amélioré la capacité spécifique.

Tableau III. 3 : Capacité spécifique de quelques hydroxydes de Ni : comparaison avec nos résultats.

Matériau électroactif	Méthode de Synthèse	Electrolyte	Cs (F/g)	Ref.
β -Ni(OH) ₂	Voie sol-gel sans exfoliation	6 M KOH	1735	[29]
α -Ni(OH) ₂	Méthode assistée par micro-ondes	6 M KOH	4172.5	[27]
α -Ni(OH) ₂	Electrodéposition	1 M KOH	2424	[28]
MWCNT/amor-Ni(OH) ₂	Coordination de la gravure et de la précipitation	1 M KOH	1540	[30]
β -Ni(OH) ₂	Hydrothermale	2 M KOH	1295	[25]
Ni(OH) ₂ /GN	CVD assisté par plasma	1 M KOH	1667	[31]
α -Ni(OH) ₂ /G	Méthode assistée par micro-ondes	6 M KOH	1735	[32]
Ni(OH) ₂ /GN	Cristallisation in situ	6 M KOH	1444	[33]
Ni(OH) ₂ /rGO/NF	Oxydation et exfoliation	6 M KOH	1433	[34]
β -Ni(OH) ₂	Hydrothermale	6 M KOH	4697	Notre travail
β -Ni(OH) ₂ /AC			3431	

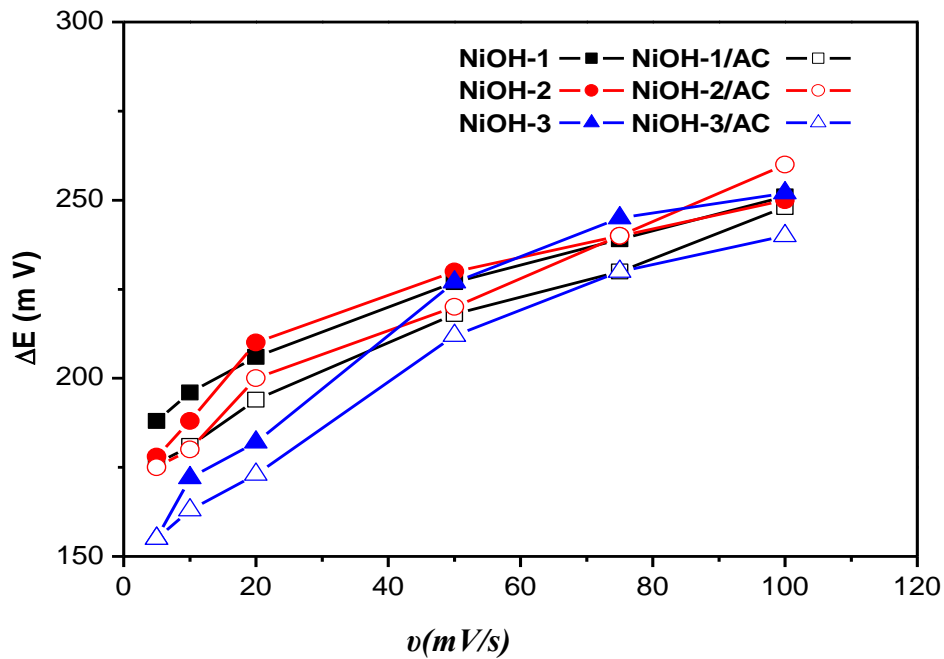


Figure III.10: Différence de potentiel ΔE en fonction de la vitesse de balayage des électrodes $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ NPs.

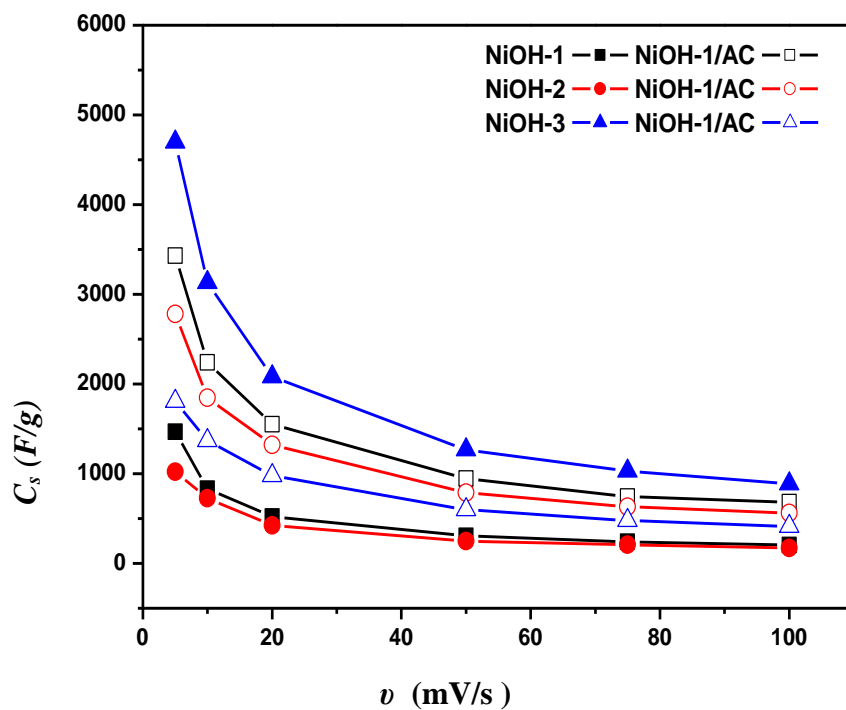


Figure III.11: Variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage des électrodes $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ NPs.

III. 1.2.2.3 Chronopotentiométrie (CP)

Pour mieux comprendre les propriétés électrochimiques de ces produits d'hydroxydes, les courbes de chronopotentiométrie ou galvanostatique de charge-décharge de l'électrode à base de ces échantillons ont été réalisées, comme le montre la figure (III.12). Ces courbes obtenues sont similaires et montrent un écart significatif par rapport à une ligne droite et plate, indiquant que la capacité provient principalement par des réactions redox faradiques confirmant les résultats précédents.

La capacité spécifique (Q_s) en unité de (mAh/g) a été calculée d'après les courbes galvanostatiques de décharge à l'aide de l'équation (III. 3) et représentée dans la Figure (III.13).

$$Q_s = \frac{i \times \Delta t}{3.6 m} \quad (\text{III. 3})$$

Où, i est le courant (A), Δt est le temps de décharge et m est la masse du matériau électroactif(g).

Evidemment, il présente déjà une diminution des valeurs en fonction de la densité de courant aussi on peut dire que le courant alternatif joue un rôle important. La capacité de stockage de charge électrochimique de l'hydroxyde de nickel est fortement corrélée au degré de désordre structural où les échantillons cristallins présentent une faible activité électrochimique.

Dans une densité de courant de décharge fixe, plus le temps de décharge est long, plus la capacité spécifique correspondante est élevée [24]. Comme le montre la figure (III.12), les électrodes à base de NiOH-3 et NiOH-1 / AC présente la capacité spécifique la plus élevée qui est cohérente avec le résultat CV, suggérant les performances électrochimiques remarquablement améliorées de ce matériau pur et mixte.

