

# Mémoire de Master

Présenté par :

**MOUSSAOUI Ferial**

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie analytique*

*Thème :*

**Développement des composés à base des dérivés de ferro-prussiate : analyse des caractéristiques électrochimiques pour le stockage d'énergie.**

**Soutenu le :29/06/2025**

**Devant le jury composé de :**

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Pr. SIFAOUI Hocine	Chimie	Président
Dr. IMLOUL Tayakout	Chimie	Examineur
Dr. MOULAI Fatsah	Chimie	Encadrant
M. DJERMOUNE Atmane	CRAPC-Béjaïa	Co-encadrant

**2024-2025**

# Remerciements

## **Remerciements**

---

*Je tiens à remercier le bon Dieu le Tout-Puissant de nous avoir donné tout le courage et la patience pour mener ce travail à terme.*

*Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à M. MOULAI Fatsah, enseignant-chercheur au département de Chimie et membre du Laboratoire d'Électrochimie, Corrosion et de Valorisation Énergétique (LECVE) de l'Université A. MIRA - Béjaïa. Son encadrement rigoureux, ses conseils judicieux et son appui constant ont été d'une abondante richesse et ont fortement contribué à la réalisation de ce mémoire. Je tiens à adresser une mention spéciale à mon coencadrant M. DJERMOUNE Atmane, chef de section au sein du CRAPC- Béjaïa, pour sa contribution précieuse dans ce travail, et aussi à travers l'analyse DRX.*

*Je tiens à remercier vivement les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Leurs remarques pertinentes et leurs suggestions ont permis d'enrichir et d'améliorer le contenu de ce mémoire.*

*Mes sincères remerciements vont également à l'ensemble des enseignants du département de Chimie de la Faculté des Sciences Exactes, pour la qualité de leur enseignement et leur dévouement. Grâce à eux, nous avons pu acquérir les compétences nécessaires pour réussir ce projet.*

*Je tiens à remercier Madame BRADAI du département de Génie des Procédés, pour les analyses infrarouges indispensables à l'achèvement de ce travail.*

*Je n'oublierais jamais de remercier chaleureusement toutes les personnes du laboratoire LECVE pour leur disponibilité, leur assistance technique et leur collaboration. Leur esprit d'équipe et leur professionnalisme ont été d'un précieux soutien.*

*Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude à toutes celles et à tous ceux qui m'ont accompagné durant cette expérience, de près ou de loin, par leurs encouragements, leurs conseils ou leur simple présence bienveillante. Leur aide, qu'elle soit technique, morale ou humaine, a été essentielle à la concrétisation de ce mémoire.*

*Merci à tous pour votre confiance et votre soutien.*

## **Dédicaces**

---

### ***Je dédie ce travail :***

*À ma précieuse mère, une femme d'une force et d'un courage exceptionnels. Malgré les épreuves de la maladie, elle a toujours été présente à mes côtés, offrant son amour, ses prières et son soutien inconditionnel. Par sa persévérance, ses sacrifices silencieux et sa tendresse infinie, elle m'a permis d'avancer, de croire en moi et d'atteindre ce niveau. C'est à elle que je dois une part essentielle de ce chemin accompli. Que Dieu la protège et lui accorde santé et bonheur.*

*À mon père, un homme de valeur, de sagesse et de dévouement. Merci pour ton travail acharné, ton engagement sans faille pour assurer notre bien-être, et pour ton soutien constant dans mes choix et mes ambitions. Ton exemple m'inspire à donner le meilleur de moi-même.*

*À mon frère, ma source de joie, de rire et de fierté. À ma sœur, ma confidente et mon pilier. À mon petit frère si doux, si pur, comme un ange sur cette terre. Tu es une part de mon âme.*

*À Sandra, une amie exceptionnelle, loyale et sincère. Tu as été là dans les instants de fatigue, de stress, mais également dans les moments de joie. Ta présence m'a été précieuse tout au long de ce parcours.*

*Et enfin à tous mes collègues du **Master 2 en Chimie Analytique**, merci pour cette belle aventure humaine et intellectuelle que nous avons vécue ensemble. Vos échanges, votre solidarité et votre esprit d'équipe ont enrichi cette année.*

**FERIEL**

## Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b> .....	5
<b>Introduction</b> :.....	5
<b>I. Généralités sur le bleu de Prusse</b> :.....	5
<b>I.1. Historique</b> :.....	5
<b>I.2. Caractéristiques</b> :.....	5
<b>I.1.3. Structure</b> :.....	6
<b>I.4. Méthodes de synthèse de bleu de Prusse et ses analogues</b> :.....	7
<b>I.5. Domaines d'utilisation du bleu de Prusse</b> :.....	Erreur ! Signet non défini.
<b>II. Stockage de l'énergie</b> : .....	11
<b>II. 1 Généralités sur le stockage de l'énergie</b> : .....	11
<b>II. 2 Types de stockage d'énergie électrique</b> : .....	13
<b>Conclusion</b> : .....	18
<b>Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales</b> .....	20
<b>Introduction</b> :.....	20
<b>I. Synthèse chimique du bleu de Prusse et de ses analogues</b> : .....	20
<b>I.1. Synthèse BP-Fe</b> : .....	20
<b>I.2. Synthèse des analogues de BP Type (I)</b> .....	21
<b>I.3. Synthèse des analogues de BP Type (II)</b> .....	21
<b>II. Méthodes électrochimiques de caractérisation</b> :.....	21
<b>II. 1. La voltamétrie cyclique</b> : .....	21
<b>II. 2. La chronoampérométrie</b> :.....	23
<b>II. 3. La chronopotentiométrie</b> : .....	23
<b>II. 4. Charge-décharge galvanostatique</b> : .....	24
<b>II. 5. Spectroscopie d'impédance électrochimique</b> : .....	24
<b>III. Cellule électrochimique</b> :.....	27
<b>III. 1. L'électrode de travail</b> : .....	28
<b>III. 2. L'électrode de référence</b> :.....	28
<b>III. 3. La contre-électrode</b> :.....	28
<b>III. 4. Électrolyte</b> :.....	29
<b>IV. Calcul des performances électrochimiques</b> :.....	29
<b>IV. 1 La capacité spécifique (Cs)</b> :.....	29
<b>IV.2. L'énergie spécifique</b> : .....	29
<b>IV. 3 La puissance spécifique <math>P_s</math></b> : .....	30
<b>IV.4. Le rendement coulombique</b> : .....	30

<b>V. Méthodes physiques d'analyses et de caractérisations :</b> .....	30
<b>V.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :</b> .....	30
<b>V.2. Diffraction des rayons X (DRX) :</b> .....	32
<b>VI. Traitements thermiques :</b> .....	33
<b>Chapitre III : Analyse des propriétés physiques et électrochimiques</b> .....	36
<b>Introduction :</b> .....	36
<b>I. Caractérisations physiques :</b> .....	36
<b>I.1. La diffraction des rayons X (DRX) :</b> .....	37
<b>I.2. La spectroscopie infrarouge FTIR :</b> .....	42
<b>II. Analyse des propriétés électrochimiques :</b> .....	45
<b>II. 1. Voltamétrie cyclique :</b> .....	45
<b>II. 2 La spectroscopie d'impédance :</b> .....	55
<b>Conclusion :</b> .....	59
<b>Chapitre 4 : Application des composés de BP/BPAs et de leurs dérivés pour supercondensateur</b> .....	62
<b>Introduction</b> .....	62
<b>I. Charge/décharge galvanostatique :</b> .....	62
<b>I.1. La charge est la décharge galvanostatique pour BP et ses analogues :</b> .....	62
<b>II. Détermination de la capacité spécifique, de l'énergie spécifique, de la puissance et du coefficient coulombique :</b> .....	64
<b>II. 1 Électrode de BP-Fe</b> .....	64
<b>II. 2 Électrode de BP-200°C :</b> .....	65
<b>II. 3 Électrode de BP-FeNi :</b> .....	66
<b>Conclusion</b> .....	68

# *Liste des figures*

.....**Chapitre 1**.....

**Figure I.1** : Motif élémentaire de bleu de Prusse : (A) BP parfait et (B) BP avec de l'eau.....(7)

**Figure I.2** : Méthodes de synthèse de .....PBA.....(8)

**Figure I.3** : Diagramme de Ragone des principaux dispositifs de stockage d'énergie électrique .....(12)

**Figure I.4** : Représentation schématique d'une batterie et ses caractéristiques .....(13)

**Figure I.5**: Représentation schématique d'un condensateur.....(15)

**Figure I.6** : Représentation schématique d'un supercondensateur.....(16)

**Figure I. 7** : Schéma des types de supercondensateurs en fonction de la conception de leurs électrodes ... .....(18)

.....**Chapitre 2**.....

**Figure II.1.** Voltampérogrammes : **a), b), c) et d)** .....(23)

**Figure II.2** : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point stationnaire P( $E_s$ ,  $I_s$ ).....(25)

**Figure II.3** : Diagramme de Nyquist.....(26)

**Figure II.4** : Représentation schématique d'une cellule électrochimique avec ses trois électrodes.....(27)

**Figure II.5** : Potentiostat/galvanostat AUTOLAB.....(28)

**Figure II.6** : Electrode de travail .....(28)

**Figure II.7** : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....(31)

**Figure II.8** : Interférogramme en sortie du détecteur.....(31)

**Figure II.9**: Schéma expliquant la loi de Bragg.....(33)

**Figure II.10** : Diffractogramme des rayons X sur une poudre.....(33)

### .....Chapitre 3.....

**Figure III.1** : Photos des poudres de BP et de ses analogues synthétisées.....(36)

**Figure III.2** : Spectres DRX de BP et ses analogues type (I) : BP-Fe, BP-Cu, BP-Ni, BP-Mn, BP-Co.....(39)

**Figure III.3** : Spectres DRX de BP-Fe avant et après traitement thermique à 200°C, 400°C et 600°C .....(40)

**Figure III.4** : Spectres DRX des analogues de BP type (II) : BP-NiMn et BP-NiFe.....(41)

**Figure III.5** : Spectre FTIR de BP et ses analogues Type I : BP-Fe BP-Ni, BP-Co, BP-Cu et BP-Mn.....(43)

**Figure III.6** : Spectre FTIR de BP avant et après traitement thermique et à 200°C, à 400°C et à 600°C .....(44)

**Figure III.7** : Spectre FTIR des analogues de BP type (II).....(45)

**Figure III.8** : Courbes CV de la poudre BP-Fe à différentes masses : (a), (d) et (e) .....(47)

**Figure III.9** : Courbes CV de BP-Fe avant et après traitement thermique : (a) , (b) et (c), (d), (e) et (f) .....(50)

**Figure III.10** : Courbes CV des BPAs type (I) : (a), (c), (d), (e), (f) et (g) .....(53)

**Figure III.11** : Courbes CV des BPAs type (II) : (a), (b), (e) et (d). .....(54)

**Figure III. 12** : Diagrammes de SIE de BP-Fe aux différentes masses : (a) et (b).....(56)

**Figure III. 13** : Tracés de Nyquist à différentes températures de BP-Fe avant et après traitement thermique à 200°C, à 400°C et à 600°C au potentiel libre.....(57)

**Figure III.14** : Tracés de Nyquist de BP et ses analogues Type (I) : BP-Fe, BP-Co, BP-Cu, BP-Mn et BP-Ni.....(58)

**Figure III.15** : Tracé de Nyquist de BP et ses analogues Type (II) : BP-FeNi et BP-MnNi.....(59)

### ..... Chapitre 4.....

**Figure IV.1** : Tracés de charge/décharge galvanostatique (GCD) à différents courants de CD des électrodes de BP avant, après traitement thermique à 200°C et l’analogie type (II) : (a) et (c) .....(63)

**Figure IV.2** : Capacité spécifique (a), l’énergie (b), la puissance (c) et le coefficient coulombique (d) en fonction du courant de charge– décharge de l’électrode de BP-Fe déduits à partir des cycles de charge-décharge .....(65)

**Figure IV.3** : Capacité spécifique (a), l’énergie (b), la puissance (c) et le coefficient coulombique (d) en fonction du courant de charge-décharge de l’électrode BP-Fe après traitement thermique de BP-200 déduits à partir des cycles de charge-décharge. ....(66)

**Figure IV.4** : Capacité spécifique (a), l’énergie (b), la puissance (c) et le coefficient coulombique (d) en fonction du courant de charge-décharge de l’électrode BP-NiFe déduits à partir des cycles de charge-décharge .....(67)

## Liste des tableaux

**Tableau I. 1** : Comparaison des performances moyennes des différents systèmes de stockage .....(17)

**Tableau III.1** : Appellations des différents composés de BP/BPAs et dérivés obtenus..... (42)

# Liste des abréviations

<b>CV</b>	<b>Voltamétrie cyclique</b>
<b>CDG</b>	<b>Chrono charge-décharge galvanostatique</b>
<b>DRX</b>	<b>Diffraction des rayons X</b>
<b>FTIR</b>	<b>Spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier</b>
<b>Cs</b>	<b>Capacité spécifique</b>
<b>Es</b>	<b>Energie spécifique</b>
<b>Ps</b>	<b>Puissance spécifique</b>
<b>BP</b>	<b>Bleu de Prusse</b>
<b>BPAs</b>	<b>Les analogues de Bleu de Prusse</b>
<b><i>vb</i></b>	<b>Vitesse de balayage</b>
<b>EIS</b>	<b>Spectroscopie d'impédance électrochimique</b>
<b>Rc</b>	<b>Rendement coulombique.</b>
<b>Non TT</b>	<b>Non traitement thermiques.</b>

## **Introduction générale**

### Introduction générale

La consommation d'énergies fossiles constitue l'un des principaux facteurs du réchauffement climatique, suscitant des inquiétudes croissantes quant aux émissions de carbone (CO<sub>2</sub>). Par ailleurs, la raréfaction des ressources fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel) entraîne une hausse des coûts énergétiques, pesant lourdement sur les économies modernes. Pour répondre à ces défis, les énergies renouvelables, telles que l'éolien et le solaire, se sont imposées comme des alternatives prometteuses. Cependant, leur intermittence et leur variabilité limitent leur capacité à répondre à la demande énergétique en temps réel. Ceci nécessite le développement de systèmes de conversion et de stockage de toute cette énergie qui revêt une importance cruciale, notamment pour des applications allant de l'électronique portable aux véhicules électriques [1,2]

Parmi les dispositifs de stockage, les supercondensateurs (SCs) présentent des avantages distincts par rapport aux batteries rechargeables classiques [3–5]. Ils se distinguent par une puissance spécifique élevée, une rapidité de charge/décharge et une stabilité cyclique exceptionnelle (>10 000 cycles). Ces propriétés découlent de leur mécanisme de stockage, établi sur des réactions de surface aux électrodes plutôt que sur la diffusion ionique en volume [6]. Les SCs complètent ainsi efficacement les piles à combustible et les batteries, notamment dans les applications nécessitant une densité de puissance élevée ou une récupération rapide d'énergie. Le diagramme de Ragone (figure I. 3) du chapitre I illustre leur positionnement par rapport aux autres systèmes de stockage. Toutefois, leur densité d'énergie reste limitée en raison du stockage surfacique des charges, motivant d'intenses efforts de recherche pour l'améliorer [7,8].

Un supercondensateur se compose généralement d'électrodes, d'un séparateur, d'un collecteur de courant et d'un électrolyte. Selon leur mécanisme de stockage, on distingue trois catégories : les condensateurs à double couche électrochimique (EDLCs), les pseudocondensateurs et les condensateurs hybrides[9–11]. Les EDLCs stockent l'énergie par adsorption électrostatique, sans réaction faradique, ce qui confère une excellente réversibilité et une longue durée de vie. Comme le prédit le modèle de Helmholtz, leur capacitance dépend de la surface accessible et de la conductivité des électrodes, souvent en carbone (graphite, graphène, nanotubes, aérogels, etc.). Les SCs flexibles, exploitant la stabilité mécanique et chimique du carbone sp<sup>2</sup>, ont notamment attiré l'attention pour les applications électroniques portables [12].

À l'inverse, les pseudocondensateurs reposent sur des réactions redox, permettant des capacités 10 à 100 fois supérieures à celles des EDLCs. Les polymères conducteurs (polyaniline, polythiophène, polypyrrole, etc.), les oxydes métalliques ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ , etc.) sont couramment utilisés comme électrodes. Cependant, leur cinétique redox limite la densité de puissance et les contraintes mécaniques induites dégradent leur stabilité cyclique [12].

Pour pallier ces limites, les condensateurs hybrides (HSCs) combinent une électrode faradique (haute énergie) et une électrode non faradique (haute puissance), optimisant ainsi performance et durée de vie [13,14]. Dans ce contexte, le bleu de Prusse (BP) et ses analogues (BPAs) ont émergé comme des matériaux prometteurs. Leur structure ouverte de type zéolitique, de formule générale  $\text{A}_x\text{B}[\text{M}(\text{CN})_6]_{1-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (où  $\text{A}_x$  sont des ions alcalins, B et M sont des métaux de transition, ( $y = 0-1$ ), permet l'insertion d'ions alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , ... etc.) et une conductivité ionique élevée [15]. Les lacunes dans leur réseau favorisent en outre la mobilité des espèces chargées, tandis que l'eau interstitielle facilite l'hydratation des ions. Enfin, les BP/BPAs servent de précurseurs pour la synthèse contrôlée de nanostructures (sulfures, nitrures, oxydes, etc.), élargissant leurs applications dans le stockage d'énergie[16]. Les analogues de bleu de Prusse émergent comme matériaux d'électrodes prometteurs pour divers types de batteries et de supercondensateurs. Leur potentiel est attribué à leur structure en cage tridimensionnelle ouverte (cube de taille nanométrique), permettant l'insertion d'ions de taille variée, et à leurs sites redox modulables, offrant une stabilité électrochimique remarquable. Cette architecture favorise une conduction ionique rapide, essentielle pour des performances optimales lors des cycles de charge et de décharge.

Dans ce travail, on propose l'utilisation de BP/BPAs et de leurs dérivés comme électrodes pour les SCs. Nous détaillons d'abord la méthode de synthèse et les structures possibles, puis analysons leurs performances électrochimiques. Enfin, les défis et perspectives de ce domaine sont discutés, ouvrant la voie à de futures recherches.

Ce travail est structuré en 3 chapitres : Chapitre I, présente une synthèse bibliographique sur les méthodes de synthèse de bleu de Prusse et ses analogues, ainsi que leur domaine d'application. On se concentre sur le domaine du stockage de l'énergie.

Le chapitre II présente les techniques et conditions expérimentales utilisées.

Le Chapitre III, montre les résultats de l'étude des caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques des composés préparés. Il présente, dans un premier temps, les analyses

physiques telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), permettant d'identifier la structure cristalline et les groupes fonctionnels présents. Ensuite, les propriétés électrochimiques sont explorées à travers la voltampérométrie cyclique (CV) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), afin d'évaluer les performances des matériaux en tant qu'électrodes pour les supercondensateurs.

Chapitre IV, il est consacré aux applications des composés du bleu de Prusse et de ses analogues et de ses dérivés comme matériaux d'électrode pour les supercondensateurs. Cette partie vise à évaluer leurs performances électrochimiques à travers l'étude de différents paramètres tels que la capacité spécifique, l'énergie spécifique, la puissance spécifique et le rendement coulombique déduit à partir des tracés de charge et de décharge galvanostatique.

---



# **Chapitre I :**

## **Synthèse bibliographique**

---

---

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

### Introduction :

Ce chapitre présente une revue bibliographique sur le bleu de Prusse (BP), son potentiel d'application dans les systèmes de stockage d'énergie, les méthodes de synthèse. Également, explore les divers systèmes de stockage d'énergie essentiels, chacun répondant à des besoins précis en termes de densité de puissance, de capacité de stockage et de durabilité.

### I. Généralités sur le bleu de Prusse :

Le bleu de Prusse (BP) est un matériau semi-conducteur inorganique polymérique extrêmement insoluble qui suscite l'intérêt des chercheurs depuis plusieurs siècles en raison de ses propriétés électrochimiques remarquables, de son activité catalytique, de sa synthèse aisée et de son coût réduit. Ses atouts lui confèrent un large éventail d'applications prometteuses, notamment l'électrocatalyse, la sélectivité ionique, l'électrochromisme, la photo-réponse, les batteries à l'état solide, les capteurs et les biocapteurs et les dispositifs magnétiques.

Ainsi, le BP et ses analogues (BPAs) constituent des matériaux de choix pour le développement de technologies avancées à la fois performantes et économiques[12,17]

#### I.1. Historique :

Le bleu de Prusse (PB), nommé « Caeruleum Berolinense », aurait été découvert en 1706 dans le laboratoire de Dippel à Berlin [9,18]. Le premier récit publié apparaît chez Johann Leonhard Frisch en 1710, bien qu'il n'y fournisse aucun détail de synthèse. Il faut attendre 1724 pour que John Woodward, puis John Brown, exposent la méthode de fabrication ainsi que des travaux expérimentaux approfondis sur le BP.

Employé comme pigment et colorant du XVIII<sup>e</sup> siècle jusqu'en 1841, le BP connaît ensuite un nouvel essor lorsque John Herschel met au point, l'année suivante, le procédé cyano-type ou « blueprint » utilisé commercialement pour la photocopie jusqu'aux années 1940. Enfin, la structure cristalline précise du BP ne sera élucidée qu'au XX<sup>e</sup> siècle, grâce aux travaux de Ludi et al [12].

#### I.2. Caractéristiques :

Le BP, ou hexacyanoferrate (II) de fer (III), appartient à la classe II des composés à valence mixte selon la classification de Robin Day [19,20]. Sa teinte bleu profond, totalement absente

chez ses deux constituants mononucléaires  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , l'a rendu précieux pour les peintures, les encres d'imprimante, les teintures textiles et d'autres applications liées à cette couleur [21,22]. Toutefois, l'intérêt du BP ne se limite pas à sa couleur : il possède également des propriétés magnétiques remarquables [23].

### I.1.3. Structure :

La composition générale d'un analogue du bleu de Prusse (BPAs) s'écrit en règle :  $\text{A}_x\text{M}_{\text{Ay}}[\text{M}_\text{B}(\text{CN})_6] ; n\text{H}_2\text{O}$ , où  $\text{M}_\text{A}$  et  $\text{M}_\text{B}$  correspondent le plus souvent à un métal de transition Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn ou Ti, ..., tandis que  $\text{M}_\text{A}$  est désigné habituellement par un élément alcalin ; Li, Na ou K. Toutefois,  $\text{M}_\text{B}$  peut être le même métal de transition se distinguant principalement par leurs états de valence. Cependant, leur différence fondamentale provient de leurs états de spin, définis par la force des ligands entourant l'ion central. Comme illustré dans la figure I.1A,  $\text{M}_\text{A}$  adopte un état de spin élevé (High spin HS) dans des octaèdres  $\text{M}_\text{A}\text{N}_6$  soumis à un champ cristallin faible lié à l'azote, alors que  $\text{M}_\text{B}$  se trouve en spin faible (Low spin LS) dans des octaèdres  $\text{M}_\text{A}\text{C}_6$  régis par un champ cristallin fort lié au carbone. Les deux octaèdres s'enchainent par des ponts  $\text{C}\equiv\text{N}$  alternés, formant ainsi un réseau cubique poreux [24].

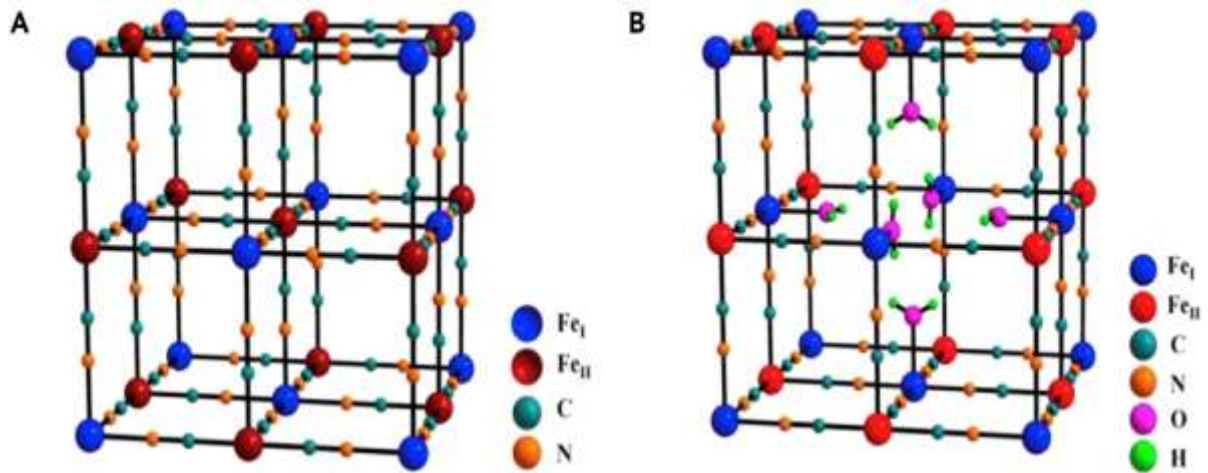
Selon la nature des précurseurs et les conditions de synthèse,  $\text{M}_\text{A}$  et  $\text{M}_\text{B}$  présentent diverses combinaisons d'oxydation. La symétrie cristalline appartient généralement au group  $\text{Fm-3m}$ , si bien que l'on considère une distribution aléatoire de lacunes  $\text{M}_\text{B}(\text{CN})_6$ . Le nombre de sites vides dépend de la stœchiométrie du composé et donc des valences  $\text{M}_\text{A}$  et  $\text{M}_\text{B}$ . Le BP classique  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 ; n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=6-14$ ) illustre ce cas :  $\text{Fe}^{\text{HS}}$  et  $\text{Fe}^{\text{LS}}$  s'y trouvent respectivement aux degrés d'oxydation  $3+$  et  $2+$ . Du fait de la proportion entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , la neutralité de charge impose 25 % de lacunes dans les unités  $[\text{FeII}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Comme montré figure I.1B les cavités octaédriques résultantes accueillent des molécules d'eau dites « coordonnées » ; six molécules, appelées « **eau zéolitique** » ou « **interstitielle** », occupent partiellement ou complètement les huit positions  $8c$  ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) de la maille [12].

Le stockage électrochimique dans les PB/BPAs profite de la flexibilité des valences des métaux de transition, mais nécessite des sites  $8c$  libres pour l'insertion des ions. La structure de  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 ; n\text{H}_2\text{O}$  ( $n \leq 14$ ) a été largement caractérisée par diffraction X et neutronique.

Deux aspects structurels des BPAs sont cruciaux pour les dispositifs de stockage d'énergie :

- L'existence de vastes canaux tridimensionnels offrant de faibles interactions avec l'ion mobile, ce qui facilite sa diffusion dans les deux sens.

- La possibilité de diminuer les lacunes  $[M_B(CN)_6]^{4-}$  par un ajustement précis des conditions de synthèse afin d'accroître la cristallinité, indispensable à une longue durée de vie et à une capacité spécifique élevée [12].



**Figure I.1 :** Motif élémentaire de bleu de Prusse : (A) BP parfait et (B) BP avec de l'eau.

Grâce à sa structure, le BPA dispose de nombreux leviers pour moduler ses performances électrochimiques : on peut associer divers couples de métaux de transition  $M_A$  et  $M_B$  et sélectionner plusieurs types d'ions interstitiels.

#### I.4. Méthodes de synthèse de bleu de Prusse et ses analogues :

Les BPAs peuvent être obtenus par plusieurs techniques : la coprécipitation, l'électrodéposition, la synthèse hydrothermale, le broyage mécanique à billes et l'approche par gabarit, comme le montre la figure I.2 [25].



