N° d'ordre NNT : 2026ECDL0012

THESE DE DOCTORAT DE L'ECOLE CENTRALE DE LYON
membre de l'Université de Lyon

Ecole Doctorale N°160
EEA - Electronique, Electrotechnique, Automatique de Lyon

Spécialité de doctorat : Génie électrique

Soutenue publiquement le 13 mai 2026, par :

Layal ABDALLAH

Développement et optimisation d'électrodes à base de biochar conducteur pour les condensateurs électrolytiques à double couche (EDLC)

Devant le jury composé de :

Hafsa KORRI-YOUSSOUFI, Directrice de recherche, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO)	Présidente
Sophie TINGRY, Directrice de recherche, Institut Européen des Membranes (IEM)	Rapporteure
Elsa WEISS-HORTALA, Maîtresse assistante, IMT Mines Albi	Rapporteure
Valerie STAMBOULI-SENE, Chargée de recherche, Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP)	Examinatrice
Christian VOLLAIRE, Professeur des universités, Ecole Centrale de Lyon (ECL)	Directeur de thèse
Naoufel HADDOUR, Maître de conférences, Ecole Centrale de Lyon	Co-encadrant de thèse
Chantal GONDRAN, Professeure des universités, Département de Chimie Moléculaire (DCM)	Co-encadrante de thèse

Unité de recherche : Laboratoire Ampère

Résumé

La transition énergétique repose sur le développement massif des énergies renouvelables, telles que l'énergie éolienne et l'énergie solaire, afin de réduire la dépendance aux ressources fossiles et limiter leurs impacts environnementaux. Cependant, l'intermittence de ces sources alternatives rend nécessaire la mise en place de solutions de stockage durables, capables de réguler la production et la consommation d'énergie et de gérer les fluctuations rapides de puissance. Dans ce contexte, les condensateurs électrolytiques à double couche (EDLC) occupent une place particulière parmi les technologies de stockage électrochimique. Bien qu'ils ne soient pas adaptés au stockage de longue durée en raison de leur densité énergétique limitée, les EDLC se distinguent par une densité de puissance élevée, des temps de réponse très courts et une excellente stabilité cyclique. Ces propriétés en font des dispositifs particulièrement adaptés à la stabilisation des systèmes énergétiques et à la gestion des fluctuations rapides de charge, en complément d'autres technologies de stockage à plus forte densité énergétique.

Les performances des EDLC dépendent fortement de la nature des électrodes, généralement constituées d'un matériau actif, d'un additif conducteur et d'un liant, souvent à base de polymères fluorés. Or, les matériaux conventionnels, tels que le graphène et les nanotubes de carbones, sont majoritairement issus de ressources fossiles et nécessitent des procédés de fabrication coûteux et énergivores. Il devient donc essentiel de développer des alternatives plus durables, tout en conservant de bonnes performances électrochimiques.

Dans ce contexte, cette thèse s'intéresse au développement et à l'optimisation d'électrodes biosourcées conductrices pour les EDLC. L'étude se concentre particulièrement sur l'utilisation du biochar comme alternative aux matériaux actifs conventionnels des électrodes. Issu de la pyrolyse de la biomasse, le biochar est un matériau carboné présentant de nombreux avantages : ressource renouvelable et abondante, coût de production relativement faible, teneur élevée en carbone et surface spécifique élevée avec une porosité modulable. De plus, ses propriétés structurales, physico-chimiques et électriques peuvent être ajustées par le contrôle des conditions de synthèse et par des méthodes de modifications physiques ou chimiques, ce qui le rend particulièrement adapté à la fabrication de matériaux d'électrodes performants pour les supercondensateurs.

Les travaux de cette thèse s'articulent autour de trois axes principaux. Le premier axe porte sur l'influence de la température de pyrolyse de la biomasse sur les propriétés structurales, physico-chimiques et électriques des biochars issus de bois de cèdre, ainsi que leurs performances électrochimiques en tant que matériaux d'électrodes. Les biochars obtenus à des températures de pyrolyse entre 800 et 1100 °C ont été caractérisés par des méthodes d'analyse structurale (MEB, BET), physico-chimique (FTIR, Raman, angle de contact) et électrique (4 pointes) ainsi qu'électrochimique (CV, EIS et tests galvanostatiques). Dans le cadre de cette étude, un liant biosourcé à base de chitosane a été testé comme alternative aux liants fluorés conventionnels, dans le but de de réduire l'impact environnemental des électrodes. Le second axe vise à explorer des biochars dérivés de différentes biomasses (marc de café, bois de cèdre, bambou et paille de blé). Différentes méthodes de traitements chimiques, telles que l'activation à l'acide nitrique et l'imprégnation au nitrate de fer, ont été appliquées afin d'étudier l'impact de la nature de la biomasse et des traitements sur les propriétés des biochars produits et leurs performances électrochimiques. Enfin, le dernier axe concerne la valorisation de déchets textiles à base de coton pour l'élaboration d'électrodes structurées et autoportées, sans la nécessité d'ajout de liants fluorés. Cette approche permet à la fois de simplifier le procédé de fabrication, d'améliorer la durabilité des électrodes et de valoriser un gisement de déchets encore peu exploité. Les

biochars issus de textiles conservent une morphologie fibreuse après pyrolyse, facilitant leur intégration directe comme électrodes dans des dispositifs de supercondensateurs.

Mots-clés : Biomasse, biochar, température de pyrolyse, propriétés structurales et physico-chimiques, modification pré-pyrolytique, matériaux d'électrodes, liants biosourcés, électrodes autoportées, EDLC.

Abstract

Global energy production remains heavily reliant on non-renewable resources such as coal, natural gas, and oil. These resources are limited, and their exploitation results in significant environmental impacts. To address these challenges, renewable energy resources, including solar and wind power, are increasingly being explored. However, the intermittent nature of these alternatives necessitates the implementation of sustainable energy storage solutions capable not only of balancing energy production and demand but also of managing the rapid power fluctuations associated with their operation. In this context, electrochemical double-layer capacitors (EDLC) occupy a distinct position among electrochemical energy storage technologies. Although they are not suitable for long-term energy storage due to their limited energy density, EDLCs are distinguished by high power density, extremely fast response times, and excellent cycling stability, ensuring rapid and highly reversible charge/discharge processes. These properties make them particularly effective for handling rapid load variations and enhancing the stability of energy systems, thereby complementing storage technologies with higher energy capacity.

The performance of EDLCs strongly depends on the nature of their electrodes, which typically consist of an active material, a conductive additive, and a binder, often based on fluorinated polymers. However, conventional electrode materials used for this purpose, such as graphene and carbon nanotubes, are predominantly derived from fossil resources and require costly and energy-intensive manufacturing processes. Consequently, the development of more environmentally friendly and sustainable alternatives, that can maintain electrode performance, is of critical importance.

In this framework, the present study is devoted to developing and optimizing bio-based conductive electrodes for EDLC. In particular, this research investigates the use of biochar as an alternative to conventional electrode active materials. Produced by the pyrolysis of biomass, biochar is a carbonaceous material with several remarkable properties, including renewable origin, relatively low production cost, high carbon content, and a high specific surface area with engineered porous structure. Moreover, its properties can be tuned through synthesis conditions and modification methods, making it a particularly promising candidate for the fabrication of electrodes for EDLC.

The work of this thesis is structured around three main axes. The first axis investigates the influence of biomass pyrolysis temperature on the structural, physicochemical, and electrical properties of the biochars from cedar wood, as well as their electrochemical performance as electrode materials. Biochars obtained at pyrolysis temperatures between 800 and 1100 °C were characterized using structural (SEM, BET), physico-chemical (FTIR, Raman, contact angle), electrical (4-probe method), and electrochemical (CV, EIS, GCD) techniques. Furthermore, a bio-based chitosan binder was examined as an alternative to conventional fluorinated binders, with the aim of reducing the environmental impact of electrodes. The second axis aims to explore biochars derived from different biomasses, such as coffee grounds, cedar wood, bamboo, and wheat straw, and chemical treatment methods (nitric acid, iron nitrate), to highlight the impact of the feedstock type and the applied treatments on the properties of the produced biochars and their electrochemical performance. Finally, the third axis focuses on the valorization of cotton-based textile waste for the fabrication of structured, self-supporting electrodes without the need for fluorinated binders. This approach enhances electrode sustainability while valorizing textile waste and enables the production of fibrous-morphology electrodes, thereby simplifying their implementation.

Keywords : Biomass, biochar, pyrolysis temperature, biochar structural and physico-chemical properties, prepyrolytic modification, electrode material, biobased binder, self-assembled electrodes, EDLC.

Remerciement

Ces travaux de thèse sont le fruit de trois années de travail qui m'ont profondément enrichie sur les plans professionnel et personnel, marquées par un apprentissage continu, de nouvelles rencontres, des conseils précieux qui m'ont permis de mieux avancer. Ce parcours a parfois comporté des moments de doute et des remises en question. Mais toutes ces étapes font partie du chemin. Trois années qui prouvent que ce n'est pas la destination qui compte le plus, mais bien le chemin parcouru et la personne que l'on devient au cours du trajet.

La recherche m'a transmis de nombreuses valeurs : l'importance de la remise en question, la curiosité scientifique, ainsi que la conviction que les petits pas, guidés par la patience, permettent de progresser. Elle m'a également appris qu'on peut aller plus loin lorsqu'on est bien entouré. C'est pourquoi je tiens à remercier chaleureusement toutes celles et ceux qui, de près ou de loin, m'ont apporté leur aide et leur soutien, contribuant ainsi à la bonne réalisation de mon projet de recherche.

Je remercie tout d'abord mes encadrants de thèse. À Christian Vollaire, pour avoir accepté de diriger ce travail et pour tes conseils. À Chantal Gondran, pour ta bienveillance, ton aide précieuse, surtout vers la fin de la thèse, et pour ton accueil au DCM. Et enfin, un grand merci à Naoufel Haddour pour la liberté que tu m'as offerte d'explorer mon sujet de thèse, tout en restant présent pour nos échanges, ainsi que pour ton encouragement et ton humanité.

Merci également à toutes les personnes qui m'ont formé au cours de ma thèse. Viginie Monnier pour le FTIR, Andrei Sabac pour le MEB, Camille Sonneville pour le Raman et enfin, Tony Gerges pour la méthode des 4 pointes et l'angle de contact.

Je souhaite également remercier les membres de mon équipe : Emna, Ambre, Théotime, Grégory, Jésus, Abdelghani et Sébastien. Votre présence a enrichi mon parcours. Emna, ce fut un immense plaisir de partager ces années de thèse ensemble, du laboratoire au bureau et à travers Lyon. J'en retiens aussi une belle amitié. Merci Ambre pour les moments partagés et tes visites au bureau, toujours appréciées. Merci Théotime pour ton aide précieuse et les connaissances que tu m'as transmises sur le biochar, ainsi que pour ta patience avec les mesures de surface spécifique. Merci Grégory, pour ta passion à transmettre ton savoir et ton aide précieuse que tu offrais sans hésitation. Merci Jésus de m'avoir formé au début de ma thèse et des bons moments partagés entre travail au laboratoire et découvertes culinaires à Lyon. Merci Abdelghani pour ton encouragement et ton aide toujours offerte avec générosité. Merci Sébastien de m'avoir transmis la curiosité de se poser des questions pertinentes en recherche. Je remercie également tous les doctorants du laboratoire pour leur convivialité et les agréables moments partagés au cours de ces années.

J'adresse enfin ma profonde gratitude et reconnaissance à ma famille. A mes parents, Fadel et Nadine, pour les belles valeurs qu'ils m'ont transmises et pour l'horizon qu'ils ont ouvert devant moi, façonnant largement mon parcours. A mes sœurs, Fatima et Reem, avec qui chaque instant partagé devient précieux, entre rires, partage et soutien sincère.

Je remercie également mes amis au Liban et en France, ainsi que toutes les belles rencontres qui ont enrichi cette aventure.

Table des matières

Résumé 3
Abstract 5
Remerciement 7
Listes des acronymes et des symboles 13
Introduction générale 14
Chapitre I : Etude bibliographique 16
Partie I : Les supercondensateurs (SC) 17
1. Technologies de stockage d'énergie : comparaison et performance 17
2. Aperçu historique des supercondensateurs 18
3. Classification des supercondensateurs (SC) 20
3.1. Les pseudocondensateurs (PC) 20
3.2. Les condensateurs électrochimiques à double couche (EDLC) 21
3.3. Les supercondensateurs hybrides 23
4. Constituants d'un supercondensateur 23
4.1. Electrodes 24
4.1.1. Composition des électrodes 24
4.1.2. Exigences des électrodes des supercondensateurs de type EDLC 24
4.1.3. Matériaux des condensateurs électrochimiques à double couche (EDLC) 26
4.1.4. Matériaux pseudocapacitifs 28
4.2. Electrolyte 29
4.2.1. Exigences des électrolytes pour les EDLC 29
4.2.2. Classification des électrolytes 29
4.2.3. Performance des électrolytes dans le stockage électrostatique de charge 32
4.3. Collecteurs de courant 33
4.4. Séparateur 34
5. Evaluation des performances des supercondensateurs de type EDLC 36
5.1. Capacité spécifique 36
5.2. Densité d'énergie 37
5.3. Densité de puissance 37
5.4. Capacité de rétention 37

Partie II : Le biochar en tant que matériaux d'électrodes des EDLC 39
1. Introduction 39
2. Présentation du biochar 39

2.1. Pourquoi le biochar ? ... 39
2.2. Définition et procédés de fabrication du biochar ... 40
2.3. Propriétés du biochar ... 42
2.3.1. *La nature de la biomasse* ... 43
2.3.1.1. *La biomasse lignocellulosique (BLC)* ... 43
2.3.1.2. *La biomasse non lignocellulosique (BNLC)* ... 44
2.3.2. *Les conditions de pyrolyse* ... 45
2.3.2.1. *La température de pyrolyse* ... 45
2.3.2.2. *La vitesse de chauffage* ... 47
2.3.2.3. *Le temps de résidence* ... 48
2.4. Optimisation des propriétés du biochar par des méthodes de modification ... 48
2.4.1. *Activation physique* ... 49
2.4.2. *Activation chimique* ... 51
2.4.3. *Comparaison : activation chimique vs. activation physique* ... 53
2.4.4. *Imprégnation métallique au fer : Organisation de la structure du réseau carboné* ... 54
3. Applications du biochar ... 56
4. Etat de l'art : Performance du biochar comme matériaux actifs d'électrodes des EDLC ... 56
4.1. Effet de la température de pyrolyse sur les performances électrochimiques des électrodes à base de biochar ... 57
4.2. Effet de l'activation physique au CO_2 sur les performances électrochimiques des électrodes à base de biochar ... 58
4.3. Effet de l'activation chimique à l'acide nitrique de la biomasse sur les performances électrochimiques des électrodes à base de biochar ... 59
4.4. Effet de l'imprégnation au nitrate de fer sur les performances électrochimiques des électrodes à base de biochar ... 60
5. Conclusion et objectif de cette étude ... 61

Chapitre II : Matériel et méthodes ... 63
Partie I : Matériel ... 64
1. Biomasses ... 64
2. Produits chimiques ... 64
3. Eléments structurels ... 64
Partie II : Méthodes ... 65
1. Choix de la biomasse ... 65
2. Fabrication des biochars par pyrolyse des biomasses ... 65
2.1. Préparation de la biomasse ... 66
2.2. Modification de la biomasse ... 66

2.3. Pyrolyse 66
3. Caractérisations des biochars 68
3.1. Caractérisations structurales et texturales 68
3.1.1. *La microscopie électronique à balayage (MEB)* 68
3.1.2. *Analyse de la surface spécifique et de la porosité par physisorption de gaz* 69
3.1.3. *Diffraction des rayons X (DRX)* 72
3.2. Caractérisations physico-chimiques 73
3.2.1. *La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)* 73
3.2.2. *La spectroscopie Raman* 74
3.2.3. *L'angle de contact* 75
3.2.4. *Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)* 76
3.2.5. *Analyses élémentaires CHNS des biomasses et de leurs biochars* 77
3.2.6. *Caractérisation par fluorescence X (XRF)* 78
3.2.7. *Le pH* 79
3.3. Caractérisations électriques 79
3.3.1. *Méthode des quatre pointes* 79
3.3.2. *Mesure d'impédance* 79
4. Fabrication des électrodes à base de biochar 80
5. Caractérisations des électrodes à base de biochar 81
5.1. Caractérisation électrique 81
5.2. Caractérisation physico-chimique 81
5.3. Caractérisations électrochimiques des électrodes 81
5.3.1. *Dans une configuration à deux électrodes dans la cellule Swagelok* 81
5.3.1.1. *La voltampérométrie cyclique (CV)* 82
5.3.1.2. *La méthode de charge/décharge galvanostatique (GCD)* 83
5.3.1.3. *La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)* 84
5.3.2. *Dans une configuration à trois électrodes en présence d'un couple redox* 86