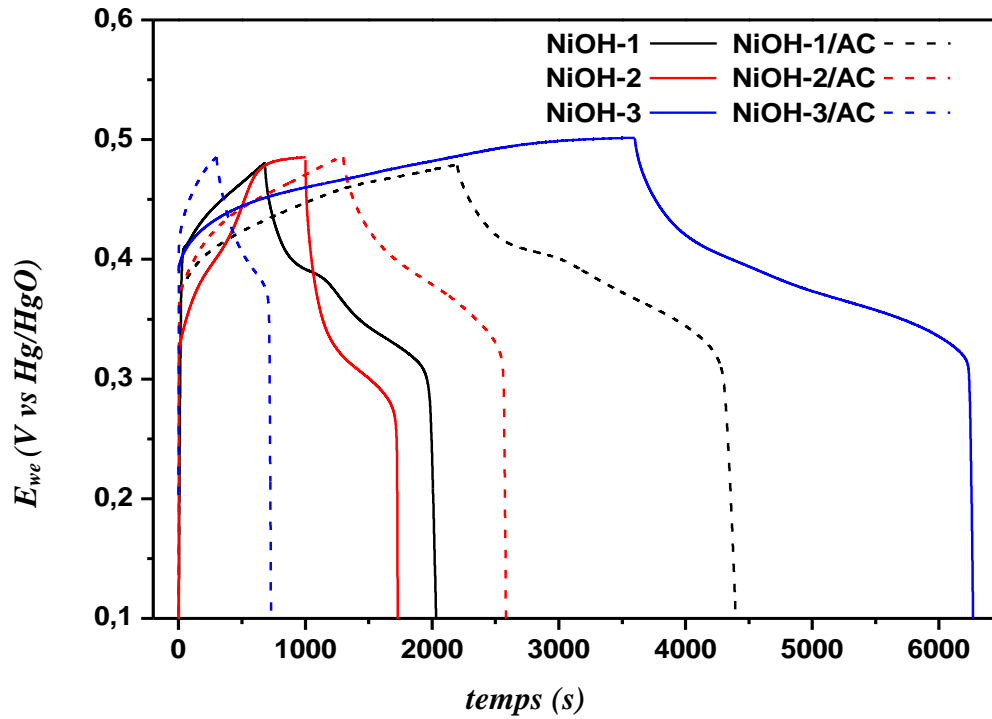


Figure III.12: Courbes de charge-décharge galvanostatique à 1 A.g^{-1} pour les produits $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ avec et sans AC.

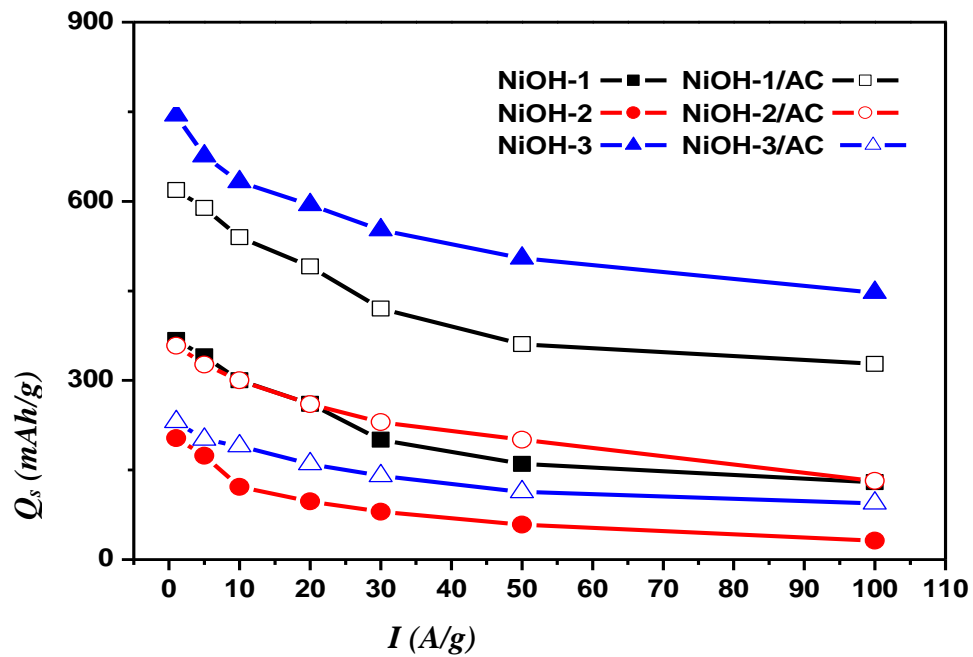


Figure III.13: Variation de la capacité spécifique en fonction de la densité de courant pour les produits $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ avec et sans AC.

Chapitre III : Elaboration, Résultats et Discussion

Le cycle de stabilité à long terme est un autre paramètre important pour évaluer les performances électrochimiques de nos hydroxydes pour la durée de vie des supercondensateurs. La figure III.14 montre la rétention de capacité spécifique de décharge et l'efficacité coulombique de deux de nos produits NiOH-2 et NiOH-3 / AC en fonction du nombre de cycles à une densité de courant constante de 30 A.g^{-1} . Comme le montre cette figure, la capacité spécifique de ces deux produits augmente initialement puis devient quasi constante après 600 cycles (légère diminution avec le nombre de cycles pour NiOH-3 / AC).

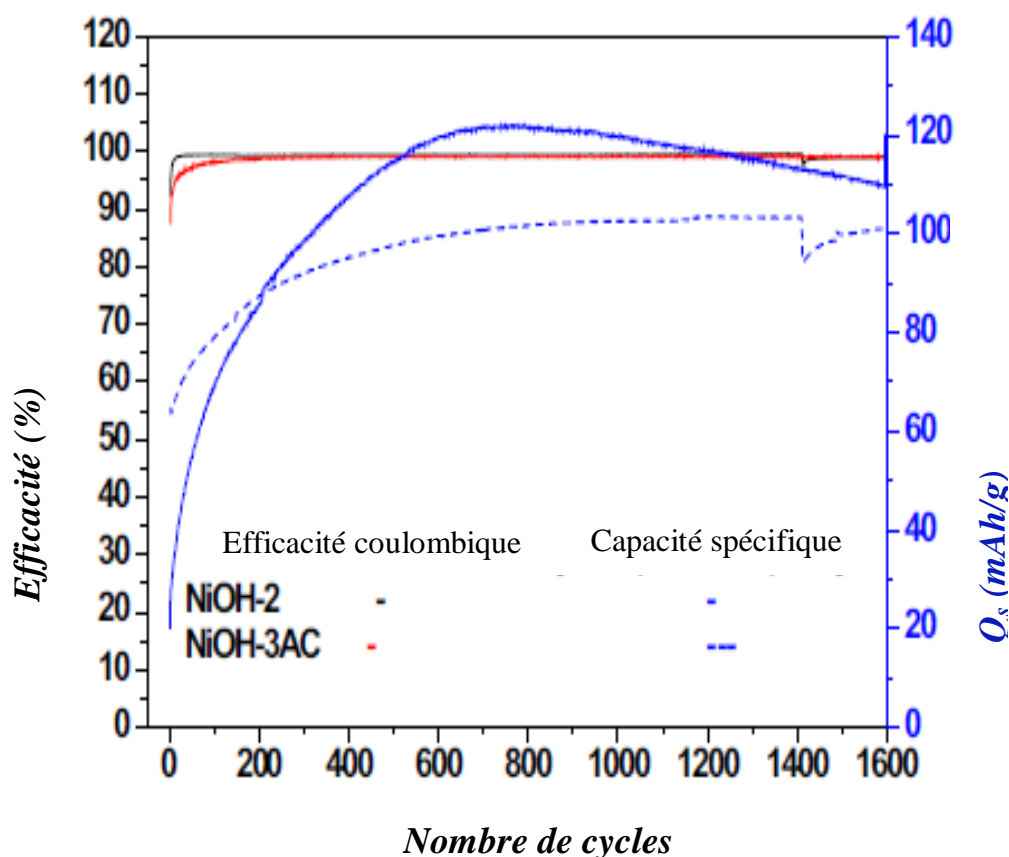


Figure III.14: Cycle de stabilité électrochimique sur 1700 cycles pour les matériaux électroactifs NiOH-2 et NiOH-3 / AC.

Après 1700 cycles, l'efficacité coulombique est d'environ 99,06% (103 mAh g^{-1}) et 99,05% (109 mAh g^{-1}), pour NiOH-2 et NiOH-3 / AC, respectivement, indiquant une excellente stabilité à long terme pour ce type d'hydroxyde électroactif à base de Ni.