**Figure I.2** : Méthodes de synthèse de PBA [26].

#### **I.4.1 Co-précipitation :**

La coprécipitation s'est imposée comme la méthode de synthèse la plus répandue, car elle s'effectue facilement à température ambiante, à moindre coût, tout en donnant des phases pures. En 1706, Diesbach mélange la potasse et l'hexacyanoferrate dans une solution de sulfate de fer et obtint un précipité bleu : c'est la première production de bleu de Prusse par coprécipitation. La performance électrochimique des hexacyanoferrates de Prusse dépend étroitement des paramètres de synthèse. D'abord, le mode d'addition des réactifs joue un rôle décisif : en modulant la façon dont on a introduit les solutions contenant des ions métalliques et l'hexacyanoferrate, on obtient soit des cristaux hautement ordonnés, soit des structures à gradient de composition capables de supporter les cycles sans déformation notable. La concentration des précurseurs est tout aussi cruciale : des solutions diluées favorisent la croissance de grosses particules pauvres en lacunes, tandis que des solutions plus concentrées produisent des nanoparticules plus réactives, offrant une meilleure cinétique et une capacité spécifique plus élevée. Le temps de maturation doit également être optimisé ; un vieillissement d'environ vingt-quatre heures minimise les défauts tout en conservant de bonnes performances. La température de la réaction influence, quant à elle, la phase cristalline et la teneur en sodium : en passant de 25°C à 80°C, on augmente la quantité de Na insérée tout en maintenant un faible

taux de vacance et d'eau interstitielle, ce qui permet d'accéder à des phases cubiques ou monoclinique selon les besoins. Le choix des sources métalliques offre deux stratégies : utiliser plusieurs cations pour ajuster finement la composition et la tension de fonctionnement ou recourir à une seule source, par exemple  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , qui libère lentement  $\text{Fe}^{2+}$  en milieu acide pour former des BPAs riches en sodium, stables à l'air et prometteurs pour le stockage stationnaire [25].

Enfin, l'intégration de BPA dans des composites améliore significativement leur stabilité et leur conductivité. L'ancrage sur du graphène réduit ou l'enrobage par du polypyrrole, du ZnO ou des feuillets  $\text{MoS}_2$  bloquent l'eau interstitielle, limitent les lacunes, protègent la structure et accroissent la conductivité électronique ; ces approches se traduisent par des capacités supérieures à 120 mAh/g sur plusieurs centaines de cycles et par une excellente tenue en régime élevé. Ainsi, un contrôle précis du mode d'addition, des concentrations, du temps de maturation, de la température et de la conception de composites permet d'optimiser la structure cristalline et d'exploiter pleinement le potentiel des BPAs dans les dispositifs de stockage d'énergie électrique [25].

#### **I.4.2 La méthode hydrothermale :**

La méthode hydrothermale, qui combine haute température et haute pression, s'impose comme une voie rapide et efficace pour synthétiser des BPAs. La composition d'un hexacyanométalate (par ex. :  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ou  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ) par cette méthode permet d'obtenir des structures variées, des phases rhomboédriques ou monocliniques très performantes et même des composites flexibles sur nanotubes de carbone et en réactions à sources multiples, où une interface huile/eau ralentit la cristallisation pour contrôler la taille des cristaux et accroître la capacité et la stabilité (jusqu'à 152 mAh/g et 84% de rétention sur 200 cycles). Des post-traitements hydrothermaux supplémentaires créent des réseaux sans défaut, renforçant la cinétique d'insertion de  $\text{Na}^+$  et la longévité des électrodes. Ainsi, cette approche offre un contrôle précis de la morphologie, ouvre l'accès à de nouvelles phases cristallines et améliore simultanément la capacité, la puissance et la durée de vie électrochimique [25].

#### **I.4.3 La méthode d'électrodéposition :**

L'électrodéposition offre un avantage majeur par rapport aux méthodes classiques de synthèse de nanocristaux : elle permet un contrôle précis de la taille des dépôts et favorise une croissance organisée, homogène et facettée des nanostructures. Cette technique a été mise au point en 1978

par Neff, qui a réalisé le premier dépôt électrochimique de films minces de BP en milieu acide. Depuis, elle a connu de nombreuses applications. Des nanofils de  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ont été fabriqués à l'aide de supports en alumine poreuse ou en membranes de polycarbonate. Johansson et son équipe ont ensuite produit des nanotubes du même matériau sur des feuilles d'aluminium anodisées poreuses, en appliquant un procédé de dépôt séquentiel, ce qui a permis de personnaliser leur dimension selon les paramètres de dépôt et les caractéristiques de support utilisé. D'autres travaux, menés par Marzzak et al., ont permis de réaliser des films minces de  $\text{Na}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  dans une solution aqueuse contenant du  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ces électrodes ont été testées dans des batteries simulées utilisant différents solvants et électrolytes ; leur dégradation a été liée à la composition chimique des films. Enfin, He et ses collègues ont obtenu des réseaux cubiques de  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  sur un tissu de carbone, par électrodéposition suivie d'un traitement en bain-marie. Ce matériau a été utilisé comme cathode autoportante dans des batteries rechargeables au sodium en solution aqueuse (ARSIBs), montrant d'excellentes performances électrochimiques et la capacité d'alimenter plusieurs LED, même en étant soumis à différentes flexions [25].

#### **I.4.4. La méthode de broyage mécanique à bille :**

La méthode de broyage mécanique à billes est une technique efficace pour synthétiser des matériaux inorganiques à l'échelle nanométrique, grâce à une force de cisaillement produite par des billes en rotation. Cette technique améliore l'efficacité et l'homogénéité des matériaux, sans avoir recours à des solvants. Grâce à elle, on a pu développer des composés performants comme le  $\text{NaMnFe}(\text{CN})_6$ , qui combine une grande capacité de stockage et une bonne stabilité, ainsi que des dérivés BPAs résistant bien à la chaleur et à l'air libre. Elle permet également de fabriquer des structures creuses ou des nanocomposites intégrant du graphène, ce qui améliore la conductivité et la longévité des matériaux. Le broyage mécanique se révèle ainsi une méthode très prometteuse pour concevoir des matériaux innovants destinés au stockage d'énergie [25].

#### **I.4.5 La méthode par gabarit :**

La méthode par gabarit offre un contrôle précis sur la morphologie et les propriétés des nanomatériaux grâce à trois approches complémentaires : gabarits souples, rigides et auto-gabarits. Particulièrement intéressante, l'approche par auto-gabarit permet au matériau modèle de participer activement aux réactions chimiques. Dans le cas des BPAs, cette méthode exploite principalement deux mécanismes naturels : la maturation d'Ostwald, responsable de la

formation de structures creuses par dissolution et recristallisation (comme le démontrent les nanofleurs de NiHCF réalisées en 2017), et l'effet Kirkendall, moins courant mais prometteur. Les récentes avancées dans ce domaine ouvrent des perspectives enthousiasmantes. Des équipes ont réussi à utiliser des réseaux métallorganique comme matrices pour créer des nanostructures creuses de CoHCF aux performances électrochimiques inégalées. Parallèlement, le développement des électrodes à architecture nanotubulaire a permis d'atteindre une stabilité cyclique exceptionnelle, dépassant les 10000 cycles avec une capacité préservée. Ces prouesses techniques s'accompagnent cependant d'un défi de taille : la complexité des procédés de synthèse, qui requiert un contrôle extrêmement précis des paramètres réactionnels. Bien que prometteurs pour révolutionner le stockage d'énergie, ces matériaux de nouvelle génération devront surmonter des obstacles de production avant de pouvoir être industrialisés à grande échelle. Des solutions innovantes en ingénierie des procédés seront probablement nécessaires pour rendre ces technologies accessibles [25].

Le BP, il a trouvé sa place dans de nombreux domaines, comme le stockage de l'hydrogène [27], la biodétection [28], la lutte contre le cancer [29], le dessalement de l'eau de mer [30] ou encore le traitement des eaux usées [31]. Plus récemment, son potentiel dans le domaine du stockage d'énergie a été mis en lumière. Ce qui le rend particulièrement intéressant, c'est leur capacité à subir des différentes modifications chimiques qu'elles soient de type substitutionnel ou interstitiel sans que leur structure cristalline ne soit altérée. Ces ajustements donnent naissance à toute une série de nouveaux composés, appelés analogues (BPAs). De plus, les BPAs sont largement appliqués dans des dispositifs de stockage d'énergie y compris, les batteries et les supercondensateurs [12]. Ces derniers font l'objet de ce travail.

## **II. Stockage de l'énergie :**

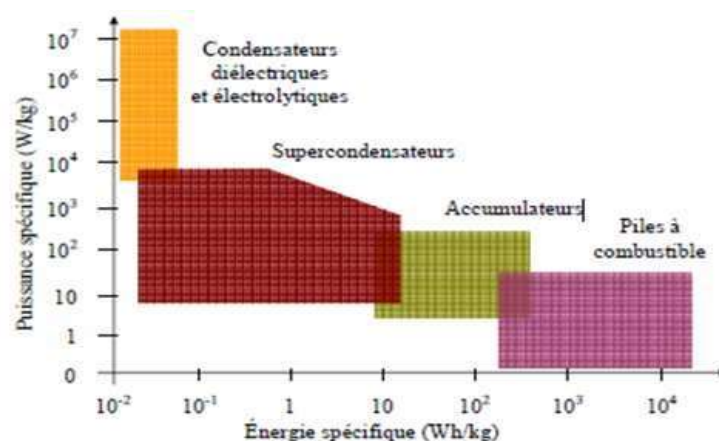
### **II. 1 Généralités sur le stockage de l'énergie :**

Ces dernières années, les recherches sur les systèmes de stockage d'énergie se sont intensifiées, stimulées par le besoin de valoriser l'énergie issue de sources renouvelables intermittentes, de prolonger l'autonomie et de miniaturiser les dispositifs portables, ainsi que par quête de solutions, qui représentent une évolution des dispositifs traditionnels (condensateurs), suscitent un intérêt croissant en tant que technologie prometteuse pour le stockage d'énergie [32–36]. Ils affichent désormais des densités d'énergie et de puissance intermédiaires entre celles des batteries et des condensateurs conventionnels [7,8,33,37–39]. On distingue deux grandes

catégories de supercondensateurs selon le mécanisme de stockage des charges : les condensateurs à double couche électrique (EDLC) et les pseudocondensateurs. Les EDLC utilisent principalement des matériaux carbonés pour les électrodes, tandis que les pseudocapaciteurs font appel à des oxydes de métaux de transition ou à des polymères conducteurs. Les EDLC se caractérisent par une densité de puissance élevée, une excellente réversibilité et une longue durée de vie, alors que les pseudocondensateurs se distinguent par leur densité énergétique supérieure. Afin combinant haute capacité et stabilité ont été mis au point [40–43].

Il existe plusieurs types de système de stockage de l'énergie électrique, chacun répondant à un cahier des charges spécifique, dans lequel trois paramètres principaux influencent le choix du dispositif [44].

Le choix d'un système de stockage dépend de la durée prévue des cycles de charge et de décharge. Les applications nécessitant des durées longues (de l'ordre de quelques heures) sont généralement assurées par des batteries. En revanche, pour des cycles de plus courte durée (quelques secondes), on privilégie des systèmes à forte puissance tels que les condensateurs. Parmi ces derniers, les supercondensateurs se distinguent par leur capacité à délivrer une puissance comparable à celle des condensateurs diélectriques utilisés en électronique, tout en présentant une densité d'énergie nettement supérieure. Le diagramme de Ragone présenté en (figure I.3) [45], illustre la position intermédiaire des supercondensateurs, tant du point de vue de l'énergie que de la puissance.



**Figure I.3 :** Diagramme de Ragone des principaux dispositifs de stockage d'énergie électrique.

## II. 2 Types de stockage d'énergie électrique :

Il existe deux types de stockage d'énergie :

### II. 2. 1 Stockage d'énergie à long terme (batteries ou accumulateurs) :

Le stockage d'énergie à long terme, notamment au moyen de batteries, permet d'accumuler l'excédent de production électrique généré durant les périodes de faible consommation afin de le restituer ultérieurement. Ce mécanisme favorise un meilleur équilibre entre l'offre et la demande en énergie, optimise le rendement global des systèmes énergétiques, et contribue à la réduction de la dépendance aux sources fossiles non renouvelables. Les batteries se distinguent par leur flexibilité, leur efficacité énergétique relativement élevée, ainsi que par la diversité de leur domaine d'application, ce qui en fait un levier essentiel dans la transition vers des systèmes énergétiques durables et décentralisés [31,46,47]

**Une batterie (accumulateur) :** Une batterie est constituée d'un ensemble de cellules, chacune composée de trois fondamentaux : l'anode (électrode négative), la cathode (électrode positive) et l'électrolyte (figure I. 3). Le rôle principal de la cellule est de générer une différence de potentiel entre les deux électrodes. L'électrolyte assure le déplacement des ions entre l'anode et la cathode tout en empêchant le passage des électrons, lesquels doivent emprunter un circuit externe, correspondant à la charge [46–48] Il existe plusieurs types de batterie (Pb-acide, Nickel-Zinc (Ni-Zn), Nickel-hydrure métallique (Ni-MH) et Nickel-Cadmium (NiCd), Zn-air, Lithium-ion (Li-ion), Sodium-ion (Na-ion), etc).

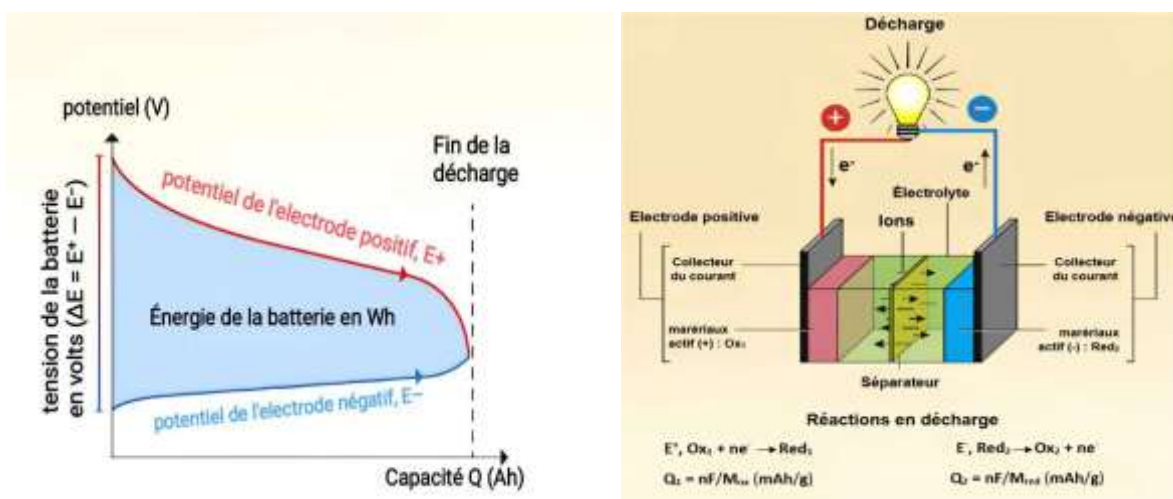


Figure I.4 : Représentation schématique d'une batterie et ses caractéristiques [49].

**Une batterie de lithium-ion :** les batteries lithium-ion (Li-ion) rechargeables dans les années 1990, ont marqué une avancée technologique majeure ayant profondément influencé la société moderne. Cette technologie innovante a rapidement remplacé les systèmes de stockage d'énergie plus anciens, tels que les batteries en Pb-acide, Ni-Zn, Ni-MH et NiCd. Par rapport à ces solutions précédentes, les batteries Li-ion offrent des avantages significatifs : une densité énergétique et de puissance élevée, une longue durée de vie, un faible taux d'autodécharge et un impact environnemental relativement limité. Ces atouts ont largement contribué à l'évolution des appareils électroniques portables, smartphones, tablettes, et constituent aujourd'hui un moteur de développement essentiel dans le domaine des véhicules électriques (VE).

Les progrès technologiques récents ont accéléré cette transition en stimulant l'intérêt mondial pour l'adoption et l'intégration des VE. En conséquence, les batteries Li-ion s'imposent comme une solution fiable et polyvalente, conduisant à une diversification rapide de leurs applications, en particulier dans le secteur automobile. L'essor du marché des véhicules électriques en est une illustration manifeste : leur nombre est passé de moins d'un million d'unités en 2014 à plus 11 millions à l'échelle mondiale en 2022. Cette trajectoire de croissance spectaculaire reflète non seulement la maturité technologique des batteries Li-ion, mais également une évolution significative vers des modes de transport durables à l'échelle internationale [14].

**Une batterie de sodium-ion :** depuis plus de trente ans, les batteries lithium-ion (LIB) constituent la principale source d'alimentation pour les dispositifs électroniques portables et le véhicule électrique. Toutefois, les préoccupations croissantes liées à la disponibilité restreinte des ressources en lithium ainsi qu'à l'augmentation significative de leur coût ont conduit à l'exploration de solutions alternatives pour le stockage de l'énergie. Parmi celles-ci, les batteries à base de sodium apparaissent comme les plus prometteuses, grâce à leur coûts réduits et à l'abondance naturelle du sodium, tout en partageant une chimie d'insertion similaire à celle des LIBs [18].

Le développement de batteries sodium-ion (SIB) performantes, capables d'offrir une haute densité énergétique, une longue durée de vie et une forte capacité de décharge, repose sur une compréhension fine des mécanismes réactionnels, notamment ceux intervenant au niveau des matériaux de cathode. Cette revue s'intéresse aux mécanismes de fonctionnement des principaux métaux de transition, des composés polyanioniques, des BPAs, entre autres. Nous

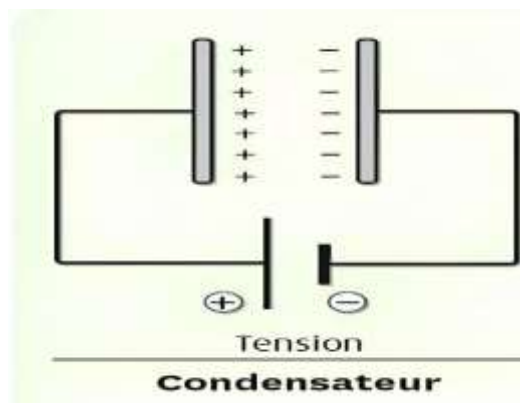
mettons en lumière les propriétés physicochimiques spécifiques de ces matériaux, révélées par des techniques avancées de caractérisation en conditions operando.

Fort de cette analyse approfondie, nous proposons des orientations pour la conception de nouveaux matériaux adaptés aux SIBs. En capitalisant sur les connaissances existantes, nous souhaitons favoriser l'émergence de nouvelles avancées dans le domaine des batteries sodium-ion [18].

## II. 2. 2 Stockage d'énergie à court terme (condensateurs et supercondensateurs) :

Le stockage d'énergie à court terme concerne des dispositifs comme les condensateurs et les supercondensateurs, capables d'emmagasiner de l'énergie électrique et de la restituer très rapidement sur courtes durées. Cette caractéristique le rend particulièrement adapté aux applications nécessitant des cycles rapides de charge et de décharge [48,49] .

**I.2.2 : Un condensateur :** Le condensateur est un composant électronique passif capable de stocker et de restituer de l'énergie électrique sous forme de champ électrique. Il se compose de deux plaques conductrices, appelées armatures, séparées par un matériau isolant. Fonctionnant comme un réservoir à électrons, il peut être chargé ou déchargé en appliquant une tension à ses bornes. Les charges électriques s'accumulent sur les armatures, tandis que l'isolant empêche toute circulation directe de courant entre elles, évitant ainsi toute fuite. Des charges positives se déposent sur une armature, tandis que des charges négatives se concentrent sur l'autre (figure I.5). La quantité de charge sur chaque armature est strictement égale en valeur absolue et de signe opposé [50,51].

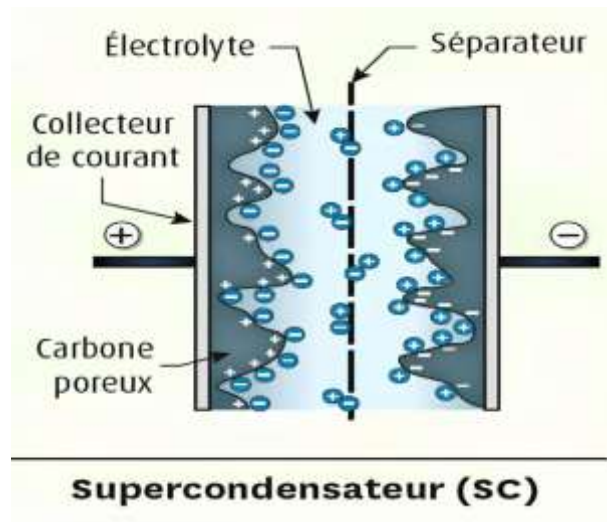


**Figure I.5 :** Représentation schématique d'un condensateur [52].

**II. 2. 3 Supercondensateurs :** Le supercondensateur stocke l'énergie électrique soit par adsorption ionique (dans le cas des condensateurs à double couche électrochimique), soit par

une réaction faradique rapide se produisant à la surface de ses électrodes. Son fonctionnement repose sur le même principe que celui d'un condensateur classique, mais il permet de stocker une quantité de charge bien plus significative. Cette capacité accrue est rendue possible par la très grande surface spécifique des électrodes, généralement constituées de carbone poreux, ainsi que par la présence d'ions dans l'électrolyte (figure I.5) [9,11]

Le principe des supercondensateurs peut stocker l'énergie par deux processus suivant la nature des électrodes. Le premier est le principe physique qui consiste en la séparation des charges positives et négatives à l'interface des électrodes solides et de l'électrolyte liquide (stockage électrostatique) [11]. Cela s'appelle la capacité de double couche électrique et le deuxième principe consiste à emmagasiner les charges par des réactions faradiques réversibles (réactions de transfert d'électrons entre les électrodes et l'électrolyte), appelé stockage électrochimique similaire à celui des batteries [3]. Lorsqu'il est chargé, la répartition des charges entre une électrode et un électrolyte (liquide ou solide) permet la création de deux couches. Une couche est composée de charges positives dans l'électrode et de charges négatives (anions) dans l'électrolyte ; cependant, l'autre couche est composée des charges négatives (électrons) dans l'électrode et des charges positives dans l'électrolyte [3,53] Par conséquent, le principe de base des supercondensateurs repose sur les propriétés capacitives de l'interface entre un conducteur électronique solide et un conducteur ionique [9].



**Figure I.6 :** Représentation schématique d'un supercondensateur [9].

Le tableau I. 1 présente une comparaison entre les performances des différents paramètres des différents systèmes de stockage d'énergie [9,54].

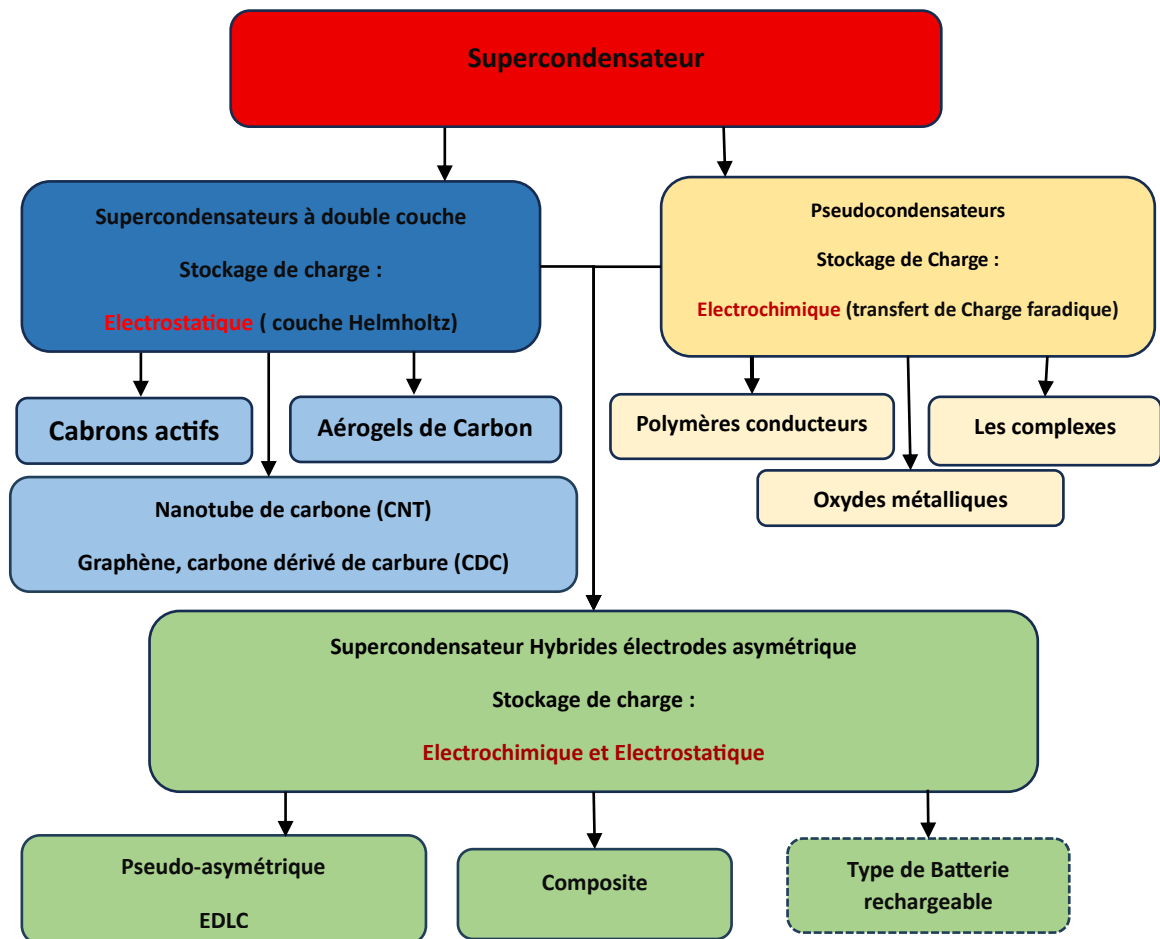
Caractéristiques	Condensateurs	Supercondensateurs	Accumulateurs
Type de stockage de l'énergie	Électrostatique	Électrostatique	Faradique
Principe de fonctionnement	Adsorption des charges électriques à la surface des électrodes	Adsorption des ions à la surface des électrodes	Réactions d'oxydo-réduction
Énergie spécifique (Wh.kg <sup>-1</sup> )	< 0,1	1 à 5	20 à 180
Puissance spécifique (Wh.kg <sup>-1</sup> )	> 20	2 à 15	< 2
Temps de charge (s)	10 <sup>-3</sup> à 10 <sup>-6</sup>	1 à 30	3 600 à 18 000
Temps de décharge (s)	10 <sup>-3</sup> 10 <sup>-6</sup>	1 à 30	700 à 36 000
Cyclabilité (cycle)	Infinie	10 <sup>5</sup> à 10 <sup>6</sup>	300 à 10 000
Durée de vie (ans)	> 30	> 30	5
Rendement énergétique (%)	≈ 100	92 à 98	70 85

**Tableau I. 1 :** Comparaison des performances moyennes des différents systèmes de stockage

**II. 2. 3. 1 Types de supercondensateurs :** On distingue trois grandes catégories de supercondensateurs, classées selon leur principe de fonctionnement, illustré dans la figure I.6 :

- Les supercondensateurs à double couche électrique ou électrochimique (EDLCs) : l'énergie est stockée par adsorption électrostatique, sans réaction faradique selon le modèle de Helmholtz, ce qui confère une excellente réversibilité et une longue durée de vie. leur capacitance dépend de la surface accessible et de la conductivité des électrodes, souvent en carbone (graphite, graphène, nanotubes, aérogels, etc.) [12].
- Les supercondensateurs à pseudocapacité ou électrochimiques : reposent sur des réactions redox, permettant des capacités 10 à 100 fois supérieures à celles des EDLCs. Les polymères conducteurs (polyaniline, polythiophène, polypyrrole, etc.), les oxydes métalliques (RuO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, NiO, etc.) sont couramment utilisés comme électrodes. Cependant, leur cinétique redox limite la densité de puissance et les contraintes mécaniques induites dégradent leur stabilité cyclique [12].