Chapitre III : Etude de l'effet de la température de pyrolyse du bois de cèdre sur les propriétés des biochars et leurs performances en tant que matériau d'électrodes des supercondensateurs capacitifs 87
1. Introduction du chapitre 88
2. Résultats et discussions 89
2.1. Effet de la température de pyrolyse du bois de cèdre sur les propriétés des biochars 89
2.1.1. *Propriétés structurales et texturales* 89
2.1.2. *Composition chimique et chimie de surface* 91

2.1.3. *Propriétés électriques* ... 93
2.1.4. *Structure carbonée et degré d'ordre* ... 93
2.2. Etude des propriétés des électrodes à base de biochar ... 95
2.2.1. *Propriétés électriques des électrodes* ... 95
2.2.2. *Mouillabilité et chimie de surface des électrodes* ... 96
2.2.3. *Effet du liant chitosane* ... 96
2.2.4. *Comparaison avec le charbon actif commercial* ... 97
2.3. Etude des performances électrochimiques des électrodes à base de biochar dans une configuration symétrique à deux électrodes ... 97
2.3.1. *Analyse par voltampérométrie cyclique* ... 97
2.3.2. *Analyse par charge/décharge galvanostatique* ... 98
2.3.3. *Influence du liant sur les performances électrochimiques* ... 100
2.4. Stabilité électrochimique des électrodes à base de biochar ... 101
3. Conclusion du chapitre et perspectives ... 102

Chapitre IV : Influence de la nature de la biomasse et des méthodes de modification de ces précurseurs sur les propriétés et les performances électrochimiques des biochars en tant que matériaux d'électrodes des EDLC ... 104
1. Introduction du chapitre ... 105
2. Résultats et discussions ... 106
2.1. Propriétés des biomasses étudiées ... 106
2.2. Etude des propriétés des biochars modifiés obtenus ... 107
2.2.1. *Rendement en biochar* ... 108
2.2.2. *Analyse CHNS* ... 108
2.2.3. *Analyse FTIR* ... 109
2.2.4. *Analyse par XRF et DRX* ... 110
2.2.5. *Analyse par Raman* ... 110
2.2.6. *Analyse par MEB* ... 112
2.2.7. *Analyses de la surface spécifique et de la porosité* ... 113
2.3. Caractérisations des électrodes à base de biochar ... 118
2.4. Etude des performances des supercondensateurs à base de biochar ... 120
3. Conclusion du chapitre et perspectives ... 125

Chapitre V : Etude des propriétés et des performances électrochimiques du biochar issu de déchets textiles (100 % coton) ... 127
1. Introduction du chapitre ... 128
2. Résultats et discussions ... 129

2.1. Etude de l'effet de l'imprégnation chimique sur les propriétés des biochars 129

2.1.1. *Propriétés structurales* 129

2.1.2. *Propriétés de surface et organisation de la structure carbonée* 132

2.1.3. *Propriétés électriques* 133

2.2. Evaluation des performances électrochimiques des électrodes autoportées sans liant 134

2.2.1. *Dans une configuration symétrique à deux électrodes* 134

2.2.2. *Dans une configuration électrochimique à trois électrodes en présence de couple redox* 136

2.2.3. *Dans une configuration électrochimique à trois électrodes en absence de couple redox (Test contrôle)* 138

2.2.4. *Évaluation de la stabilité du biochar à base textile* 140

3. Conclusion du chapitre et perspectives 140

Conclusion générale 141

Références bibliographiques 143

Annexe 154

Listes des acronymes et des symboles

BET : Méthode de Brunauer–Emmett–Teller pour la mesure de la surface spécifique

CB : Noir de Carbone

CV : Voltampérométrie Cyclique

C_{sp} : Capacitance spécifique (en F/g)

DRX : Diffraction des rayons X

EDLC : Condensateurs électrolytiques à double couche

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

GCD : Cyclage galvanostatique de charge et décharge

GIEC : Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat

ICP - OES : Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

pH : Potentiel d'Hydrogène

PP : Polypropylène

PVDF : Fluorure de Polyvinylidène

SS : Surface spécifique (en m^2/g)

SC : Supercondensateur

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

XRF : Fluorescence X

XPS : Spectroscopie photoélectronique X

Introduction générale

Les ressources fossiles, issues du pétrole, du charbon et du gaz, ont été utilisées par l'Homme afin de répondre à ses divers besoins énergétiques. L'épuisement progressif de ces ressources et leurs conséquences néfastes sur l'environnement, notamment les émissions de gaz à effet de serre responsables du changement climatique, contraignent le monde actuel à explorer des ressources alternatives durables et abondantes. Le sixième rapport du Groupe Intergouvernemental d'Experts sur l'évolution du Climat (GIEC) indique que les émissions anthropogéniques de gaz à effet de serre ont déjà conduit à une élévation de la température moyenne mondiale de +1,1 °C par rapport à la période préindustrielle et devrait atteindre +1,5 °C dès le début des années 2030.

Afin de réduire ces effets, la France adopte une stratégie fondée sur divers piliers, dont le développement accéléré des énergies renouvelables telles que le photovoltaïque et l'éolien. Bien que respectueuses de l'environnement, ces sources d'énergie présentent des contraintes intrinsèques, notamment liées à leur caractère intermittent et non pilotable. L'énergie photovoltaïque, par exemple, ne permet pas une production continue d'électricité puisqu'elle dépend de l'ensoleillement. Il en va de même pour l'énergie éolienne qui dépend de la disponibilité du vent et de sa force. Dans ce contexte, le stockage de l'énergie ne vise pas uniquement à compenser l'intermittence à long terme, mais aussi à assurer la stabilité des réseaux, la gestion des pics de puissance et l'optimisation des flux énergétiques à court et moyen terme.

Parmi les différentes technologies de stockage existantes, telles que les batteries, les condensateurs et les supercondensateurs, ces derniers présentent des performances intermédiaires entre celles des batteries et des condensateurs, en termes de densité d'énergie et de puissance. Parmi les supercondensateurs, les condensateurs électrolytiques à double couche (EDLC) sont particulièrement attractifs en raison de leur mécanisme de stockage électrostatique, qui leur confère une excellente réversibilité et une réponse rapide. Les performances des EDLC dépendent fortement de leurs constituants, notamment les électrodes, l'électrolyte, les collecteurs de courant et le séparateur. Parmi ces composants, les électrodes jouent un rôle crucial en raison de leur influence directe sur le mécanisme de stockage de charge. Elles sont généralement constituées de matière active, d'un additif conducteur et d'un liant, souvent à base de polymère fluoré, comme le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF). Les électrodes doivent présenter plusieurs caractéristiques, telles qu'une grande surface spécifique, une porosité adaptée au transport ionique, une bonne conductivité électrique et une mouillabilité assurant une bonne interaction avec l'électrolyte utilisé. Toutefois, la majorité des matériaux conventionnels employés, tels que le charbon actif, le graphène et les nanotubes de carbone, sont issus de la pétrochimie et requièrent des procédés de synthèse coûteux et énergivores. Il devient donc essentiel d'identifier des alternatives plus durables et respectueuses de l'environnement, capables de satisfaire les exigences des électrodes pour le développement de supercondensateurs EDLC plus soutenables.

C'est dans cette perspective que s'inscrivent mes travaux de recherche, consacrés au développement et à l'optimisation d'électrodes à base de biochar conducteur pour les supercondensateurs EDLC. Ces travaux se concentrent sur le biochar comme alternative aux matériaux actifs conventionnels des électrodes, en raison de son origine naturelle, de son abondance et de son faible coût. Le biochar est un matériau carboné solide obtenu par traitement thermique de biomasses en atmosphère inerte. Il présente des propriétés remarquables, notamment une grande surface spécifique, une structure riche en carbone, et la possibilité d'ajuster ses caractéristiques électriques, physico-chimiques et structurales, ce qui en fait un candidat prometteur pour les électrodes de supercondensateurs.

Les propriétés du biochar dépendent principalement de la nature de la biomasse, des conditions de pyrolyse et des méthodes de modification appliquées, d'où l'intérêt d'explorer ces paramètres. Dans un premier temps, les travaux menés ont porté sur l'étude de l'influence de la température de pyrolyse sur les propriétés des biochars issus de bois de cèdre et sur leurs performances électrochimiques. Après la détermination d'une température optimale, l'étude a été étendue à d'autres biomasses : le bambou, le

marc de café et la paille de blé, tout en évaluant l'effet de traitements chimiques appliqués à la biomasse sur les propriétés des biochars obtenus. Enfin, la méthode de modification la plus performante a été appliquée à des déchets textiles à base de coton. Cette dernière étude a démontré la possibilité de valoriser ce gisement abondant et de produire des électrodes autoportées sans ajout de liants polymériques fluorés, ouvrant la voie à des procédés de fabrication plus durables.

Ainsi, le manuscrit de cette thèse est organisé en cinq chapitres.

Le **chapitre I** présente une étude bibliographique portant sur les systèmes de stockage d'énergie, en se focalisant sur les supercondensateurs allant de leurs différents types, leurs constituants et les critères d'évaluation de leurs performances. Ensuite, il aborde les matériaux d'électrode conventionnels des SC avant d'introduire le biochar comme une alternative abondante et biosourcée. Les techniques de fabrication des biochars, leurs propriétés ainsi que les stratégies d'optimisation rapportées dans la littérature sont également présentées dans cette partie. Ce chapitre se clôture par un état de l'art explorant les performances des électrodes à base de biochar, ainsi que les techniques de modification permettant d'ajuster leurs propriétés telles que rapportées dans la littérature.

Le **chapitre II** décrit le matériel et les méthodes expérimentales, incluant la sélection des biomasses, la préparation, la modification et la caractérisation des biochars, ainsi que les protocoles de fabrication et d'évaluation des électrodes.

Le **chapitre III** est consacré à l'étude de l'influence de la température de pyrolyse, en utilisant le bois de cèdre comme précurseur modèle pour la fabrication de biochar. Quatre températures de pyrolyse : 800, 900, 1000 et 1100 °C ont été étudiées afin d'identifier un compromis optimal entre les propriétés structurales, la conductivité et les performances électrochimiques. Les propriétés des biochars obtenus ont été ensuite étudiées, avant leur utilisation pour la fabrication d'électrodes. Ces dernières ont été évaluées par des méthodes électrochimiques afin de comparer leurs performances. À l'issue de cette étape, la température optimale est conservée pour les études suivantes. Par ailleurs, dans ce chapitre, un liant biosourcé à base de chitosane a également été étudié comme alternative au liant fluoré couramment utilisé.

Le **chapitre IV** élargit l'étude à différentes biomasses : bois de cèdre, bambou, bois de pin et marc de café, afin d'étudier l'effet de la composition et les méthodes de modification des biomasses sur les propriétés des biochars obtenus, en particulier sur la surface spécifique, la porosité, l'ordre structural et la conductivité électrique. Ensuite, les performances électrochimiques de ces biochars en tant que matériaux d'électrode ont été étudiées, permettant de sélectionner une méthode de modification optimale qui a également été appliquée dans la dernière étude.

Le **chapitre V** explore un gisement largement disponible que sont les déchets textiles. Il présente une nouvelle approche de valorisation de déchets textiles à base de coton (100 %) pour la production de matériaux carbonés directement exploitables comme électrodes autoportées. Cette approche offre ainsi la possibilité de s'affranchir de l'usage de liants polymères fluorés, encore largement utilisés dans les électrodes des supercondensateurs, malgré leur impact environnemental défavorable.

Chapitre I : Etude bibliographique

Partie I : Les supercondensateurs (SC)

1. Technologies de stockage d'énergie : comparaison et performance

Face à l'augmentation de la consommation énergétique et aux défis liés à l'intermittence des énergies renouvelables, le stockage d'énergie apparaît comme une solution incontournable. Il existe diverses technologies de stockage d'énergie, telles que les batteries, les piles à combustible, les condensateurs et les supercondensateurs (SC). Ces dispositifs de stockage sont caractérisés par deux grandeurs principales : la densité d'énergie et la densité de puissance [1]. La densité d'énergie détermine la durée d'utilisation du dispositif tandis que la densité de puissance exprime la rapidité avec laquelle l'énergie peut être délivrée. Le diagramme de Ragone illustre les différences de performances entre ces technologies de stockage d'énergie **(Fig. 1)** [2].

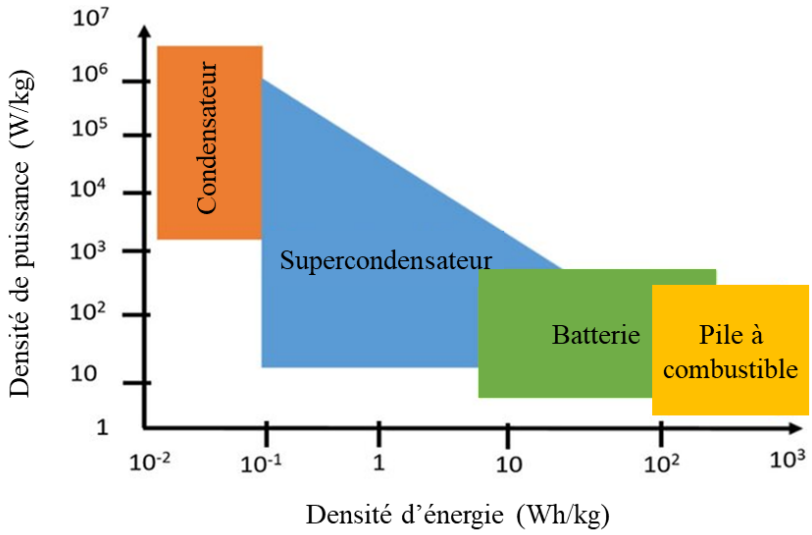


Fig. 1 Diagramme de Ragone.

Le **tableau 1** résume les principales caractéristiques de ces dispositifs de stockage d'énergie. Les batteries se distinguent par leur grande densité énergétique (20 - 150 Wh/kg), bien supérieure à celle des condensateurs (< 0,1 Wh/kg) [3]. En revanche, les condensateurs classiques offrent une densité de puissance très élevée (> 10^4 W/kg), une caractéristique que les batteries n'arrivent pas à atteindre (< 10^3 W/kg). Les SC occupent une position intermédiaire entre ces deux technologies, offrant des performances intermédiaires en termes de densité d'énergie (1-10 Wh/kg) et de densité de puissance ($5x10^2$ à 10^4 W/kg). Cependant, les batteries offrent un coût par unité d'énergie stockée plus faible que celui des SC, comme le montre le **tableau 1**. Les SC compensent par une excellente stabilité pouvant dépasser 10^6 cycles, alors que les batteries atteignent rarement plus de 1500 cycles. Toutefois, la faible densité d'énergie des SC constitue un frein à leur utilisation dans des applications de stockage de longue durée. En revanche, ils sont particulièrement adaptés aux applications exigeant des cycles de charge et de décharge rapides. De plus, l'association des SC avec des batteries ou des piles à combustible, constitue une solution complémentaire prometteuse. En effet, les batteries peuvent assurer l'approvisionnement énergétique, tandis que les SC répondent efficacement aux demandes de puissance instantanées. Cette combinaison est courante dans les applications des véhicules hybrides et électriques [4].

Tableau 1. Comparaison entre certains dispositifs de stockage d'énergie [5],[6].