III. 1.2.2.4 Spectrométrie d'impédance électrochimique (EIS)

Pour caractériser de manière approfondie les propriétés électrochimiques de ces hydroxydes synthétisés et leur mélange avec du charbon actif, la spectroscopie d'impédance électrochimique « EIS » sur la gamme de fréquences de 0,1 à 100 kHz dans une solution de 6 M KOH a été mesurée dans un potentiel de circuit ouvert (E_{OC}). La figure III.15 montre leurs diagrammes de Nyquist avec une forme similaire; ils affichent une partie linéaire dans la région des basses fréquences et un petit demi-cercle dans la région des hautes fréquences.

Les diagrammes de Nyquist sont adaptés à leur modèle de circuit électronique spécifique, comme indiqué sur la figure; où R_s représente la résistance série équivalente liée à la résistance ionique de l'électrolyte: la résistance intrinsèque du substrat et la résistance de contact à l'interface matériau actif/collecteur de courant (équivalent à l'interception haute fréquence sur l'axe réel Z ou x); L est l'inductance propre liée aux connexions électriques [36]; W est une impédance de Warburg résultant d'un processus contrôlé par diffusion à basse fréquence; R_{ct} est la résistance de transfert de charge de la capacité de double couche [37] et l'élément de phase constante (CPE, Q) a été utilisé pour remplacer la capacité de double couche (C_{dl}) en raison de l'écart par rapport à un condensateur idéal [38].

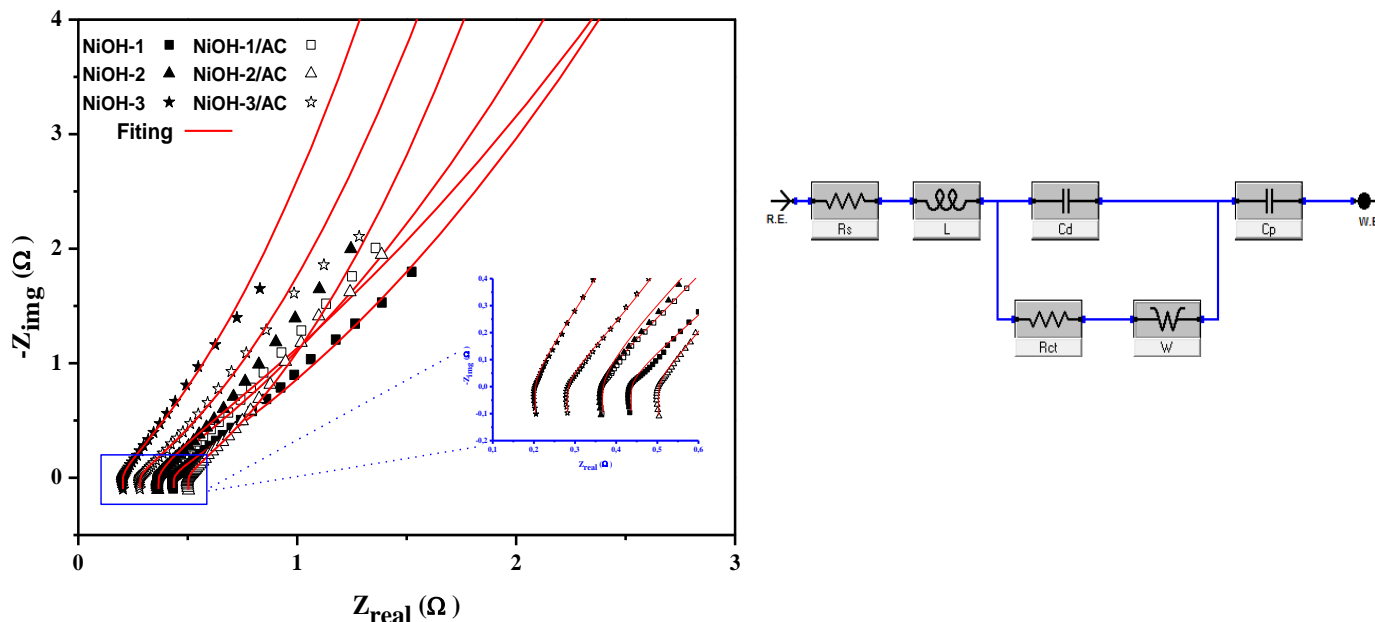


Figure III.15: Diagrammes de Nyquist d'électrodes à base de β -Ni(OH)₂ NP avec et sans AC, (à droite) circuit de montage équivalent et impédance à haute fréquence.

Chapitre III : Elaboration, Résultats et Discussion

De plus, la ligne droite trouvée avec un angle inférieur à 45° pour tous les échantillons est la caractéristique de comportement capacitif sous contrôle de diffusion. Cependant, la différence des pentes des droites représente la résistance diffusive [34]. Sur la base de cette simulation, les valeurs calculées pour la résistance de série équivalente et la résistance de transfert de charge sont présentées dans le tableau III.4. On constate que le mélange à base de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ et AC présente les valeurs R_s et R_{ct} les plus petites que celle pure sans AC; ce qui est cohérent avec les résultats CV et CD indiquant la réduite valeur de résistance intrinsèque d'électrode avec une meilleure capacité de stockage des charges. Aussi, on peut dire que ces valeurs sont inférieures à celles mentionnées dans la littérature [39, 40]. Les faibles résistances de transfert indiquent que notre simple stratégie d'addition le charbon actif (AC) pourrait effectivement améliorer la conductivité et faciliter les réactions redox à l'interface électrode / électrolyte.

Tableau III. 4 : Résistances (de séries équivalentes « R_s » et transfert de charge « R_{ct} ») de nos produits $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ avec et sans AC.

	NiOH-1	NiOH-1/AC	NiOH-2	NiOH-2/AC	NiOH-3	NiOH-3/AC
R_s (Ω)	0.37	0.28	0.67	0.38	0.24	0.23
R_{ct} (Ω)	0.42	0.37	0.68	0.32	0.49	0.43

III. 1.2.2.5 Effet de chargement de masse électroactif

Pour étudier l'effet de la masse électroactive sur les performances électrochimiques de nos produits; des mesures électrochimiques ont été réalisées avec des masses différentes et ont été comparées aux résultats précédents (NiOH-1, NiOH-3 et NiOH-3/AC). Les nouvelles électrodes ont été nommées en masse: 3,3 mg NiOH-1, 7 mg NiOH-3, 1,5 mg NiOH-3 / AC. Leurs CV montraient aussi les pics caractéristiques attribués aux réactions faradiques (figure III.16.a – c). Nous pouvons voir clairement que le courant diminue avec l'augmentation de la masse Ni(OH)₂, compatible avec la diminution de la durée de décharge (voir figure III.16.d – f) et une légère augmentation de la résistance interne comme le montre la figure (III.16.g – i).