- Les supercondensateurs hybrides (HSCs) : combinent une électrode faradique (haute énergie) et une électrode non faradique (haute puissance), optimisant ainsi performance et durée de vie [13,14].



**Figure I. 7** : Schéma des types de supercondensateurs en fonction de la conception de leurs électrodes.

## Conclusion :

Le stockage d'énergie est crucial pour BP, car il permet d'avoir une multitude de composés/BPAs de propriétés exceptionnelles avec une méthode facile, rapide et à faible cout et de manière durable, tout en contribuant à la transition énergétique. Le BPA peut être utilisé pour le stockage d'énergie dans les batteries Li-ion, Na-ion et les supercondensateurs. Ce dernier fait l'objet de ce travail.

**Chapitre II :**  
**Méthodes et conditions expérimentales**

## Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales

### Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les protocoles de synthèse de Bleu de Prusse (BP) et ses analogues, les techniques d'analyses physico-chimiques et de caractérisation ainsi que les méthodes d'analyses électrochimiques utilisées.

### I. Synthèse chimique du bleu de Prusse et de ses analogues :

Le bleu de Prusse et ses analogues (PBAs) peuvent être synthétisés à partir d'éléments abondants et non toxiques par une méthode de co-précipitation simple, économique et facilement extensible pour une production à grande échelle [55]. Nous avons synthétisé le bleu de Prusse (BP-Fe) et une série de ses analogues de deux types :

**Type I** : utilisation d'un seul métal de transition (BP-Cu, BP-Ni, BP-Mn, BP-Co)

**Type II** : utilisation de deux métaux de transition (BP-FeNi, BP-CoCu, BP-MnNi)

#### I.1. Synthèse BP-Fe :

La synthèse de BP-Fe [ $Fe_x(Fe(CN)_6)_2 \cdot nH_2O$ ] a été effectuée en milieu acide à partir d'un mélange contenant 0,82 g de  $Fe(CN)_6$  et 0,4 g de  $FeCl_3$  dans 250 ml d'eau distillée. Cette solution a été portée à une température de 80°C pendant 2 h. Après précipitation, le produit obtenu est lavé avec de l'eau distillée pour éliminer le milieu acide, puis séché dans une étuve à 95°C pendant 24 heures.



Après 2 h



- Nous suivrons le même protocole pour préparer les analogues (BPA).

## **I.2. Synthèse des analogues de BP Type (I).**

**I.2.1. BP-Cu :** la synthèse a été à partir d'un mélange contenant  $[(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$  (0,82 g) et  $\text{CuCl}_2$  (0,42)

**I.2.2. BP-Mn :** la synthèse a été faite à partir d'un mélange contenant  $[(\text{Fe}(\text{CN})_6)]$  (0,82 g) et de  $\text{MnCl}_2$  (0,5 g).

**I.2.3. BP-Ni :** la synthèse a été faite à partir d'un mélange contenant  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)$  (0,82 g) et de  $\text{NiCl}_2$  (0,6 g).

**I.2.4. BP-Co :** la synthèse a été faite à partir d'un mélange contenant  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)$  (0,82 g) et de 0,6 g de  $\text{CoCl}_2$ .

## **I.3. Synthèse des analogues de BP Type (II).**

**BP-FeNi :** La synthèse a été à partir d'un mélange contenant  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)$  (0,82 g), 0,4 g de  $\text{FeCl}_3$  et de  $\text{NiCl}_2$  (0,6).

**BP-MnNi :** la synthèse a été à partir d'un mélange contenant  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)$  (0,82 g) et de  $\text{MnCl}_2$  (0,5 g) et  $\text{NiCl}_2$  (0,6 g).

**BP-CoCu :** la synthèse a été à partir d'un mélange contenant  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)$  (0,82 g), de 0,6 g de  $\text{CoCl}_2$  et de  $\text{CuCl}_2$  (0,42).

## **II. Méthodes électrochimiques de caractérisation :**

Pour analyser des propriétés électrochimiques des produits obtenus, nous avons utilisé la voltamétrie cyclique, la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique ainsi que la charge-décharge galvanostatique.

### **II. 1. La voltamétrie cyclique :**

La voltamétrie cyclique est une méthode électrochimique employée pour analyser les réactions d'oxydo-réduction (redox) qui se déroulent à la surface d'une électrode. Cette technique est largement utilisée en électrochimie en raison de sa capacité à développer et à caractériser divers matériaux [56]. Elle permet de mesurer le potentiel d'oxydation et de réduction d'un constituant chimique dans une solution par rapport à une électrode de référence [57]. De plus, la voltamétrie

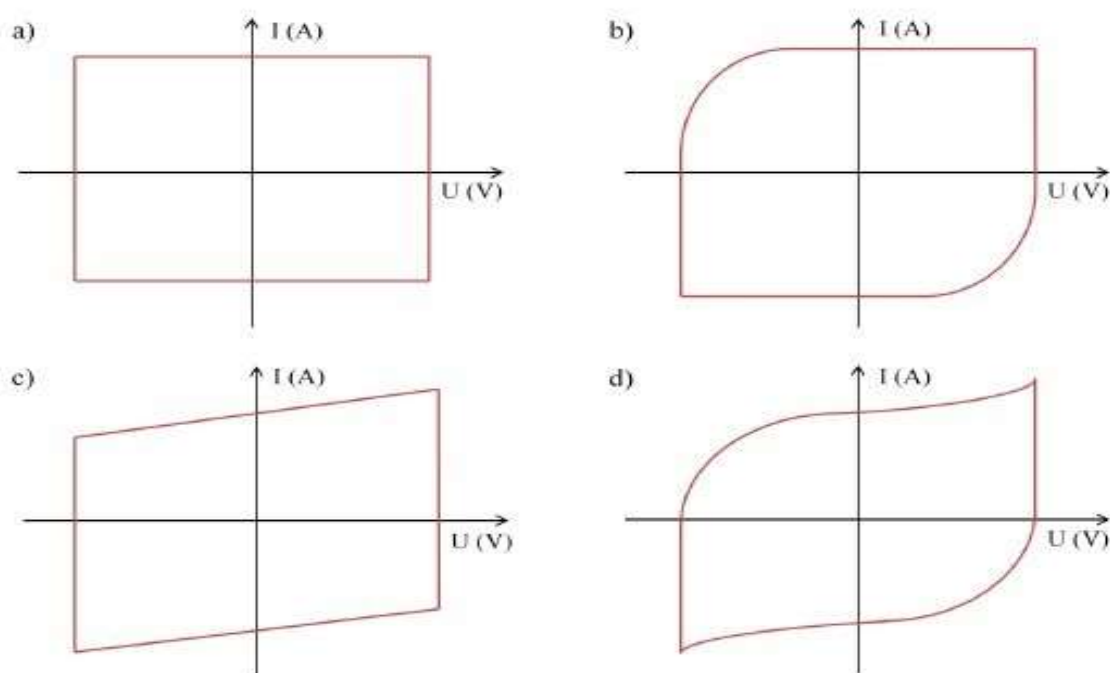
cyclique est une technique polyvalente qui peut être utilisée à la fois pour le dépôt électrochimique de matériaux et pour la caractérisation de ces matériaux [58].

**Principe :** cette technique repose sur le principe de balayage en tension, en commençant par tout en mesurant la réponse en courant (I) en milliampères (mA). La tension (U) qui varie de manière linéaire dans le temps (t) est exprimée par l'équation suivante :

$$U_{(t)} = U_0 \pm v_{(t)} \quad (\text{II.1})$$

L'équation (II.1) explicite l'évolution temporelle du potentiel électrique ( $U$ ) durant un balayage potentiel. Ce potentiel suit la relation  $U_{(t)} = U_0 \pm v_{(t)}$  ou  $U_0$  désigne le potentiel initial,  $v$  la vitesse de balayage et  $t$  la durée. Le signe positif (+) indique un balayage vers des tensions croissantes (augmentation progressive de  $U$  au cours du temps), tandis que le signe négatif (-) correspond à un balayage vers des tensions décroissantes (diminution progressive de  $U$ ). Lors d'une alternance de balayages positif et négatif, on observe une réponse électrochimique typique sous forme de courbe nommée voltammogramme.

La voltampérométrie cyclique permet d'évaluer la réversibilité d'un système électrochimique en inversant la direction du balayage de potentiel à une valeur prédéfinie, ce qui génère une réponse inverse caractéristique. Les potentiels de départ et de retour sont choisis dans la plage de stabilité du système, où aucune dégradation de l'électrolyte ou de l'électrode n'est attendue. Pour un supercondensateur idéal, le voltapéromgramme affiche une forme rectangulaire parfaite (figure II. 1.a), reflétant l'absence de résistance interne. En réalité, des résistances en série (figure II.1.b) ou en parallèle (figure II.1.c) perturbent cette forme idéale, entraînant des distorsions. De plus, les voltampérogramme des dispositifs réels montrent souvent des pics d'oxydation ou de réduction (figure II.1.d), liés à des réactions faradiques parasites se produisant lors du cyclage potentiodynamique [59].



**Figure II.1.** Voltampérogrammes : **a)** d'un condensateur diélectrique, **b)** d'un condensateur et d'une résistance montés en série, **c)** ou en parallèle, **d)** d'un supercondensateur réel

## II. 2. La chronoampérométrie :

La chronoampérométrie est une technique électrochimique permettant de suivre l'évolution de courant en fonction de temps lorsqu'une surtension ou une augmentation soudaine du potentiel est appliquée à l'électrode de travail. Le courant qui en résulte, issu d'un processus faradique se produisant à l'électrode, est mesuré en fonction du temps.

Lorsqu'une espèce électroactive subit une oxydation ou une réduction au potentiel appliqué, une variation de la densité de courant est observée au cours du temps. L'aire sous la courbe chronoampérométrique correspond à la quantité totale d'électricité ( $Q$ ) traversant l'interface, exprimée en coulombs. Cette charge est directement liée à la quantité d'espèces consommées durant l'électrolyse. Cette méthode électrochimique permet d'obtenir des informations précieuses sur les propriétés de diffusion des espèces électrochimiques ainsi que sur la cinétique des réactions transitoires [60].

## II. 3. La chronopotentiométrie :

La chronopotentiométrie est une technique électrochimique qui consiste à appliquer un courant constant à l'électrode et à enregistrer les variations du potentiel en fonction du temps. Cette méthode est particulièrement utile pour étudier les processus impliquant la formation d'une

nouvelle phase, en particulier lors des dépôts de couches minces, de films ou de couches de corrosion, etc. Elle permet la préparation de films adhérents, avec une épaisseur contrôlée et des propriétés de stabilités exceptionnelles [60].

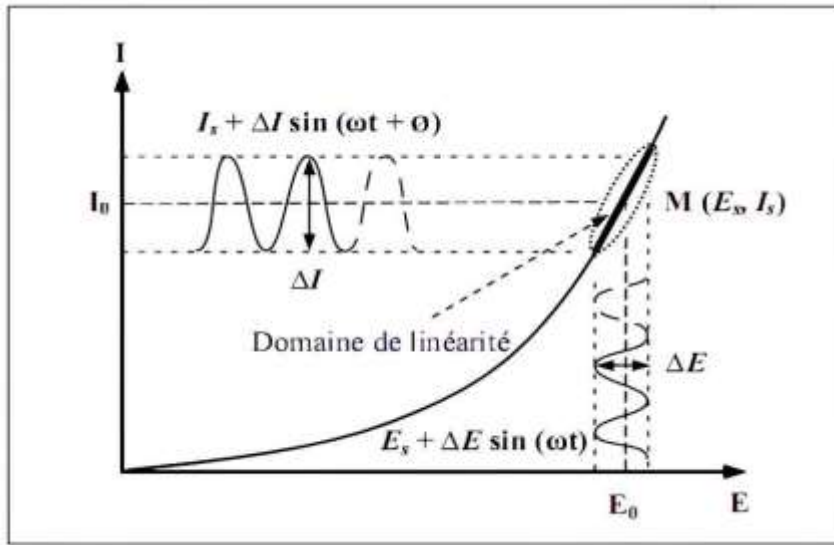
#### **II. 4. Charge-décharge galvanostatique :**

Cette méthode est utilisée pour caractériser les propriétés électrochimiques ; elle consiste à appliquer un courant constant durant les cycles de charge et de décharge. Pendant la phase de charge électrochimique, un courant constant est appliqué à l'électrode. La charge se poursuit généralement jusqu'à atteindre une tension prédéfinie ou jusqu'à ce que la capacité souhaitée soit obtenue. Par la suite, lors de la décharge, un courant constant de direction opposée est appliqué. Cette étape permet de mesurer la capacité spécifique de l'électrode, qui indique la charge stockée par unité de masse ou de surface de l'électrode [61,62].

#### **II. 5. Spectroscopie d'impédance électrochimique :**

L'impédance électrochimique est une méthode dynamique qui repose sur l'analyse de la fonction de transfert d'un système suite à une perturbation de faible amplitude appliquée à l'interface électrode/solution. Les systèmes électrochimiques sont généralement non linéaires et non stationnaires. Par conséquent, pour mesurer leurs fonctions de transfert, nous devons utiliser des signaux de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement que l'on considère quasi-stationnaire pendant la durée de la mesure. Dans ces conditions, on peut supposer que le comportement du système correspond à celui d'un système linéaire invariant dans le temps [63].

L'impédance électrochimique consiste à imposer, à un potentiel constant de polarisation  $E_0$ , un potentiel sinusoïdal  $\Delta E(t)$  de faible amplitude et de fréquence donnée, puis à enregistrer la réponse en courant du système. Inversement, un courant sinusoïdal  $\Delta(t)$  peut être superposé au courant stationnaire  $I_0$  ; dans ce cas, c'est le potentiel qui est mesuré (**figure II. 2**) [48,57].



**Figure II. 2 :** Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point stationnaire  $P(E_s, I_s)$

Le choix entre une régulation en potentiel ou en courant est déterminé par les propriétés du système électrochimique, en particulier par la morphologie de sa courbe courant-potentiel. Pour notre étude, nous avons sélectionné un contrôle en potentiel, en appliquant une perturbation sinusoïdale de la forme suivante :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) \quad \text{Avec} \quad \Delta E(t) = |\Delta E| \cdot \sin(\omega t) \quad (\text{II.2})$$

Avec  $\omega$  : pulsation en rad/s ;  $\omega = 2\pi f$  où  $f$  est la fréquence en Hz.

Si l'amplitude  $|\Delta E|$  (indépendante de la fréquence  $\omega$ ) est maintenue suffisamment faible pour satisfaire les conditions de linéarité, alors la réponse en courant du système s'écrit

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) \quad \text{Avec} \quad \Delta I(t) = |\Delta I| \cdot \sin(\omega t - \varphi)$$

Où  $\varphi$  : déphasage entre  $I(t)$  et  $E(t)$

Il convient de noter que l'amplitude  $|\Delta I|$  dépend de la pulsation  $\omega$ , et que la réponse de la perturbation présente la même fréquence angulaire. L'impédance électrochimique  $Z_\omega$ , une grandeur complexe, peut s'exprimer selon deux formulations équivalentes :

$$Z_\omega = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{\Delta E \cdot \exp(j\omega t)}{\Delta I \cdot \exp[j(\omega t - \varphi)]} = Z \exp(j\varphi)$$

Où

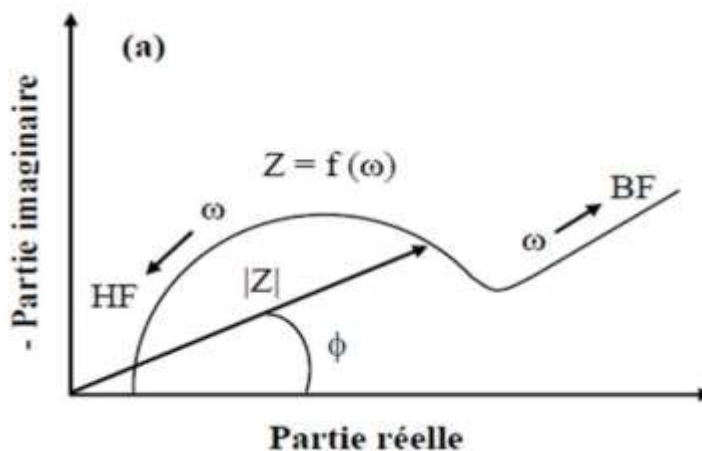
$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega)$$

Avec  $j^2 = -1$  ;  $|Z|$  : le module de l'impédance ;  $\varphi$  : le déphasage ;  $z_r$  : la partie réelle ;  $z_j$  : la partie imaginaire ;  $|z^2| = z_r^2 + z_j^2$  et  $\varphi = \tan^{-1} \frac{z_j}{z_r}$  ou  $z_r = |z| \cos \varphi$  et  $z_j = |z| \sin \varphi$  ; Unité de  $z_r$  et  $z_j$  en Ohm

L'impédance du système est ainsi analysée sur un large spectre de fréquences, ce qui justifie l'emploi du terme spectroscopie d'impédance électrochimique.

Le quadrant supérieur droit du repère cartésien, comme illustré dans la **figure II. 3**.

L'impédance est représentée graphiquement dans le plan complexe sous la forme d'un vecteur dont les coordonnées cartésiennes sont  $z_r = \text{Re}[z]$  et  $-z_j = -\text{Im}[z]$  (partie imaginaire), formant le diagramme de Nyquist. Chaque point de cette représentation correspond à une fréquence spécifique du signal appliqué. En électrochimie, il est d'usage de tracer  $(-z_j)$  en fonction de  $(z_r)$ . Ces diagrammes occupent généralement le quadrant supérieur droit du repère cartésien, comme illustré dans la figure II. 3.



**Figure II.3** : Diagramme de Nyquist[59].

**Avantages de la méthode** : Les principaux atouts de cette méthode d'analyse incluent :

**Une grande précision des mesures expérimentales** : Grâce à la stabilité de la réponse du système, qui peut être moyennée sur une durée prolongée, améliorant ainsi la fiabilité des données.

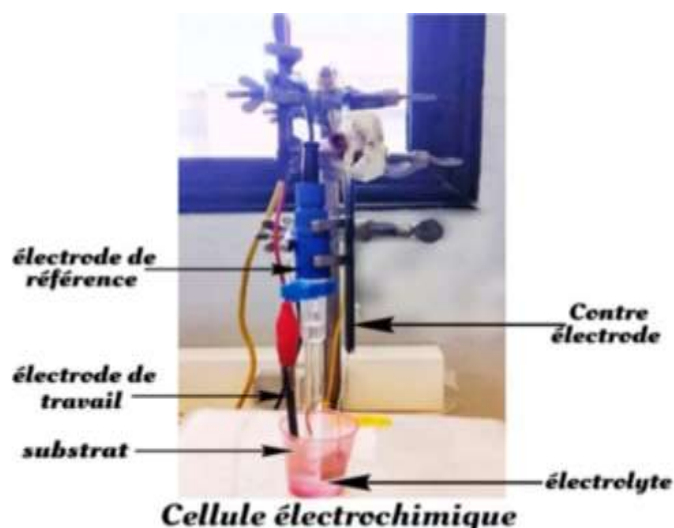
**Une distinction nette des contributions électrochimiques :** La réponse permet de séparer les effets liés à l'électrolyte de ceux associés à l'électrode, facilitant l'analyse des mécanismes en jeu.

**Mesure de conductivité :** évaluation de la conductivité d'électrolytes, qu'ils soient liquides (solutions aqueuses ou ioniques) ou solides (polymères, organiques, conducteurs...).

**Étude cinétique des réactions électrochimiques :** Analyse détaillée des mécanismes réactionnels aux électrodes, impliquant des étapes chimique et électrochimique successives (applications en corrosion, accumulateurs, etc.). Chaque étape est caractérisée par des paramètres électriques spécifiques (ex. résistance de transfert de charge, constante de vitesse).

### III. Cellule électrochimique :

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un système simple à trois électrodes : une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence, le tout plongé dans un bécher qui contient l'électrolyte d'étude à température ambiante (figure II. 4).



**Figure II.4 :** Représentation schématique d'une cellule électrochimique avec ses trois électrodes.

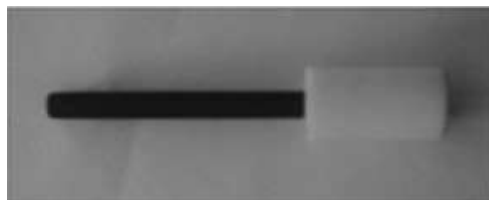
Les trois électrodes sont connectées à un potentiostat/galvanostat de marque Metrom-AUTOLAB type 302N (**figure II.5**). L'ensemble est contrôlé par un micro-ordinateur via un logiciel d'application développé sous Windows. Ce logiciel intègre plusieurs

fonctionnalités permettant l'acquisition, l'enregistrement et le traitement différé des données expérimentales ainsi que des signaux de mesures. Les essais électrochimiques sont effectués en charge/décharge galvanostatique.



**Figure II.5 :** Potentiostat/galvanostat AUTOLAB

**III.1. L'électrode de travail :** L'électrode de travail employée dans ce mémoire a été mise au point par F. Moulai afin de simplifier l'utilisation des électrodes en poudre [24]. Elle est constituée d'un crayon de graphite servant de collecteur de courant, inséré dans une cellule cylindrique en téflon (figure II. 6). Pour préparer cette électrode, une quantité déterminée de poudre est introduite dans l'enceinte en téflon. L'extrémité inférieure laisse dépasser le crayon de graphite, tandis que l'autre est fermée à l'aide de coton, jouant le rôle de membrane.



**Figure II.6 :** Électrode de travail

**III. 2. L'électrode de référence :** L'électrode de référence utilisée est une électrode en Ag/AgCl saturée. Elle est positionnée au plus près de l'électrode de travail afin de réduire au maximum la chute ohmique liée à la résistance de l'électrolyte.

$$E_{(Ag/AgCl)/KCl \text{ sat.}} = E_{NH} + 0,197 \text{ V.}$$

**III. 3. La contre-électrode :** Également appelée électrode auxiliaire, est une électrode inerte composée d'une plaque de platine (Pt). Elle a pour fonction d'assurer la circulation du courant au sein de la cellule électrochimique.

**III. 4. Électrolyte :** On a utilisé le sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  comme électrolyte dans cette cellule électrochimique en raison de sa bonne conductivité ionique et de sa stabilité chimique.

**IV. Calcul des performances électrochimiques :**

Les performances électrochimiques des substrats obtenus (des électrodes) ou d'un dispositif de stockage d'énergie (supercondensateur) peuvent être évaluées en déterminant certains paramètres tels que la capacité spécifique, l'énergie spécifique, la puissance et le rendement coulombique.

**IV.1 La capacité spécifique (Cs) :** Elle est déterminée à partir des courbes de voltamétrie cyclique ou des courbes de charge-décharge en mode galvanostatique.

Suivant la courbe de voltamétrie cyclique : elle est donnée en fonction de la vitesse de balayage.

$$C_{s(cv)} = \frac{\int I \cdot V dv}{2 \cdot \Delta v \cdot m \cdot v_b} \dots\dots\dots (\text{II.3})$$

Avec ;  $C_{s(cv)}$  (V/g) :  $\int I \cdot V dv$  : l'intégrale du courant ( $i$ ) par au potentiel (V) sur un cycle complet de balayage ;  $\Delta v$  : la plage de potentiel du balayage ;  $v_b$  : la vitesse de balayage du potentiel ;  $m$  : la masse

Selon la courbe de charge-décharge galvanostatique : elle est donnée en fonction du courant de charge et de décharge.

$$C_s(CDG) = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta E \cdot m} \dots\dots\dots (\text{II.4})$$

$I$  : Courant de décharge et  $\Delta E / \Delta t$  : la pente du droit de décharge

**IV. 2. L'énergie spécifique :**

$$E_s = \frac{1}{2} * C_s * (\Delta v)^2 \dots\dots\dots (\text{II.5})$$

$C_s$  : Capacité spécifique (F/g),  $E_s$  : Energie spécifique (Wh/g),  $\Delta v$  : La variation de potentiel (V)

**IV. 3 La puissance spécifique  $P_s$  :**

$$P_s = \frac{E_s}{t_{DCH}} \dots\dots\dots \text{(II.6)}$$

$P_s$  : la puissance spécifique (W/g) ;  $E_s$  : l'énergie spécifique ;  $t_{DCH}$  : le temps de décharge

**IV. 4. Le rendement coulombique :** Il est calculé à partir des courbes de charge-décharge galvanostatique et défini comme la capacité d'une électrode ou d'un dispositif de stockage d'énergie (pile, batterie ou supercondensateur) à convertir efficacement l'énergie d'une forme à une autre [64].

$$C_E(\%) = \frac{Q_{dch}}{Q_{ch}} * 100 \dots \text{(II.7)}$$

$Q_{dch}$  : La décharge électrique,  $Q_{ch}$  : La charge électrique.

**V. Méthodes physiques d'analyses et de caractérisations :**

**V.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :**

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation et l'identification de la majorité des molécules connues [65].

Le principe, c'est que lorsque la longueur d'onde (ou l'énergie) du faisceau lumineux correspond aux vibrations de la molécule, celle-ci absorbe le rayonnement, ce qui entraîne une diminution de l'intensité de la lumière réfléchiée ou transmise. Le domaine infrarouge, compris entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ , correspond à la gamme d'énergie caractéristique des vibrations moléculaires [66].

Les appareils modernes, tels que le spectromètre à transformée de Fourier (**figure II. 7**), reposent sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson [67] (**figure II. 8**).