	Condensateur	**Supercondensateur**	**Batterie**
Densité d'énergie (Wh/kg)	< 0,1	1 - 10	20 - 150
Densité de puissance (W/kg)	> 10^4	500 – 10^4	<10^3
Cyclabilité (nombre de cycles)	> 10^6	> 10^6	~ 1500
Température de fonctionnement (°C)	- 20 à 100	- 40 à 85	- 20 à 65
Temps de charge	10^{-6} - 10^{-3} s	Secondes à quelques minutes	0.3 - 3 h
Temps de décharge	10^{-6} - 10^{-3} s	Secondes à quelques minutes	1 - 5 h
Coût ($/Wh)	-	$10 - 20/Wh	$1 - 2/Wh
Coût ($/kW)	-	$25 - 50/kW	$75 - 150/ kW

2. Aperçu historique des supercondensateurs

L'invention du premier condensateur remonte au XVIIIe siècle, plus d'un siècle avant celle de la batterie en 1880. Connu sous le nom de « bouteille de Leyde » **(Fig. 2)**, le premier condensateur a été inventé en 1745 par l'allemand Ewald Georg von Kleist, puis indépendamment en 1746 par le néerlandais Pieter van Musschenbroek [7]. Ce dispositif était composé d'une jarre en verre recouverte de feuilles métalliques à l'intérieur et à l'extérieur, contenant de l'eau riche en sels jouant le rôle d'électrolyte. Une chaîne conductrice reliait l'électrode interne à une source d'électricité statique, tandis que le verre faisait office d'isolant, permettant d'accumuler et de libérer l'énergie sous forme de décharge électrique. À la lumière de cette découverte, le concept de stockage de l'électricité électrostatique à l'interface solide/liquide s'est développé.

La compréhension des mécanismes du stockage électrostatique resta limitée jusqu'au XIXe siècle. En 1853, Helmholz proposa pour la première fois le mécanisme de stockage des charges électriques dans les condensateurs, construisant ainsi le premier modèle de la double couche électrique [8]. Par la suite, certains pionniers des interfaces électrochimiques, tels que Gouy, Chapman, Stern, et Grahame, contribuèrent au développement de la théorie moderne de la capacité électrique à double couche aux interfaces électrode/électrolyte.

Bien que le concept général de la double couche soit connu depuis le début du XXe siècle, le premier brevet de condensateur électrochimique n'a été déposé qu'en 1954 par Howard Becker du groupe

américain « General Electric ». Ce brevet décrivait pour la première fois un dispositif de stockage d'énergie contenant des électrodes de carbone poreux immergées dans un électrolyte aqueux à base d'acide sulfurique. Toutefois, ce prototype n'a jamais été commercialisé.

En 1966, Robert Rightmire, chercheur de l'entreprise SOHIO (Standard Oil of Ohio) déposa un brevet décrivant des SC utilisant des électrodes en graphite et un électrolyte non aqueux [9]. Ces dispositifs offraient une densité d'énergie beaucoup plus élevée que celle du prototype de Becker, en raison des tensions de fonctionnement plus élevées (3,4 - 4,0 V).

En 1971, une nouvelle classe de condensateurs électrochimiques a été découverte en utilisant des matériaux à base d'oxyde de ruthénium (RuO_2) [10]. Brian Evans Conway introduit ainsi la notion de pseudocapacité, où le stockage de charge faradique vient s'ajouter au stockage électrostatique, ce qui engendre des capacités plus élevées. La découverte de la pseudocapacité a ouvert une nouvelle approche pour améliorer la capacité de stockage des condensateurs électrochimiques.

Dans les années 1980, le Pinnacle Research Institute (PRI) a lancé un projet visant à développer un SC à haute performance basé sur la pseudocapacité de l'oxyde de ruthénium/tantale, nommé « ultracondensateur PRI » [8]. Toutefois, en raison du prix élevé du ruthénium, le supercondensateur PRI n'a été utilisé que pour des applications militaires, telles que les armes laser et les systèmes de lancement de missiles.

En 1989, le *DOE Ultracapacitor Development Program*, financé par le Département de l'Énergie des États-Unis, a permis à Maxwell Technologies de développer des SC à haute densité d'énergie, renforçant ainsi sa position de leader mondial dans ce secteur [4]. L'entreprise a conçu des SC spécialement adaptés aux véhicules électriques et hybrides, où ils fonctionnent en complément des batteries ou des piles à combustible pour fournir la puissance nécessaire à l'accélération et récupérer l'énergie de freinage.

Depuis les années 2000, les recherches sur les supercondensateurs ont connu une croissance significative, favorisée par la demande croissante en dispositifs de stockage d'énergie à haute puissance et par les avancées dans le domaine des nanomatériaux. Aujourd'hui, les SC se déclinent en plusieurs familles, incluant les condensateurs électrolytiques à double couche (EDLC), les pseudocondensateurs et les supercondensateurs hybrides, chacun présentant des caractéristiques spécifiques et des applications ciblées. Le **tableau 2** représente les caractéristiques de quelques SC commerciaux [11].

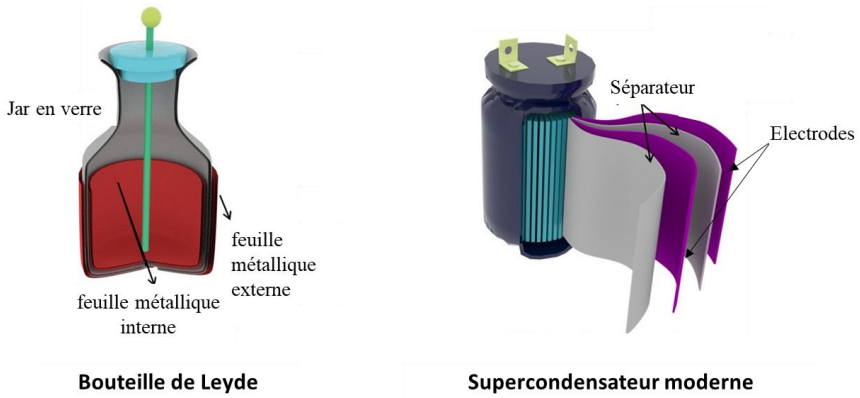


Fig. 2 Condensateur primitif (bouteille de Leyde) et supercondensateur moderne [14].

Tableau 2. Caractéristiques de quelques supercondensateurs commerciaux [11].

Fabricant (pays)	Tension (V)	Capacité (F)	ESR (mΩ)	Densité d'énergie (Wh/kg)	Densité de puissance (W/kg)
Maxwell (Etats-Unis)	2,7	2 885	0,375	4,2	994
Batscap (France)	2,7	2 680	0,2	4,2	2025
Panasonic (Japon)	2,5	1 200	1	2,3	514
NessCap (Corée)	2,7	1800	0,55	3,6	975

où ESR est la résistance série équivalente.

3. Classification des supercondensateurs (SC)

Selon le mécanisme de stockage d'énergie, les supercondensateurs sont généralement classés en trois catégories principales : les condensateurs électrolytiques à double couche (EDLC), les pseudo-condensateurs (PC) et les condensateurs hybrides (HSC) **(Fig. 3)**.

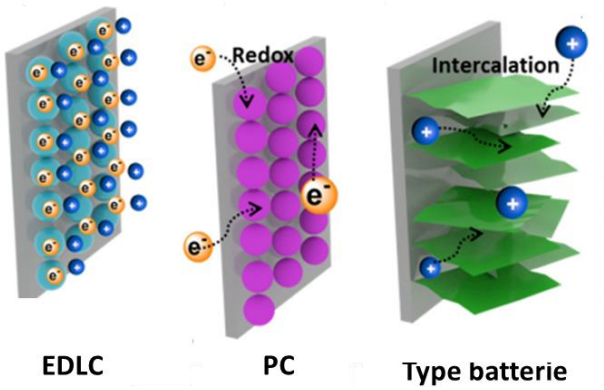


Fig. 3 Les différents types de supercondensateurs selon le mécanisme de stockage des charges [12]. *A gauche les condensateurs électrolytiques à double couche (EDLC), au milieu les pseudo-condensateurs (PC) et à droite les condensateurs hybrides (HSC).*

3.1. Les pseudocondensateurs (PC)

Les pseudocondensateurs permettent de stocker l'énergie grâce à des réactions faradiques (échange d'électrons via des réactions d'oxydo-réduction), qui s'ajoutent au phénomène d'adsorption électrostatique. Les oxydes métalliques et les polymères conducteurs sont les principaux matériaux pseudo-capacitifs [13]. Dans le cas des matériaux à base d'oxyde métallique, un état d'oxydation variable permet des réactions d'oxydo-réduction réversibles et augmente la capacité du dispositif. Les polymères conducteurs, quant à eux, stockent les charges via des processus de dopage et de dé-dopage ioniques dans le squelette du polymère, suivis de réactions faradiques. Cela se traduit par une capacité élevée, qui est souvent citée comme un avantage pour ce type de SC [14]. Ainsi, le principal avantage des PCs réside dans leur capacité spécifique élevée, en raison de la pseudocapacité. En revanche, leur durée de vie limitée, associée aux réactions d'oxydo-réduction qui dégradent les matériaux actifs des électrodes au cours du cyclage, constitue leur principal inconvénient.

3.2. Les condensateurs électrochimiques à double couche (EDLC)

Les condensateurs électrochimiques à double couche (EDLC), également appelés condensateurs électrolytiques à double couche, permettent un stockage de l'énergie par un mécanisme purement électrostatique, sans l'intervention de réactions faradiques. Ce mode de stockage est très rapide et réversible, ce qui offre une grande stabilité cyclique. Au cours du phénomène de charge, l'application d'une différence de potentiel polarise les électrodes. Cette polarisation amène les ions de charges opposées à celle des électrodes à migrer vers la surface des électrodes, formant ainsi une double couche électrique à l'interface électrode/électrolyte. L'épaisseur de cette double couche est généralement de l'ordre de 5-10 Å, mais elle dépend fortement du type et de la concentration de l'électrolyte [15]. Plus la surface accessible aux ions est élevée, plus la capacité est importante, ce qui explique l'intérêt des électrodes à base de matériaux carbonés hautement poreux dans les supercondensateurs capacitifs. Cette structure interfaciale de double couche électrique a été décrite à travers plusieurs modèles théoriques représentés en **Fig. 4** et présentés ci-dessou**s** :

- Modèle de Helmholtz :

Le premier modèle fut proposé par Helmholtz en 1853. Il considère que tous les ions ayant des charges opposées à celle de l'électrode forment une seule couche compacte près de la surface, assimilable à un condensateur plan. La capacité résultante peut alors être calculée à partir des paramètres géométriques du système par la formule présentée dans le **tableau 3**. Toutefois, ce modèle néglige l'agitation thermique des ions et leurs interactions électrostatiques mutuelles. Il suppose donc un arrangement ionique idéal et ne rend pas compte de la distribution réelle des ions en solution.

- Modèle de Gouy-Chapman :

Dans les années 1910, Gouy et Chapman proposèrent un deuxième modèle qui prend en compte la répartition statistique des ions en solution. Cette répartition dépend de l'attraction électrique exercée par le champ électrique et de l'agitation thermique des ions, formant ainsi une couche diffuse, dont l'épaisseur dépend de la force ionique et du potentiel imposé. Ce modèle permet pour la première fois d'expliquer l'évolution de la capacité avec la concentration ionique. Cependant, il surestime la proximité des ions avec la surface, car il ne tient pas compte de leur solvatation ni de leur taille réelle.

- Modèle de Stern :

En 1924, Stern combine les deux modèles précédents, introduisant une description plus réaliste de la double couche. Il prend en compte les sphères de solvatation des ions, empêchant leur rapprochement direct de la surface des électrodes. Dans ce modèle, cette double couche est répartie en deux régions : une couche compacte proche de l'électrode (couche de Helmholtz) où les ions sont fortement ordonnés et une couche diffuse (couche de Gouy-Chapman) où les ions sont plus ou moins dispersés. La capacité totale de l'électrode peut ainsi être calculée par l'association en série des capacités des deux régions [15]. Ce modèle est aujourd'hui la référence fondatrice de la modélisation moderne de la double couche.

- Modèle de Grahame :

En 1948, Grahame affina le modèle de Stern en divisant la couche compacte en deux sous-couches : la couche interne (Inner Helmholtz Plane, IHP), et la couche externe (Outer Helmholtz Plane, OHP). Dans la IHP, les ions sont spécifiquement adsorbés à la surface de l'électrode, perdant leur couche de solvatation. Dans la OHP, les ions restent hydratés et maintenus à distance de la surface par la couche de solvatation, mais sont fortement attirés par les électrodes de charges opposées. Ce modèle conserve la notion de la couche diffuse pour les ions les plus éloignés de la surface de l'électrode. Il offre également une description plus fine des interactions électrode/ions et permet d'interpréter l'apparition de spécificités d'adsorption selon la nature chimique de l'électrode et de l'électrolyte.

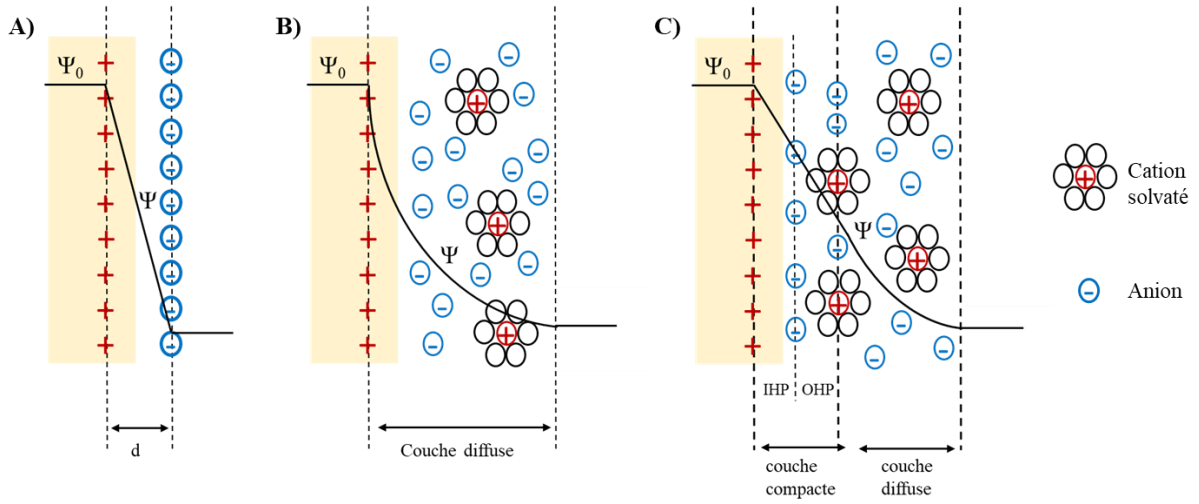


Fig. 4 Modèles de la double couche représentés à la surface d'une électrode chargée positivement : **A)** modèle d'Helmholtz, **B)** Modèle de Gouy- Chapman et **C)** modèle de Stern avec l'extension de Grahame. *Ψ_0 et Ψ représentent le potentiel à la surface de l'électrode et à l'interface électrode/électrolyte respectivement, d est la distance de la double couche décrite par Helmholtz, IHP (Inner Helmholtz Plane) et OHP (Outer Helmholtz Plane) représentent les deux régions de la couche compacte décrite par Grahame* [16].

Tableau 3. Les équations de la capacité de la double couche suivant les différents modèles présentés ci-dessus.

Modèle	Capacité de la double-couche
Helmholtz	$C_H = \frac{\varepsilon_r . \varepsilon_0 . S}{L_H}$
Gouy-Chapman	$C_{GC} = \frac{\varepsilon_r . \varepsilon_0 . S}{L_{GC}} . \frac{zF\,\Delta\phi}{2RT}$
Stern	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d} = \frac{L_H}{\varepsilon_r . \varepsilon_0 . S} + \frac{L_{GC}}{\varepsilon_r . \varepsilon_0 . S} . \frac{2RT}{zF\,\Delta\phi}$

où C_H est la capacité de la double couche selon le modèle de Helmholtz (F), ε_r la constante diélectrique du milieu, ε_0 la permittivité du vide (8,85419 10^{-12} F/m), S la surface d'une électrode (m^2), L_H l'épaisseur de la couche compacte d'Helmholtz (m), C_{GC} la capacité de la double couche selon le modèle de Gouy-Chapman (F), L_{GC} l'épaisseur de la double couche selon le modèle de Gouy-Chapman (m), z la valence des ions en solution, F la constante de Faraday (96 485 C/mol), $\Delta\phi$ la différence de potentiel entre la surface de l'électrode et l'électrolyte (V), R la constante des gaz parfaits (8,3145 J mol^{-1} K^{-1}), T la température (K).