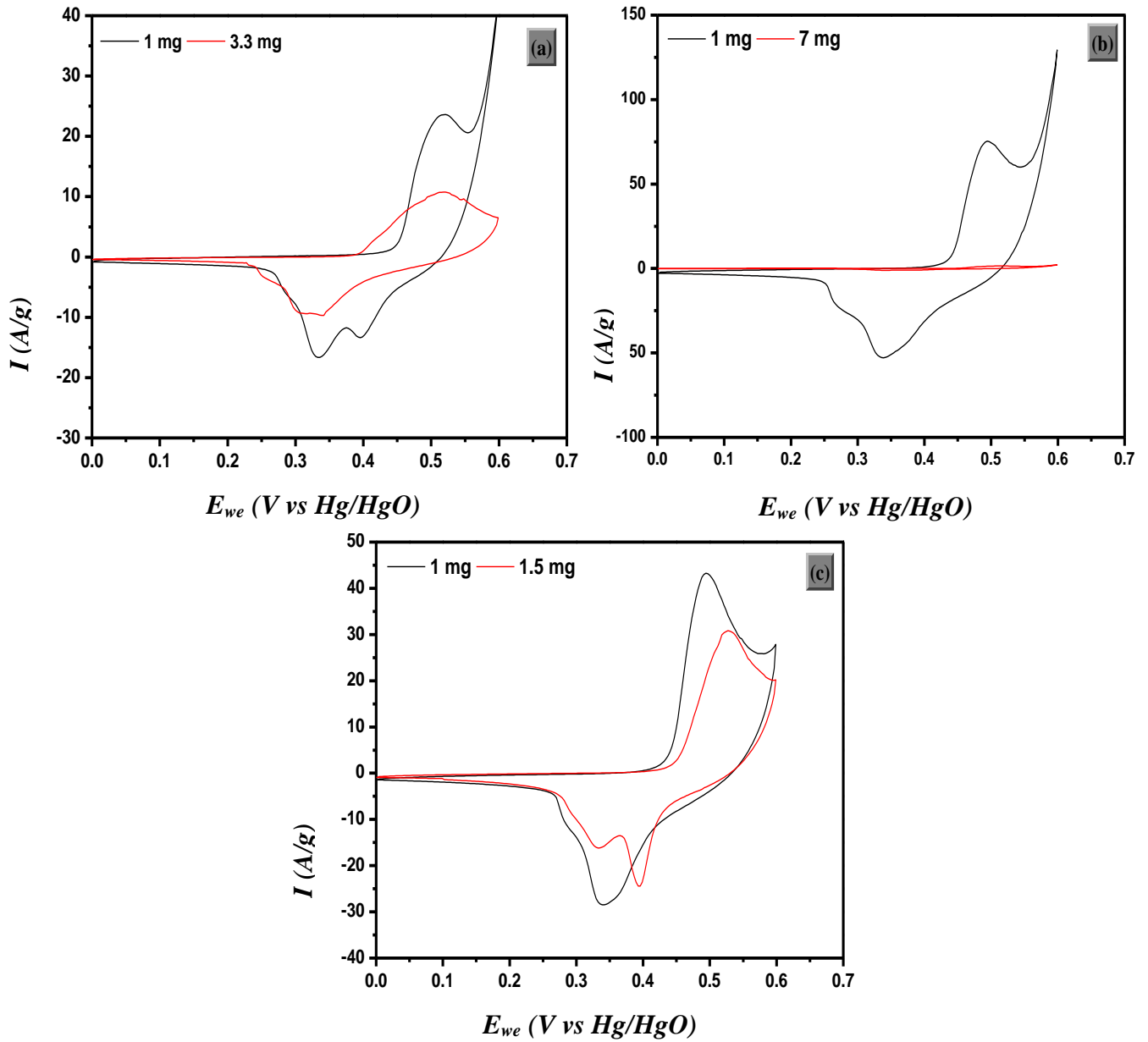


Figure III.16: (a–c) Courbes CV à 5 mV/s de ces hydroxydes avec et sans AC utilisant des chargements de masses différentes.

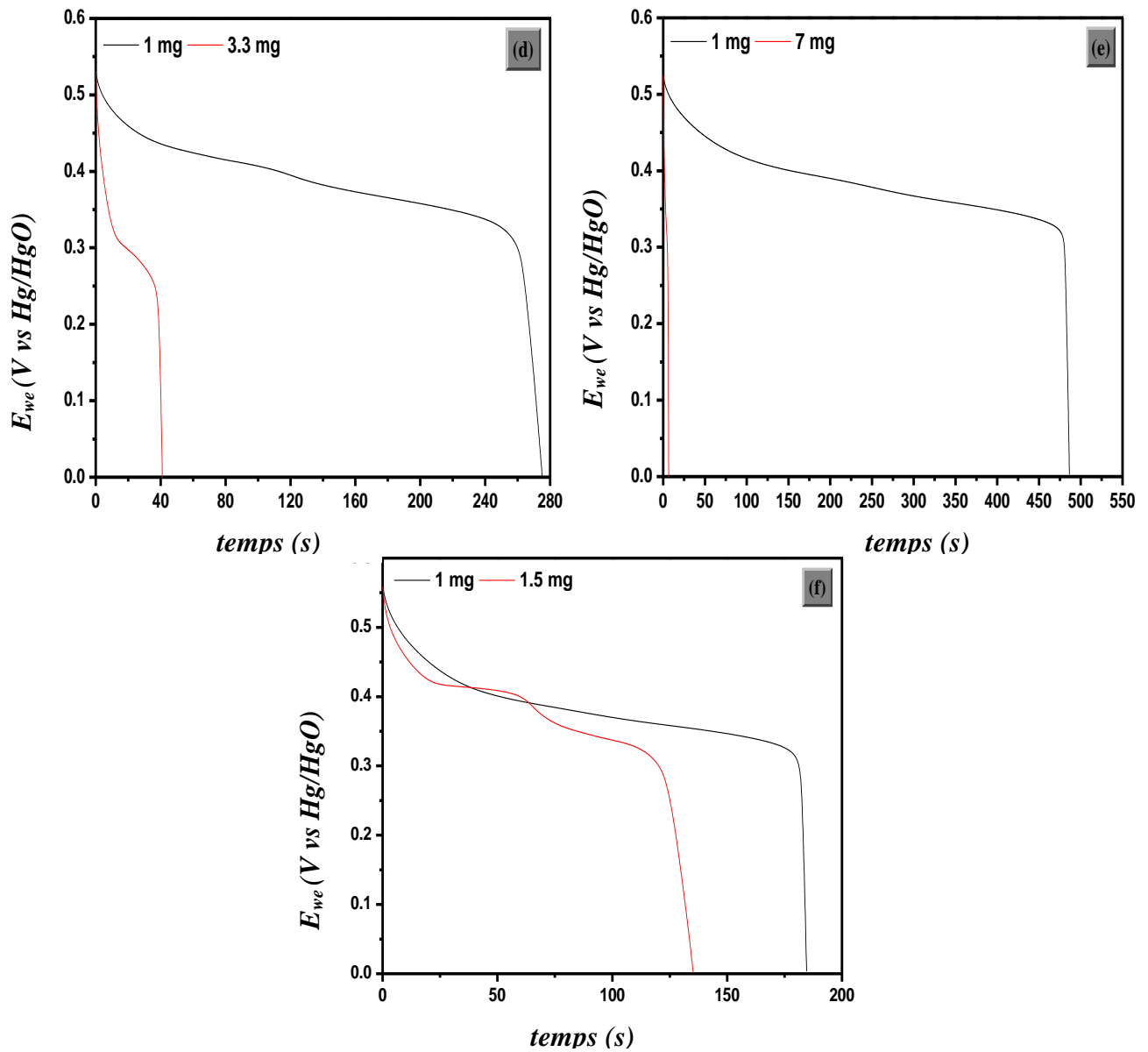


Figure III.16: (d-f) courbes galvanostatiques de charge-décharge à 5 A.g^{-1} de ces hydroxydes avec et sans AC utilisant des chargements de masses différentes.