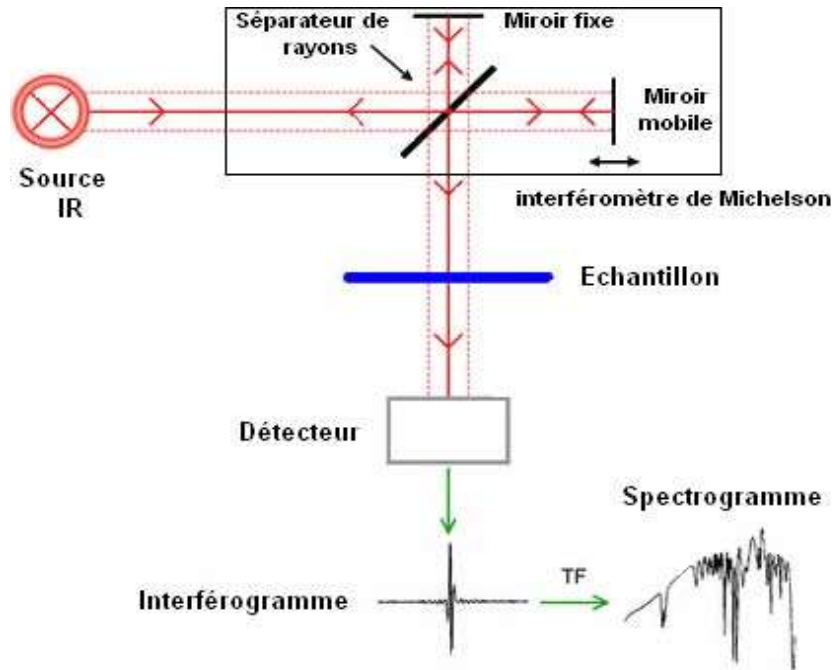


Figure II.7 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

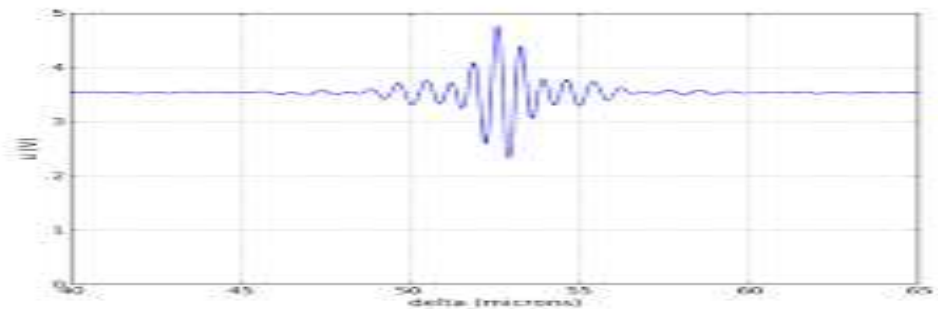


Figure II.8 : Interférogramme en sortie du détecteur.

Cet interférogramme est converti en un spectre infrarouge par la technique mathématique de la transformée de Fourier, et tout cela donne une grande sensibilité aux spectres infrarouge à transformer de Fourier, qui sont actuellement largement utilisés [68].

**Information tirée des spectres (IR) :** les spectres IR fournissent deux types d'information, qualitatives et quantitatives [69,70].

**Informations qualitatives :** les longueurs fonctionnelles présentes dans le matériau analysé. Des groupes fonctionnels présents dans le matériau analysé. Des tables de référence permettent d'associer ces absorptions aux différents groupes chimiques identifiés.

**Informations quantitatives :** L'intensité de l'absorption à une longueur d'onde donnée est liée à la concentration du groupe chimique responsable de cette absorption, conformément à la loi de Beer-Lambert. En mesurant l'air du signal caractéristique et en connaissant l'épaisseur de la couche, il est possible de comparer la proportion d'un groupement chimique spécifique entre plusieurs échantillons, ou, si la composition est constante, d'estimer l'épaisseur relative des films. Pour obtenir une mesure absolue, il est nécessaire de préalablement étalonner les couches à l'aide d'une technique, afin d'établir une relation expérimentale entre l'intensité du signal et la proportion ou l'épaisseur.

**Application :** il s'agit de la technique la plus couramment utilisée pour caractériser les vibrations moléculaires de valence (ou d'élongation, stretching) ainsi que les vibrations de déformation (bending). Elle trouve de nombreuses applications dans le domaine de la chimie, de la biologie, du pharmaceutique, du cosmétique, etc., ainsi que pour l'identification et la quantification des additifs. Elle permet également de déterminer la composition de produits légers tels que les essences, et de différencier les hydrocarbures aromatiques.

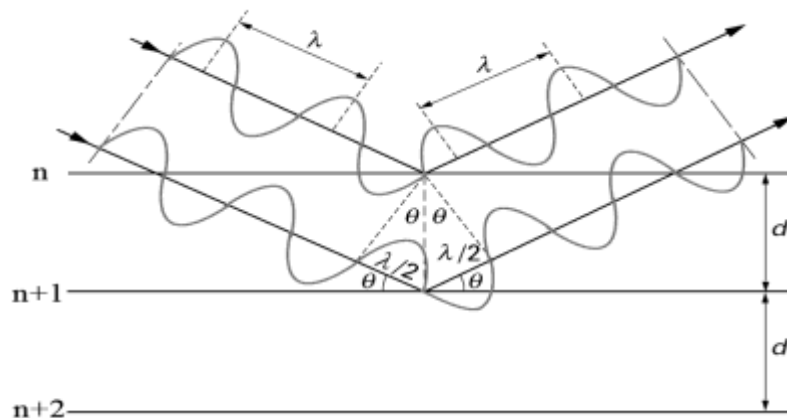
**Instrumentation :** les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Cray 630 FTIR, sur une gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

## V.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière engendre une émission de rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente dans toutes les directions. Ce phénomène de diffusion produit des ondes de même amplitude lorsqu'il s'agit de la diffusion par un seul électron ou un atome. En revanche, lorsqu'il s'agit de la diffusion par l'ensemble des atomes d'un matériau, les ondes cohérentes émises par chaque atome interfèrent entre elles. L'onde résultante, appelée ondes diffractées, dépend alors de la structure atomique du matériau. Les directions dans lesquelles les ondes émises restent en phase sont déterminées par les conditions de Laue.

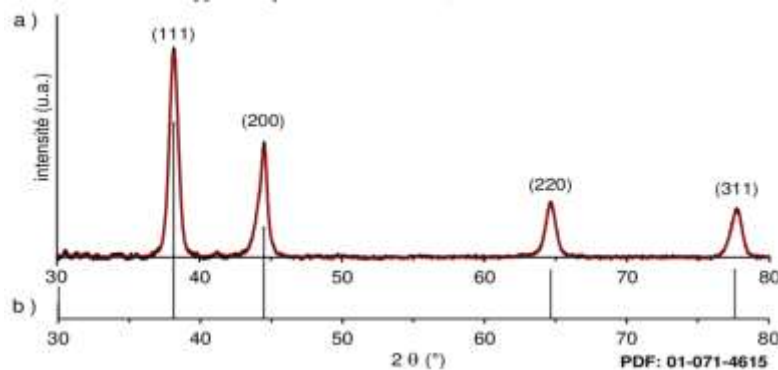
Dans le cas des poudres composées de microcristaux orientés de manière aléatoire, la direction du faisceau diffracté est régie par la loi de Bragg. Cette loi peut être déduite des conditions de Laue ou expliquée par analogie à un phénomène de réflexion sur des plans interarticulaires (**figure II. 9**), identifiés par les indices Miller (h, k, l) [71].

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$



**Figure II.9 :** Schéma expliquant la loi de Bragg.

L'enregistrement de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle d'indice, appelé diffractogramme X, se manifeste par une série de pics correspondant à des positions angulaires  $2\theta$  (figure II.10). Ces positions sont directement liées aux distances caractéristiques du réseau cristallin, conformément à la loi de Bragg.



**Figure II.10 :** Diffractogramme des rayons X sur une poudre.

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons réalisé nos caractérisations de diffraction des rayons X via un diffractomètre de type Panalytical Empyrean, muni d'un monochromateur coté diffracté, afin d'éviter le phénomène de fluorescence dû aux éléments de transition proche du cuivre, et d'un goniomètre de type Bragg-Brontano en mode  $\theta$ . La vitesse de balayage est de  $2^\circ/\text{min}$ , allant de  $10^\circ$  à  $80^\circ$ .

## VI. Traitements thermiques :

Le traitement thermique est un procédé thermophysique appliqué aux matériaux afin de modifier intentionnellement leurs propriétés structurales, physiques ou chimiques. En soumettant les échantillons à un programme thermique contrôlé (chauffage, maintien, refroidissement), il est possible d'induire des transformations de phase, d'améliorer la cristallinité, de libérer des contraintes internes ou d'éliminer certains résidus comme les solvants ou les groupements fonctionnels. Cette technique est particulièrement précieuse dans le domaine des matériaux fonctionnels et électrochimiques, où les propriétés finales dépendent fortement des conditions de traitement [71].

Le traitement thermique a été réalisé à l'aide d'un four programmable de marque Nabertherm 3000, reconnu pour sa précision et sa fiabilité. Le protocole thermique a été effectué en atmosphère ambiante avec une vitesse de chauffage contrôlée de 10 °C/min, conformément aux exigences expérimentales. Ce dispositif permet d'atteindre et de maintenir des températures élevées avec une excellente homogénéité thermique, garantissant ainsi la reproductibilité des conditions de traitement appliquées aux matériaux étudiés.

Le traitement thermique du Bleu de Prusse a été effectué à l'aide d'un four programmable de marque Nabertherm 3000, reconnu pour sa précision et sa fiabilité. L'opération s'est déroulée en atmosphère ambiante, avec une vitesse de chauffage contrôlée de 10 °C/min, conformément aux exigences expérimentales. Ce four permet d'atteindre et de maintenir des températures élevées de manière homogène, assurant ainsi la reproductibilité des conditions de traitement appliquées au matériau étudié.

### **Conclusion :**

La combinaison de ces techniques et conditions permet d'obtenir des électrodes de BP et ses analogues pour application en tant qu'électrode pour les supercondensateurs. Dans les chapitres suivants, nous allons présenter les caractérisations physico-chimique et électrochimique des composés de PBAs obtenues.

**Chapitre III :**  
**Analyse des propriétés physiques et**  
**électrochimique**

## Chapitre III : Analyse des propriétés physiques et électrochimiques

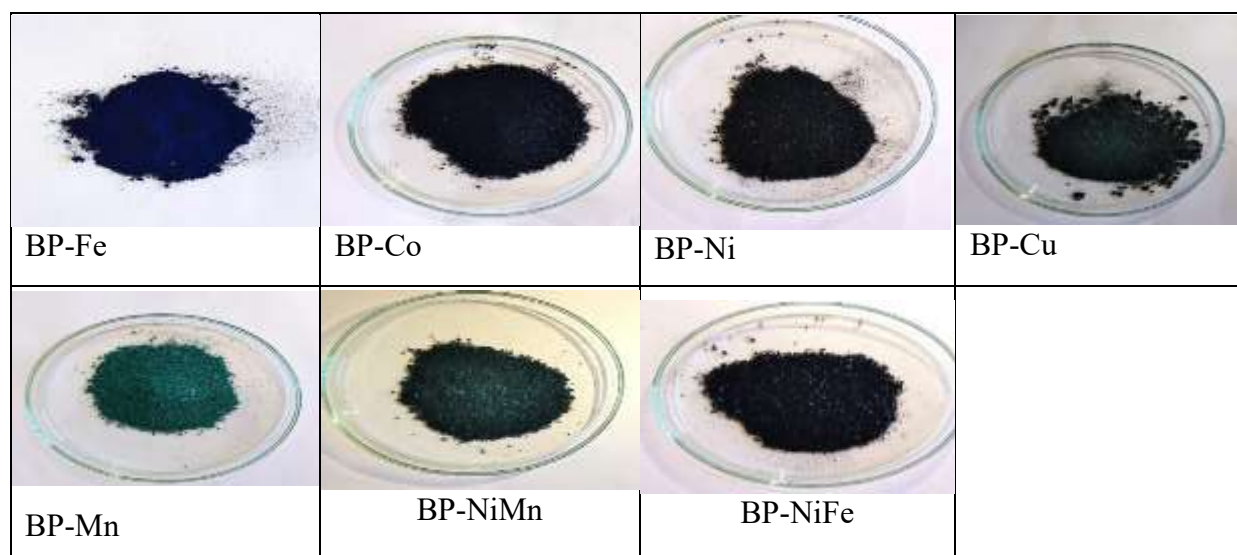
### Introduction :

Ce chapitre est structuré en deux parties distinctes. Dans la première partie, nous présenterons les résultats de la caractérisation physique des poudres de BP et de ses analogues obtenus par la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la diffraction des rayons X. La deuxième partie porte sur l'analyse des propriétés électrochimiques telles que la voltamétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique, et on en déduit à la fin la capacité ainsi que l'énergie spécifique.

### I. Caractérisations physiques :

Dans ce travail, nous avons utilisé des méthodes physiques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X (DRX) afin de déterminer la structure cristalline du bleu de Prusse et de ses analogues ainsi que de ses dérivés synthétisés, et la spectroscopie infrarouge (FTIR) pour identifier les groupements fonctionnels présents dans ces composés obtenus.

La figure III.1 montre les photos des composés de BP et BPAs synthétisés. Les photos révèlent que les composés sont en poudre avec un aspect cristallin de couleurs apparentes différentes. Par exemple, le BP-Fe est bleu, le BP-Mn est vert et le BP-Ni est marron.



La figure III.1 : Photos des poudres de BP et de ses analogues synthétisés.

## I.1. La diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) constitue une technique essentielle, car elle permet d'identifier les différentes phases cristallographiques des poudres de BP et ses analogues obtenues.

Les résultats de l'analyse DRX de ces poudres sont illustrés dans les figures III.2, III.3 et III.4. Tous les composés dans les figures III.2, III.4 montrent une série de pics aux différentes positions  $2\theta$  correspondant aux plans de symétrie (hkl) bien définis. Tandis qu'après un traitement thermique, la figure III. 3 montre une autre série de pics aux différentes positions  $2\theta$  correspondant aux plans de symétrie (hkl) différents. Les différents diffractogramme montrent que les poudres de BP/BPAs et leurs dérivées synthétisées ont une structure cristalline. L'identification des pics a été réalisée en comparant les valeurs des indices (hkl) de chaque pic aux fiches ICSD.

### I.1.1. BP et analogues type (I) : BP-Fe, BP-Cu, BP-Ni, BP-Mn, BP-Co

La figure III.2 montre les spectres DRX des poudres obtenues de BP et ses analogues type (I) : BP-Fe, BP-Cu, BP-Ni, BP-Mn, BP-Co

Le BP pur, il présente des pics intenses situés aux positions  $2\theta = 17,6^\circ, 24,9^\circ, 35,6^\circ, 39,9^\circ$ , qui correspondent aux plans de symétrie (hkl) = (200), (220), (400), (420), respectivement, caractéristiques de  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  selon la fiche ICSD N° (01-071-6156) ceci indique une structure cubique de BP [72].

L'analogue PB-Fe est constitué de trois phases selon le spectre dans la figure III. 2,  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  présente des pics aux positions  $2\theta = 17,6^\circ, 24,9^\circ, 30,8^\circ, 35,6^\circ, 39,9^\circ, 57,5^\circ, 66,51^\circ, 69,3^\circ, 77,4^\circ$ , qui correspondent aux plans de symétrie (200), (220), (222), (400), (420), (422), (620), (640), (642), (820) selon la fiche ICSD N° (01-071-6156). Également des pics associés à l'oxyde magnétique  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  indiquant une formation d'autre phase présentant des pics situés aux positions  $2\theta = 39,9^\circ$  et  $77,4^\circ$ , correspondant aux plans de symétrie (hkl) = (420), (820) selon la fiche ICSD N° (01-076-0955). De plus, des pics situés aux alentours de  $2\theta = 28,5^\circ, 39,9^\circ$  et  $77,4^\circ$  qui correspondent aux plans de symétrie (hkl) = (311), (420), (820) indiquent la présence d'une autre phase de  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  dans le composite selon la fiche ICSD N° (01-089-2544).

Le spectre de l'analogue BP-Ni montre la présence de deux phases. Des pics situés aux positions  $2\theta = 17,7^\circ, 24,9^\circ, 35,3^\circ, 39,9^\circ, 43,7^\circ, 50,9^\circ, 57,3^\circ$  correspondent aux plans de symétrie (hkl) = (200), (220), (400), (420), (422), (600), (620), caractéristiques de l'analogue de **Ni<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O** selon la ICSD N° (00-046-0906) et de **Ni<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O** selon la fiche ICSD N° (00-014-0291).

Le spectre de l'analogue BP-Co montre la présence de trois phases ; des pics situés aux positions  $2\theta = 17,7^\circ, 24,9^\circ, 35,3^\circ, 39,9^\circ$  et  $43,9^\circ$  correspondent aux plans de symétrie (hkl) = (200), (220), (400), (420), (510) indiquant la présence de **Fe(CN)<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O** selon la fiche ICSD N°(00-051-0361). Ainsi, les pics situés aux positions  $2\theta = 24,9^\circ, 35,3^\circ, 39,9^\circ$  correspondent aux plans de symétrie (hkl) = (220), (400), (420). Ceci indique la présence de la phase **Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**. De plus, la présence d'autres pics aux positions  $2\theta = 35,3^\circ, 43,9^\circ, 51,6^\circ$  et  $54,4^\circ$  correspond aux plans de symétrie (hkl) = (400), (510), (440), (600) indiquant la présence de **Co** dans la structure.

Le spectre de l'analogue BP-Mn montre la présence de deux phases, la majoritaire **Mn<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O** en présentant des pics aux positions  $2\theta = 17,7^\circ, 25,1^\circ, 29,7^\circ, 35,5^\circ, 39,6^\circ, 43,6^\circ, 51,1^\circ, 54,01^\circ, 57,8^\circ, 61,1^\circ$ . Ces pics correspondent aux plans de symétrie (hkl) = (200), (220), (311), (400), (420), (422), (431), (440), (600), (620), et (633) selon la fiche ICSD N° (01-070-6403) et l'autre phase montre des pics aux positions  $2\theta = 17,7^\circ, 25,1^\circ, 51,1^\circ$  correspondant aux plans de symétrie (hkl) = (200), (220), (440) Ceci est caractéristique de **Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** selon la fiche ICSD N° (98-007-7478).

Le spectre de l'analogue BP-Cu montre la présence d'une seule phase, en présentant des pics aux alentours de  $2\theta = 17,7^\circ, 25,1^\circ, 30,9^\circ, 35,6^\circ, 43,9^\circ, 51,1^\circ, 54,4^\circ, 57,9^\circ, 69,7^\circ$ , qui correspondent aux plans de symétrie (hkl) = (200), (220), (222), (400), (420), (420), (422), (440), (610), (620), (642) indiquant la présence de **Cu<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O** selon la fiche ICSD N° (01-086-6075).

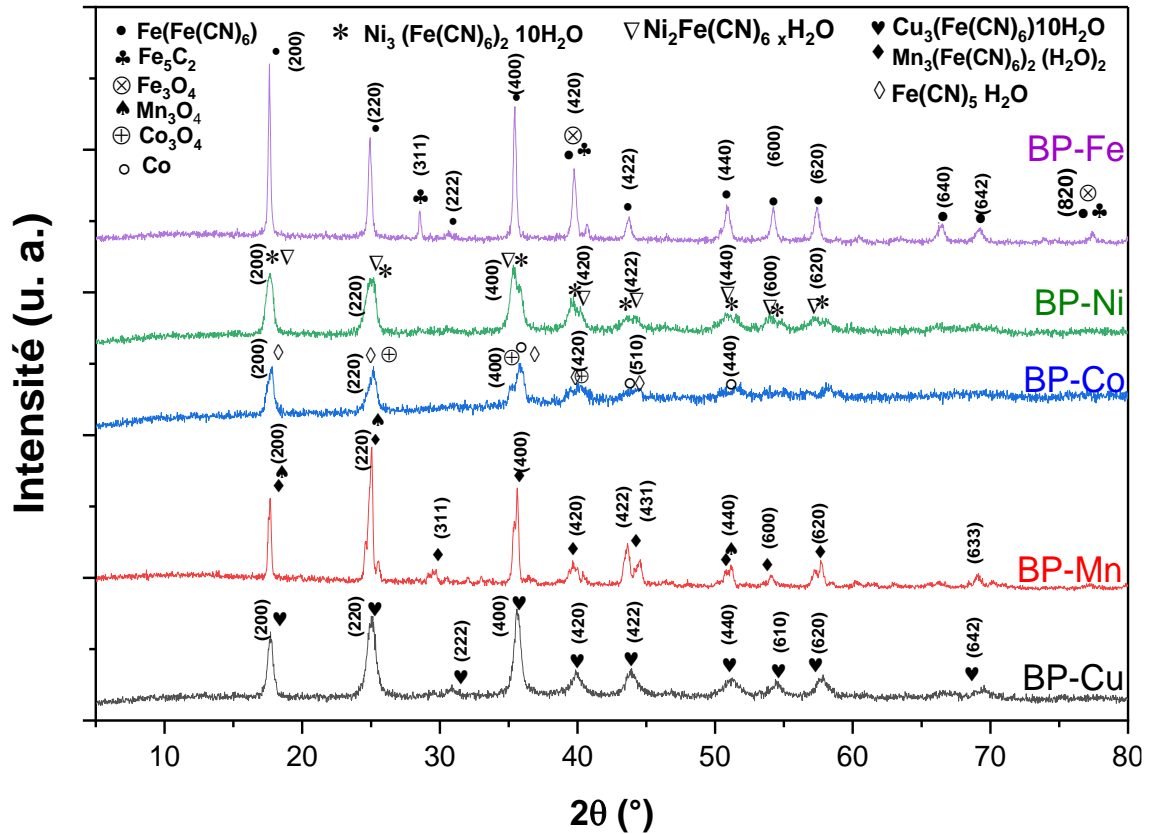


Figure III.2 : Spectres DRX de BP et ses analogues type (I) : BP-Fe, BP-Cu, BP-Ni, BP-Mn, BP-Co

### I.1.2 Le traitement thermique de BP :

La figure III. 3 présente les spectres DRX de BP-Fe avant et après traitement thermique à 200, 400 et 600°C : (BP-200°C, BP-400°C et BP-600°C).

Les spectres DRX des composés obtenus après traitement thermique du BP-Fe révèlent la disparition et l'apparition de nouveaux pics situés à des positions différentes, indiquant une modification de la structure cristalline.

Le spectre de PB-200°C montre l'existence de trois phases ; des piques situés aux positions  $2\theta = 28.3^\circ, 30.3^\circ, 32.9^\circ, 35.6^\circ, 40.5^\circ, 43.3^\circ, 53.8^\circ, 57.4^\circ, 62.8^\circ$  et  $66^\circ$  correspondent aux plans de symétrie  $(hkl) = (211), (310), (310), (311), (321), (411), (421), (440), (432),$  et  $(620)$ , indiquant la présence de oxyde de fer de variété  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  selon la fiche ICSD N° 98-017-3024, et des piques situés aux positions  $2\theta = 30.3^\circ, 35.6^\circ, 43.3^\circ, 53.8^\circ, 57.4^\circ, 62.8^\circ$  et  $66^\circ$  correspondent aux plans de symétrie  $(hkl) = (310), (311), (411), (421), (440), (432)$  et  $(620)$  indiquant la présence de dioxyde de Fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) selon la fiche ICSD N° (98-024-7035), Ainsi que des pics

aux positions  $2\theta = 30.3^\circ, 43.3^\circ, 57.4^\circ$  et  $62.8^\circ$  qui correspondent aux plans de symétrie (hkl) = (310), (411), (440) et (432) caractéristique de la présence du carbone graphite nitrifié C<sub>1</sub> selon la fiche ICSD N° (98-002-8419).

Les spectres de DRX de BP-Fe des composés obtenus après traitement thermique à  $400^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$  indiquent la présence de pics caractéristiques semblables à ceux observés à  $200^\circ\text{C}$ . Cependant, on observe l'apparition de nouveaux pics supplémentaires aux positions  $2\theta = 32,9^\circ, 35,6^\circ, 40,5^\circ$  et  $62,8^\circ$ , qui correspondent aux plans de symétrie (hkl) = ((310), (311), (321) et (432)), indiquant la formation d'une nouvelle phase cristalline de l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) selon la fiche ICSD N° (98-008-2135).

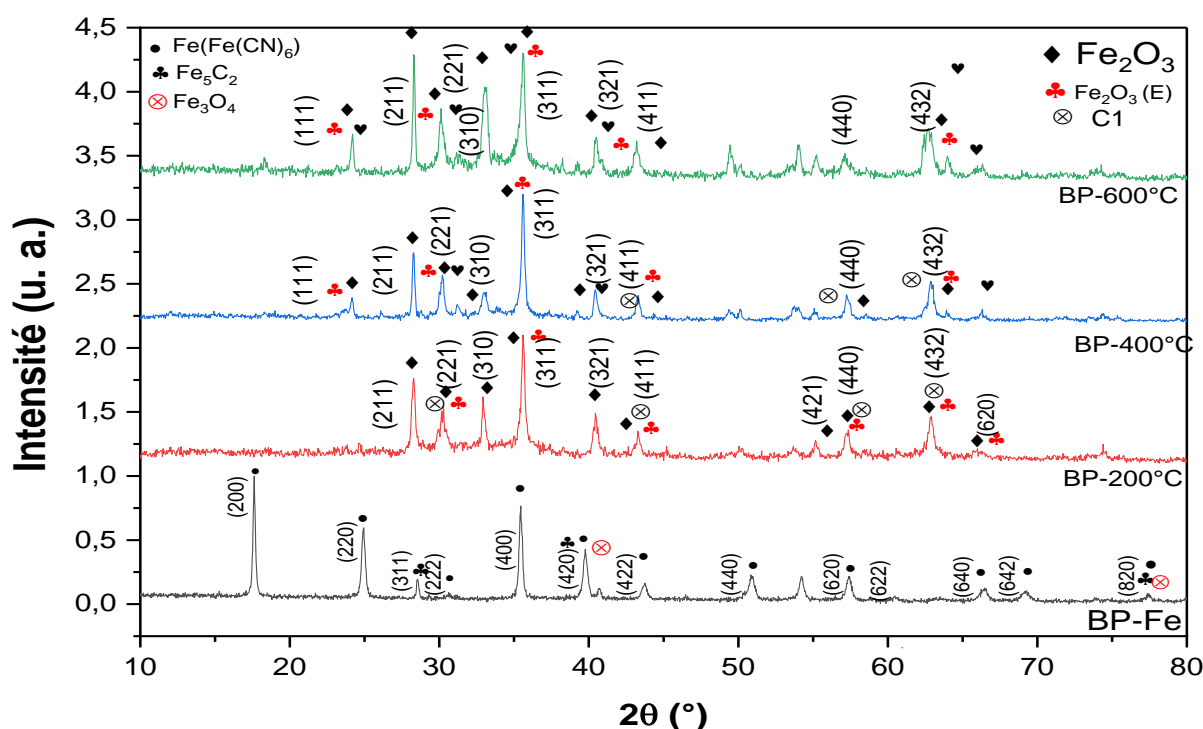


Figure III.3 : Spectres DRX de BP-Fe avant et après traitement thermique à  $200^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ .

### I.1.3. Analogues de BP type (II) : BP-FeNi et BP-MnNi

La figure III. 4 présente les spectres DRX des analogues de BP de type (II) : BP-NiMn et BP-NiFe.

Le spectre de l'analogue de BP-NiMn montre deux phases caractérisées par la présence des pics situés aux positions  $2\theta = 17.7^\circ, 25.1^\circ, 29.7^\circ, 35.5^\circ, 51.1^\circ, 54.01^\circ, 57.8^\circ$  et  $69.1^\circ$

correspondent aux plans de symétrie (hkl) = (200), (220), (311), (400), (440), (600), (620) et (633) qui représente le  $\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  selon la fiche N°(96-210-5815), et l'autre phase présente des pics situés aux positions  $2\theta = 25.1^\circ, 35.5^\circ, 39.6^\circ$  et  $43.6^\circ$  correspondent aux plans de symétrie (hkl) = (220), (400), (420), (431) indiquant la présence de l'analogue  $\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  selon la fiche N°(98-010-9418).

Le spectre DRX de l'analogue BP-NiFe révèle la formation de deux phases, en montrant des pics situés aux positions  $2\theta = 17.7^\circ, 24.6^\circ, 35.2^\circ, 39.6^\circ, 43.4^\circ, 50.6^\circ, 53.9^\circ$  et  $57.1^\circ$  correspondent aux plans de symétrie (hkl) = (200), (220), (400), (420), (422), (440), (600) et (620) indiquant la présence de l'analogue  $\text{Ni}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  selon la fiche ICSD N° 98-015-1705.