La nature purement électrostatique du stockage dans les EDLC leur confère plusieurs avantages : des densités de puissance élevées, des temps de charge et de décharge très courts, ainsi qu'une longue durée de vie. Cependant, ce type de SC présente deux inconvénients majeurs : une densité d'énergie relativement faible et un coût élevé, en raison des matériaux d'électrodes utilisés, en particulier les nanomatériaux. Une analyse approfondie des différentes familles de matériaux capacitifs sera présentée dans la section 4.1.3 de ce chapitre.

3.3. Les supercondensateurs hybrides

Les supercondensateurs hybrides (HSC) combinent deux matériaux d'électrodes présentant des mécanismes de stockage distincts, afin de bénéficier simultanément d'une grande densité de puissance (mécanisme capacitif) et d'une densité d'énergie plus élevée (mécanisme de type batterie). Il convient de distinguer les supercondensateurs HSC des supercondensateurs asymétriques (ASC), souvent confondus dans la littérature. Dans un supercondensateur asymétrique (ASC), les deux électrodes sont de nature capacitive, l'une présentant un comportement de type EDLC tandis que l'autre est de type pseudocapacitif. Cependant, dans un HSC, une électrode est de nature capacitive et l'autre est à base d'un matériau de type batterie, impliquant des processus d'insertion/désinsertion ionique. Prenons l'exemple des SC lithium-ion (LiC), composés d'une électrode en graphite (similaire à une batterie lithium-ion) et d'une électrode capacitive en carbone.

L'avantage principal des HSC réside dans l'augmentation de leur densité d'énergie grâce à l'application d'une fenêtre de potentiel plus large. En effet, dans les électrolytes aqueux, la tension appliquée est limitée afin d'éviter des réactions secondaires indésirables, telles que la décomposition de l'eau, alors que l'utilisation de matériaux d'électrode de type batterie et d'électrolytes organiques permet d'atteindre des tensions plus élevées. En conséquence, les HSC présentent des atouts majeurs, tels qu'une température de fonctionnement élevée, une large fenêtre de potentiel, une faible auto-décharge, ainsi qu'une densité énergétique importante en comparaison avec les autres types de SC.

4. Constituants d'un supercondensateur

Les SC se composent de quatre constituants principaux **(Fig. 5)** :

- Un électrolyte, fournissant les ions mobiles,
- Deux électrodes où se produit le stockage de charge,
- Une membrane séparant les deux électrodes pour éviter le court-circuit tout en permettant le passage des ions.
- Deux collecteurs de courant, assurant le transport des électrons vers le circuit externe,

Chacun de ces constituants affecte le mécanisme de stockage de charge ainsi que les performances globales du supercondensateur en termes de capacité, de densité de puissance et d'énergie, de stabilité cyclique et de sécurité. Les sections suivantes détaillent successivement la fonction et les exigences spécifiques associées à chaque constituant.

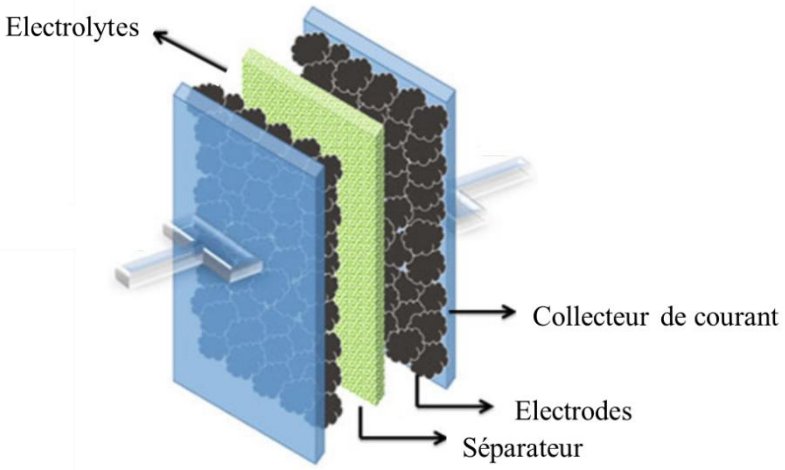


Fig. 5 Les différents constituants d'un SC [19].

4.1. Electrodes

4.1.1. Composition des électrodes

Les matériaux d'électrode jouent un rôle crucial dans le mécanisme de stockage de charge, influençant directement la capacité du supercondensateur, sa densité de puissance et sa durée de vie. Une électrode est généralement composée de trois éléments : le **matériau actif** responsable du mécanisme de stockage de charge, un **agent conducteur** qui améliore le transport des électrons au sein de l'électrode et un **liant** qui assure la cohésion mécanique des constituants de l'électrode (les particules du matériau actif et l'agent conducteur), ainsi que son adhésion au collecteur de courant [17]. Les agents conducteurs permettent de réduire la résistance de contact et d'améliorer les propriétés de transport de charge des électrodes. Le noir de carbone est un agent conducteur largement utilisé pour la préparation des électrodes des SC en raison de sa bonne conductivité et son coût modéré. Le noir de carbone obtenu à partir de la combustion de l'acétylène, connu sous le nom de noir d'acétylène, est couramment utilisé dans les SC [18]. Les liants assurent la stabilité mécanique des électrodes et leur adhésion au collecteur, sans participer directement au stockage des charges [19]. Cependant, la quantité de liant doit être aussi faible que possible pour éviter de réduire la surface accessible aux ions ou la conductivité de l'électrode [12]. Notons que les liants recouvrent inévitablement une partie des pores des matériaux actifs, obstruant ainsi les voies de passage des ions et limitant leur diffusion au sein des pores [20]. Parmi les liants les plus couramment utilisés dans les électrodes des supercondensateurs figurent le Nafion [21], le polytétrafluoroéthylène (PTFE) [22], le poly (fluorure de vinylidène) (PVDF), des polymères conducteurs, ainsi que des liants biosourcés comme la cellulose [23].

4.1.2. Exigences des électrodes des supercondensateurs de type EDLC

Les électrodes des EDLC doivent satisfaire certaines exigences afin d'assurer un stockage d'énergie efficace, rapide et durable. Elles doivent ainsi présenter :

- **Une conductivité électrique élevée :** Pour minimiser la résistance interne et faciliter le transfert des électrons des électrodes au collecteur de courant. Ces électrodes obtenues à partir de ces matériaux, doivent permettre un transfert efficace d'électrons, d'où l'importance d'avoir des valeurs de conductivité électrique supérieures à 10^{-8} S/cm. Pour un semi-conducteur, la résistivité électrique se situe entre celle d'un conducteur et celle d'un isolant, c'est-à-dire dans une plage comprise entre 10^{-8} et 10^{3} S/cm, ce qui permet de les classer comme des matériaux intermédiaires capables de répondre aux exigences de conductivité électrique imposées par les dispositifs électrochimiques [24].

- **Une grande surface spécifique :** La surface spécifique d'un matériau correspond à sa surface totale rapportée à une unité de masse, généralement exprimée en m^2/g. Ce paramètre est essentiel pour comprendre les interactions de surface impliquées dans les phénomènes d'adsorption responsables du stockage de charge électrostatique. Des surfaces spécifiques élevées sont donc particulièrement recherchées, car elles favorisent le stockage des charges au sein des pores, tout en respectant la porosité et la connectivité entre les matériaux constituant les électrodes.

- **Une porosité hiérarchisée contrôlée :** Selon la classification de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA), les pores se répartissent en trois catégories : les micropores (< 2 nm), les mésopores (2 - 50 nm) et les macropores (> 50 nm) **(Fig. 6)**. La présence de macropores et de mésopores de grande taille facilite la diffusion des ions, tandis que les mésopores de petite taille et les micropores augmentent la surface accessible aux ions. Ainsi,

une architecture poreuse interconnectée (macro/méso/micro) améliore simultanément la capacité et la puissance [4].

- **Une bonne mouillabilité :** Une surface d'électrode qui présente une forte affinité avec l'électrolyte (faible angle de contact avec l'électrolyte) facilite la pénétration des ions de l'électrolyte dans les pores et réduit la résistance de transfert des charges à cette interface, ce qui améliore le transfert de charges et diminue les pertes énergétiques.

- **Une stabilité électrochimique, chimique et thermique :** Pour assurer des cycles de charge et de décharge réversibles sur une longue durée, tout en maintenant des performances stables sur une large plage de températures afin de garantir la sécurité de l'appareil. Les électrodes doivent donc conserver leurs performances sur un large nombre de cycles et dans des conditions environnementales variées, sans dégradation ni réaction parasite.

- **Un coût réduit :** Le développement d'électrodes à base de matériaux économiques constitue un enjeu majeur pour réduire le coût global des supercondensateurs et les rendre plus compétitives. Le prix élevé des SC est lié aux matériaux qui les constituent, en particulier aux matériaux d' électrodes [25].

- **Un impact écologique limité :** L'utilisation d'électrodes fabriquées à partir de matériaux renouvelables ou issus de déchets constitue une approche durable qui permet de réduire l'impact écologique des SC et de favoriser une économie circulaire dans la filière du stockage d'énergie [26].

L'optimisation conjointe de ces paramètres constitue un enjeu clé de la fabrication d'électrodes performantes.

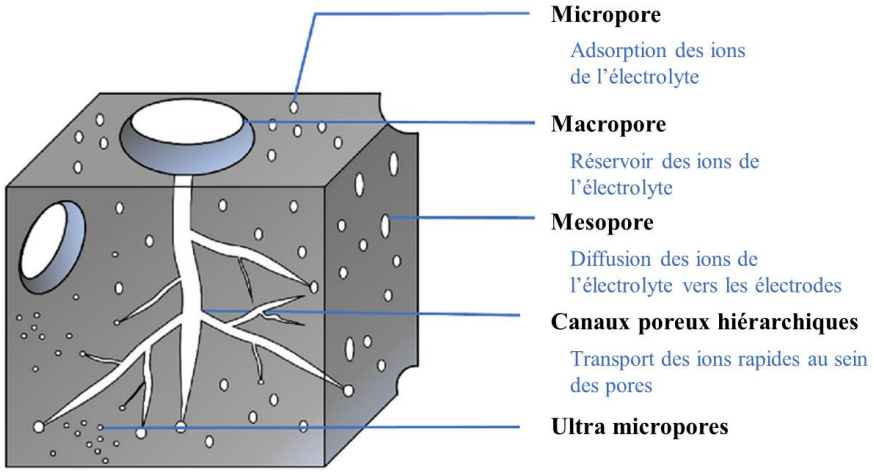


Fig. 6 Représentation des différents types de pores et de leurs rôles [26].

Plusieurs familles de matériaux peuvent être utilisées comme matériaux actifs des électrodes des SC : les matériaux à base de carbone pour les SC de type EDLC en raison de leur porosité et de leur bonne conductivité **(Fig. 7)** et les polymères conducteurs et oxydes métalliques, avantageux dans les pseudocondensateurs en raison de leurs mécanismes faradiques [6]. Dans le cadre de ce travail de thèse, l'étude se focalise sur les matériaux d'électrodes à base de carbone, tels que le charbon actif, les nanotubes de carbone et le graphène, en raison de leur pertinence pour le stockage électrostatique dans les EDLC. Les matériaux pseudocapacitifs seront succinctement présentés.

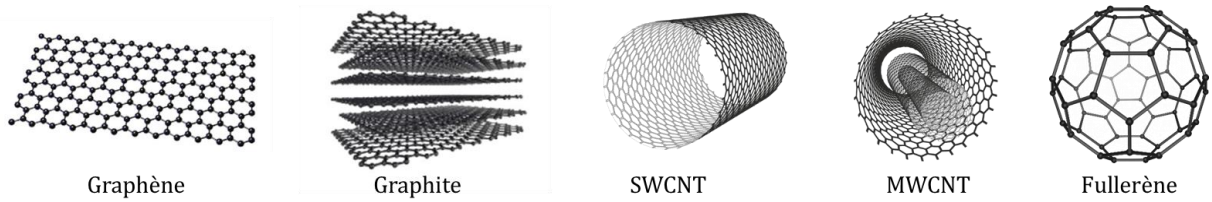


Fig. 7 Représentation des formes allotropiques du carbone.

4.1.3. Matériaux des condensateurs électrochimiques à double couche (EDLC)

Dans les supercondensateurs de type EDLC, les matériaux à base de carbone sont largement utilisés comme matériaux actifs, en raison de leur bonne conductivité électrique, de leur grande surface spécifique et de leur porosité hiérarchisée favorable à la diffusion ionique. Ces matériaux offrent ainsi une interface électrode/électrolyte optimale pour la formation d'une double couche électrique, mécanisme principal de stockage de charge dans les EDLC. Parmi ces matériaux, le charbon actif est l'un des plus employés industriellement, grâce à sa structure poreuse développée, son coût modéré et sa large disponibilité [6]. Par ailleurs, des matériaux carbonés plus avancés, tels que le graphène et les nanotubes de carbone, sont privilégiés en raison de leurs propriétés supérieures, notamment une conductivité électrique plus élevée et une nanostructure ordonnée, permettant ainsi d'améliorer davantage les performances électrochimiques des électrodes.

- Charbon actif

Le charbon actif est élaboré à partir de précurseurs riches en carbone, tels que des matières fossiles ou des biomasses lignocellulosiques. Sa synthèse repose généralement sur deux étapes principales : la carbonisation suivie d'une activation. Ces deux étapes peuvent être réalisées soit séparément, soit simultanément dans un même procédé. La carbonisation a lieu en absence d'oxygène à des températures relativement modérées inférieures à 800 °C et permet d'obtenir une matrice carbonée initialement peu poreuse [27]. L'activation vise ensuite à développer la porosité interne du matériau. Afin d'améliorer ses propriétés de surface et ses performances électrochimiques.

Deux types d'activation sont principalement utilisés. L'activation physique consiste en une gazéification partielle effectuées en atmosphère oxydante (CO_2, vapeur d'eau ou l'O_2), à des températures comprises entre 800 et 900 °C [28]. L'activation chimique, quant à elle, est un procédé au cours duquel la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément, à des températures comprises entre 500 et 900 °C, en présence d'agents d'activation chimiques tels que NaOH, KOH, $FeCl_3$ et $ZnCl_2$ [28]. Ce type d'activation consiste à développer la porosité du matériau, ce qui contribue à l'amélioration de ses performances électrochimiques.

Grâce à sa structure microporeuse très développée (< 2 nm), le charbon actif est un des matériaux d'électrode le plus couramment utilisés dans les condensateurs électrochimiques à double couche. Il peut présenter des surfaces spécifiques atteignant 3000 m^2/g, tout en offrant un coût modéré et une grande disponibilité par rapport aux autres matériaux carbonés. Cependant, la conductivité électrique du charbon actif reste limitée (1250 - 2500 S/m) en comparaison à celle d'autres matériaux conducteurs, ce qui peut entraîner une augmentation de la résistance interne des EDLC. Bien que cette conductivité reste suffisante pour une utilisation dans les électrodes de supercondensateurs [29], son amélioration reste un enjeu important pour optimiser la puissance des dispositifs. Le **tableau 4** résume les surfaces spécifiques et les performances des électrodes à base de charbon actif.

Tableau 4. Comparaison des charbons actifs dérivés de différents types de précurseurs pour des applications de matériau d'électrode.