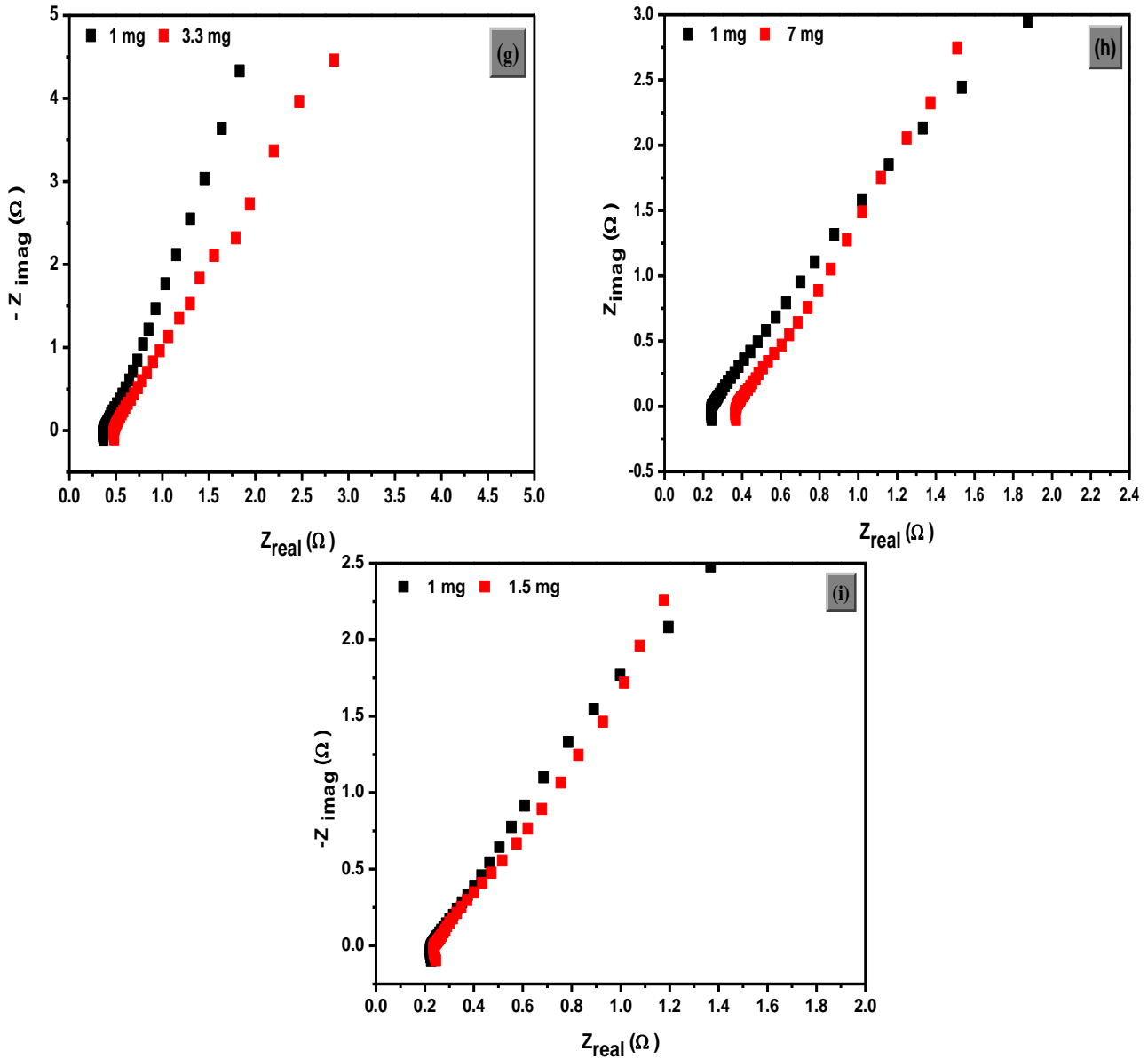


Figure III.16: (g-i) diagrammes de Nyquist, de ces hydroxydes avec et sans AC utilisant des chargements de masses différentes.

La capacité spécifique de ces électrodes à différentes vitesses de balayage a été calculée selon l'équation III.2 et illustré sur la figure III.17. La capacité spécifique trouvée avec 3,3 mg NiOH-1, 7 mg NiOH-3 et 1,5 mg NiOH-3 / AC à 5 mV.s^{-1} est 546 F.g^{-1} , 84 F.g^{-1} et 1220 F.g^{-1} alors qu'elle est jusqu'à 1467 F.g^{-1} , 4697 F.g^{-1} et 1807 F.g^{-1} pour NiOH-1, NiOH-3 et NiOH-3 / AC, respectivement, avec un poids de 1 mg.

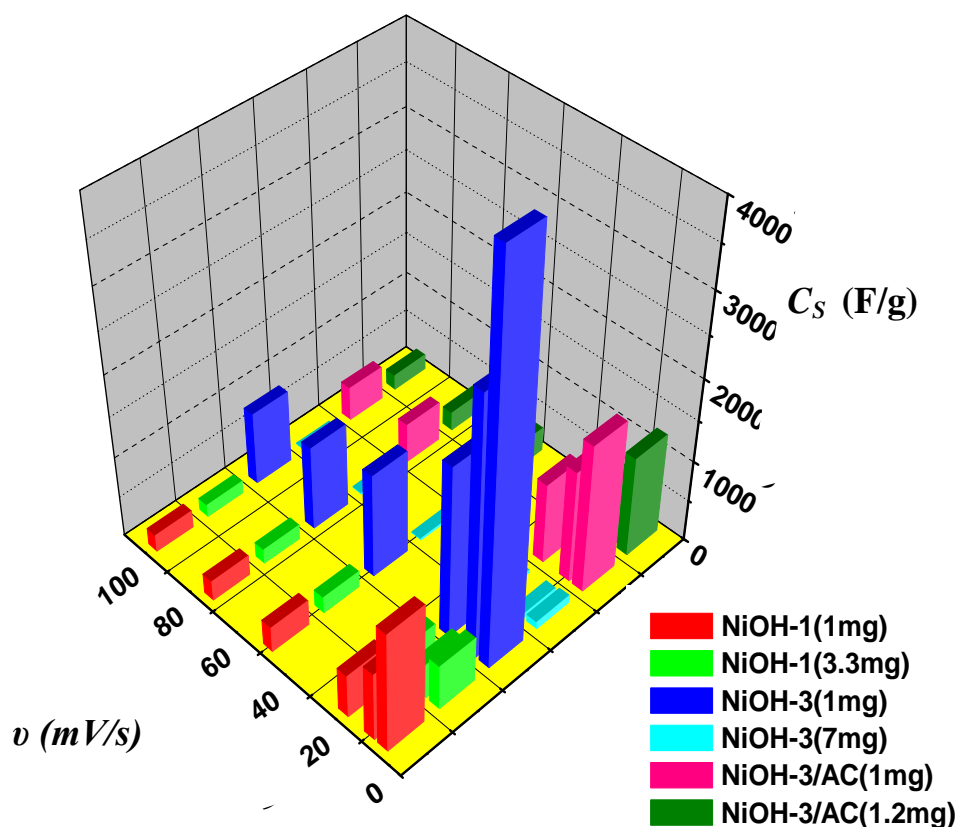


Figure III.17 : Capacité spécifique de produits électroactifs à différentes masse.

De plus, les courbes CD confirment que le produit électroactif avec moins de masse de chargement a le temps de décharge plus long, donc la capacité spécifique la plus élevée. Ainsi, avec l'augmentation de la masse de chargement, la capacité diminue et la raison peut être due à « plus de masse, donc, une grande épaisseur de matériau électroactif et une résistance élevée pour une taille d'électrode fixe » [41]. Par conséquent, il peut affirmer que les nanoparticules de β -Ni (OH)₂ supplémentaires, en particulier pour celles situées loin de la surface de NiF, ne participent pas activement aux réactions pseudo-capacitives [42].

III.2 Effet du traitement thermique – Calcination

Une quantité de poudre des échantillons (NiOH-1, NiOH-2 et NiOH-4) est alors soumise à un traitement thermique de « calcination » qui est effectué sous air à une température de 400°C pendant 2 h, à l'aide d'un four tubulaire (marque Carbolite, T°_{\max} 1700°C), afin d'obtenir des oxydes de Ni « NiO NPs».

Les diffractogrammes RX obtenus pour les échantillons calcinés ont présentés dans la Figure III.18. Tous les pics de diffraction peuvent être indexés sur une phase cubique à face centrée NiO de paramètre de maille $a = 4,17\text{\AA}$ selon la carte JCPDS (No. 47-1049), et aucune trace de pics de diffraction de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ou d'autres impuretés n'a été observée qui indiquent la transformation complète de l'hydroxyde de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ en oxydes de NiO. La taille moyenne de cristallisation de ces nanoparticules de NiO à partir de l'équation de Debye-Scherer est d'environ 11 nm, 8 nm, 6 nm pour (a), (b), (c), respectivement.