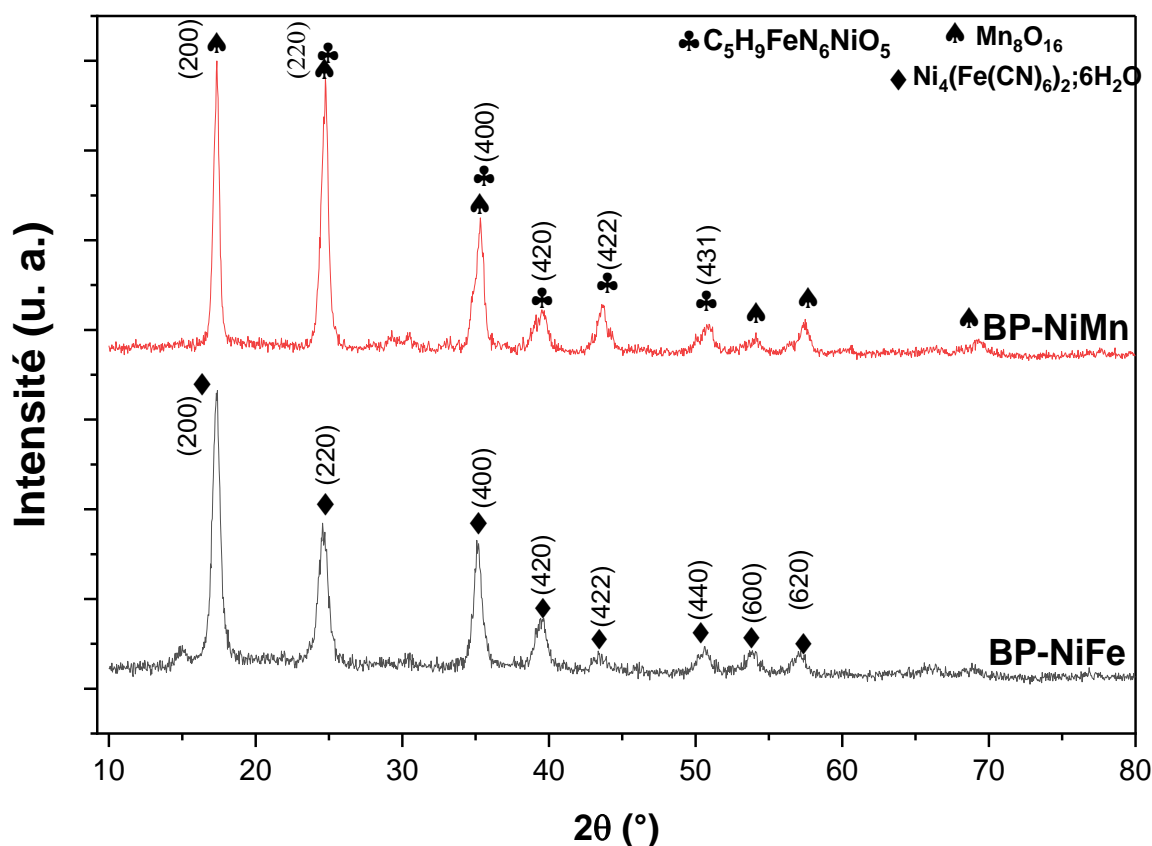


Figure III.4 : Spectres DRX des analogues de BP type (II) : BP-NiMn et BP-NiFe.

A partir de l'identification par des spectres DRX, nous allons adopter les appellations dans le tableau III.1 pour désigner les différents composés, afin de faciliter leur identification tout au long de pour la suite de ce travail.

Tableau III.1 : Appellations des différents composés de BP/BPAs et dérivés obtenus.

Type de composé	Traitement thermique	Phase	Appellation
BP-type I	Non	Fe [Fe (CN) <sub>6</sub> ] Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub>	BP-Fe
	Non	Ni <sub>3</sub> [Fe (CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> [Fe (CN) <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O	BP-Ni
	Non	Fe (CN) <sub>5</sub> ; H <sub>2</sub> O Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Co	BP-Co
	Non	Mn <sub>3</sub> [Fe (CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	BP-Mn
	Non	Cu <sub>3</sub> [Fe (CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ; 2H <sub>2</sub> O	BP-Cu
	Oui	ε-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BP-200°C
	Oui	Dioxyde de Fer (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	BP-400°C
BP-type II	Oui	Hématite Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BP-600°C
	Non	Ni <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ; 6H <sub>2</sub> O	BP-NiFe
	Non	Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub> Ni(Fe(CN) <sub>6</sub> ) ; 5H <sub>2</sub> O	BP-NiMn

## I.2. La spectroscopie infrarouge FTIR :

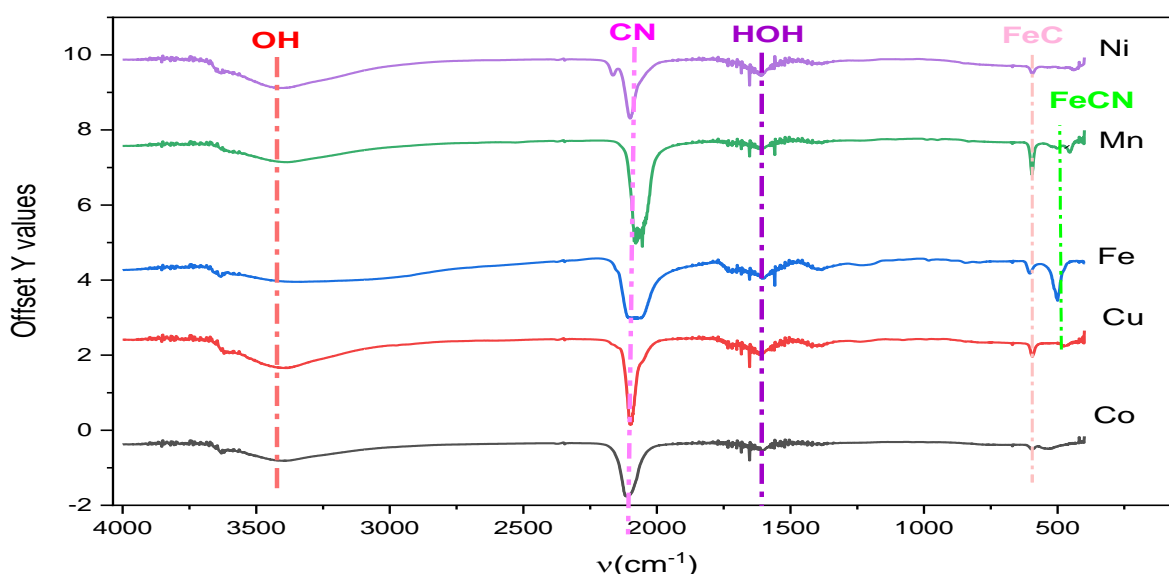
La spectroscopie FTIR a été utilisée pour identifier et caractériser les bandes d'absorption sur les spectres Infrarouge des composés de BP et ses analogues avant et après le traitement thermique.

### I.2.1. BP et ses analogues Type I : BP-Fe BP-Ni, BP-Co, BP-Cu et BP-Mn.

La figure III.5 représente les spectres FTIR de BP-Fe et ses analogues BP-Ni, BP-Co, BP-Cu et BP-Mn.

On distingue sur les spectres FTIR de la figure III.5 la présence des bandes d'absorption des groupes fonctionnels suivants, avec un déplacement des pics due aux multitudes de phases dans des composés obtenus :

- Une bande d'absorption intense caractéristique de la vibration de valence du groupe nitrile (CN), située aux alentours de  $2094\text{ cm}^{-1}$  pour le composé BP- Ni, à  $2100\text{ cm}^{-1}$  pour BP- Co, à  $2092\text{ cm}^{-1}$  pour BP- Cu, à  $2054\text{ cm}^{-1}$  pour BP- Mn et à  $2059\text{ cm}^{-1}$  pour le BP- Fe.
- Des bandes d'absorption de la vibration de valence de (FeC) est situées à  $592\text{ cm}^{-1}$  pour BP- Ni, à  $596\text{ cm}^{-1}$  pour BP- Mn, à  $600\text{ cm}^{-1}$  pour BP- Fe, à  $594\text{ cm}^{-1}$  pour BP- Cu et à  $601\text{ cm}^{-1}$  pour BP-Co.
- Des bandes d'absorption de la vibration de déformation de (Fe (CN)) situées à  $450\text{ cm}^{-1}$  pour BP-Mn et à  $495\text{ cm}^{-1}$  pour le BP- Fe.
- Des bandes larges centrées aux alentours de  $\sim 3400$  sont attribuées à la présence de molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  libre (vibration de valence)  $\gamma(\text{OH})$ , qui situé à  $3414\text{ cm}^{-1}$  pour BP- Ni, à  $3410\text{ cm}^{-1}$  pour BP- Mn, à  $3400\text{ cm}^{-1}$  pour BP- Fe, à  $3431\text{ cm}^{-1}$  pour BP- Cu et à  $3417\text{ cm}^{-1}$  pour BP- Co.
- Des bandes d'absorption de vibration de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  liées par des liaisons hydrogènes ( $\delta(\text{HOH})$ ) sont situés à  $1604\text{ cm}^{-1}$  pour le BP- Ni et le BP- Co, à  $1612\text{ cm}^{-1}$  pour BP- Mn, à  $1600\text{ cm}^{-1}$  pour le BP- Fe et à  $1616\text{ cm}^{-1}$  pour le BP- Cu.

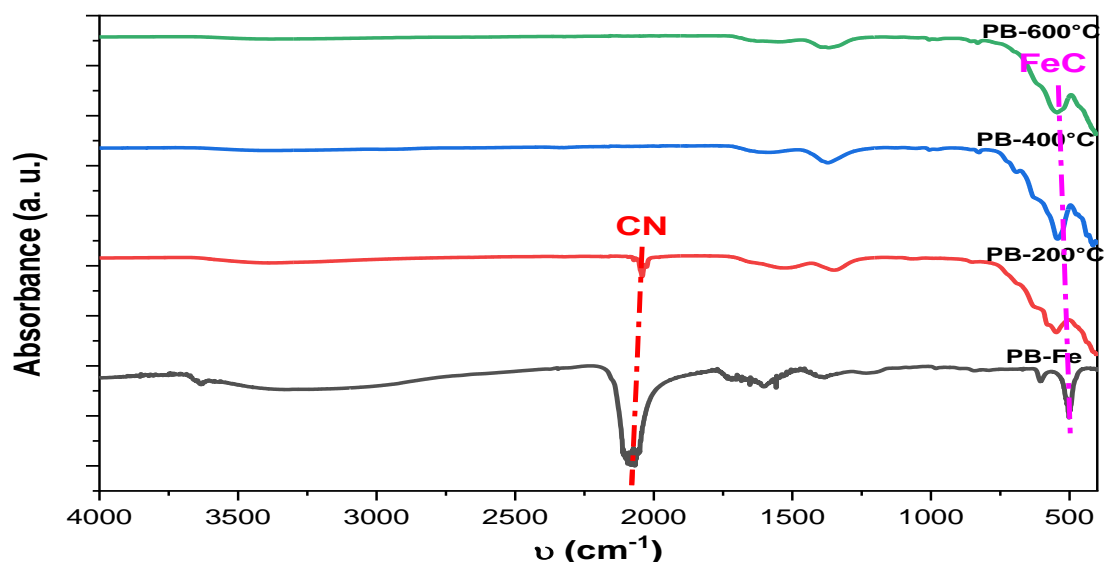


**Figure III.5 :** Spectre FTIR de BP et ses analogues Type I : BP-Fe BP-Ni, BP-Co, BP-Cu et BP-Mn.

### I.2.2 Traitement thermique de BP-Fe :

La figure III.6 représente les spectres FTIR de BP-Fe avant et après traitement thermique à (200°C), (400°C) et (600°C).

On remarque dans les spectres FTIR de la figure III.6 que le traitement thermique influe considérablement sur les groupements fonctionnels. On observe la disparition des bandes caractéristiques de (OH) située à 3400  $\text{cm}^{-1}$  et de (CN) à 2000  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres après le traitement thermique à 400°C et 600°C, traduisant une dégradation ou transformation complète des groupements fonctionnels initiaux. Toutefois, la fonction CN située à 2098  $\text{cm}^{-1}$  n'est pas disparue à 200°C. De plus, on remarque la présence des pics aux alentours de  $\sim 590 \text{ cm}^{-1}$  indiquant la présence de FeC avant et après traitement thermique.



**Figure III.6** : Spectre FTIR de BP avant et après traitement thermique et à 200°C, à 400°C et à 600°C.

### I.2.3. Analogues de BP type (II) : BP-NiFe et BP-NiMn

La figure III.7 représente les spectres FTIR des analogues de BP type (II) : BP-NiFe et BP-NiMn.

Les spectres FTIR de la figure III.7 montrent la présence des différentes bandes d'absorption des groupes fonctionnels suivants :

- Apparition d'une bande d'absorption intense caractéristique de la vibration de valence du groupe nitrile (CN), située à 2067  $\text{cm}^{-1}$  pour le complexe BP-FeNi et à 2060  $\text{cm}^{-1}$  pour BP-MnNi.

- Des bandes d'absorption de la vibration de valence de (Fe C) sont situées à  $593\text{ cm}^{-1}$  pour BP- FeNi et à  $592\text{ cm}^{-1}$  pour BP- MnNi.
- Des bandes d'absorption de la vibration de déformation de (Fe(CN)) sont situées à  $460\text{ cm}^{-1}$  pour BP- FeNi et à  $495\text{ cm}^{-1}$  pour le BP- Mn Ni.
- Des larges bandes attribuées à la présence de molécules H<sub>2</sub>O libre (vibration de valence)  $\gamma(\text{OH})$ , situées à  $3389\text{ cm}^{-1}$  pour BP-FeNi et à  $3400\text{ cm}^{-1}$  pour BP-MnNi.
- Des bandes d'absorption de vibration de déformation des molécules H<sub>2</sub>O liées par des liaisons hydrogènes ( $\delta(\text{HOH})$ ) sont situées à  $1609\text{ cm}^{-1}$  pour le BP-FeNi et à  $1603\text{ cm}^{-1}$  pour le BP-MnNi.

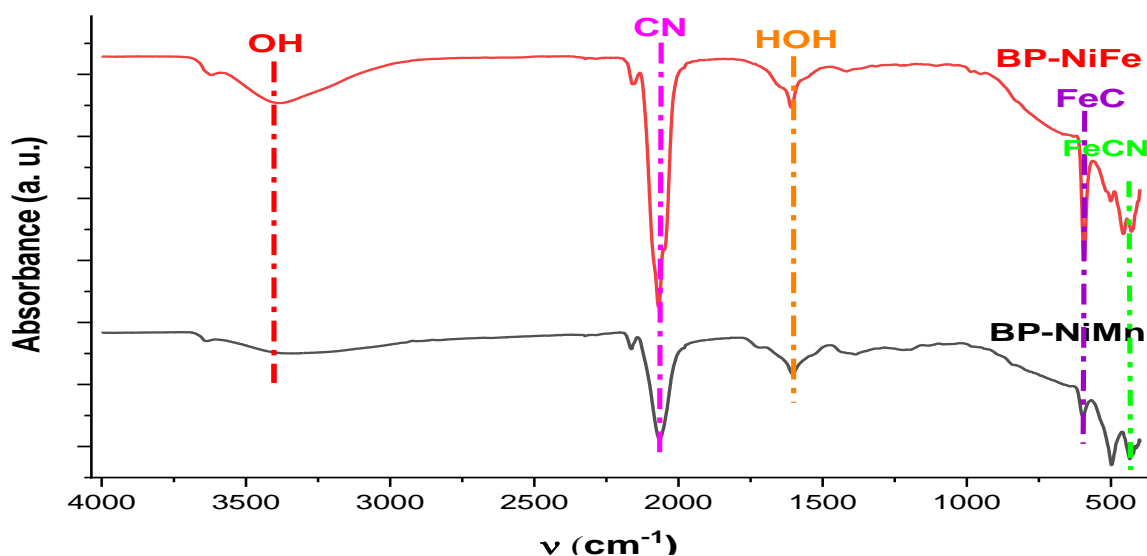


Figure III.7 : Spectre FTIR des analogues de BP type (II).

## II. Analyses des propriétés électrochimiques :

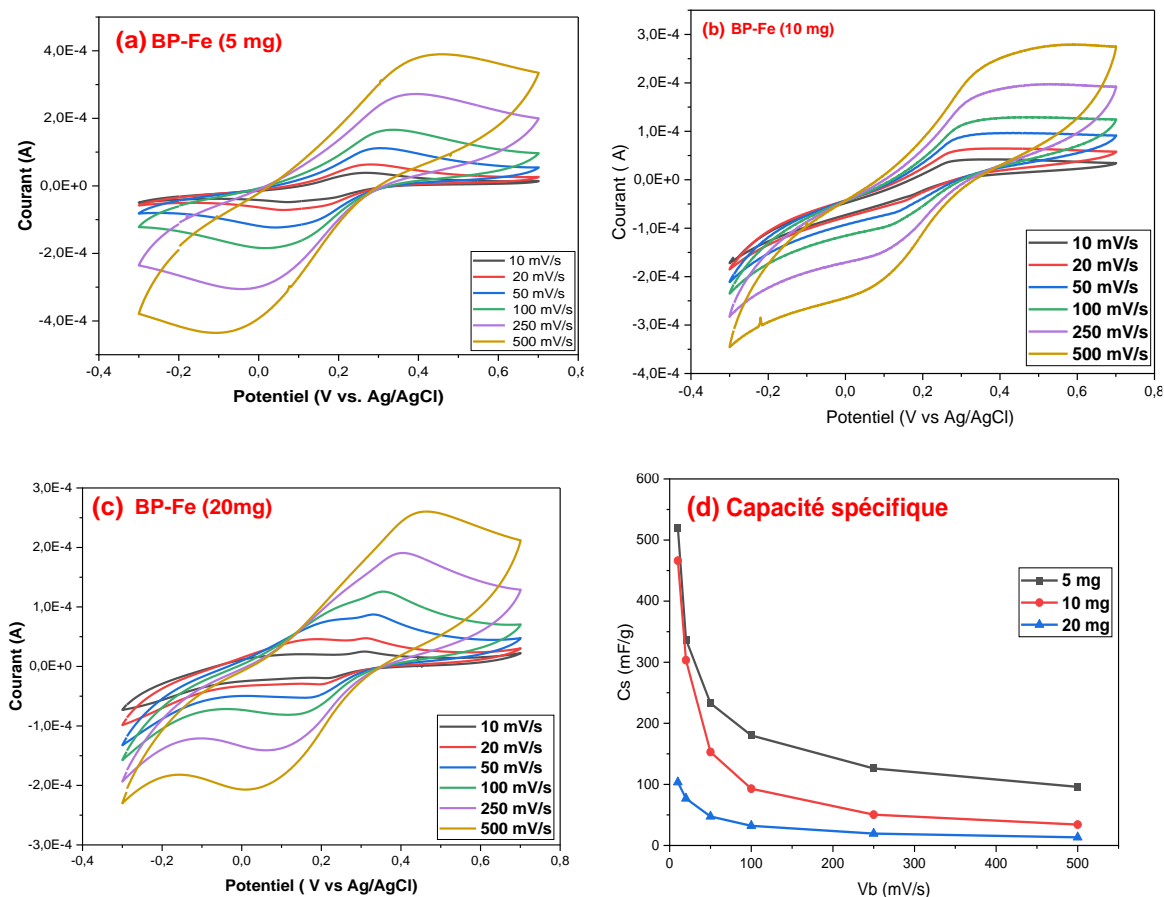
Nous avons analysé les propriétés électrochimiques par la voltamétrie cyclique (CV) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). On a déterminé divers paramètres à partir de ces méthodes, on a étudié l'influence de la masse de l'électrode, le traitement thermique et le type de dérivée sur la réactivité électrochimique des composés obtenus.

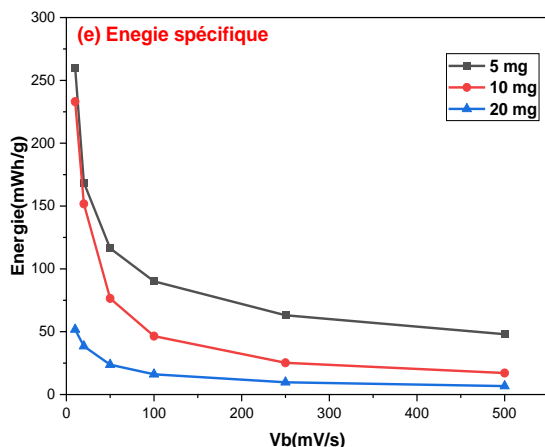
### II.1. Voltamétrie cyclique :

La réactivité électrochimique et la réponse capacitive des composés obtenus de BP et les BPAs ont été analysée par voltamétrie cyclique dans le milieu 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. On a déterminé la capacité et l'énergie spécifique partir de courbes de CV.

#### II.1.1. L'influence de la masse des poudres synthétisées :

L'optimisation de la masse de l'électrode est cruciale pour atteindre de meilleures performances électrochimiques. Nous avons analysé l'influence de la masse de l'électrode sur le comportement capacitif en prenant différentes masses actives de la poudre selon la capacité de l'enceinte de l'électrode en poudre utilisée (5, 10 et 20 mg). Nous avons enregistré des courbes CV de la poudre de BP-Fe dans une fenêtre de potentiel allant de -0,3 à 0,7 V/(Ag/AgCl) à différentes vitesses de balayage de 10 à 500 mV/s dans une solution de 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La Figure III.8 montre le comportement mixte **redox et capacitif** déduit à partir des courbes de CV de la poudre BP-Fe à différentes masses : (a) 5 mg, 10 mg, 20 mg, (d) les capacités spécifiques (Cs) en fonction de la vitesse de balayage ( $v_b$ ) et (e) l'énergie spécifique (Es) en fonction de la vitesse de balayage. Les allures des courbes CV dans la fig. III. 8a, 8b et 8c montrent un comportement mixte (**faradique et pseudo-capacitif**) quelle que soit la masse de la poudre de BP-Fe utilisée. Nous remarquons aussi que l'augmentation de la masse active de la poudre de BP-Fe conduit à la diminution de la surface des voltampérogrammes, traduisant ainsi la diminution de la capacité spécifique. En effet, la meilleure réponse a été enregistrée dans le cas de la masse de 5 mg. Ce résultat peut être dû à des parties très denses de l'électrode, ce qui crée des contraintes à l'intérieur et entraîne des résistances internes qui ralentissent le passage des ions [6].





**Figure III.8 :** Courbes CV de la poudre BP – Fe à différentes masses : (a) 5 mg, 10 mg, 20 mg, (d) C<sub>s</sub> en fonction de v<sub>b</sub> et (e) E<sub>s</sub> en fonction de v<sub>b</sub>.

### La capacité et énergie spécifique de PB à différentes masses :

Nous avons déterminé la capacité spécifique de chaque masse de BP-Fe en fonction des vitesses de balayage à partir des voltamogrammes des Fig. III.8a, 8b et 8c en utilisant la relation (II.3) présentée dans le chapitre II. Nous remarquons que pour chaque masse de BP-Fe, l'augmentation de la vitesse de balayage conduit à la diminution de la capacité spécifique de cette poudre Fig. III.8c. Notons que la capacité spécifique d'une poudre est en relation avec le transfert de charges. Plus le transfert de charges augmente, plus la capacité spécifique augmente. A des vitesses de balayage faibles, l'électrode maintient du temps suffisamment long dans le milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ce qui permet un transfert de charges important et par conséquent à l'augmentation de la capacité spécifique 520 mF/g pour électrode de 5mg, 460 mF/g pour électrode de 10 mg et 104 mF/g pour l'électrode de 20 mg. Avec l'augmentation de la vitesse de balayage, le comportement capacitif est déformé par la polarisation, ce qui implique que la charge (ou décharge) est de moins en moins complète. Nous remarquons aussi que la diminution de la masse de BP-Fe conduit à l'augmentation de la capacité spécifique. Ceci peut être expliqué par l'épaisseur de l'électrode est fine, plus elle permet une meilleure pénétration de l'électrolyte dans l'électrode et une diffusion facilitée des ions vers les pores internes [73]. Cependant, aux masses plus élevées (10 mg et 20 mg) les capacités spécifiques sont plus faibles. Ces dernières électrodes sont entassées est grandes conduisant à un transfert de charges qui se fait en surface c'est-à-dire la pénétration de l'électrolyte dans la poudre est surfacique et non volumique.

Nous avons déterminé l'énergie spécifique pour chaque masse en utilisant la relation (II.5) présentée dans le chapitre 2.

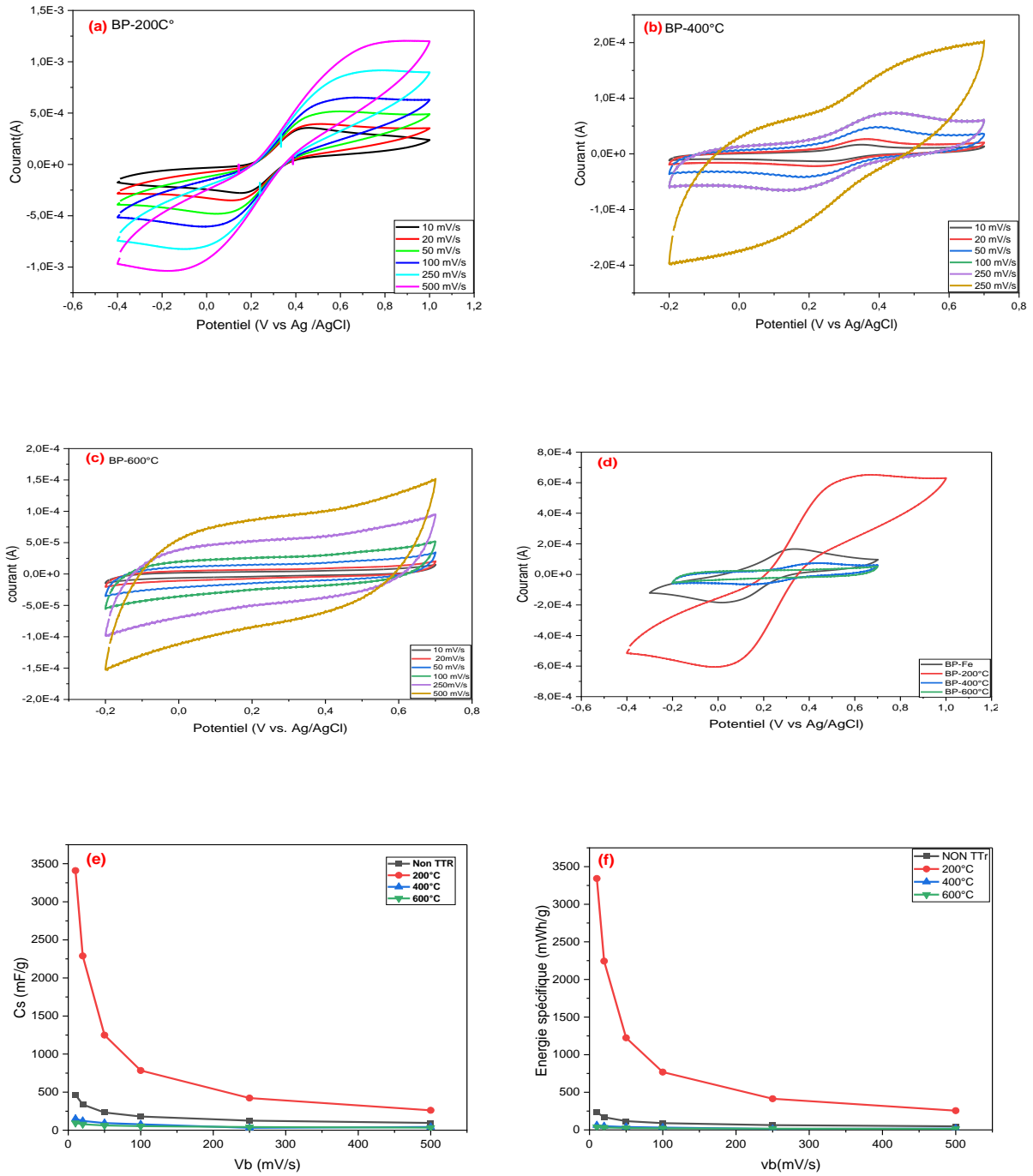
La figure III.8d présente l'évolution de l'énergie spécifique en fonction de vitesse de balayage pour le BP-Fe à différentes masses (5, 10 et 20 mg). On remarque une diminution de l'énergie spécifique avec l'augmentation de la vitesse de balayage, ce qui s'explique par la limitation du temps de diffusion des ions dans l'électrode à des vitesses élevées. On observe, que plus la masse est faible, plus l'énergie spécifique est grande. Cependant, l'électrode de 5 mg présente la meilleure valeur de  $E_s = 260 \text{ mWh/g}$  suivie par celles de 10 mg et 20 mg. La diminution de l'énergie spécifique avec l'augmentation de la masse reflète donc une baisse de la capacité spécifique. Cela peut s'expliquer par l'épaisseur croissante de l'électrode : une électrode plus fine (comme celle de 5 mg) favorise une meilleure pénétration de l'électrolyte et une diffusion plus efficace des ions.