Précurseur	Activation	SSA (m^2/g)	C_{sp} (F/g)	Electrolyte	Référence
Coquille de noix de coco	vapeur	1532	228 à 5 mV/s	6M KOH	[29]
Déchets de feuilles de thé	KOH	2841	330 à 1 A/g	2M KOH	[29]
Ecorce de riz	KOH	-	367 à 5 mV/s	6M KOH	[14]
Cassava	KOH & CO_2	1605	264,08	0,5 M H_2SO_4	[30]
Fibres des bananes	$ZnCl_2$	1097	74 à 0,5 A/g	1M Na_2SO_4	[31]
Membrane de la coquille d'œuf	air	221	297 à 0,02 A/g	1M KOH	[32]
Gousses de soja	NaOH	2612	352,6 à 0,5 A/g	1M Na_2SO_4	[33]
Ecorce d'orange	KOH	2160	460 à 1 A/g	1M H_2SO_4	[34]
Anthracite	KOH	1424,1	85,2 F/g à 0,2 A/g	2M KOH	[35]
Coke de pétrole	KOH	906	170 F/g à 0,05 A/g	6 M KOH	[36]

M : mol/L

- Graphène

Le graphène est un matériau bidimensionnel (2D), composé d'atomes de carbone hybridés sp^2 disposés dans un réseau cristallin sous forme de nid d'abeille [1]. Il constitue l'élément structurel de base d'autres formes allotropiques, y compris le graphite (3D), les nanotubes de carbone (1D) et les fullerènes (0D). Le graphène possède des caractéristiques électroniques exceptionnelles avec une forte mobilité intrinsèque des électrons (200 000 cm^2 V^{-1} s^{-1}) et une conductivité électrique élevée (10^6 S/cm) permettant de structurer des électrodes sans ajout d'agents conducteurs. De plus, sa surface spécifique théorique extrêmement élevée (2630 m^2/g) en fait un matériau performant pour le stockage de charge dans les EDLC [37]. Cependant, le graphène présente plusieurs limites pratiques telles que, son hydrophobicité et sa tendance à s'empiler par interactions π–π ce qui réduit drastiquement la surface réellement accessible aux ions. Par ailleurs, le graphène souffre également de coûts de production et de mise à l'échelle élevés. Pour remédier à ces limitations, des formes chimiques dérivées sont principalement utilisées, notamment l'oxyde de graphène (GO) et le graphène réduit (rGO), obtenus à partir de la méthode de Hummers [38]. Les propriétés de ces matériaux permettent de conserver une bonne porosité et une interaction affine avec l'électrolyte. La première utilisation du graphène comme matériau d'électrode dans un SC remonte à l'année 2008 [39]. Cette étude révèle des capacités spécifiques atteignant 135 F/g dans un électrolyte aqueux et 99 F/g dans un électrolyte organique. Ces performances sont comparables à celles obtenues avec le charbon actif. Toutefois, ce dernier, selon le précurseur étudié, permet d'atteindre des valeurs plus importantes, surtout pour ceux avec des surfaces spécifiques élevées, comme c'est le cas du charbon actif issus de ressources fossiles comme le coke de pétrole (170 F/g) ou issus de matières organiques comme c'est le cas des déchets de feuilles de thé (330 F/g), possédant des surfaces spécifiques très élevées **(tableau 4)**.

- Nanotubes de carbone (carbon nanotubes, CNT)

Les nanotubes de carbone sont largement étudiés pour les électrodes de SC en raison de leurs excellentes propriétés électriques et de leurs nanostructures unidimensionnelles favorisant le transport électronique le long de l'axe du tube. Il existe deux familles de nanotubes de carbones : les nanotubes de carbone à feuillet simple (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs) qui ont une structure en fauteuil, en zigzag ou en hélice, et les nanotubes de carbones à feuillets multiples (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) composés de plusieurs feuillets concentriques. La conductivité électrique des CNT est élevée et est comprise entre 10^3 -10^5 S/m [40]. Bien que l'architecture tubulaire facilite l'accessibilité des ions à la surface, la surface spécifique des nanotubes de carbone reste relativement faible (< 500 m^2/g) comparée à celle des charbons actifs. Cette surface spécifique varie selon le type des nanotubes utilisés et de leur méthode de fabrication. Une étude rapporte des performances de 227 F/g à une densité de courant de 5 A/g, en présence d'électrolyte à base d'acide sulfurique [16]. Cependant, malgré les bonnes performances, le principal inconvénient de ces matériaux réside dans leur coût de production élevé, ce qui limite leur adoption à grande échelle.

4.1.4. Matériaux pseudocapacitifs

Contrairement aux EDLC basés sur le stockage électrostatique, les matériaux pseudocapacitifs tels que les oxydes de métaux de transition et les polymères conducteurs introduisent des mécanismes supplémentaires de stockage de charges via des réactions faradiques, augmentant ainsi la capacité obtenue. Cette section présente un bref aperçu des deux grandes familles de matériaux pseudocapacitifs.

- Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont utilisés en tant que matériaux actifs pour le stockage d'énergie dans les pseudocondensateurs. Leur mécanisme repose sur des réactions d'oxydo-réduction réversibles qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte, permettant une densité énergétique supérieure à celle des EDLC. Parmi la variété de ces oxydes de métaux de transition, la plupart sont des semi-conducteurs à large bande interdite. De ce fait, ces oxydes disposent d'une conductivité électrique intrinsèque faible. Parmi les oxydes les plus couramment utilisés, le dioxyde de ruthénium (RuO_2) est le plus performant en pseudocapacité, grâce à sa bonne conductivité électrique (~ 10^4 S/cm) et à ses propriétés de charge/décharge stables et réversibles. Cependant, son coût relativement élevé, sa toxicité et la tendance des particules de RuO_2 à s'agglomérer, limitent son application à grande échelle. D'autres oxydes métalliques, tels que le dioxyde de manganèse (MnO_2), l'oxyde de nickel (NiO) ou encore l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) sont étudiés pour une utilisation dans les électrodes des pseudocondensateurs, en raison de leur comportement pseudocapacitif, leur disponibilité, et leur plus faible toxicité. Toutefois, ces matériaux présentent des problèmes de dégradation structurale au cyclage (gonflement/fragmentation), limitant leur stabilité à long terme [14].

- Les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs ont été largement étudiés comme matériaux pour les pseucocondensateurs en raison de leur densité énergétique élevée comparée à celle des oxydes métalliques [41]. Parmi ces matériaux, la polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PT), ainsi que leurs dérivés, ont été principalement étudiés en raison de leur faible coût et de leur conductivité améliorée par dopage [6]. Leur mécanisme repose sur des processus de dopage/dé-dopage ionique, principalement dus à l'insertion des ions dans la chaîne polymérique, induite par la polarisation des électrodes suite à une application de potentiel. Malgré leur fort potentiel en termes d'énergie spécifique, les matériaux pseudocapacitifs souffrent d'une stabilité cyclique inférieure à celle des matériaux carbonés, ce qui limite leur utilisation dans les dispositifs de stockage d'énergie [42]. Leur association avec des matériaux carbonés reste une voie prometteuse pour concilier performances et durabilité.

4.2. Electrolyte

4.2.1. Exigences des électrolytes pour les EDLC

L'électrolyte est l'un des composants clés des supercondensateurs, car il fournit les ions nécessaires à la formation de la double couche. Ses propriétés influencent directement la résistance interne, la densité de puissance, la sécurité et la durée de vie des EDLC. L'électrolyte doit ainsi présenter certaines caractéristiques afin d'obtenir des performances de stockage de charge efficace :

- **Une conductivité ionique élevée :** pour réduire la résistance interne du SC et favoriser un transport ionique rapide au sein des électrodes [6]. La conductivité de l'électrolyte dépend de plusieurs facteurs, notamment de la concentration et de la mobilité des ions [43].

- **Une large fenêtre de stabilité électrochimique :** pour éviter la décomposition du solvant et la dégradation des matériaux d'électrodes lors de l'application du potentiel [16]. Une fenêtre de potentiel plus large permet d'augmenter la tension de fonctionnement et donc la densité d'énergie du SC.

- **Une taille des ions adaptée aux pores des électrodes :** pour maximiser les interactions électrode/électrolyte et le mécanisme de stockage de charge par la suite, les ions doivent pouvoir pénétrer dans les pores [6], en particulier les micropores [44].

- **Une faible volatilité et inflammabilité** : pour assurer un fonctionnement sûr du SC sur une large plage de température [16].

De manière générale, les performances à long terme des SC dépendent de la stabilité chimique et électrochimique de l'électrolyte [45]. Ainsi, le choix de l'électrolyte constitue un élément clé de l'optimisation des EDLC.

4.2.2. Classification des électrolytes

Les électrolytes utilisés dans les SC peuvent être classés en deux grandes familles : les électrolytes liquides (aqueux ou organiques) et les électrolytes solides (polymères, céramiques ou hybrides). Chaque famille présente des avantages et des limitations, liés à la conductivité ionique, à la fenêtre de stabilité électrochimique, à la sécurité et au coût des électrolytes.

- Les électrolytes aqueux :

Les électrolytes aqueux se classent en trois catégories : acide, basique ou neutre, tels que l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'hydroxyde de potassium (KOH) et le sulfate de sodium (Na_2SO_4) respectivement. La taille des ions constituant ces électrolytes est représentée dans le **tableau 5**. Leur choix s'explique par une conductivité ionique élevée, permettant de maintenir une résistance interne faible et donc une bonne densité de puissance. De plus, leur faible coût et leur innocuité renforcent l'intérêt de leur utilisation dans les SC. Cependant, la tension de fonctionnement est limitée par la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau, soit à 1,23 V [46]. Ainsi, les électrolytes aqueux sont privilégiés dans des applications nécessitant une forte puissance mais limitées en énergie. Toutefois, ils peuvent entrainer des phénomènes de corrosion des collecteurs de courant, notamment pour les électrolytes acides [6].

Tableau 5. Taille des ions constituant les électrolytes aqueux [43].

Ions	Taille ionique (A°)	Taille des ions hydratés (A°)
H^+	0,115	2,80
SO_4^{2-}	2,90	3,79
Na^+	0,90	3,52
K^+	1,33	3,31
OH^-	0,176	3,00

- Les électrolytes organiques :

Les électrolytes organiques sont obtenus par la dissolution d'un sel dans un solvant organique. Des électrolytes organiques à base de tétrafluoroborate de tétraéthylammonium $(C_2H_5)_4N(BF_4)$ ou de tétrafluoroborate de triéthylméthylammonium ($C_7H_{18}BF_4N$) dissous dans des solvants tels que l'acétonitrile (H_3CCN) ou le carbonate de propylène ($C_4H_6O_3$) sont couramment utilisés dans les supercondensateurs **(Fig. 8)** [6]. Leur principal avantage réside dans leur stabilité sur une large fenêtre de potentiel pouvant atteindre jusqu'à 2,8 V [11]. Cependant, dans des conditions générant une chaleur excessive, leur utilisation peut être limitée par leur faible stabilité thermique, avec une plage de fonctionnement comprise entre - 40 °C et 60 °C [10]. Leur manipulation nécessite donc des mesures de sécurité en raison de leur inflammabilité mais également à cause de leur toxicité et de leur caractère hygroscopique. De plus, leur coût élevé accroît le coût global des SC [16]. Toutefois, les électrolytes organiques ne posent pas de problème de corrosion des autres matériaux du SC (collecteur de courant, électrodes).

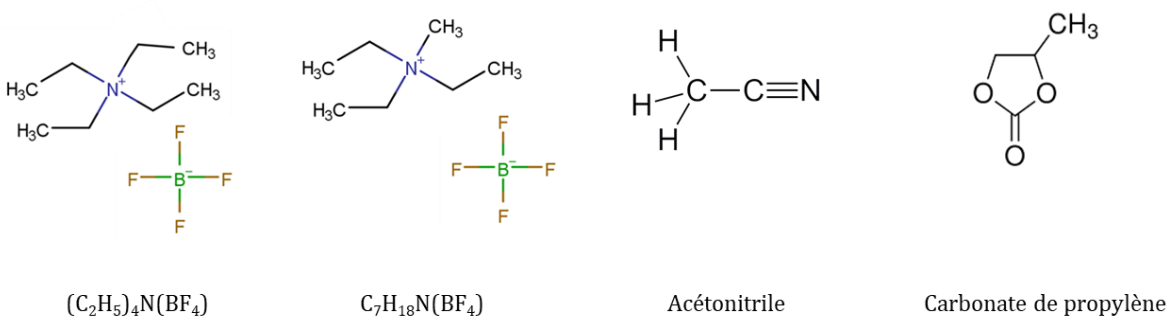


Fig. 8 Structure des molécules des électrolytes organiques.

- Les liquides ioniques :

Les liquides ioniques sont des sels ayant des points de fusion suffisamment bas pour être à l'état liquide à température ambiante, ou à des températures inférieures à 100 °C. Ils sont généralement composés d'un cation organique volumineux asymétrique tel que le 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium (EMI+) et d'un anion inorganique ou organique tel que le tétrafluoroborate (BF_4^-), l'hexafluorophosphate (PF_6^-), l'imide de bis(trifluorométhanesulfonyle) ($TFSI^-$), l'imide de bis(fluorosulfonyle) (FSI^-) ou le dicyanamide (DCA) **(Fig. 9)** [11]. Les liquides ioniques présentent un intérêt pour des conditions de fonctionnement à haute température et opèrent à des fenêtres de stabilité électrochimique bien supérieures à celles des électrolytes organiques et aqueux, permettant d'atteindre des tensions supérieures à 3,5 V, comme le montrent les études [47]. Ces électrolytes présentent d'autres

atouts, tels qu'une grande stabilité chimique résultant des liaisons ioniques qui les constituent, une faible volatilité et une nature non inflammable, ce qui garantit une grande sécurité de fonctionnement, même à haute température. Toutefois, ces électrolytes présentent certains inconvénients, parmi lesquels une viscosité élevée due à des coefficients de diffusion ionique faibles ainsi qu'une faible conductivité ionique. Ces limitations réduisent l'accessibilité des ions à l'ensemble des pores des électrodes, entraînant ainsi une diminution significative des capacités spécifiques des SC en comparaison avec les électrolytes aqueux et organiques.

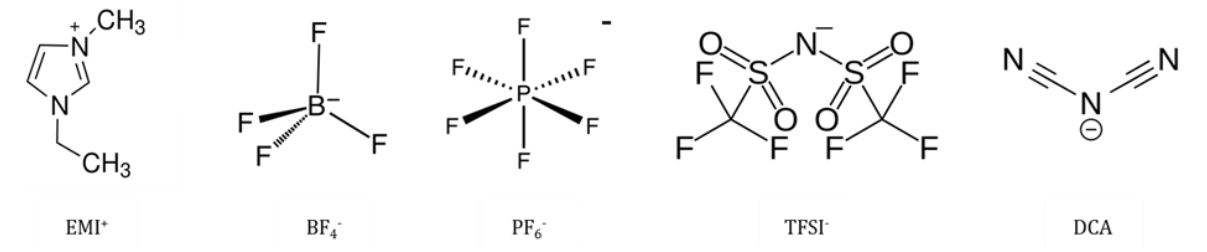


Fig. 9 Structure des ions qui constituent les liquides ioniques.

- Les électrolytes à l'état solide ou quasi-solide :

Les électrolytes à l'état solide sont des matériaux conducteurs ioniques qui assurent le transport des ions entre les électrodes tout en jouant le rôle de séparateur, évitant ainsi les risques de court-circuit. Ils peuvent être de nature céramique (oxyde de lithium-lanthane-zirconium, LLZO), vitreuse (phosphate de lithium-aluminium-germanium, LAGP) ou polymérique (polyoxyde d'éthylène, PEO) [48], [49] **(Fig. 10)**.

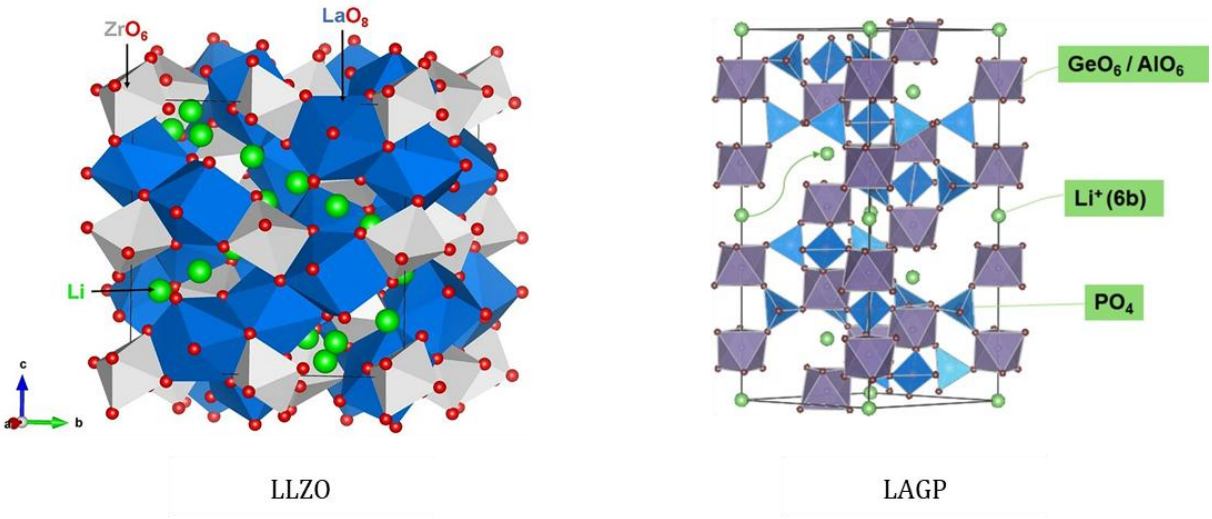


Fig. 10 Structure cristalline des électrolytes solides : LLZO [50] et LAGP [51].