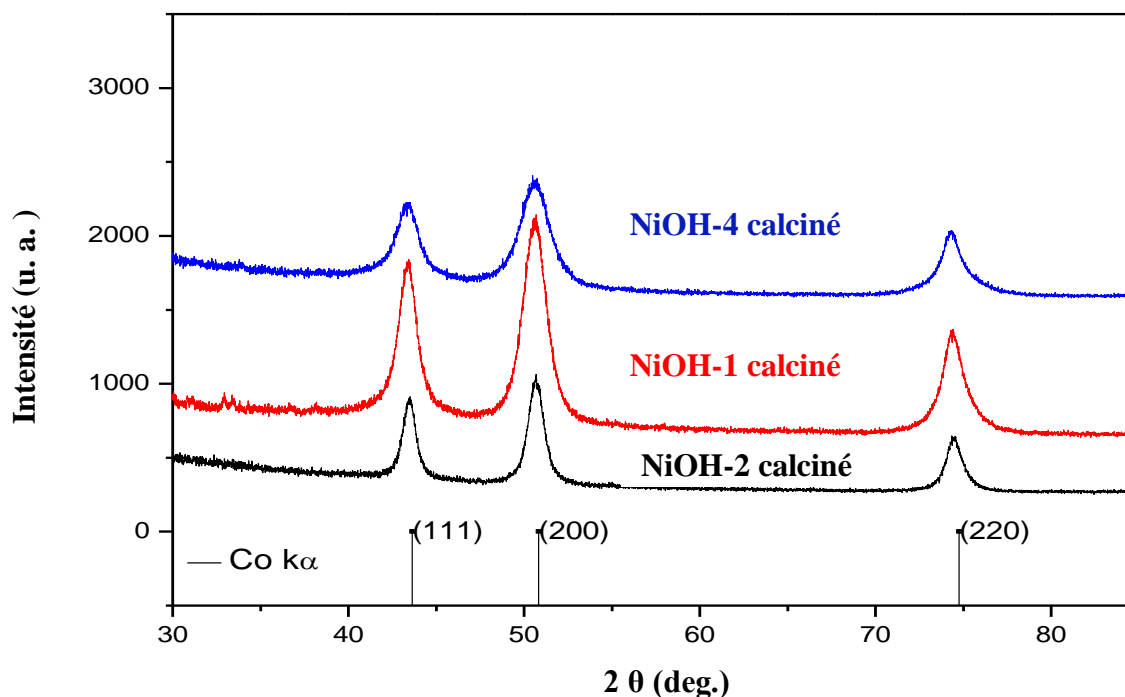


Figure III.18: Spectres DRX des nanoparticules de l'oxyde de Ni « NiO NPs».

Le Tableau III. 5 compare la taille moyenne des cristallites de nos NiO-NPs obtenus et d'autres dans la littérature. De ce tableau, nous pouvons clairement voir que nos résultats indiquent que l'utilisation de la méthode hydrothermale dans nos conditions permet d'obtenir une taille moyenne de cristallite faible par rapport au littérateur.

Chapitre III : Elaboration, Résultats et Discussion

Tableau. III. 5 : Taille moyenne des cristallites de NiO-NPs synthétisées avec différentes méthodes et dans différentes conditions (évaluées à partir de l'équation de Debye-Scherer).

Procédure de synthèse	Taille des cristallites (nm)	FE-SEM et HTEM
Nos condition(méthode hydrothermale)	06,00	
route assisté par micro-ondes [43]	19,00	TEM 30
Décomposition thermique [44]	16,00	TEM 15
Méthode de co-précipitation [45]	19,00	TEM Range 15-32
Méthode de co-précipitation (précurseur différent) [46]	12,00	24 ,00

La Figure III.19 montre la micrographie FE-SEM d'échantillon obtenu dans les conditions (160°/24h) sans SDS après l'étape de calcination. On peut voir que ces particules sont alors sous forme sphérique en nanoclusters agglomérés en raison du processus de filtration. La taille moyenne d'échantillon NiO-NPs observée est d'environ 27 nm.

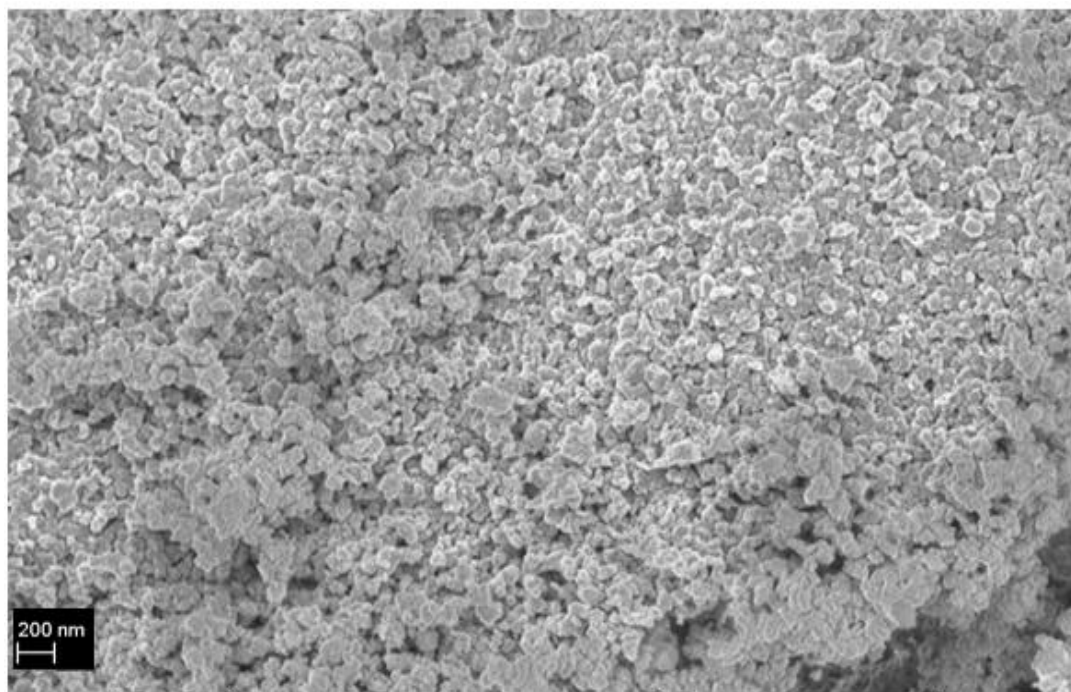


Figure. III.19 : Micrographies FESEM de NPs (NiOH-2) après traitement de calcination.

Comme le montre la Figure III.17, l'influence du traitement thermique sur la morphologie et la taille des nanoparticules de NiO n'est pas très intense.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté, analysé et interprété les différents résultats obtenus. En particulier, nous avons identifiés les produits du procédé hydrothermal comme des nanomatériaux d'hydroxydes de Nickel et des oxydes de Nickel après la calcination.

Nous avons démontré à travers les propriétés physico-chimiques présentées que les conditions expérimentales de leurs obtention influent sur la synthèse des nanoparticules de β -Ni(OH)₂ et leurs tailles ce qui se répercute sur leurs comportements électrochimiques et par conséquent sur leurs performances électroactives.

Les résultats obtenus après les tests électrochimiques effectués sur des électrodes à base de nanoparticules de β -Ni(OH)₂ sans et avec charbon actif a donné des capacités spécifiques estimées autour de 4697 et 3431 F/g, respectivement, pour des nano-hydroxydes synthétisés à 100°C/24h et 160°C/24h/SDS avec charbon actif. Ces valeurs sont même meilleures que celles trouvées dans la littérature.

Ces résultats montrent l'importance du renforcement de ces nanoparticules formant les électrodes à base de nanoparticules de β -Ni(OH)₂ par du charbon actif. Ceci les rend très attractives comme matériaux nanocomposites électro-actifs pour des applications comme supercondensateurs.