Ces résultats montrent que l'optimisation la masse de l'électrode le BP-Fe a un rôle crucial pour atteindre de meilleures performances électrochimiques. Nous pouvons conclure que la masse de l'électrode de BP influence sur la capacité spécifique ainsi que sur l'énergie spécifique. Par conséquent, une meilleure interaction entre l'électrolyte et l'électrode se traduit par une capacité spécifique plus élevée.

Dans la suite de ce travail, nous allons prendre la masse de l'électrode BP-Fe et ses analogues à 5 mg.

#### II.1.2. Influence du traitement thermique de BP-Fe :

La figure III. 9 représente les courbes CV de BP-Fe après traitement thermique à différentes températures : (a) 200°C, (b) 400°C, (c) 600°C, (d) comparaison des CV à 100 mV/s et (e)  $C_s$  en fonction de  $v_b$  et (f)  $E_s$  en fonction de  $v_b$ . Après traitement thermique, les courbes révèlent des comportements électrochimiques différents. À 200°C, les allures des courbes CV de la figure III.9a montrent un comportement mixte (faradique et capacitif). Toutefois, deux pics cathodique et anodique sont bien définis et réversibles, confirmant la réaction redox de l'électrode. Cependant, à 400°C, les allures des courbes CV de la figure III. 9b montrent un comportement faiblement capacitif ou pseudo-capacitif. Ainsi, à 600°C, la forme quasi-rectangulaire des courbes CV de la figure III.9b est typique d'un comportement capacitif. Cette différence pourrait s'expliquer par le changement de la structure et la composition après traitement thermique du composé, entraînant une modification de ses propriétés électroniques permettant l'influence sur la cinétique des réactions électrochimiques. La courbe CV du BP-200°C montre une aire plus élevée avec des courants plus grands (figure III. 9c).



**Figure III.9 :** Courbes CV de BP-Fe avant et après traitement thermique : (a) 200°C, (b) 400°C et (c) 600°C. (d) comparaison des CV à 100 mV/s. (e) courbe de capacité spécifique en fonction de  $v_b$  ; (f) courbe d'énergie spécifique en fonction de  $v_b$ .

**Capacité et énergie spécifique :**

D'après figure III.9e, l'évolution de la capacité spécifique ( $C_s$ ) en fonction de la vitesse de balayage  $v_b$  pour différentes températures de BP-Fe, l'électrode à 200°C donne la capacité spécifique la plus élevée, avoisinant 3500 mF/g à 10 mV/s. Cette capacité diminue progressivement avec l'augmentation de la  $v_b$ , traduisant une limitation de la diffusion ionique à des  $v_b$  élevées. Avant traitement thermique, l'électrode de BP-Fe montre une capacité spécifique modérée, tandis que les traitements à 400°C et 600°C entraînent une chute significative des performances, avec des capacités spécifiques très faibles. Ces résultats suggèrent qu'un traitement thermique à 200°C améliore la structure, favorisant ainsi l'accumulation de charges. Cependant, des températures de 400°C et 600°C altèrent la porosité ou la stabilité chimique due à la formation des oxydes. Cela met en évidence l'importance cruciale du contrôle thermique dans l'optimisation des performances des matériaux pour les applications en supercondensateurs.

La Fig. III.9f, illustre l'évolution de l'énergie spécifique en fonction de la vitesse de balayage pour le BP avant et après traitement thermique à différentes températures (200°C, 400°C et 600°C). On constate que l'électrode de BP-Fe traitée à 200 °C donne une énergie spécifique nettement supérieure par rapport aux autres électrodes, atteignant une valeur de 3500 mWh/g. Ceci peut être lié à la structure plus favorable à la diffusion ionique. On conclut que le traitement thermique influe directement sur l'énergie spécifique.

### II.1.3 Influence d'analogues de BP types (I) :

La figure III.10 illustre les courbes CV des analogues de BP : (a) BP-Fe, (b) BP-Co, (c) BP-Cu, (d) BP-Mn, (e) BP-Ni, (f)  $C_s = f(v_b)$  et (g)  $E_s = f(v_b)$ .

Les allures des courbes CV de BP-Fe de la figure III.10a, montrent un comportement mixte (similaire de la figure. III.8) une bonne symétrie entre les pics anodique et cathodique présente des caractéristiques électrochimiques intéressantes. L'allure obtenu, est typique d'un système réversible (Redox). Par ailleurs, l'intensité du courant augment proportionnellement avec la vitesse de balayage, confirment que la réaction est contrôlée par la diffusion. On observe également une légère augmentation de la séparation entre les pics anodique et cathodique aux vitesses élevées. Enfin, les courbes présentent des formes bien définies et larges, reflétant un comportement redox optimale [74,75].

Les allures des courbes CV de BP-Cu de la figure III.10b, présentent un comportement pseudocapacitif, avec des courants plus faibles par rapport à ceux de BP-Fe, ce qui peut indiquer

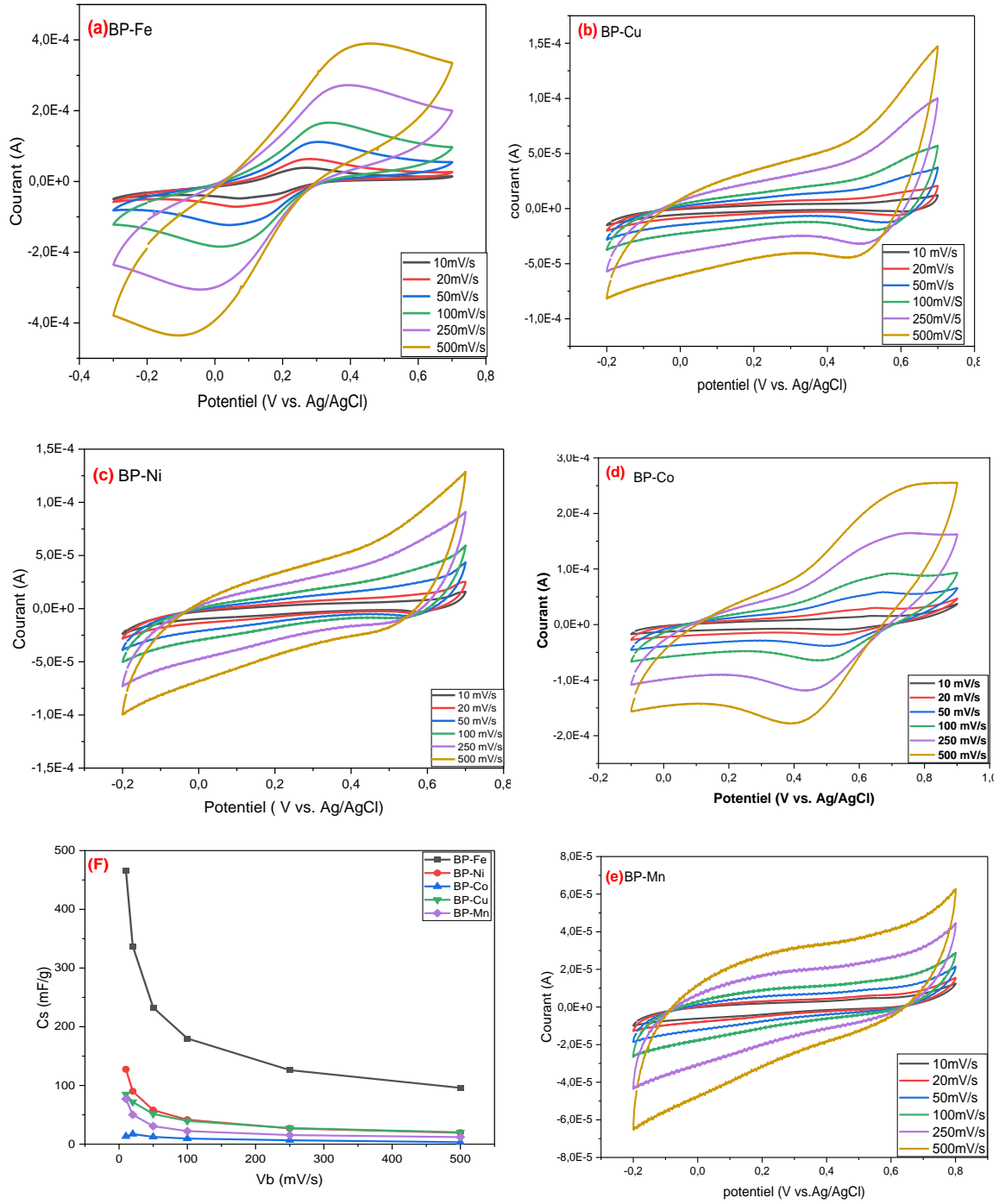
une cinétique électrochimique plus lent. La partie anodique semble plus prononcée et décalée, ce qui suggère la présence d'un effet résistif de l'électrode.

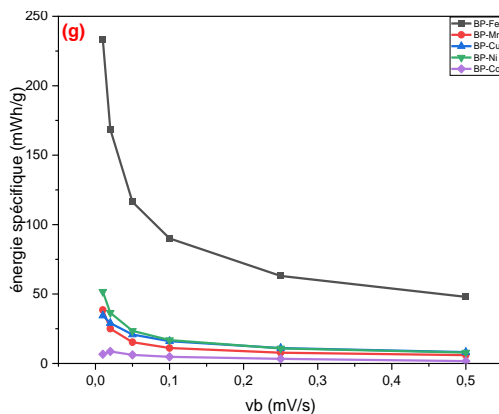
Les allures des courbes CV de BP-Ni de la figure III.10c, présentent une forme quasi-rectangulaire avec des courants relativement faibles caractérisant un comportement pseudocapacitif.

Les allures des courbes CV de BP-Co de la figure III.10d, présentent un comportement redox avec des pics redox quasi-réversibles. Les courants mesurés sont d'intensité intermédiaire, ce qui suggère une activité électrochimique modérée. La séparation des pics devient plus marquée à des vitesses de balayage élevées, à 500 mV/s on observe une légère asymétrie dans les courbes, indiquant une possible limitation cinétique [76].

Les allures des courbes CV de BP-Co de la figure III.10d, présentent, une forme quasi-rectangulaire avec des courants relativement faibles caractérisant un comportement pseudocapacitif.

La stabilité des formes des courbes à différentes vitesses montre une faible résistance interne et une bonne conductivité ionique et électronique, qui sont essentielles pour les applications dans les supercondensateurs. Ces résultats permettent d'approfondir l'analyse des propriétés électrochimiques du nickel, notamment en ce qui concerne la cinétique des transferts d'électrons et la nature des espèces redox impliquées [77].





**Figure III.10 :** Courbes CV des BPAs type (I) : (a) BP-Fe, (b) BP-Cu, (c) BP-Ni, (d) BP-Co, (e) BP-Mn, (f) courbe de Cs en fonction de  $v_b$  et (g) Courbe de l'Es en fonction de  $v_b$ .

### La capacité et énergie spécifique BP et ses analogues type (I) :

La courbe III.10f présente l'évolution de la capacité spécifique (Cs) en fonction de la vitesse de balayage ( $v_b$ ) des différents BPAs (BP-Fe, BP-Mn, BP-Cu, BP-Co et BP-Ni). On observe que la Cs diminue avec l'augmentation de la  $v_b$  pour toutes les électrodes. En effet, à des  $v_b$  plus élevées, les ions électrolytiques ont moins de temps pour pénétrer profondément dans la structure poreuse de l'électrode, réduisant ainsi la capacité stockée.

L'électrode BP-Fe, donne la Cs la plus élevée de 466 mF/g sur toute la gamme de  $v_b$ . Cependant, elle est de 86.3, 85.1, 77.1, 13.3 mF/g pour les autres électrodes de PB-Ni, PB-Cu, PB-Mn, PB-Co, respectivement. Cela indique une excellente performance électrochimique, probablement liée à une structure de BP-Fe favorable de la diffusion ionique et à des transitions redox efficaces.

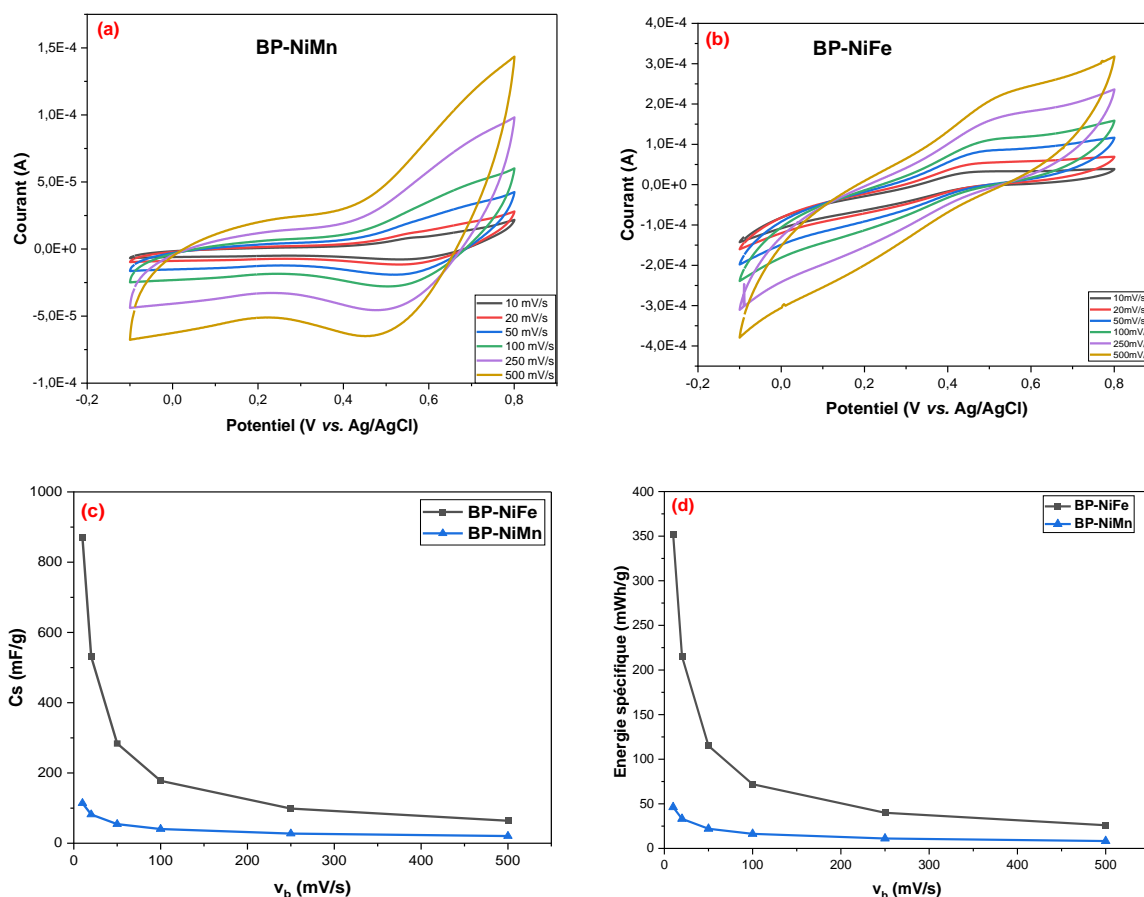
La courbe III.10g, de l'énergie spécifique (Es) en fonction de la vitesse de balayage ( $v_b$ ) des différents BPAs (BP-Fe, BP-Mn, BP-Cu, BP-Co et BP-Ni). Le BP-Fe affichant une énergie spécifique bien plus élevée. Cela montre qu'il est beaucoup plus efficace pour stocker l'énergie que les autres, qui ont tous donné des résultats similaires et moins performants. Ces résultats confirment que la nature du métal utilisé dans la structure influence fortement le comportement électrochimique, et que le BP-Fe, en particulier, est un excellent candidat pour des applications comme les supercondensateurs ou d'autres dispositifs de stockage d'énergie.

D'après cette figure en conclu que BP-Fe et le meilleur pour les applications des supercondensateurs à haut performance.

### II.1.4. Influence d'analogue de BP type (II) :

La figure III.11, illustre les courbes CV des BPAs type (II) : (a) BP-NiFe, (b) BP-NiMn, (c) courbe de Cs en fonction de  $v_b$  et (d) Courbe de l'Es en fonction de  $v_b$ .

Selon les allures des figures III.11a, III.11b, les deux électrodes révèlent un comportement électrochimique pseudo-capacitifs. L'intensité du courant augmente avec la vitesse de balayage, ce qui est cohérent avec un comportement capacitif. Cependant, les courbes CV de BP-NiFe ont été enregistrées à une fenêtre électrochimique de -0,1 à 0,8 V Ag/AgCl, à différentes vitesses de balayage. On observe une augmentation du courant avec l'augmentation de la vitesse de balayage, ce qui est un processus contrôlé par la diffusion.



**Figure III.11** : Courbes CV des BPAs type (II) : (a) BP-NiFe, (b) BP-NiMn, (c) courbe de Cs en fonction de  $v_b$  et (d) Courbe de l'Es en fonction de  $v_b$ .

### La capacité et l'énergie spécifique pour les analogues de BP type (II).

La courbe (d), présente l'évolution de la capacité spécifique  $C_s$  (mF/g) en fonction de la vitesse de balayage  $v_b$  (mV/s) pour trois complexe BP-FeNi, BP-CoCu et BP-MnNi. On observe une

tendance générale de diminution de la capacité spécifique avec l'augmentation de la vitesse de balayage, ce qui est typique pour les complexes utilisés dans les supercondensateurs. En effet, à des vitesses de balayage plus élevées, les ions n'ont pas suffisamment de temps pour diffuser profondément dans les pores du matériau actif, ce qui limite leur contribution à la capacité.

Parmi les deux composés, le BP-FeNi donne la capacité spécifique la plus élevée, atteignant près de 900 mF/g à vitesse 10 mV/s, ce qui suggère une excellente performance électrochimique.

La courbe III.11d montre l'énergie spécifique des électrodes BP-NiFe et BP-MnNi, qui a été évaluée en fonction de la vitesse de balayage ( $v_b$ ). Le BP-NiFe présente les performances les plus remarquables, atteignant environ 350 mWh/g à 10 mV/s, ce qui indique une capacité élevée de stockage d'énergie. En comparant, avec l'électrode de BP-NiMn qui donne des énergies spécifiques plus faibles. Ces observations confirment que les analogues du BP sont comme matériaux actifs pour le stockage électrochimique de l'énergie, notamment dans les supercondensateurs, avec BP-FeNi comme candidat particulièrement prometteur pour des applications à haute densité énergétique.

### II.2 La spectroscopie d'impédance :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été utilisée pour étudier les propriétés de transfert de charge et diffusion ionique à l'interface électrode/solution de l'électrode BP et ces analogues dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1M) au potentiel libre dans la gamme de fréquence de 100 kHz à 10 mHz.

#### II.2.1. Influence de la masse l'électrode :

La figure III.12 Représente les spectres d'impédance électrochimique (tracés de Nyquist) de BP-Fe à différentes masses (5, 10, 20 mg) obtenu au potentiel libre.

Tous les diagrammes traduisent la prédominance de trois processus. Aux hautes fréquences, on observe un demi-cercle ou une boucle capacitive qui peut être attribuée à la résistance de transfert de charge et à la capacité de double couche ; il s'agit donc d'un processus régi par le transfert de charge. Ce demi-cercle suivi d'une branche d'angle  $45^\circ$  caractéristique d'un processus de diffusion dans la région des moyennes fréquences est suivi par une droite ascendante attribuée au comportement pseudo-capacitif aux petites fréquences [7]. L'électrode contenant 5 mg présente une droite ascendante de pente supérieure à  $45^\circ$ , tandis que celles de 10 et 20 mg sont plus faibles. Ce comportement est lié au processus pseudocapacitif [78].

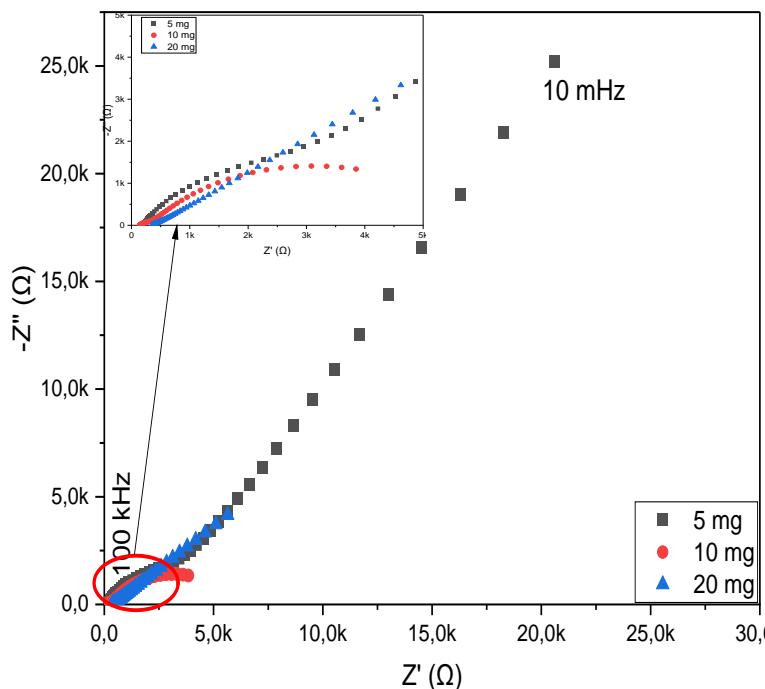
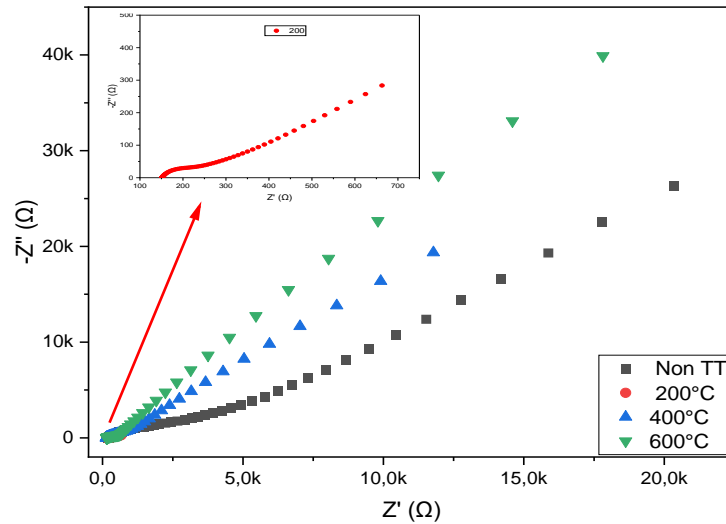


Figure III. 12 : Diagrammes de SIE (Tracés de Nyquist) de BP-Fe à différentes masses.

## II.2. Traitement thermique de BP-Fe :

La figure III. 13 représente les tracés de Nyquist de BP avant et après traitement à 200°C, 400°C et 600°C au potentiel libre.

On remarque le même comportement que la figure III.12. L'angle d'inclinaison de la branche ascendante augmente avec l'augmentation de la température caractéristique du comportement pseudocapacitif, ceci due au changement de la structure du composé après traitement thermique. Cependant, la boucle capacitive aux hautes fréquences de PB-200°C présente un diamètre plus petit par rapport à d'autres températures cela correspond que la résistance de transfert de charge est diminuée, ce qui reflète l'augmentation du transfert de charge sur la surface active. Ce résultat est en concordance avec celui des courbes CV.

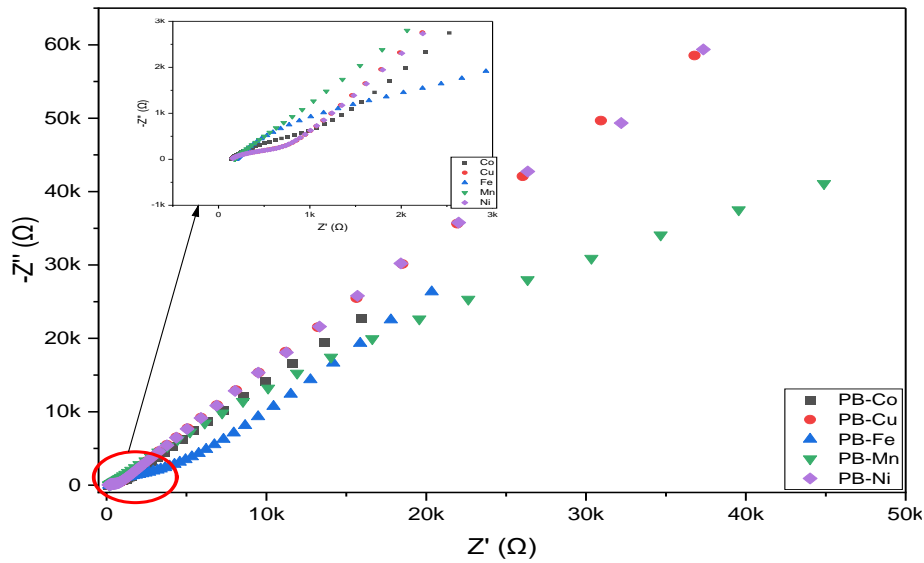


**Figure III. 13 :** Tracés de Nyquist à différentes températures de BP-Fe avant et après traitement thermique à 200°C, à 400°C et à 600°C au potentiel libre.

### II. 2. 3 Les analogues de BP type (I) :

La figure III. 14 représente les tracés de Nyquist de BP et ses analogues de type (I) : BP-Fe, BP-Co, BP-Cu, BP-Mn et BP-Ni.