Contrairement aux électrolytes liquides, les électrolytes solides offrent une meilleure sécurité liée à l'absence de solvants volatils ou inflammables [16]. De plus, leur bonne stabilité thermique et mécanique permet un fonctionnement à haute température. Cependant, leur utilisation est parfois limitée par des contraintes liées à une conductivité ionique insuffisante. Ils présentent toutefois l'avantage d'éliminer les problèmes de fuite auxquels les électrolytes liquides sont sujets [48]. Leur rigidité peut également compromettre le contact électrode/électrolyte engendrant des résistances interfaciales élevées avec les électrodes. Les performances électrochimiques des électrolytes solides dépendent directement de leur structure cristalline ou amorphe, de la mobilité et de la concentration des ions, ainsi que des interactions aux interfaces avec les électrodes.

4.2.3. Performance des électrolytes dans le stockage électrostatique de charge

Le **tableau 6** présente les performances de différentes combinaisons électrode/électrolytes pour les supercondesateurs de type EDLC. Les électrolytes aqueux, tels que Na_2SO_4, H_2SO_4 ou KOH, offrent généralement une conductivité ionique élevée, ce qui se traduit par des capacités spécifiques importantes, atteignant 528 F/g avec du KOH comme électrolyte. Les liquides ioniques ainsi que les électrolytes organiques, présentent des capacités plus faibles, tout en élargissant la plage de tension appliquée. Les hydrogels, comme ceux à base de chitosane carboxylé, présentent des capacités plus faibles (49,5 F/g à 0,5 A/g), probablement en raison d'une mobilité ionique limitée ou d'une surface accessible réduite. Par ailleurs, la nature du matériau d'électrode influence également fortement les performances : les charbons actifs issus de biomasse, tels que ceux provenant de citrouille ou d'écorce de pamplemousse, offrent des capacités élevées grâce à une porosité hiérarchisée et une surface spécifique importante, tandis que les carbones microporeux ou dérivés de PAN ou de pyrrole enregistrent des valeurs plus faibles.

Tableau 6. Performances des électrolytes dans les EDLC à électrodes de charbon actif.

Electrolyte	**Electrodes**	**C_{sp} (F/g)**	***Réf.***
1 M Na_2SO_4	Charbon actif	74	[52]
1 M Na_2SO_4	CA citrouille	419 à 1 A/g	[53]
1M H_2SO_4	CA écorce de pomelo	209 à 1 A/g	[54]
1 M KOH	CA résidu de tige de coton	528 à 20 A/g	[55]
1 M KOH	CA résidu agricole	126 à 2,5 A/g	[56]
[EMIm][SeCN]	CA	49 F/g	[57]
$EMIMBF_4$	Fibres PAN	204 F/g à 0,5 A/g	[58]
Hydrogel de chitosane	CA	45,9 F/g à 0,5 A/g	[59]
1M $TEABF_4$/ACN	CA microporeux (YP17)	120 - 150	[60]
1M $TEABF_4$/PC	CA dérivé de pyrrole	141	[61]

[EMIm][SeCN] 1-éthyl-3-méthylimidazolium sélénocyanate, $EMIMBF_4$: 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate, PAN : polyacrylonitrile, $TEABF_4$: Tétraéthylammonium tétrafluoroborate ($TEABF_4$) dissous dans l'acétonitrile (ACN) ou dans l'acétonitrile (ACN).

Une étude menée par Mamani *et al.* [62] a examiné l'effet de la nature de l'électrolyte sur les performances des SC fabriqués à partir d'électrodes issues de résidus d'olivier (principalement de feuilles et de branches). Trois types d'électrolytes ont été étudiés : un électrolyte aqueux (H_2SO_4, acide sulfurique), un organique (TEA BF_4, Tétrafluoroborate de tétraéthylammonium) et un liquide ionique (EMIM BF_4, Tétrafluoroborate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium). Les résultats ont montré que les meilleures capacités spécifiques ont été obtenues avec l'électrolyte aqueux, atteignant 69,90 F/g à 0,02 A/g, contre 35,47 F/g pour l'électrolyte à base de liquide ionique et 26,12 F/g pour l'électrolyte organique. Ces performances supérieures s'expliquent par la conductivité ionique la plus élevée et une mobilité plus rapide des ions dans les milieux aqueux, ce qui se traduit par la résistance série équivalente

(ESR) la plus faible parmi tous les dispositifs symétriques testés (1,30 Ω pour H_2SO_4, contre 13,90 Ω pour EMIM BF_4 et 25,15 Ω pour TEA BF_4).

Ces résultats mettent en évidence l'intérêt de l'utilisation d'un électrolyte aqueux dans la fabrication de SC de type EDLC, en raison de sa conductivité ionique élevée, des meilleures capacités obtenues, du faible coût ainsi que de la faible volatilité et inflammabilité, rendant le dispositif plus sûr à l'emploi. Toutefois, l'utilisation d'électrolytes aqueux présente une limitation majeure liée à la faible tension opérationnelle, ce qui limite l'atteinte de densité d'énergie et de puissances élevées par rapport aux autres électrolytes.

Parmi les électrolytes aqueux les plus couramment employés figurent l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'hydroxyde de potassium (KOH) et le sulfate de sodium (Na_2SO_4), représentant respectivement des électrolytes acides, alcalins et neutres [43]. Bien que le H_2SO_4 permette d'obtenir des capacités spécifiques élevées, son utilisation augmente le risque de corrosion des collecteurs de courant par exemple, ce qui réduit les performances et la cyclabilité des SC. Le Na_2SO_4, quant à lui, a été étudié avec différentes électrodes. Ainsi, des capacités spécifiques de l'ordre de 100 F/g à 1 A/g ont été rapportées avec des électrodes carbonés issues du recyclage de batteries Zn–Mn usées [63], 103,01 à 1A/g avec des électrodes microporeuses à base carbone à base de polyacrylonitrile activé [64], de 1676 F/g à 5 mV/s avec des électrodes composites constituées de nanotubes de carbone et d'oxyde de manganèse (MnO_2) [43]. Ces performances témoignent du potentiel prometteur de cet électrolyte, tout en mettant en évidence une utilisation plus sûre.

En résumé, les électrolytes aqueux offrent de bonnes performances tout en garantissant une sécurité d'utilisation élevée, ce qui justifie leur choix privilégié dans le cadre de cette thèse. Bien que d'autres types d'électrolytes présentent certains avantages spécifiques, les hydrogels restent limités en termes de performances, tandis que les électrolytes organiques soulèvent des problématiques de toxicité des solvants. Par ailleurs, malgré leur large fenêtre de tension et leur bonne sécurité, les liquides ioniques présentent une viscosité élevée et une conductivité ionique plus faible, ce qui limite la diffusion des ions dans les pores des électrodes et conduit généralement à des capacités plus faibles comparées aux électrolytes aqueux. Il convient également de souligner que la comparaison directe entre différentes études demeure délicate en raison de la diversité des matériaux d'électrode, des électrolytes, de leurs concentrations et des densités de courants employées. Dans ce contexte, le Na_2SO_4 a été retenu comme électrolyte en raison de sa nature aqueuse et neutre, de son bon degré d'absorption d'électrolyte assurant une compatibilité avec le séparateur choisi, ainsi que de sa capacité à limiter les risques de corrosion et à améliorer la sécurité globale du dispositif de stockage d'énergie. Les tests effectués pour évaluer le degré d'adsorption sont présentés en annexe **(Fig. A1)**.

4.3. Collecteurs de courant

Les collecteurs de courant permettent la collecte des électrons produits ou consommés aux électrodes et leur transport vers le circuit externe. Leurs propriétés influencent directement la résistance interne du SC et sa densité de puissance. Pour un fonctionnement optimal, un collecteur doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Une grande résistance à la corrosion dans l'électrolyte utilisé,
- Une bonne conductivité électrique,
- Une faible résistance de contact avec les électrodes,
- Un coût faible,
- Une bonne tenue mécanique,
- Une faible densité massique [65].

Les collecteurs de courants les plus utilisés sont des plaques métalliques à base de cuivre [16], d'aluminium [66], de nickel [35], d'acier inoxydable [67], de titane [68] et de tissu de carbone [20] ou des collecteurs à base de carbone [16] à titre d'exemples. Le choix du matériau du collecteur de courant dépend fortement du type d'électrolyte (aqueux, organique ou liquide ionique) employé, de la fenêtre

de potentiel appliquée et de la nature des électrodes utilisées [12]. Le **tableau 7** présente différents types de collecteurs de courant utilisés dans les SC avec leurs propriétés.

Tableau 7. Caractéristiques de quelques collecteurs de courant utilisés dans les supercondensateurs.

Collecteur de courant	**Conductivité électrique x 10^6 (S/m)**	**ESR (Ω)**	**Module de Young (GPa)**	**Stabilité thermique (°C)**	**Conductivié thermique (W/mK)**
Feuille de Nickel	14,43	0,28	200	1455	90.9
Feuille d'aluminium	35	3,3	70	660	205
Acier inoxydable	1,4	-	190	-	15,1 – 19
Feuille de cuivre	59,6	0,39	110 - 128	1083	401
Fibre de carbone	0,071	-	228	900 - 1500	119 – 165

Dans cette étude menée par Kouchachvili *et al.* [69], l'aluminium a été employé comme collecteurs de courant dans un systéme constitué d'électrodes produites à partir de résidus de frêne en présence de 3 M d'électrolyte aqueux $LiN(SO_2CF_3)_2$. Une capacité spécifique de 335 F/g a été atteinte, avec une stabilité maintenue au-delà de 1500 cycles. Dans la même étude, en présence de 0,75 M H_2SO_4, une capacité de 470 F/g a été obtenue. Ces résultats mettent en évidence l'intérêt d'utiliser ce métal comme collecteur de courant, en raison de sa flexibilité et de ses bonnes performances.

Les collecteurs de courant retenus dans ces travaux sont ceux à base d'aluminium, largement utilisé comme collecteur de courant [16]. Ce métal offre une bonne conductivité électrique (35 x 10^6 S/m), permettant un transfert efficace des charges avec des pertes minimales [6]. Il est également léger, peu coûteux et facilement disponible, ce qui le rend adapté à une production à grande échelle [6]. De plus, il est adapté à l'électrolyte aqueux choisi pour ces travaux. Ces caractéristiques font de l'aluminium un choix pratique et efficace pour les collecteurs de courant dans les supercondensateurs.

4.4. Séparateur

Le séparateur est une membrane poreuse isolante qui empêche le contact direct entre les électrodes pour éviter un court-circuit électrique, tout en facilitant le passage des ions [70]. Cette membrane doit posséder une structure poreuse permettant une diffusion efficace des ions afin d'assurer les processus d'adsorption/désorption associés au stockage de charge [16]. Un séparateur efficace doit répondre aux exigences suivantes :

- Une conductivité ionique élevée afin de faciliter le passage des ions,
- Une perméabilité et mouillabilité optimales pour améliorer l'infiltration de l'électrolyte,
- Une épaisseur réduite pour diminuer les pertes ohmiques,
- Une bonne stabilité thermique et mécanique,
- Un coût modéré.

Parmi ces critères, la conductivité ionique de la membrane joue un rôle déterminant en influençant la performance des SC en termes de densité de puissance et d'énergie. Une faible résistance ionique permet

en effet d'améliorer les performances globales du dispositif en réduisant les pertes ohmiques. Le choix du séparateur est donc crucial pour maximiser l'efficacité du stockage de charge.

Les matériaux polymères ont été employés en tant que séparateurs en raison de leur grande résistance chimique et mécanique, ainsi que de leur abondance et de leur coût abordable. Les séparateurs en polypropylène (Celgard) sont les plus couramment utilisés dans les supercondensateurs [71]. Plusieurs autres polymères, tels que le polyéthylène (PE), le poly (fluorure de vinylidène) (PVDF), le poly (chlorure de vinyle) (PVC), le poly (éthylène glycol) (PEG) et le poly (oxyde d'éthylène) (PEO), ont également été utilisés pour fabriquer des séparateurs pour des SC [71]. Les séparateurs commerciaux sont généralement préparés à partir de cellulose et de polypropène (PP), offrant un compromis entre efficacité et coût. Le **tableau 8** compare les propriétés (conductivité ionique, résistance, caractère hydrophile/hydrophobe, épaisseur et le degré d'absorption des électrolyte) des principales membranes utilisées dans les SC. Il existe également des séparateurs biosourcés à base de cellulose [72], de coquilles d'œufs [73], de gel d'aloe vera [74], des feuilles d'arbres [75], qui visent à allier performance électrochimique et réduction de l'empreinte environnementales des SC. Leur utilisation est favorisée en raison de leur abondance, leurs natures biodégradables, leur rentabilité et leurs structures poreuses.

Tableau 8. Propriétés des différents matériaux utilisés comme séparateur.

Séparateur	**σ (mS/cm)**	**R (Ω)**	**θ (°)**	**Epaisseur (µm)**	**Abs (%)**
Céramique	1,1	-	-	24	71,2
PP	1,05	-	-	25	120
PVDF	0,3 – 3,7	0,95	0	10	405,1
PET	2,27	2,5	-	40	500
PA	0,8	1,58	3,5	35	2065
Cellulose	1,74	-	-	25	340
Coquille d'œuf	-	19	-	14	81

où σ : la conductivité ionique, R : la résistance de la membrane, θ *: l'angle de contact et Abs : le degré d'absorption de l'électrolyte.*

Dans ce contexte, le séparateur choisi est le polypropylène (PP) (référence : Celgard® 3501). Ce type de matériau constitue un des choix commercial le plus couramment utilisé dans les SC [71], [14]. Ce choix a été confirmé après consultation du fournisseur, qui a recommandé ce matériau pour une application en électrolyte aqueux. Il présente une porosité élevée (~ 55 %) et une faible impédance électrique, favorisant une absorption rapide de l'électrolyte et une conduction ionique efficace. De plus, son traitement de surface améliore le mouillage, garantissant une compatibilité optimale avec les électrolytes aqueux utilisés dans ces travaux. Ces caractéristiques techniques en font un choix pertinent pour minimiser les pertes ohmiques et assurer la stabilité du dispositif.

Bien que les collecteurs de courant et les séparateurs soient des constituants essentiels des supercondensateurs, leurs caractéristiques influencent principalement la stabilité mécanique, la conductivité électrique ou ionique et la sécurité du dispositif, plutôt que sa capacité. Les collecteurs de courant doivent présenter une conductivité électrique élevée, une bonne stabilité chimique et électrochimique et une adhésion efficace aux matériaux actifs, tandis que les séparateurs doivent

empêcher les courts-circuits tout en permettant un transport ionique efficace. Malgré leur rôle crucial, la capacité est essentiellement déterminée par les matériaux d'électrode et l'électrolyte, qui définissent le stockage électrostatique de charge, la mobilité des ions à l'interface électrode/électrolyte et la formation de la double couche électrique. Dans la littérature, il est souvent difficile de comparer précisément la contribution des collecteurs et des séparateurs, car les études varient largement selon les matériaux utilisés, le type ou la concentration de l'électrolyte, et d'autres conditions expérimentales. Ainsi, les performances rapportées reflètent avant tout celles des composants actifs du supercondensateur, à savoir les électrodes et l'électrolyte.

5. Evaluation des performances des supercondensateurs de type EDLC

Plusieurs paramètres permettent d'évaluer les performances de ces dispositifs de stockage d'énergie : la capacité spécifique, la densité d'énergie et la densité de puissance ainsi que la capacité de rétention pour évaluer la stabilité des électrodes.

5.1. Capacité spécifique

La capacité d'un supercondensateur représente la quantité de charge qui peut être stockée par unité de tension appliquée. Elle résulte de la formation d'une double couche électrique aux interfaces électrode/électrolyte et des mécanismes pseudocapacitifs (réactions faradiques). Elle est exprimée en farads (F) et se définit par la relation classique **(eq. 1)** du condensateur plan (**Fig. 11)** :

$$C = \varepsilon_r . \varepsilon_0 \frac{S}{d} \qquad (\mathbf{eq.1})$$

où C est la capacité en farads (F), ε_r la constante diélectrique du milieu, ε_0 la permittivité du vide (8.85419 10^{-12} F/m), S la surface active des électrodes accessible aux ions de l'électrolyte (m^2), d la distance entre les 2 électrodes (m).