Références bibliographiques

- [1] D.S. Hall, D.J. Lockwood, C. Bock, B. R. MacDougall « Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties » Royal society publishing. Proc. R. Soc. A 471: 20140792. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.2014.0792>
- [2] T.N. Ramesh, P.V. Kamath « The effect of stacking faults on the electrochemical performance of nickel hydroxide electrodes » Mater Res Bull (2008) 43:2827–2832. <https://doi.org/10.1016/j.mater.resbull.2008.06.010>
- [3] C. Faure, C. Delmas « Characterization of a turbostratic α -nickel hydroxide quantitatively obtained from an NiSO₄ solution » J Power Sources (1991)35(3):279–290. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(91\)80112-B](https://doi.org/10.1016/0378-7753(91)80112-B)
- [4] R.S. Jayashree, P.V. Kamath, G.N. Subbanna « The effect of crystallinity on the reversible discharge capacity of nickel hydroxide » J Electrochem Soc (2000) 147(6):2029–2032. <https://doi.org/10.1149/1.1393480>
- [5] R.T. Narayan « Effect of crystallinity of β - and β_{bc} -nickel hydroxide samples on chemical cycling » Ind J Mater Sci (2015). 2015:1–7. <https://doi.org/10.1155/2015/820193>
- [6] T.N. Ramesh, P.V. Kamath « The effect of crystallinity and structural disorder on the electrochemical performance of substituted nickel hydroxide electrodes » J. Solid State Electrochem (2009). 13:763–771. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0591-6>
- [7] I.C. Tsai, Y.Y. Wang, C.C. Wan « Effect of synthesis method on the properties of Ni(OH)₂ for Ni/MH batteries » J. New Materials for Electrochemical Systems (2001) 4: 99–106
- [8] M. El-Kemary, N. Nagy, I. El-Mehasseb, « Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose » Materials Science in Semiconductor Processing (2013) 16:1747–1752
- [9] L.A. Saghatforoush, M. Hasanzadeh, S. Sanati, R. Mehdizadeh, « Ni(OH)₂ and NiO Nanostructures: Synthesis, Characterization and Electrochemical Performance » Bull Korean Chem Soc (2012) 33: 8 2613, <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.8.2613>
- [10] E.F.d. Olivera, Y. Hase « Infrared study of magnesium-nickel hydroxide solid solutions » Vibrational spectroscopy (2003) 31:19–24.
- [11] J. Tizfahm, B.Safibonab, M.Aghazadeh, A. Majdabadi, B. Sabour, S. Dalvand, « Supercapacitive behavior of -Ni(OH)₂ nanospheres prepared by a facile electrochemical method » Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects (2014) 443:544–551.

- [12] D. S. Hall, D. J. Lockwood, S. Poirier, C. Bock, B. R. MacDougall, « Raman and Infrared Spectroscopy of α and β Phases of Thin Nickel Hydroxide Films Electrochemically Formed on Nickel » *J. Phys. Chem. A* (2012) 116:6771-6784. [dx.doi.org/10.1021/jp303546r](https://doi.org/10.1021/jp303546r)
- [13] A. Rahdar, M. Aliahmad, Y. Azizi, M. Ghaemi, « NiO Nanoparticles: Synthesis and Characterization » *J.Nanostructured* (2015) 5:145-151.
- [14] M. Aghazadeh, A.N. Golikand, M. Ghaemi, « Synthesis, characterization, and electrochemical properties of ultrafine β -Ni(OH)₂ nanoparticles » *Inter. J.Hydrogen Energy*(2011) 36: 8674–8679.
- [15] J. Zhao, L.Wu, K. Zou, « Fabrication of hollow mesoporous NiO hexagonal microspheres via hydrothermal process in ionic liquid » *Materials Research Bulletin* (2011) 46: 2427–2432.
- [16] P. Vijaya Kumar , A. Jafar Ahamed, M. Karthikeyan« Synthesis and characterization of NiO nanoparticles by chemical as well as green routes and their comparisons with respect to cytotoxic effect and toxicity studies in microbial and MCF-7 cancer cell models» *SN Applied Sciences* (2019) 1:1083 | <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1113-0>
- [17] Nihal, S.Rattan, Manpreet, Anjali, Harjot, K. Suresh, S. Mamta « Synthesis and characterization of Ag Metal doped SnO₂, WO₃ and WO₃-SnO₂ For Propan-2-ol sensing » *Results in Materials* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2020.100127>.
- [18] R. Qu, Z .Dai, Z .Zhu, G.M .Haarberg « Facile preparation of layered Ni(OH)₂/graphene composite from expanded graphite » *Int J Electrochem Sci* (2017)12:8833–8846. <https://doi.org/10.20964/2017.10.72>
- [19] R. Qu, S. Tang, X. Qin, J.Yuan, Y. Deng, L.Wu, Z.Wei « Expanded graphite supported Ni(OH)₂ composites for high performance supercapacitors » *J Alloys Compd* (2017)728:222–230.<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.270>
- [20] Y. Ji, W. Liu, Z. Zhang, Y.Wang, X. Zhao, B. Li, X.Wang, X. Liu, B. Liu, S. Fenga « Heterostructural MnO₂@NiS₂/Ni(OH)₂ materials for high-performance pseudocapacitor electrodes » *RSC Adv* (2017)7:44289–44295. <https://doi.org/10.1039/c7ra06569h>
- [21] S. Xu, X. Li, Z .Yang, T .Wang, W .Jiang, C .Yang, S.Wang, N.Hu, H .Wei, Y. Zhang « Nanofoaming to boost the electrochemical performance of Ni@Ni(OH)₂ nanowires for ultrahigh volumetric » *ACS Appl Mater Interfaces* (2016) 8:27868–27876. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10700>

- [22] Q. Huang, X.Wang, J. Li, C. Dai, S. Gamboa, P.J. Sebastian « Nickel hydroxide /activated carbon composite electrodes for electrochemical capacitors » *J Power Sources* (2007) 164:425–429. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.066>
- [23] E. Laviron « General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusion less electrochemical systems » *J Electroanal Chem* (1979) 101(1):19–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80075-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80075-3)
- [24] F.S. Cai, G.Y. Zhang, J. Chen, X.L. Gou, H.K. Liu, S.X. Dou « Ni(OH)₂ tubes with mesoscale dimensions as positive-electrode materials of alkaline rechargeable batteries » *Angew Chem Int Ed* (2004) 43:4212–4216. <https://doi.org/10.1002/anie.200460053>
- [25] F.E. Sarac, U. Unal « Electrochemical-hydrothermal synthesis of manganese oxide films as electrodes for electrochemical capacitors » *Electrochim Acta* (2015) 178:199–208. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.169>
- [26] X. Ma, Y. Li, Z.Wen, F. Gao, C. Liang, R. Che « Ultrathin β-Ni(OH)₂ nanoplates vertically grown on nickel-coated carbon nanotubes as high-performance pseudocapacitor electrode materials » *ACS Appl Mater Interfaces* (2015) 7:974–979. <https://doi.org/10.1021/am5077183>
- [27] Y. Zhu, C. Cao, S.Tao, W. Chu, Z. Wu, Y. Li « Ultrathin nickel hydroxide and oxide nanosheets: synthesis, characterizations and excellent supercapacitor performances » *Sci Rep* (2014) 4:1–7. <https://doi.org/10.1038/srep05787>
- [28] M. Aghazadeh, M.Ghaemi, B. Sabour, S. Dalvand « Electrochemical preparation of α-Ni(OH)₂ ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors » *J Solid State Electrochem* (2014) 18:1569–1584. <https://doi.org/10.1007/s10008-014-2381-7>
- [29] H. Cui, J. Xue, W. Ren, M.Wang « Ultra-high specific capacitance of β-Ni(OH)₂ monolayer nanosheets synthesized by an exfoliation-free sol–gel route » *J Nanopart Res* (2014) 16:2601. <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2601-1>
- [30] W. Jiang, D.Yu, Q. Zhang, K. Goh, L. Wei, Y. Yong « Ternary hybrids of amorphous nickel hydroxide–carbon nanotube conducting polymer for supercapacitors with high energy density, excellent rate capability, and long cycle life » *Adv Funct Mater* (2015) 2015:1–11. <https://doi.org/10.1002/adfm.201403354>
- [31] X.Wang, Y.Wang, C. Zhao, Y. Zhao, B.Yan « Electrodeposited Ni(OH)₂ nanoflakes on graphite nanosheets prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition for supercapacitor electrode » *New J Chem* (2012) 36:1902–1906. <https://doi.org/10.1039/C2NJ40308K>