On remarque que les tracés de Nyquist de des analogues de BP type (I) le même comportement que la figure III.12 et III.13. Cependant, le BP-Ni présente le meilleur comportement pseudocapacitif, traduit par l'angle d'inclinaison de la branche ascendant est plus grande. Tandis que, le BP-Fe présente une résistance de transfert de charge faible, ce qui reflète correspond au transfert de charge plus prononcé, qui traduit par un diamètre de la boucle capacitive plus petit aux hautes fréquences par rapport à d'autres analogues. Ceci peut être dû à la bonne conductivité de cet analogue. Le choix des analogues type (II) est établi sur ce dernier résultat.



**Figure III.14 :** Tracés de Nyquist de BP et ses analogues Type (I) : BP-Fe, BP-Co, BP-Cu, BP-Mn et BP-Ni.

#### II. 2. 4. Analogues de BP type (II) :

La figure III. 15 représente les tracés de Nyquist de BP et ses analogues Type (II) : BP-FeNi et BP-NiMn.

On remarque que les tracés de Nyquist de des analogues de BP type (II) présentent le même comportement que la figure III.12, III.13, III.14. Cependant, l'analogue de BP le BP-NiFe présente le meilleur comportement pseudocapacitif, en termes de l'angle d'inclinaison de la branche ascendante et il de la résistance de transfert de charge plus faible, ce qui reflète au transfert de charge plus prononcé, en traduisant par un diamètre de la boucle capacitive plus petit par rapport à BP-NiMn. Ce dernier reflète le résultat de la plus grande  $C_s$  des cpubes CV.

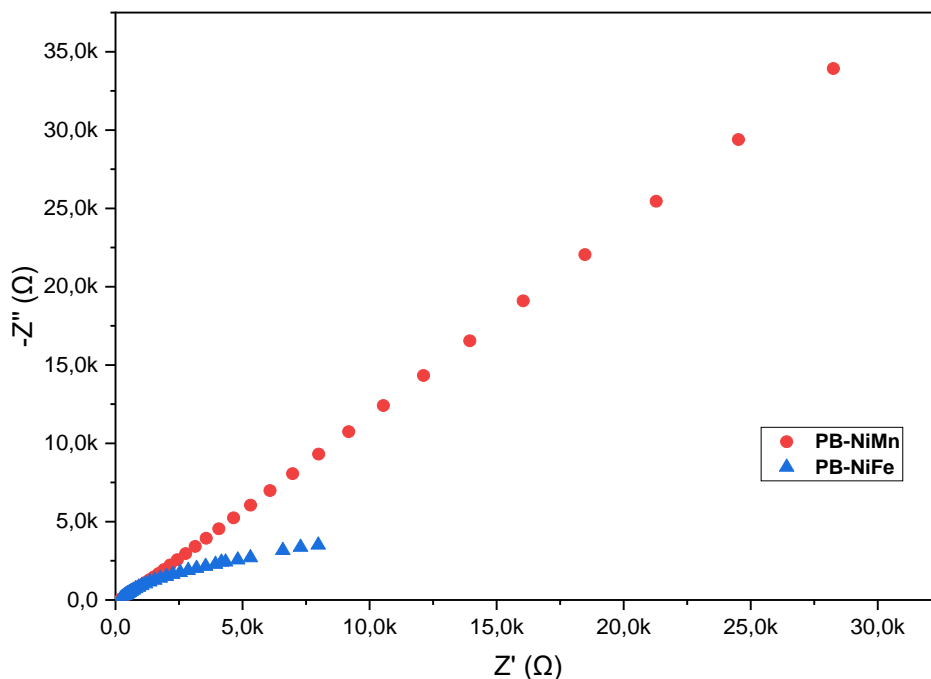


Figure III.15 : Tracé de Nyquist de BP et ses analogues Type (II) : BP-FeNi et BP-MnNi.

### Conclusion :

Ce chapitre a couvert les différentes conditions nécessaires à la synthèse de Bleu de Prusse (BP), de ses analogues (BPAs) et de ses dérivés, ainsi que les caractérisations physiques et électrochimiques des composés obtenus. Ces derniers sont en poudres avec un aspect cristallin de couleurs apparentes différentes.

Les résultats obtenus à partir des caractérisations physiques et électrochimiques permettent d'établir une première comparaison entre les composés étudiés et fournissent des indications précieuses sur leurs propriétés électrochimiques, essentielles pour indiquer l'application des BP/BPAs et dérivés comme électrode pour supercondensateurs.

La DRX révèle que tous les composés de BP et ses analogues son de structure cristalline, de diverses structures. Cependant, les spectres DRX après un traitement thermique des BP-Fe à 200, 400 et 600 °C montrent la formation d'autres composés de nature différente, il s'agit d'oxyde de Fe.

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) indique la présence de groupes fonctionnels tels que (CN), (FeC), (FeCN), (OH) et (HOH) pour tous les composés

obtenus. Cependant, après traitement thermique de BP-Fe à 400 et 600°C, les spectres FTIR montre la disparition de la fonction CN confirmant ainsi la formation de la structure oxyde révélée par DRX.

Les résultats obtenus, indiquent que les composés de BP obtenus présentent un comportement mixte redox et pseudo-capacitif. L'électrode de BP-Fe à une masse donnée donne les meilleures valeurs de la capacité spécifique et une énergie spécifique elle atteint 1466 mF/g et  $E_s = 233$  mWh/g, respectivement.

Le traitement thermique montre une influence considérable sur les propriétés physique et électrochimique ; changement de la structure et formation de nouvelles phases et disparition de groupements fonctionnels après traitement à 200°C, le BP-200, 400 et 600°C. BP-200°C présente les meilleures capacité spécifique et énergie spécifique avoisinant 3500 mF/g et 3340 mWh/g, respectivement.

L'étude sur l'influence de la composition des analogues de BP ses propriétés physiques et électrochimiques ; les analogues type (II) BP-NiFe, montre les meilleures valeurs de capacité spécifique et d'énergie spécifique. Elles sont de  $C_s = 870$  mF/g, 352 mWh/g. On sélectionne ces composés (BP-Fe, BP-200 et Bp-NiFe) pour la suite du travail d'application dans le chapitre 4.

## **Chapitre 4 : Application des composés de BP/ BPAs et leurs dérivées pour supercondensateur**

## Chapitre 4 : Application des composés de BP/ BPAs et leurs dérivées pour supercondensateur

### Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus de l'étude sur l'application des composés sélectionnés dans le chapitre précédent pour supercondensateur. L'étude est réalisée sur les composés (BP-Fe, BP-200 et BP-NiFe) par les tracés de charge et de décharge galvanostatique (CDG) à différents courants en un milieu électrolytique de 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans une cellule à trois électrodes.

### I. Charge/décharge galvanostatique :

La méthode de charge et décharge galvanostatique est utilisée dans les supercondensateurs afin de déterminer le temps de charge/décharge, la Capacité spécifique (Cs), l'Energie (Es) et la puissance (P) en fonction de courant de CDG ainsi que le coefficient coulombique, qui sont des paramètres cruciaux pour cette application.

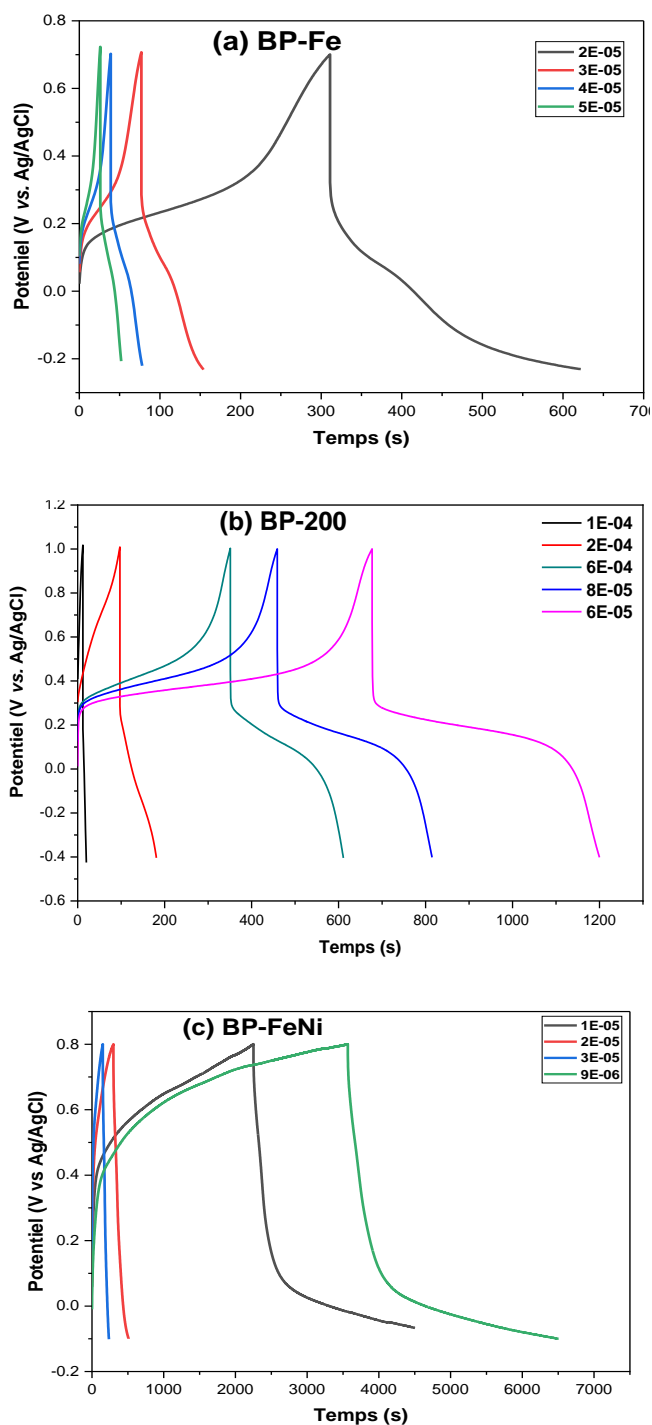
#### I.1. La charge est la décharge galvanostatique pour BP et ses analogues :

Les courbes de la figure IV.1 présentent les performances électrochimiques en charge/décharge des composés de BP avant, après traitement thermique à 200°C et de l'analogue type (II) : (a) BP-Fe, BP-200 et (c) BP-NiFe.

La fig. IV.1a de BP-Fe, montre une courbe de charge et de décharge du comportement mixte redox et pseudocapacitif. L'électrode de BP-Fe elle, peut atteindre des courants de charge et de décharge de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-5}$  A, avec une durée de charge et de décharge de l'ordre de 600 s à un courant de  $2 \cdot 10^{-5}$  A.

La fig. IV.1b de BP-200, montre un comportement similaire, il devient plus net avec une amélioration de la capacité spécifique après traitement thermique à 200°C. On observe un plateau de tension plus stable, ce qui indique une meilleure insertion des ions Na<sup>+</sup> dans la structure [79]. L'électrode de BP-200 elle, peut atteindre des courants de charge et de décharge de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-4}$  A, avec une durée de charge et de décharge de l'ordre de 1200 s à un courant de  $6 \cdot 10^{-5}$  A.

La fig. IV.1c de B BP-NiFe, montre une courbe de charge et de décharge du comportement pseudocapacitif seulement. L'électrode de BP-NiFe, elle, peut atteindre des courants de charge et de décharge de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-5}$  A, avec une durée de charge et de décharge de l'ordre de 7000 s à un courant de  $9 \cdot 10^{-6}$  A.



**Figure IV.1** : Tracés de charge/décharge galvanostatique (GCD) à différents courants de CD des électrodes de BP avant et après traitement thermique à  $200^{\circ}\text{C}$  et l'analogue type (II) : (a) BP-Fe, BP-200 et (c) BP-NiFe.

## **II. Détermination de la capacité spécifique, de l'énergie spécifique, de la puissance et du coefficient coulombique :**

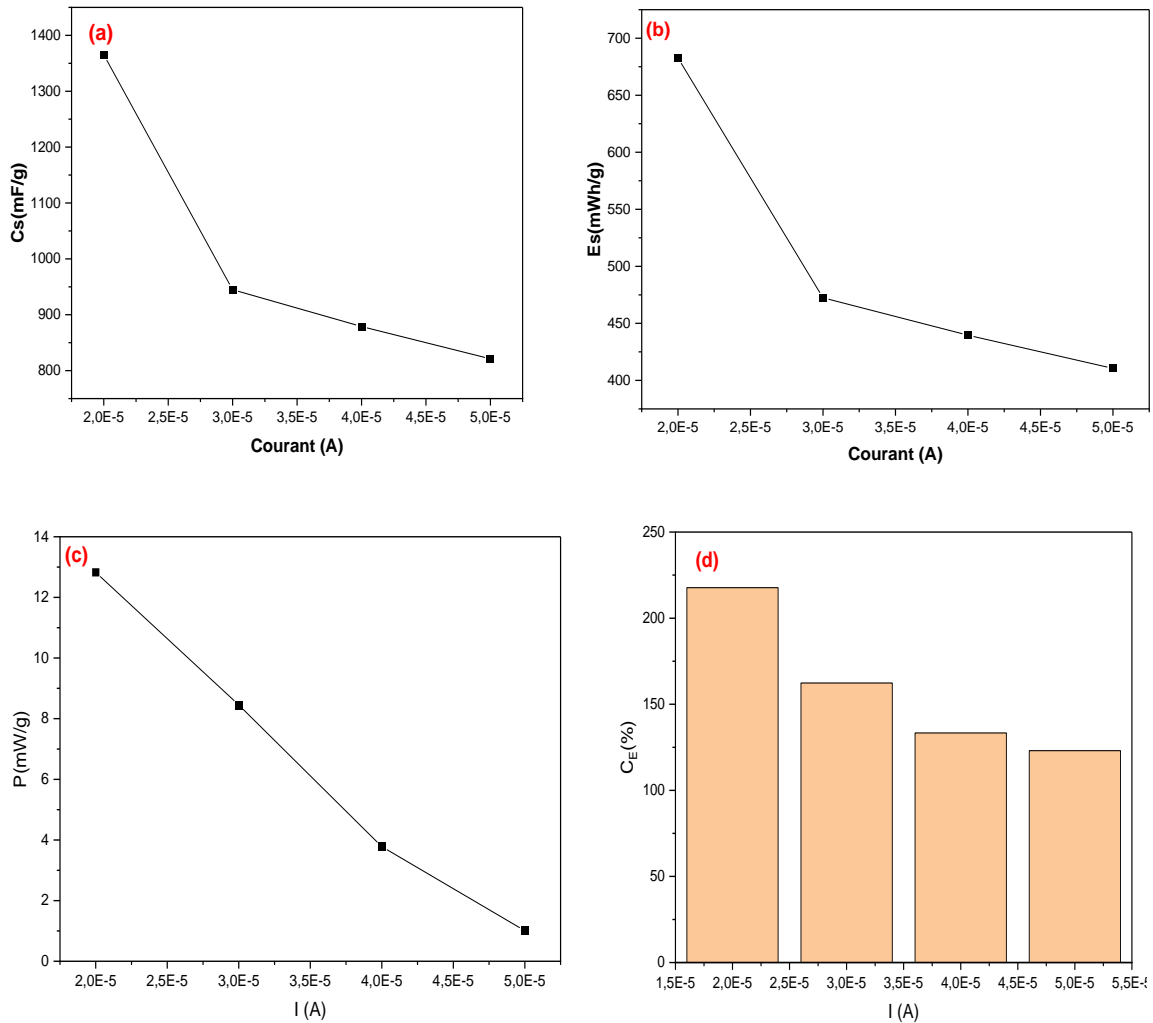
Nous avons déterminé la Capacité spécifique ( $C_s$ ), l'Energie ( $E_s$ ), la puissance ( $P$ ) et le coefficient coulombique en fonction du courant de charge-décharge à partir de la figure IV.1 selon les équations (II.4), (II.5), (II.6) et (II.7) Données dans le chapitre II :

### **II.1 Electrode de BP-Fe**

La figure IV.2 montre la capacité spécifique (a), l'énergie (b), la puissance (c) et le coefficient coulombique (d) en fonction du courant de charge-décharge de l'électrode de BP-Fe.

On observe dans les courbes a, b et c de la fig. IV.2 une diminution rapide de la capacité spécifique et l'énergie spécifique aux courants de de charge-décharge (CD) élevés, puis une stabilisation à des courants relativement faibles. Cela suggère que le matériau atteint une plage de fonctionnement stable à partir d'une certaine valeur de courant. La  $C_s$  diminue de 1400 mF/g jusqu'à 800 mF/g et l'es de 700 à 400 mwh/g. Ceci peut être dû, le fait d'appliqué des courants de CD plus élevés, le temps de réaction est réduit, ce qui limite l'insertion des ions dans la structure du matériau actif. Cela suggère que le matériau atteint une plage de fonctionnement stable à partir d'une certaine valeur de courant, ce qui est un point positif pour son utilisation dans des dispositifs de stockage d'énergie. Cependant, la courbe c de la Puissance spécifique montre une diminution rapide de la puissance. Cette tendance reflète une perte d'efficacité énergétique à des régimes plus rapides, ce qui est cohérent avec le comportement mixte du matériau.

La courbe d du Rendement coulombique ( $R_c$ ) montre que le  $R_c$  est supérieur à 100% pour tous les courants de CD cela indique que la quantité de décharge est supérieure à celle de la charge. Ceci peut être expliqué par l'implication des réactions rédox et le régime capacitif dans le processus de charge décharge confirmant le régime mixte du matériau.



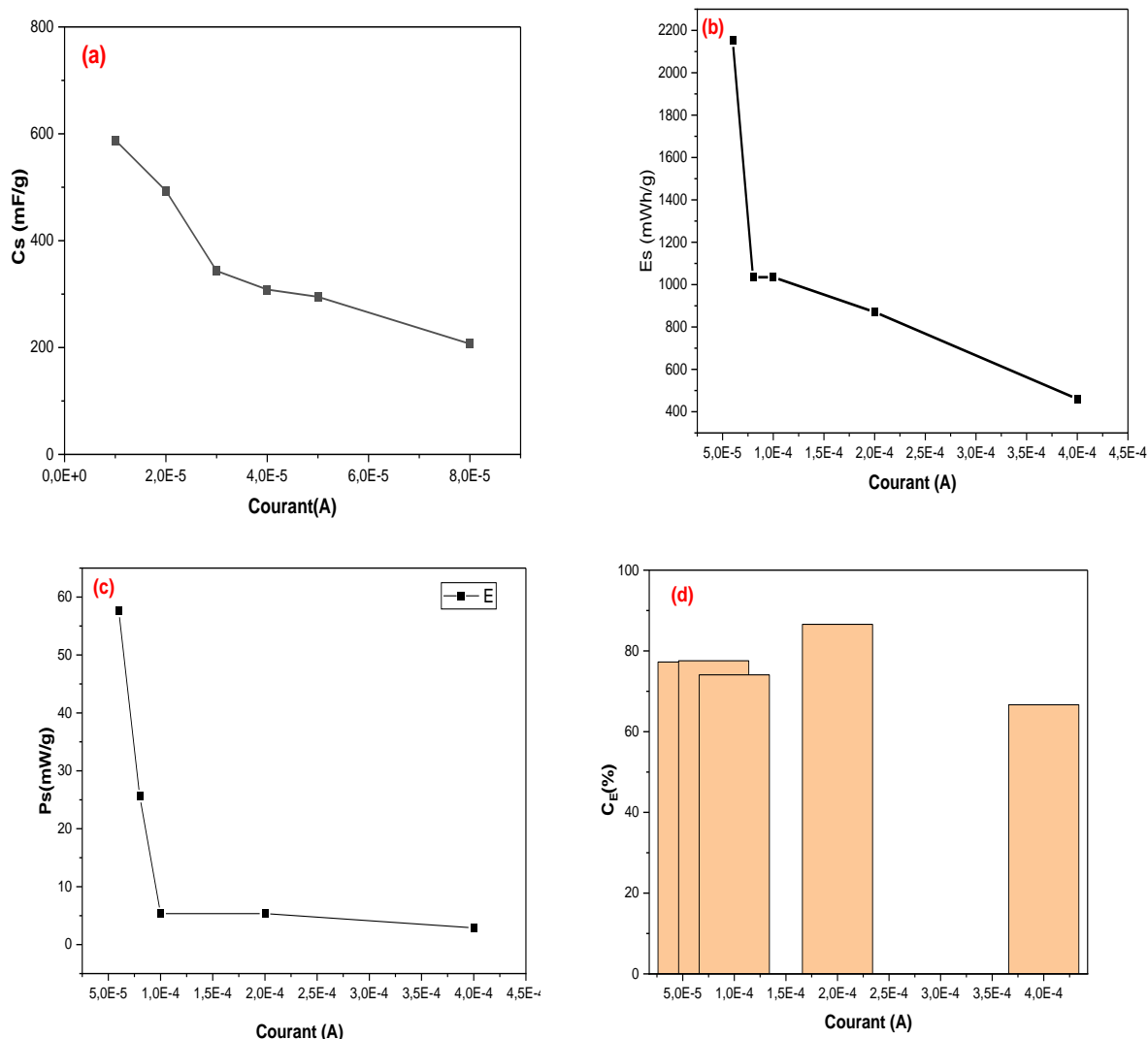
**Figure IV.2 :** Capacité spécifique (a), l'Énergie (b), la puissance (c) et le coefficient coulombique (d) en fonction du courant de charge-décharge de l'électrode de BP-Fe déduits à partir des cycles de charge-décharge.

## II. 2 Électrode de BP-200°C :

La figure IV. 3 montre les courbes de la capacité spécifique (a), de l'énergie (b), de la puissance (c) et du coefficient coulombique (d) en fonction du courant de charge-décharge de l'électrode de BP-Fe après traitement thermique de BP-200 déduits à partir des cycles de charge-décharge.

Les courbes a, b, c et d de la fig. IV.3 montrent une diminution rapide de la de la capacité spécifique et l'énergie spécifique et la puissance aux courants de de charge-décharge (CD) élevés, puis atteindre une stabilisation à des courants relativement faibles. Cela suggère que le matériau atteint une plage de fonctionnement stable à partir d'une certaine valeur de courant. La  $C_s$  diminue de 600 mF/g jusqu'à 200 mF/g et l' $E_s$  de 2100 à 500 mWh/g à des courants

relativement supérieurs à ceux de BP-Fe avant traitement thermique. Ceci peut être dû, au changement de phases dans la structure du matériau qui favorise plus l'insertion/désinsertion ionique rapide.



**Figure IV.3 :** Capacité spécifique (a), énergie (b), puissance (c) et coefficient coulombique (d) en fonction du courant de charge-décharge de l'électrode BP-Fe après traitement thermique de BP-200 déduits à partir des cycles de charge-décharge.

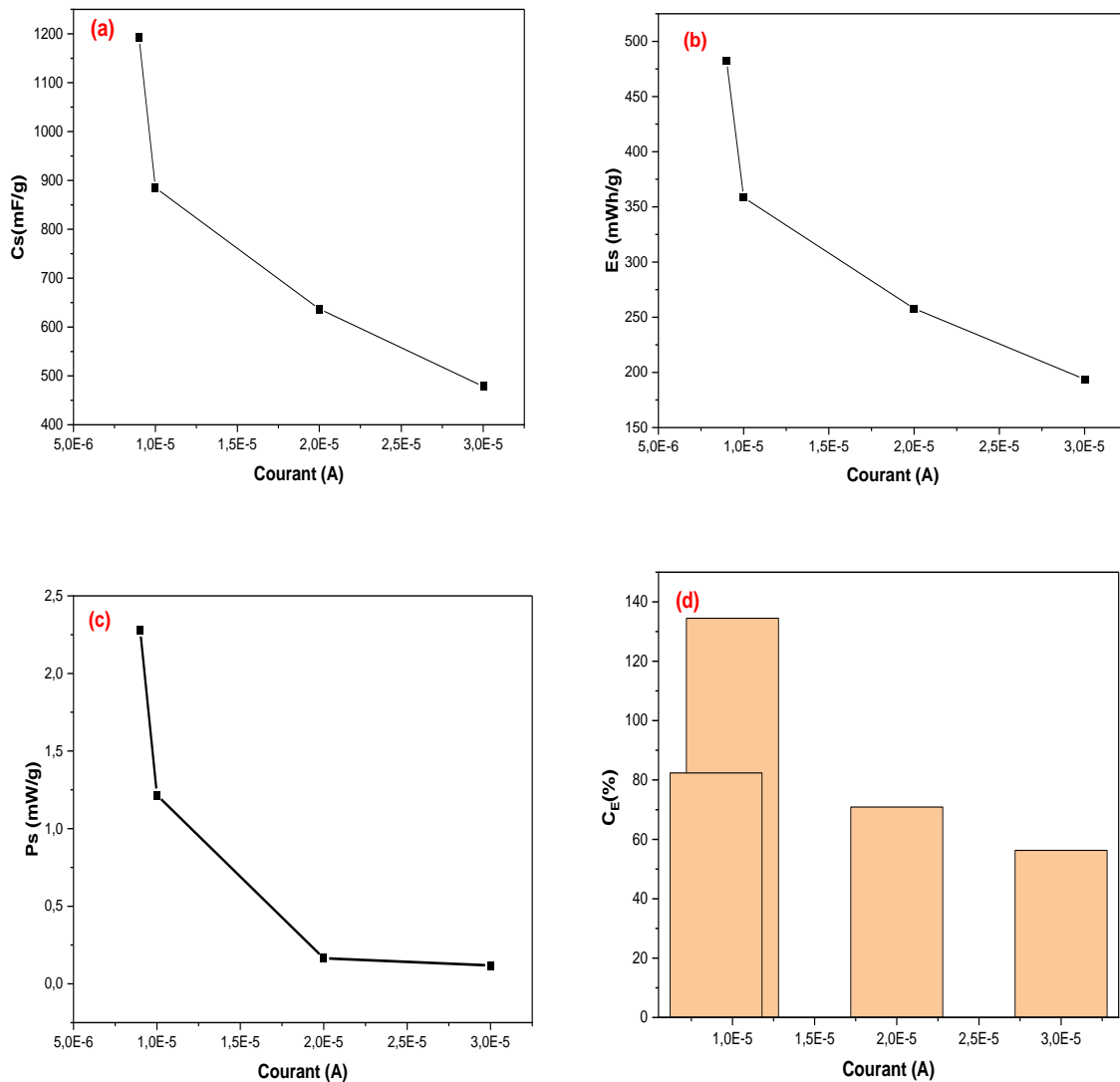
### II. 3 Électrode de BP-FeNi :

La figure IV.4 montre les tracés de la capacité spécifique (a), l'énergie (b), la puissance (c) et le coefficient coulombique (d) en fonction du courant de charge-décharge de l'électrode BP-NiFe déduits à partir des cycles de charge-décharge.

D'après les courbes (a) et (b), et (c) de la figure IV.4, on constate que la capacité spécifique et l'énergie spécifique et l'énergie spécifique diminuent progressivement avec l'augmentation du

courant de CD. Les valeurs de la  $C_s = 1200 \text{ mF/g}$  et  $E_s = 500 \text{ mWh/g}$  et  $E_s = 2.5 \text{ mW/g}$  au courant  $CD = 10 \text{ mA}$ . Ce comportement est courant dans les matériaux d'électrode : à faible courant, les ions ont plus de temps pour diffuser profondément dans la structure du matériau actif, permettant ainsi une meilleure insertion et désinsertion ionique, donc donne une capacité plus élevée. En revanche, à fort courant, cette diffusion est limitée, ce qui réduit les performances électrochimiques.

La courbe (d), montre que le rendement coulombique. La valeur supérieure à 135%.