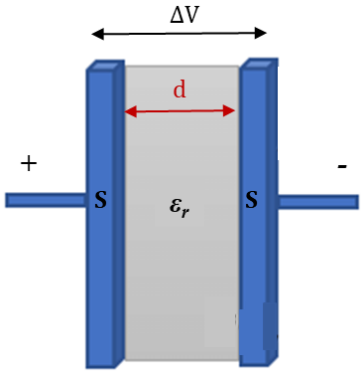


Fig. 11 Schéma d'un condensateur plan [76].

Cette représentation est toutefois un modèle simplifié utilisé principalement pour illustrer l'influence de la surface disponible et de la distance de séparation des charges. La capacité spécifique (C_{sp}) revient à reporter la capacité en fonction de la masse de matière active des électrodes (m) et est exprimée en F/g **(eq. 2)**. Si la capacité est calculée en fonction du volume de l'électrode ou du SC, on parle de capacité spécifique volumique, exprimée en F/cm^3. Cette grandeur dépend de plusieurs facteurs, notamment la surface active des électrodes (accessible aux ions des électrolytes) et la distance inter-électrodes. Elle constitue donc un paramètre essentiel pour comparer la performance des matériaux d'électrodes dans les EDLC.

$$C_{sp} = \frac{C}{m} \qquad (\mathbf{eq.2})$$

5.2. Densité d'énergie

La densité d'énergie correspond à l'énergie stockée par unité de masse ou de volume de la matière active de l'électrode ou du SC. Elle est exprimée respectivement en Wh/kg et Wh/cm^3. Elle peut être calculée à partir de l'équation suivante **(eq. 3)** :

$$E = \frac{1}{2} CU^2 \qquad (\mathbf{eq.3})$$

où C est la capacité spécifique (en F/g ou en F/cm^3) et U est la tension de fonctionnement du supercondensateur (en V).

Cette équation met clairement en évidence de la tension de fonctionnement sur la densité d'énergie. Comme l'énergie dépend du carré de la tension, l'utilisation des tensions de fonctionnement plus élevées constitue la principale stratégie pour augmenter la densité d'énergie des SC. Cette tension dépend essentiellement du type d'électrolyte utilisé et de sa fenêtre de stabilité électrochimique. Comme mentionné précédemment, la tension maximale est limitée à 1,23 V dans le cas des électrolytes aqueux, alors qu'elle peut atteindre des valeurs plus élevées dans les systèmes utilisant des électrolytes organiques (~ 3 V) ou ioniques (~ 3,5 V).

5.3. Densité de puissance

La densité de puissance caractérise la vitesse à laquelle l'énergie stockée peut être libérée par le SC. Elle décrit donc la puissance du SC. La densité de puissance s'exprime en W/kg par rapport à la masse du matériau actif de l'électrode, ou en W/cm^3 par rapport au volume de l'électrode ou du SC.

La densité de puissance peut être calculée par l'équation suivante **(eq. 4)**:

$$P = \frac{U^2}{4\,R_S} \qquad (\mathbf{eq.4})$$

où U est la tension opérationnelle en volts (V) et R_S est la résistance série équivalente ou ESR (Equivalent Series Resistance).

La résistance série equivalente (R_s) d'un SC représente les différentes résistances du système, regroupant la résistance électronique des électrodes, les résistances de contact électrode/collecteur de courant, la résistance de l'électrolyte, les résistances des ions se déplaçant dans les pores et à travers le séparateur. Elle dépend de plusieurs facteurs, notamment la conductivité des matériaux utilisés (électrodes, électrolyte, collecteurs), de l'architecture du SC (la distance entre les électrodes, épaisseur du séparateur, morphologie des électrodes), des conditions de température, et des effets liés au vieillissement du système (décomposition de l'électrolyte, dégradation des matériaux, corrosion des collecteurs). Une faible R_s est essentielle pour améliorer la densité de puissance délivrée par les SC. Les électrolytes aqueux sont généralement privilégiés pour optimiser la densité de puissance car ils présentent une résistance plus faible que celle des électrolytes organiques.

5.4. Capacité de rétention

La capacité de rétention est une mesure essentielle pour évaluer les performances à long terme des électrodes et la durabilité des supercondensateurs. Elle quantifie l'aptitude du dispositif de stockage d'énergie à conserver sa capacité initiale après un nombre donné de cycles de charge/décharge. Elle s'exprime par l'équation suivante **(eq. 5)**:

$$Capacité\ de\ rétention\ (\%) = \frac{Cf}{Ci} x\ 100 \qquad (\mathbf{eq.5})$$

où C_i correspond à la capacité initiale et C_f à la capacité obtenue après 10 000 cycles de charge-décharge pour les supercondensateurs de type EDLC et 5 000 cycles pour les pseudocondensateurs [77].

Les SC de type EDLC présentent généralement une bonne stabilité cyclique en comparaison avec les pseudocondensateurs, avec une conservation de plus de 90 % de leur capacité initiale après plusieurs dizaines de milliers de cycles. Les pseudocondensateurs subissent plus rapidement une dégradation liée aux réactions faradiques, ce qui limite leur stabilité typique à quelques milliers de cycles [77]. La capacité de rétention constitue ainsi un critère déterminant pour juger de la viabilité des matériaux d'électrodes dans les applications à long terme.

Partie II : Le biochar en tant que matériaux d'électrodes des EDLC

1. Introduction

L'attention de cette partie porte sur les matériaux d'électrode destinés aux EDLC. Le choix de ce type de SC s'explique par leur stockage électrostatique assurant un mécanisme rapide, réversible et une excellente stabilité cyclique. Les matériaux d'électrode, et plus particulièrement leur matériau actif, occupent une place centrale dans les performances de ces dispositifs. En effet, leur capacité de stockage est essentiellement déterminée par les propriétés des électrodes, notamment leur surface spécifique, leur porosité hiérarchisée et leur conductivité électrique [6]. Ainsi, le choix et la fabrication de matériaux d'électrodes sont essentiels pour réduire l'impact environnemental des EDLC tout en maintenant de bonnes performances électrochimiques. Les SC de type EDLC utilisent majoritairement des matériaux carbonés tels que le charbon actif, les nanotubes de carbone ou encore le graphène. Bien que ces matériaux présentent d'excellentes propriétés électrochimiques, ils rencontrent des contraintes liées à la complexité de mise à l'échelle, à leur impact environnemental et leur coût de production [78]. En effet, la plupart de ces matériaux sont issus de ressources fossiles et leur synthèse requiert des procédés énergivores et onéreux [79].

Dans le contexte actuel de transition énergétique et d'économie circulaire, l'utilisation de matériaux durables pour structurer les électrodes des EDLC devient essentielle. Parmi les alternatives émergentes, le biochar, un matériau carboné issu de la pyrolyse de la biomasse, suscite un intérêt croissant. Sa structure poreuse modulable, sa disponibilité, son coût réduit ainsi que sa faible empreinte écologique en font un candidat prometteur pour remplacer les matériaux carbonés conventionnels. Le développement du biochar comme matériau d'électrode pour les EDLC répond à plusieurs enjeux simultanés :

- **Enjeux environnementaux :** à travers la valorisation de déchets organiques et la production de matériaux actifs d'électrode à partir de ressources renouvelables, en substitution des matériaux fossiles.
- **Enjeux économiques :** à travers l'identification de gisement de matière première abondante et peu coûteuse.
- **Enjeux technologiques :** à travers l'optimisation des propriétés du biochar (surface spécifique, porosité hiérarchisée et conductivité électrique) pour améliorer le stockage d'énergie.

Ainsi, cette deuxième partie du chapitre se concentre spécifiquement sur les biochars en tant que matériaux actifs pour les électrodes des EDLC. Dans ce cadre, le biochar sera présenté, en abordant ses méthodes de fabrication ainsi que ses propriétés, qui dépendent à la fois des conditions de production et de la nature de la biomasse utilisée. Par ailleurs, les différentes méthodes de modification de la biomasse seront décrites afin d'optimiser les propriétés des biochars, notamment par activation ou fonctionnalisation. Ces traitements visent à améliorer leurs propriétés (surface spécifique, porosité, ordre graphitique, conductivité, groupements de surface) et, par conséquent, leurs performances électrochimiques, une fois employés dans la fabrication d'électrodes.

2. Présentation du biochar

2.1. Pourquoi le biochar ?

Le biochar représente aujourd'hui une alternative intéressante aux carbones conventionnels, notamment pour les applications électrochimiques [80]. Ses propriétés intrinsèques, telles que sa grande surface spécifique, sa porosité développée, sa composition riche en carbone et la possibilité de le rendre conducteur selon les conditions de pyrolyse, le rendent adapté au stockage électrostatique de charge.

L’avantage majeur du biochar réside dans la possibilité d’ajuster ses caractéristiques structurales, électriques et physico-chimiques afin de répondre aux exigences spécifiques des applications visées. Cette adaptabilité est rendue possible grâce à la maîtrise des conditions de pyrolyse ainsi qu’aux diverses techniques de modification telles que l’activation ou le dopage. Selon la méthode employée, il est possible d’altérer la surface spécifique, la porosité, la composition chimique, les groupements de surface ou encore la structure cristalline du biochar. Cette flexibilité ouvre la voie à une optimisation ciblée du matériau afin d’atteindre les performances électrochimiques requises dans les EDLC. Par exemple, *Chen et al.* [81] ont démontré qu’une pyrolyse à des températures appropriées améliore significativement la conductivité électrique du biochar, le rendant adapté à une utilisation comme matériau d’électrodes dans les systèmes bio-électrochimiques. De plus, l’attrait du biochar réside dans son caractère durable [26] et son faible coût [78]. Issu de ressources renouvelables, abondantes et sans concurrence d’usage, telles que les résidus forestiers, agricoles ou agroalimentaires, il permet la valorisation de déchets organiques tout en contribuant à la réduction des émissions nettes de gaz à effet de serre (GES) d'environ 870 kg d'équivalent par tonne de matière première sèche, en fonction de la nature de la biomasse et des conditions de traitement thermique [82]. Son utilisation comme matériau d’électrode pourrait également réduire le coût global des SC. À titre d’illustration, le prix du charbon actif granulaire ou des électrodes à granulés de graphite se situe généralement entre 500 et 2 500 $ par tonne, contre seulement 51 à 381 $ par tonne pour le biochar [83]. De plus, le coût de fabrication des nanomatériaux carbonés conventionnels est estimé entre 150 à 200 $ par kilogramme, contre 5 à 40 $ par kilogramme pour du biochar dérivé de la coquille de noix, par exemple [84]. Ainsi, le biochar apparaît comme une solution durable et économique, en cohérence avec les objectifs actuels de transition énergétique et d’économie circulaire.

2.2. Définition et procédés de fabrication du biochar

Le biochar est un matériau solide riche en carbone obtenu par la décomposition thermique de la biomasse, dans un environnement dépourvu ou appauvri en oxygène. Ce procédé, connu sous le nom de pyrolyse, provoque la dégradation progressive des constituants de la biomasse et conduit à la formation simultanée de trois fractions : une phase gazeuse à haut pouvoir calorifique (H_2, CO, CO_2 et des hydrocarbures légers), une phase liquide appelée bio-huile, composée d’un mélange complexe de molécules organiques (acides carboxyliques, hydroxycétones, hydroxyaldéhydes, dérivés de sucres, composés phénoliques...), et un résidu solide riche en carbone, appelé biochar [85]. La **Fig. 12** illustre le procédé de pyrolyse, les principaux paramètres à considérer et les produits qui en résultent. Les conditions de traitement thermique (température de pyrolyse, vitesse de chauffe, durée de séjour et atmosphère de réaction) déterminent la proportion des trois co-produits. Par ailleurs, la nature de la biomasse (composition, teneur en humidité) influence également le pourcentage en co-produits [86].

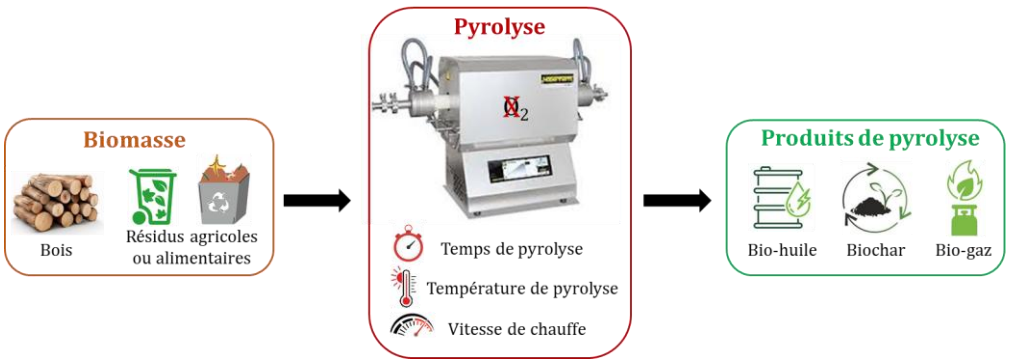


Fig. 12 Le procédé de pyrolyse de la biomasse.

Différents procédés thermiques, tels que la liquéfaction, la pyrolyse et la gazéification, permettent de valoriser la biomasse en produits énergétiques ou matériaux carbonés, avec des rendements en biochar variables selon la technique adoptée **(Fig. 13)**.

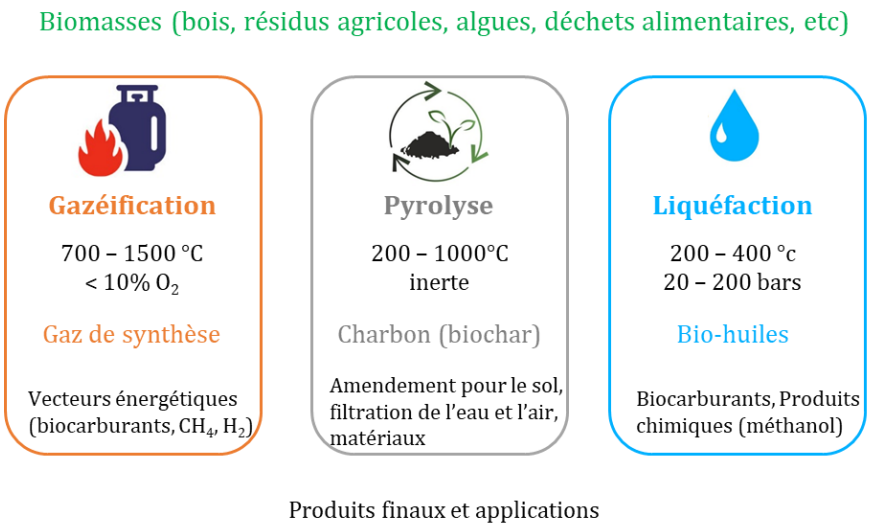


Fig. 13 Procédés de conversion thermochimique de la biomasse.

- **La gazéification :**

Ce procédé permet la décomposition de la biomasse en gaz de synthèse en présence d'un agent oxydant (oxygène, air, vapeur) à haute température (> 700 °C). Les produits gazeux obtenus (CO_2, CO, H_2, CH_4 et des traces d'hydrocarbures) peuvent être utilisés comme combustible pour la production d'électricité ou comme précurseurs dans l'industries pétrochimique et les raffineries, notamment pour la synthèse du méthanol et de l'ammoniac [87]. Dans le cas de ce procédé, le biochar est considéré comme un sous-produit obtenu en faible quantité [88].

- **La liquéfaction :**

La liquéfaction hydrothermale de la biomasse est sa conversion thermochimique en combustibles liquides dans un environnement d'eau chaude et pressurisée. Elle permet la décomposition et la conversion de la biomasse en bio-huile majoritairement.

- **La pyrolyse :**

Ce procédé repose sur une décomposition thermique de la biomasse en absence d'oxygène. Plusieurs variantes existent selon les conditions opératoires choisies **(Tableau 9)** :

- *La pyrolyse lente :* Elle se produit à des températures modérées, autour de 500 °C, avec un temps de résidence de quelques heures. Ce type de pyrolyse permet d'obtenir trois co-produits à des proportions relativement équilibrées. La pyrolyse lente nécessite des temps de réaction et de transformation longs en raison des faibles températures appliquées.