- [32] J.Yan, Z. Fan, W. Sun, G. Ning, T.Wei, Q. Zhang « Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(OH)₂/graphene and porous graphene electrodes with high energy density » *AdvFunct Mater* (2012) 2012:1–10. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102839>
- [33] H.Yan, J. Bai, J.Wang, X. Zhang, B.Wang, Q. Liu, L. Liu « Graphene homogeneously anchored with Ni(OH)₂ nanoparticles as advanced supercapacitor electrodes » *RSC* (2013) 15:10007–10015. <https://doi.org/10.1039/c3ce41361f>
- [34] C. Zhang, Q. Chen, H. Zhan « Supercapacitors based on reduced graphene oxide nanofibers supported Ni(OH)₂ nanoplates with enhanced electrochemical performance » *ACS Appl Mater Interfaces* (2016) 8:22977–22987. <https://doi.org/10.1021/acsam.16b0525>
- [35] B. Shruthi, B.J. Madhu, V.B. Raju, S.Vynatheya, B.V. Devi, G.V. Jayashree, C.R. Ravikumar « Synthesis, spectroscopic analysis and electrochemical performance of modified β-nickel hydroxide electrode with CuO » *J Sci Adv Mater Dev* (2017) 2:93–98. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.12.002>
- [36] A. Bello, O.O. Fashedemi, D.Y. Momodu, F. Barzegar, T.M. Masikhwa, M.J. Madito, N. Manyala « Electrochemical studies of microwave synthesized bimetallic sulfides nanostructures as faradaic electrodes » *Electrochim Acta* (2015) 174:778–786. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.072>
- [37] Z. Wu, X.L. Huang, Z.L. Wang, J.J. Xu, H.G. Wang, X.B. Zhang « Electrostatic induced stretch growth of homogeneous β-Ni(OH)₂ on graphene with enhanced high-rate cycling for supercapacitors » *Sci Rep* (2014) 4:1–8. <https://doi.org/10.1038/srep03669>
- [38] X. Li, R. Ding, W. Shi, Q. Xu, D. Ying, Y. Huang, E. Liu « Hierarchical porous Co(OH)F/Ni(OH)₂: a new hybrid for supercapacitors » *Electrochim Acta* (2018) 265:455–473. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.194>
- [39] H. Wang, X. Shi, W. Zhang, S. Yao « One-pot hydrothermal synthesis of flower-like β-Ni(OH)₂ encapsulated by reduced graphene oxide for high-performance supercapacitors » *J Alloys Compd* (2017) 711:643–651. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.035>
- [40] Q. Zhou, M. Cui, K. Tao, Y. Yang, X. Liu, L. Kang « High areal capacitance three-dimensional Ni@Ni(OH)₂ foams via in situ oxidizing Ni foams in mild aqueous solution » *Appl Surf Sci* (2016) 365:125–130. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.020>
- [41] Y. Tian, J. Yan, L. Huang, R. Xue, L. Hao, B. Yi « Effects of single electrodes of Ni(OH)₂ and activated carbon on electrochemical performance of Ni(OH)₂-activated carbon asymmetric supercapacitor » *Mater Chem Phys* (2014) 143:1164–1170. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.11.017>

Chapitre III : Elaboration, Résultats et Discussion

- [42] M. El-Kemary n, N. Nagy, I. El-Mehasseb, « Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose »Materials Science in Semiconductor Processing (2013) 16: 1747–1752
- [43] D. Mohammadyani ,S.A. Hosseini ,S.K. Sadrnezhaad «Characterization of nickel oxide nanoparticles synthesized via rapid microwave-assisted route » International Journal of Modern Physics: Conference Series, (2012)5:270–276.
- [44] A. Barakat , M. Al-Noaimi , M.Suleiman, A. S. Aldwayyan , B. Hammouti , T.B. Hadda , S.F. Haddad, A. Boshala ,I.Warad « One Step Synthesis of NiO Nanoparticles via Solid-State Thermal Decomposition at Low-Temperature of Novel Aqua(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)NiCl₂ Complex »Int. J. Mol. Sci(2013) 14 :23941-23954; doi:10.3390/ijms141223941
- [45] R. Kumar, A. Sharma, N. Kishore, N. Budhiraja « Preparation and Characterization of NiO Nanoparticles Co-Precipitation Method »International Journal of Engineering, Applied and Management Sciences Paradigms, (2013) 6: 1.
- [46] A. Rahdar, M. Aliahmad, Y. Azizi «NiO Nanoparticles: Synthesis and Characterization » JNS (2015) 5 :145- 151



Conclusion générale et Perspectives

Conclusion générale et Perspectives

L'objectif de ce travail était d'élaborer et d'étudier les propriétés physico-chimiques et électrochimiques de nanoparticules hydroxyde à base de Nickel, et, leur nanocomposites (β -Ni(OH)₂/AC) pour applications aux supercondensateurs.

Dans une première partie, des NPs de β -Ni(OH)₂ ont été élaborées avec succès via la méthode simple « hydrothermale » en milieu alcalin; sous l'influence de plusieurs paramètres de synthèse (surfactant, temps et température). La deuxième partie a été consacrée à obtenir des oxydes de Ni par traitement thermique de ces NPs de β -Ni(OH)₂.

Pour la première partie de notre travail, nous avons pu observer l'importance de l'effet du surfactant, du temps et de la température sur les nanoparticules d'hydroxyde phase β -Ni(OH)₂ et β_{bc} -Ni(OH)₂ avec une taille moyenne faible allant de 8 nm à 27 nm. Les analyses DRX, Raman, FTIR et MEB ont montrées l'obtention de la phase cristalline de brucite pure β -Ni(OH)₂ dans une morphologie sphérique des nanoparticules avec un grand taux d'agglomération. Enfin, les performances électrochimiques des NPs obtenues dans une cellule à trois électrodes avec un électrolyte de 6 M KOH ont révélées de très bonnes valeurs de capacité spécifique (Cs) atteignant 4697 F/g, avec une excellente efficacité coulombienne de 99.5% après 1700 cycles. L'incorporation de charbon actif (AC) à ces nanoparticules a montré une amélioration de la capacité du matériau électroactif, de l'accessibilité électrolyte-électrode et de leur conductivité. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues dans la littérature pour d'autres nanocomposites d'hydroxyde suggérant leur application très prometteuse dans le domaine des supercondensateurs.

Dans la deuxième partie, nous avons réussi à produire des NPs d'oxyde de nickel « NiO ». Les analyses DRX, FTIR ont montrées l'existence de nanoparticules de NiO ; ayant une phase cubique à faces centrées (cfc) ; de tailles variant entre 6 et 11 nm. Les images MEB illustrent l'existence de nanoparticules avec une forme sphérique en nanocluster aggloméré.

Des études sur les propriétés de NPs oxide sont envisagées afin d'ouvrir des perspectives sur différentes applications. En effet, un travail peut être effectué sur les performances et les propriétés électrochimiques de NiO NPs et faire une comparaison avec ces hydroxides de Nickel.

En ce qui concerne la poursuite de ce travail dans le domaine des nanomatériaux hybrides, nanocomposites ...d'autres mesures sont en perspectives afin de déterminer l'effet de certains

paramètres tels que durée de vie, dégradation, fiabilité, etc. sur ces structures pour valoriser les travaux sur le stockage d'énergie (supercondensateurs).