**Figure IV.4 :** Capacité spécifique (a), énergie (b), la puissance (c) et coefficient coulombique (d) en fonction du courant de charge-décharge de l'électrode BP-NiFe déduits à partir des cycles de charge-décharge.

## Conclusion

Les résultats obtenus montrent les performances électrochimiques des matériaux sélectionnés en termes de capacité spécifique ( $C_s$ ), d'énergie spécifique ( $E_s$ ) et de puissance spécifique ( $P_s$ ) et le rendement coulombique ( $R_c$ ).

L'électrode de PB-Fe donne la meilleure capacité spécifique avec 1400 mF/g, ainsi qu'une énergie spécifique de 700 mWh/g et une puissance spécifique de 13 mW/g, ce qui en fait un candidat performant. En revanche, l'électrode de PB-NiFe présente une capacité modérée (1200 mF/g) et une énergie spécifique de 450 mWh/g, mais une puissance plus faible de 9,3 mW/g. L'électrode de PB-Fe après traitement thermique à 200 °C montre des valeurs plus faibles en capacité spécifique de 600 mF/g et en énergie spécifique de 280 mWh/g, mais compense par une meilleure puissance spécifique de 60 mW/g, ce qui est avantageux pour des applications nécessitant des éléments de puissance à charge-décharges rapides.

On conclut, le composite PB-Fe se distingue comme le meilleur candidat pour les supercondensateurs, grâce à sa capacité et son énergie élevées, permettent le stockage de charge électrique. Cependant, si l'application nécessite une puissance instantanée élevée (charge/décharge rapide), le BP-200 °C peut être plus adapté.

## **Conclusion général**

## Conclusion Générale

Ce mémoire porte à la fois sur la synthèse de Bleu de Prusse (BP), ses analogues (BPAs) et ses dérivées, les caractérisations physiques et électrochimiques, ainsi que de comparé leurs performances capacitives dans un milieu de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M dans l'objectif d'application comme matériaux d'électrodes pour le stockage de l'énergie dans un supercondensateur.

On a réussi à obtenir des composés de BP et ses analogues par une méthode de synthèse simple et économique (co-précipitation). Les composés obtenus sont en poudres avec un aspect cristallin de couleurs apparentes différentes.

L'analyse des composés obtenus par la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), permettant d'identifier la structure cristalline et les groupes fonctionnels présents.

La DRX révèle que tous les composés de BP et ses analogues sont de structure cristalline, de diverses structures. Cependant, les spectres DRX après un traitement thermique des BP-Fe à 200, 400 et 600 °C montrent la formation d'autres composés de nature différente, indiquant la formation des oxydes de Fe.

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) indique la présence de groupes fonctionnelles tels que (CN), (FeC), (FeCN), (OH) et (HOH) pour tous les composés obtenus. Cependant, après traitement thermique de BP-Fe à 400 et 600°C, les spectres FTIR montre la disparition de la fonction CN confirmant ainsi la formation de la structure oxyde révélée par DRX.

Par la suite, nous avons réalisé une étude électrochimique sur BP, PBAs et ses dérivés dans un milieu ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1M). Cette étude a été réalisée par voltampérométrie cyclique et le spectre d'impédance électrochimique grâce à un montage à trois électrodes.

Les résultats obtenus indiquent que les composés de BP obtenus présentent un comportement mixte redox et pseudo-capacitif. L'électrode de BP-Fe à une masse de 5 mg donne les meilleures valeurs de la capacité spécifique et de l'énergie spécifique : elle atteint 1466 mF/g et  $E_s = 233$  mWh/g, respectivement.

Le traitement thermique montre une influence considérable sur les propriétés physique et électrochimique ; changement de la structure et formation de nouvelles phases et disparition de groupements fonctionnels après traitement à 200, 400 et 600°C. Toutefois, l'électrode de BP-200°C présente les meilleures de capacité spécifique et énergie spécifique avoisinant 3500 mF/g et 3340 mWh/g, respectivement.

L'étude sur l'influence de la composition des analogues de BP ses propriétés physiques et électrochimiques ; les analogues type (II) BP-NiFe, montre les meilleures valeurs de capacité spécifique et énergie spécifique elles sont de  $C_s = 870$  mF/g,  $E_s = 352$  mWh/g.

Les spectres d'impédance confirment les résultats obtenus par voltamétrie cyclique en ce qui concerne le comportement pseudocapacitif.

Les résultats obtenus lors de la charge-décharge galvanostatique (CDG) montrent les performances électrochimiques des matériaux sélectionnés en termes de capacité spécifique ( $C_s$ ), d'énergie spécifique ( $E_s$ ) et de puissance spécifique ( $P_s$ ) et le rendement coulombique ( $R_c$ ).

L'électrode de PB-Fe donne la meilleure capacité spécifique avec 1400 mF/g, ainsi qu'une énergie spécifique de 700 mWh/g et une puissance spécifique de 13 mW/g, ce qui en fait un candidat performant. En revanche, l'électrode de PB-NiFe présente une capacité modérée (1200 mF/g) et une énergie spécifique de 450 mWh/g, mais une puissance plus faible de 9,3 mW/g. L'électrode de PB-Fe après traitement thermique à 200 °C montre des valeurs plus faibles en capacité spécifique de 600 mF/g et en énergie spécifique de 280 mWh/g, mais compense par une meilleure puissance spécifique de 60 mW/g, ce qui est avantageux pour des applications nécessitant des éléments de puissances à charge-décharges rapides.

On conclut que le composite PB-Fe se distingue comme le meilleur candidat pour les supercondensateurs, grâce à sa capacité et son énergie élevées, qui permettent le stockage de charge électrique. Cependant, si l'application nécessite une forte puissance instantanée (charge/décharge rapide), le BP-200 °C peut être plus adapté.

## Références bibliographiques

## Références bibliographiques

---

- [1] D. Dong, Ternary Composite MnO<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub>/Polypyrrole from In-situ Synthesis for Binder-free and Flexible Supercapacitor, *J. Bioresour. Bioprod.* 4 (2019) 242–250. <https://doi.org/10.12162/jbb.v4i4.010>.
- [2] J.R. Rani, R. Thangavel, M. Kim, Y.S. Lee, J.-H. Jang, Ultra-High Energy Density Hybrid Supercapacitors Using MnO<sub>2</sub>/Reduced Graphene Oxide Hybrid Nanoscrolls, *Nanomaterials* 10 (2020) 2049. <https://doi.org/10.3390/nano10102049>.
- [3] P. Thounthong, Conception d'une source hybride utilisant une pile à combustible et des supercondensateurs, PhD Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL, 2005.
- [4] R. Saïssset, Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques, phdthesis, Institut National Polytechnique, 2004. <https://ut3-toulouseinp.hal.science/tel-04603974>.
- [5] R. Kabouche, S. Harrouni, A. Talha, Etude comparative des différentes techniques de stockage de l'énergie photovoltaïque, *Rev. Énerg. Renouvelables* (2012) 115–129.
- [6] M.R. Goma, A. Kandeil, R. El-Shesheny, M.M. Shehata, P.P. McKenzie, R.J. Webby, M.A. Ali, G. Kayali, Evidence of infection with avian, human, and swine influenza viruses in pigs in Cairo, Egypt, *Arch. Virol.* 163 (2018) 359–364. <https://doi.org/10.1007/s00705-017-3619-3>.
- [7] K.-H. Park, D.-Y. Choi, J.-H. Park, C. Kim, T.-Y. Kim, J.-W. Lee, Characterization and Application of Electrospun Prussian Blue Nanofibers Synthesized by Electrospinning Polyacrylonitrile Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 1472–1481. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)15934-7](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15934-7).
- [8] S. Ghasemi, S.R. Hosseini, P. Asen, Preparation of graphene/nickel-iron hexacyanoferrate coordination polymer nanocomposite for electrochemical energy storage, *Electrochimica Acta* 160 (2015) 337–346. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.002>.
- [9] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources* 157 (2006) 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>.
- [10] Rufer, A., Le supercondensateur et la batterie se marient pour fournir de l'énergie. *Electronique*, 2000(100): p. 81-84.
- [11] Gualous, H. and R. Gallay, Applications des supercondensateurs 2007: Editions TI.
- [12] Prussian Blue Analogs for Rechargeable Batteries: iScience, (n.d.).

- [13] A.B. Ari, Developing Free-Standing Flexible Electrode For Supercapacitor Applications, PhD Thesis, Khalifa University of Science, 2019. <https://khazna.ku.ac.ae/files/6808648/file>.
- [14] H. Alanzi, H. Alenezi, O. Adeyi, O.A.O. Gan, A.J. Adeyi, E. Olusola, C.-Y. Gan, O. Abayomi, Journal of Engineering Research,(2024), (n.d.).
- [15] Kumar, R.S., et al., Antioxidant and antimicrobial activities of Bauhinia racemosa L. stem bark. Brazilian journal of medical and biological research, 2005. 38: p. 1015-1024.
- [16] A.A. Firdaus, J.S. Saputro, M. Anwar, F. Adriyanto, H. Maghfiroh, A. Ma'arif, F. Syuhada, R. Hidayat, Application of Sentiment Analysis as an Innovative Approach to Policy Making: A review, J. Robot. Control JRC 5 (2024) 1784–1798. <https://doi.org/10.18196/jrc.v5i6.22573>.
- [17] A Hybrid Supercapacitor based on Porous Carbon and the Metal-Organic Framework MIL-100(Fe) - Campagnol - 2014 - ChemElectroChem - Wiley Online Library, (n.d.). <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/celec.201402022> (accessed July 13, 2025).
- [18] Advances in sodium-ion battery cathode materials: exploring chemistry, reaction mechanisms, and prospects for next-generation energy storage systems - Journal of Materials Chemistry A (RSC Publishing), (n.d.)
- [19] S. Mehadjebi, La synthèse des nano poudres de Cu O avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur CuSO<sub>4</sub> et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques, Mém. Magister Université Mentouri-Constantine (2015).
- [20] Common-Law and Statutory Solutions to the Problem of SLAPPS 26 Loyola of Los Angeles Law Review 1992-1993, (n.d.).
- [21] C. Runge, Die Bestimmung eines kristallsystems durch röntgenstrahlen, Phys Zeitschr 18 (1917) 509–517.
- [22] (IUCr) On the determination of unit-cell dimensions from powder diffraction patterns, (n.d.).
- [23] J.W. Visser, A fully automatic program for finding the unit cell from powder data, J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 89–95. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006649>.
- [24] L. Krippner, A Comment on Wu and Xia (2016) from a Macroeconomic Perspective, (2017). <https://doi.org/10.2139/ssrn.2992965>.
- [25] The design and synthesis of Prussian blue analogs as a sustainable cathode for sodium-ion batteries - Fan - 2023 - SusMat - Wiley Online Library, (n.d.).

- [26] M. Bendaikha, Synthese et caracterisation de nouveaux complexes de metaux de transition: les analogues de bleu de prusse, masters, Université Mohamed Khider Biskra, 2013.
- [27] Assessing the Progress of Trapped-Ion Processors Towards Fault-Tolerant Quantum Computation | Phys. Rev. X, (n.d.). <https://journals.aps.org/prx/abstract/10.1103/PhysRevX.7.041061>
- [28] Adversarial Cross-Modal Retrieval | Proceedings of the 25th ACM international conference on Multimedia, (n.d.). <https://dl.acm.org/doi/abs/10.1145/3123266.3123326> .
- [29] J. Jia, Z. Liu, X. Xiao, B. Liu, K.-C. Chou, pSuc-Lys: Predict lysine succinylation sites in proteins with PseAAC and ensemble random forest approach, *J. Theor. Biol.* 394 (2016) 223–230. <https://doi.org/10.1016/j.jtbi.2016.01.020>.
- [30] S.-P. Guo, Y. Chi, G.-C. Guo, Recent achievements on middle and far-infrared second-order nonlinear optical materials, *Coord. Chem. Rev.* 335 (2017) 44–57. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.013>.
- [31] A.K. Vipin, B. Hu, B. Fugetsu, Prussian blue caged in alginate/calcium beads as adsorbents for removal of cesium ions from contaminated water, *J. Hazard. Mater.* 258–259 (2013) 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.024>.
- [32] A novel interlocked Prussian blue/reduced graphene oxide nanocomposites as high-performance supercapacitor electrodes | *Journal of Solid State Electrochemistry*, (n.d.).
- [33] Q. Wang, Y. Zou, C. Xiang, H. Chu, S. Liu, E. Yan, F. Xu, L. Sun, C. Tang, Prussian-Blue-Doped Super-Activated Carbon as a High Performance Supercapacitor Electrode Material, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 5679–5690. <https://doi.org/10.20964/2016.07.98>.
- [34] L. Yuan, C. Wan, L. Zhao, Facial In-situ Synthesis of MnO<sub>2</sub>/PPy Composite for Supercapacitor, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 9456–9465. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)11193-X](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)11193-X).
- [35] A.S. Adekunle, A.M. Farah, J. Pillay, K.I. Ozoemena, B.B. Mamba, B.O. Agboola, Electrocatalytic properties of prussian blue nanoparticles supported on poly(*m*-aminobenzenesulphonic acid)-functionalised single-walled carbon nanotubes towards the detection of dopamine, *Colloids Surf. B Biointerfaces* 95 (2012) 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.02.043>.
- [36] M. Lin, J. Yang, M. Cho, Y. Lee, Hydrogen peroxide detection using a polypyrrole/Prussian blue nanowire modified electrode, *Macromol. Res.* 19 (2011) 673–678. <https://doi.org/10.1007/s13233-011-0707-1>.

- [37] Z.-H. Liu, G.-F. Zhang, Z. Chen, B. Qiu, D. Tang, Prussian blue-doped nanogold microspheres for enzyme-free electrocatalytic immunoassay of p53 protein, *Microchim. Acta* 181 (2014) 581–588. <https://doi.org/10.1007/s00604-013-1149-6>.
- [38] Chemical Sensors and Biosensors Based on Prussian Blues: Critical Reviews in Analytical Chemistry: Vol 32, No 1, (n.d.). <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408340290765452>.
- [39] G. Lai, H. Zhang, A. Yu, H. Ju, In situ deposition of Prussian blue on mesoporous carbon nanosphere for sensitive electrochemical immunoassay, *Biosens. Bioelectron.* 74 (2015) 660–665. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.07.026>.
- [40] Q. Zhang, L. Zhang, J. Li, Fabrication and electrochemical study of monodisperse and size controlled Prussian blue nanoparticles protected by biocompatible polymer, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 3050–3055. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.11.031>.
- [41] L.-M. Chen, Q.-Y. Lai, Y.-J. Hao, Y. Zhao, X.-Y. Ji, Investigations on capacitive properties of the AC/V2O5 hybrid supercapacitor in various aqueous electrolytes, *J. Alloys Compd.* 467 (2009) 465–471. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.12.017>.
- [42] N.H. Basri, M. Deraman, M. Suleman, N.S.M. Nor, B.N.M. Dolah, M.I. Sahri, S.A. Shamsudin, Energy and Power of Supercapacitor Using Carbon Electrode Deposited with Nanoparticles Nickel Oxide, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 95–110. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)15829-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15829-9).
- [43] C.-K. Sim, S.R. Majid, N.Z. Mahmood, Electrochemical Performance of Activated Carbon Derived from Treated Food-Waste, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 10157–10172. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)11250-8](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)11250-8).
- [44] Deep Eutectic Solvents Based on N-Methylacetamide and a Lithium Salt as Electrolytes at Elevated Temperature for Activated Carbon-Based Supercapacitors | *The Journal of Physical Chemistry C*, (n.d.). <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp412552v> (accessed July 13, 2025).
- [45] O. Bertoldi, S. Berger, Observatory NANO—Report on energy, *Eur. Comm. Bruss.* (2009).
- [46] G. Pistoia, Chapter 18: Safety of Lithium-Ion Batteries, *Lithium-Ion Batter.* Adv. Appl. Elsevier Oxf. UK (2013).
- [47] C.D. Rahn, C.-Y. Wang, *Battery Systems Engineering*, John Wiley & Sons, 2013.
- [48] A review on mechanistic understanding of MnO<sub>2</sub> in aqueous electrolyte for electrical energy storage systems - Jaewook Shin, Joon Kyo Seo, Riley Yaylian, An Huang, Ying

- Shirley Meng, 2020, (n.d.).  
<https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1080/09506608.2019.1653520> (accessed July 13, 2025).
- [49] Electrodeposition of Composite Materials - Google Livres, (n.d.).
- [50] R.P. Deshpande, *Capacitors: technology and trends*, Tata McGraw-Hill Education, 2012.
- [51] R. Burt, G. Birkett, X.S. Zhao, A review of molecular modelling of electric double layer capacitors, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 6519–6538.  
<https://doi.org/10.1039/C3CP55186E>.
- [52] P. Simon, P.L. Taberna, C. Portet, Les supercondensateurs, *Rev. 3EI* 49 (2007) 8–14.
- [53] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [54] E. Korsaga, Z. Koalaga, D. Bonkougou, F. Zougmoré, Comparaison et détermination des dispositifs de stockage appropriés pour un système photovoltaïque autonome en zone sahélienne, *J. Int. Technol. Innov. Phys. Energ. Environ.* (2018).
- [55] X. Li, S. Zhao, Y. Shi, X. Gao, Q. Li, S. Sang, F. Tang, C. Shi, Z. Li, L. Hu, Comparative study on prussian blue analogue derived iron nickel oxide, sulfide and phosphide as electrode materials for supercapacitors, *Int. J. Electrochem. Sci.* 19 (2024) 100512.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2024.100512>.
- [56] L. Lamiri, Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électrocopolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne), PhD Thesis, 2018. <http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/2252> .
- [57] F. Nessark, Elaboration et Caractérisation Electrochimique et Spectroscopique d'un Matériau Composite: Electrode (Cv, Pt)/Poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]-Métaux de transition, PhD Thesis, 2018. <http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/1294> .
- [58] N. Cherchour, Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré: application au stockage d'énergie et comme capteur pH, PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2012. <https://theses.hal.science/tel-04115456/> .
- [59] N.F. RAFIKA, PENGARUH EMOTIONAL BRANDING TERHADAP LOYALITAS MEREK DENGAN CITRA MEREK SEBAGAI VARIABEL INTERVENING (STUDI PADA RICHEESE FACTORY DI SURABAYA), *J. Ilmu Manaj. JIM* 2 (2014).  
<https://ejournal.unesa.ac.id/index.php/jim/article/view/10205> .

- [60] K. Jost, C.R. Perez, J.K. McDonough, V. Presser, M. Heon, G. Dion, Y. Gogotsi, Carbon coated textiles for flexible energy storage, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 5060–5067. <https://doi.org/10.1039/C1EE02421C>.
- [61] D. Azhar, H. Khaoula, Elaboration et Caractérisation d'un Matériau d'Electrode Ag-MnO<sub>2</sub>/FTO, PhD Thesis, Faculté des Sciences et Technologies, 2020.
- [62] L. Noussaiba, ÉLABORATION D'UNE ELECTRODE MODIFIÉE A BASE D'UN FILM MINCE COMPOSITE CUIVRE-POLYPYRROLE DEDIEE A L'ELECTROANALYSE, PhD Thesis, Faculté des Sciences et Technologies, 2017. <https://dspace.univ-bba.dz/items/8c686d39-ceed-4e4d-9a42-799847e93530> (accessed July 13, 2025).
- [63] J.-B. Jorcin, Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu, These de doctorat, Toulouse, INPT, 2007. <https://theses.fr/2007INPT002G>.
- [64] J.Y. Hwang, M.F. El-Kady, Y. Wang, L. Wang, Y. Shao, K. Marsh, J.M. Ko, R.B. Kaner, Direct preparation and processing of graphene/RuO<sub>2</sub> nanocomposite electrodes for high-performance capacitive energy storage, *Nano Energy* 18 (2015) 57–70. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.09.009>.
- [65] M. Avila, L. Reguera, J. Rodríguez-Hernández, J. Balmaseda, E. Reguera, Porous framework of T<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] $\cdot$ xH<sub>2</sub>O with T=Co, Ni, Cu, Zn, and H<sub>2</sub> storage, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 2899–2907. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.07.030>.
- [66] D.M. Pajerowski, J.E. Gardner, D.R. Talham, M.W. Meisel, Anisotropic magnetism in Prussian blue analogue films, *New J. Chem.* 35 (2011) 1320–1326. <https://doi.org/10.1039/C0NJ00841A>.
- [67] E. Reguera, E. Marín, A. Calderón, J. Rodríguez-Hernández, Photo-induced charge transfer in Prussian blue analogues as detected by photoacoustic spectroscopy, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 68 (2007) 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.11.013>.
- [68] B. Bensafia, Conception et optimisation de la diode laser à l'aide de comsol multiphysics, PhD Thesis, Université du Québec à Trois-Rivières, 2023. <https://depot-e.uqtr.ca/id/eprint/10927/1/eprint10927>.
- [69] M. Giorgetti, M. Berrettoni, S. Zamponi, P.J. Kulesza, J.A. Cox, Cobalt hexacyanoferrate in PAMAM doped silica matrix. 2. Structural and electronic characterization, *Electrochimica Acta* 51 (2005) 511–516. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.009>.

- [70] J. Zhao, Y. Zhang, C. Shi, H. Chen, L. Tong, T. Zhu, Z. Liu, Electrochemical deposition of Prussian blue on hydrogen terminated silicon(111), *Thin Solid Films* 515 (2006) 1847–1850. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.07.011>.
- [71] N. Broll, Quantitative x-ray fluorescence analysis. Theory and practice of the fundamental coefficient method, *X-Ray Spectrom.* 15 (1986) 271–285. <https://doi.org/10.1002/xrs.1300150410>.
- [72] H. Sadegh, G.A.M. Ali, A.S.H. Makhlof, K.F. Chong, N.S. Alharbi, S. Agarwal, V.K. Gupta, MWCNTs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for Hg(II) high adsorption efficiency, *J. Mol. Liq.* 258 (2018) 345–353. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.012>.
- [73] Y. Kumar, S. Chopra, A. Gupta, Y. Kumar, S.J. Uke, S.P. Mardikar, Low temperature synthesis of MnO<sub>2</sub> nanostructures for supercapacitor application, *Mater. Sci. Energy Technol.* 3 (2020) 566–574. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.06.002>.
- [74] E. Nossol, V.H.R. Souza, A.J.G. Zarbin, Carbon nanotube/Prussian blue thin films as cathodes for flexible, transparent and ITO-free potassium secondary battery, *J. Colloid Interface Sci.* 478 (2016) 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.05.056>.
- [75] V. Bayzi Isfahani, A. Arab, J. Horta Belo, J. Pedro Araújo, M. Manuela Silva, B. Gonçalves Almeida, Comparison of Physical/Chemical Properties of Prussian Blue Thin Films Prepared by Different Pulse and DC Electrodeposition Methods, *Materials* 15 (2022) 8857. <https://doi.org/10.3390/ma15248857>.
- [76] A.F.M. dos Santos, L.J.A. Macedo, E.T.S. Gerônimo, R.A.S. Luz, W. Cantanhêde, Investigation of the effect of surface modification with organosilane on the multi-redox electrochemical behavior of Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> nanocubes, *Electrochem. Commun.* 162 (2024) 107696. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2024.107696>.
- [77] A.F.M. dos Santos, L.J.A. Macedo, E.T.S. Gerônimo, R.A.S. Luz, W. Cantanhêde, Investigation of the effect of surface modification with organosilane on the multi-redox electrochemical behavior of Co<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> nanocubes, *Electrochem. Commun.* 162 (2024) 107696. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2024.107696>.
- [78] X. Dong, H. Wang, J. Wang, Q. Wang, H. Wang, W. Hao, F. Lu, Preparation of Low-Defect Manganese-Based Prussian Blue Cathode Materials with Cubic Structure for Sodium-Ion Batteries via Coprecipitation Method, *Molecules* 28 (2023) 7267. <https://doi.org/10.3390/molecules28217267>.
- [79] N. Rachedi, T. Hadjersi, F. Moulai, N. Dokhane, A. Manseri, S. Bouanik, Effect of Electrolyte Type on Properties of Diamond - like Carbon Films Electrodeposited onto N-

Type Si Substrate, Application as Electrode for Supercapacitors, Silicon 12 (2020) 2445–2453. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00341-z>.

## Résumé

Le présent travail porte sur la synthèse chimique de bleu de Prusse (BP) et ses analogues pour utilisation comme matériaux d'électrodes pour le stockage d'énergie.

Les résultats de la caractérisation physique par DRX et FTIR indiquent la nature et la structure cristalline des composés synthétisés et leurs groupements fonctionnels existants. L'étude électrochimique de ces composés a été réalisée par voltamétrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique et chronopotentiométrie (courbes de charge décharge galvanostatique) dans un milieu de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M en étudiant

Les résultats de la caractérisation électrochimique montrent que BP présente un comportement mixte, redox et pseudo-capacitif. Le traitement thermique influe de manière significative sur la structure cristalline et les propriétés électrochimiques de BP.

L'électrode de BP-200°C donne les meilleures performances en termes de capacité spécifique et d'énergie spécifique avoisinant 3500 mF/g et 3340 mWh/g, respectivement, déduites à partir des courbes CV, avec une meilleure puissance spécifique de 60 mW/g, déduite à partir des tracés de CDG. Cette électrode peut être plus adaptée à l'application en supercondensateurs pour une utilisation qui nécessite une forte puissance.

### Abstract

This study focuses on the chemical synthesis of Prussian blue (PB) and its analogs for use as electrode materials in energy storage applications.

XRD and FTIR characterization results confirm the crystalline structure and functional groups of the synthesized compounds. Electrochemical characterization was performed using cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, and galvanostatic charge-discharge measurements in 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  electrolyte.

The electrochemical analysis reveals that PB exhibits mixed redox and pseudocapacitive behavior. Thermal treatment has a significant impact on the crystalline structure and electrochemical properties of PB.

The PB-200°C electrode demonstrates optimal performance, with specific capacitance and energy density reaching approximately 3500 mF/g and 3340 mWh/g, respectively (calculated from CV curves), along with an excellent power density of 60 mW/g (derived from GCD plots). This electrode appears particularly well-suited for supercapacitor applications that require high power output.

### ملخص

تتناول هذه الدراسة التوليف الكيميائي للزرق البروسي (BP) ومثيلاته لاستخدامها كمواد أقطاب كهربائية لتخزين الطاقة.

تشير نتائج التوصيف الفيزيائي بواسطة DRX و FTIR إلى طبيعة وهيكل البلورات للمركبات المركبة ومجموعاتها الوظيفية الموجودة. أجريت الدراسة الكهروكيميائية لهذه المركبات بواسطة القياس الدوري للجهد الكهربي، والطيف الكهروكيميائي للمقاومة، والقياس الزمني للجهد الكهربي (منحنيات الشحن والتفريغ الجلفاني) في وسط  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M من خلال دراسة

تظهر نتائج التوصيف الكهروكيميائي أن BP يظهر سلوكًا مختلطًا، أي أكسدة واختزال وكهروكهربائيًا. تؤثر المعالجة الحرارية بشكل كبير على البنية البلورية والخصائص الكهروكيميائية لـ BP.

تقدم قطب BP-200°C أفضل أداء من حيث السعة النوعية والطاقة النوعية التي تقترب من 3500 mF/g و 3340 mWh/g على التوالي، مستمدة من منحنيات CV، مع أفضل طاقة نوعية تبلغ 60 mW/g، مستمدة من مخططات CDG. قد يكون هذا القطب أكثر ملاءمة للتطبيق في المكثفات الفائقة للاستخدامات التي تتطلب طاقة عالية.