- *La pyrolyse rapide :* Elle nécessite des températures comprises entre 500 et 800 °C, avec des temps de résidence de quelques secondes pour privilégier la formation de bio-huile. En général, ce type de pyrolyse produit 60 % de bio-huile, 20 % de biochar et 20 % de gaz.

- *La pyrolyse flash :* Elle est réalisée à des températures supérieures à 650 °C avec des temps de contact inférieurs à une seconde et favorise la production de la fraction gazeuse (rendement atteignant 80 %) [88].

Tableau 9. Comparaison entre les caractéristiques des différents types de pyrolyse.

Paramètres	Pyrolyse lente	Pyrolyse rapide	Pyrolyse flash
Température de pyrolyse (°C)	300 à 500	500 à 800	> 650
Durée de pyrolyse	Plusieurs minutes à plusieurs heures	Quelques secondes	< 0,5 s
Taux de chauffe (°C/s)	< 10	> 1000	> 1000
Produit majoritaire	Biochar (30 à 50 %)	Bio-huile (50 à 70 %)	Bio-gaz (~ 80 %)
Applications	Filtration de l'eau, de l'air	Biocarburants et production de produits chimiques	Vecteurs énergétiques

2.3. Propriétés du biochar

Les propriétés texturales et structurales (surface spécifique, porosité, organisation de la matrice carbonée), physico-chimiques (groupes fonctionnels de surface, pH, mouillabilité) et électriques (conductivité ou résistivité, connectivité entre les particules) des biochars dépendent essentiellement de la nature de la biomasse utilisée et des conditions de pyrolyse [26]. Ces propriétés déterminent la diversité et la spécificité de leurs applications. Elles sont directement liées aux interactions physico-chimiques à la surface du matériau (VDW, liaisons hydrogène, interaction électrostatique, etc..) **(Fig. 14)**. Cette section est consacrée à l'analyse des paramètres contrôlant ces propriétés.

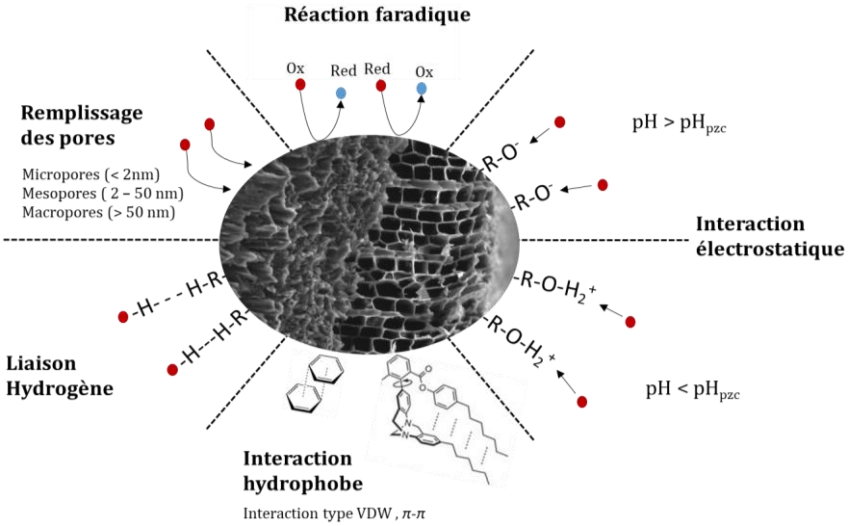


Fig. 14 Mécanismes d'interactions physico-chimiques se développant à l'interface et dans la structure matricielle du biochar *(VDW : interaction de type Van der Waals, pHPZC : point de charge nulle).*

2.3.1. La nature de la biomasse

La nature de la biomasse est l'un des paramètres les plus déterminants dans les propriétés finales du biochar produit. En effet, elle influence la composition chimique, la texture poreuse, ainsi que la teneur en cendre. La biomasse peut être classée en deux grandes catégories : la biomasse lignocellulosique (BLC) et la biomasse non lignocellulosique (BNLC).

2.3.1.1. La biomasse lignocellulosique (BLC)

La BLC regroupe le bois et ses sous-produits, tels que les écorces, les copeaux et le branchage. La BLC est constituée majoritairement de trois polymères naturels (la cellulose, l'hémicellulose et la lignine) qui déterminent l'architecture structurale de la biomasse. Elle peut également contenir des matières extractibles en faibles quantités. La proportion de ces constituants dépend de l'espèce d'origine, de son environnement de croissance, de l'âge du végétal ou encore de la partie considérée de la plante.

- La cellulose :

La cellulose est le composant principal de la biomasse lignocellulosique. C'est un polysaccharide linéaire formé de sous-unités de D-glucose liées entre elles par des liaisons β-(1,4)-glycosidiques **(Fig. 15-A)** [89]. Ce polymère naturel existe sous forme de microfibrilles maintenues entre elles par des liaisons hydrogène, ce qui assure leur cohésion et contribue aux propriétés mécaniques de la paroi végétale [90]. La présence de zones amorphes et de zones cristallines au sein de la cellulose lui confère une structure semi-cristalline. Cette structure influence sa décomposition thermique lors de la pyrolyse. En effet, les zones amorphes sont plus réactives et se décomposent à des températures plus basses que celles des régions cristallines. Ces dernières résistent mieux à la dégradation thermique et favorisent la formation de structures carbonées plus stables. La fenêtre de température de décomposition de la cellulose est large et se situe entre 300 et 500 °C [91].

- L'hémicellulose :

L'hémicellulose est un polysaccharide constitué de monosaccharides tels que le glucose, le mannose, la galactose, la xylose, l'arabinose, ainsi que de résidus d'acide 4-O-méthyl-glucuronique et d'acide galacturonique (sucres C5 et C6) **(Fig. 15-B)** [92]. Ce polysaccharide présente une hétérogénéité structurale en fonction des espèces végétales et contribue au renforcement des parois cellulaires des plantes. Contrairement à la cellulose, l'hémicellulose ne possède pas de structure cristalline et adopte une conformation désorganisée. Ainsi, l'hémicellulose se dégrade généralement à plus basse température que la cellulose (entre 200 et 350 °C), libérant une quantité importante de composés volatiles [91]. Cette décomposition contribue à la formation des premières structures poreuses du biochar. Le taux d'hémicellulose présent dans la biomasse influence directement le rendement en biochar et le développement de sa porosité, une propriété essentielle pour l'application dans les électrodes des EDLC.

- La lignine :

La lignine est un polymère phénolique **(Fig. 15-C)** à base d'unités phénylpropanoïdes, tels que le syringyl (S), le guaiacyl (G) et l'hydroxyphényl (H), dérivées de monolignols (alcool *p*-coumarylique, l'alcool coniférique et l'alcool sinapylique). La composition en monomères de lignine varie en fonction des espèces végétales et de leurs environnements. Ce polymère aromatique joue le rôle d'une barrière protectrice enveloppant la cellulose et l'hémicellulose et assurant leur résistance à la dégradation [93].

Il représente la fraction la plus hydrophobe et la plus stable thermiquement de la BLC. Ainsi, la dégradation des lignines nécessite des températures élevées (> 500 °C) en comparaison avec les autres composants [94]. Les réactions de décomposition de ces polymères naturels conduisent à la formation de composés à faible poids moléculaires tels que le furane, l'acide formique, le glucoaldéhyde ainsi que des produits gazeux, notamment la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone [92]. Par ailleurs, la résistance thermique de la lignine favorise un rendement en phase solide important lors de la pyrolyse et contribue à la formation d'un biochar riche en carbone fixe. Ainsi, les biomasses contenant une grande proportion de lignine sont particulièrement intéressantes pour favoriser la production de la fraction solide [78].

- Les extractibles :

Les extractibles regroupent l'ensemble des composés organiques présents dans la biomasse et qui peuvent être solubilisés par des solvants. Ils comprennent des graisses, des cires, des alcaloïdes, des sucres simples, des pectines, des résines, des terpènes, et de l'amidon [95]. Ils servent d'intermédiaires dans le métabolisme de certaines plantes et constituent une source de réserves énergétiques. Ils jouent aussi un rôle dans la défense contre certains microorganismes et insectes nuisibles à la biomasse. Les extractibles sont les composés les plus volatils et se dégradent à des températures relativement basses lors de la pyrolyse. Leur dégradation contribue à la formation de composés liquides ou gazeux et peut influencer la microstructuration du biochar. Ainsi, une biomasse riche en extractibles tend à présenter un rendement faible en biochar, tout en favorisant la création d'une grande porosité. Cependant, l'excès de certains extractibles, notamment les résidus cireux, peut parfois limiter la mouillabilité ou obstruer des pores, nécessitant alors des traitements complémentaires comme l'activation ou le lavage du matériau. De manière générale, bien que la contribution des extractibles à la teneur en carbone fixe du biochar soit négligeable, elle peut influencer ses propriétés de surface et le développement de la porosité, ce qui justifie sa prise en compte dans la sélection et la préparation des biomasses destinées à la production de biochar pour des SC.

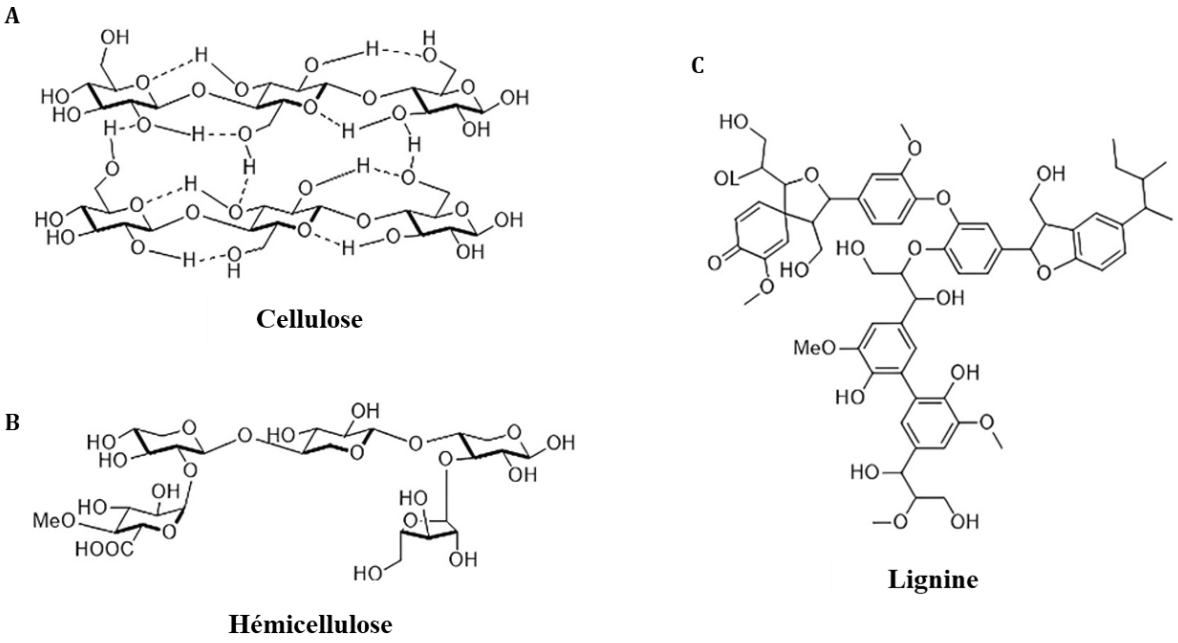


Fig. 15 La structure de : **A)** la cellulose, **B)** l'hémicellulose et **C)** la lignine constituants la BLC [96].

2.3.1.2. La biomasse non lignocellulosique (BNLC)

La BNLC regroupe des résidus agricoles (pulpe, pépins…), des déchets d'origine animale (comme le fumier), des sous-produits de l'industrie agroalimentaire ou papetière (pâte à papier…). Ce type de déchet présente généralement une teneur en carbone plus faible que la BLC et une concentration

minérale plus élevée, ce qui conduit à des biochars avec des taux de cendres élevés. La nature et la composition de la matière première influencent également la surface spécifique du biochar. Une étude menée à partir de la balle de café a révélé une faible surface spécifique de 3,465 m^2/g [97]. Cette faible valeur s'explique par la teneur élevée en cendres dans ce type de précurseur. En effet, à haute température, la fraction minérale du précurseur fond et peut obstruer les pores du réseau carboné, réduisant ainsi la surface spécifique du biochar [98]. Cette forte teneur en cendres est liée à une proportion importante de lignine et à une concentration élevée en métaux dans la biomasse initiale. De plus, la forte teneur en humidité de la BNCL influence fortement la formation du biochar, en limitant le rendement de production et en consommant davantage d'énergie durant la pyrolyse. En effet, la présence d'eau nécessite une dépense énergétique supplémentaire pour l'évaporer avant que la conversion thermique puisse réellement débuter. Cette étape de séchage augmente les coûts de production à l'échelle industrielle. Ainsi, l'utilisation d'une biomasse préalablement séchée ou naturellement moins humide permet de diminuer la consommation énergétique du traitement thermique, de réduire le temps de traitement et d'améliorer la rentabilité de la pyrolyse. Par ailleurs, bien que les BNLC soient une ressource abondante et souvent peu coûteuse, leur hétérogénéité en termes de composition organique et minérale implique une optimisation rigoureuse des conditions de pyrolyse afin d'obtenir un biochar avec des propriétés adequates pour des applications dand les électrodes de SC.

L'analyse des deux catégories de biomasses, montre que les BLC sont particulièrement adaptées à la fabrication de biochars pour les électrodes de SC, en raison de leur forte teneur en carbone, de la présence de structures aromatiques et de leur architecture favorisant le développement de la porosité. À l'inverse, les BNLC présentent des compositions très variables souvent riches en minéraux, ce qui réduit le rendement et la pureté des biochars et entrave le développement de la porosité et son accessibilité. Toutefois, ce type de biomasse peut s'avérer intéressant pour l'obtention de biochars fonctionnalisés ou enrichis en certains groupements fonctionnels, adaptés à des applications ciblées. En résumé, le choix de la biomasse constitue une étape clé pour synthétiser un biochar optimal destiné aux électrodes des EDLC.

2.3.2. *Les conditions de pyrolyse*

Les conditions de pyrolyse, à savoir la température du traitement thermique, la vitesse de chauffe et le temps de résidence, influencent fortement les caractéristiques des biochars [26]. Cette section présente ces paramètres et leur impact sur la porosité, la surface spécifique, la conductivité et la composition chimique des biochars obtenus.

2.3.2.1. La température de pyrolyse

La température de pyrolyse influence significativement les propriétés physico-chimiques et électriques des biochars, notamment leur composition élémentaire, leur structure cristalline, la nature des groupements fonctionnels de surface, le caractère hydrophile ou hydrophobe, ainsi que leurs caractéristiques texturales (surface spécifique et distribution des pores) [99].

La décomposition thermique des constituants de la BLC s'effectue en plusieurs étapes. Dans un premier temps, la cellulose et l'hémicellulose se dégradent dans une gamme de température comprise entre 200 et 500 °C, tandis que la lignine se décompose progressivement au-delà de 500 °C. La **Fig. 16** illustre les principaux produits intermédiaires issus de la dégradation thermique de la BLC. Cette dégradation libère progressivement des composés volatils, favorisant le développement de la porosité et de la surface spécifique du matériau carboné, tout en augmentant la teneur en carbone fixe de la phase solide [94].

Barszcz *et al.* [100] ont montré que la surface spécifique des biochars produits à partir de déchets de pomme augmente significativement avec la température de pyrolyse. Elle passe de 14,4 m^2/g à 300 °C à 314,7 m^2/g à 700 °C, soulignant l'effet considérable de la température sur le développement de la

surface spécifique. Cependant, un rétrécissement de la matrice du biochar ou un effondrement des pores peut se produire à des températures élevées, selon la matière première utilisée, ce qui entraîne une diminution de la surface spécifique [26]. Ceci a été observé par Bataillou *et al.* [101] où le biochar à base de bois obtenu à 700 °C présente une surface spécifique de 484 m^2/g qui diminue à 136 m^2/g quand la température de pyrolyse augmente à 900 °C. De même, une diminution de la surface spécifique a été observée pour le biochar issu du bois de frêne. L'augmentation de la température de pyrolyse de 600 °C à 800 °C, puis à 900 °C entraîne une réduction de la surface spécifique, passant respectivement de 448 m^2/g à 354 m^2/g, puis à 269 m^2/g [69].

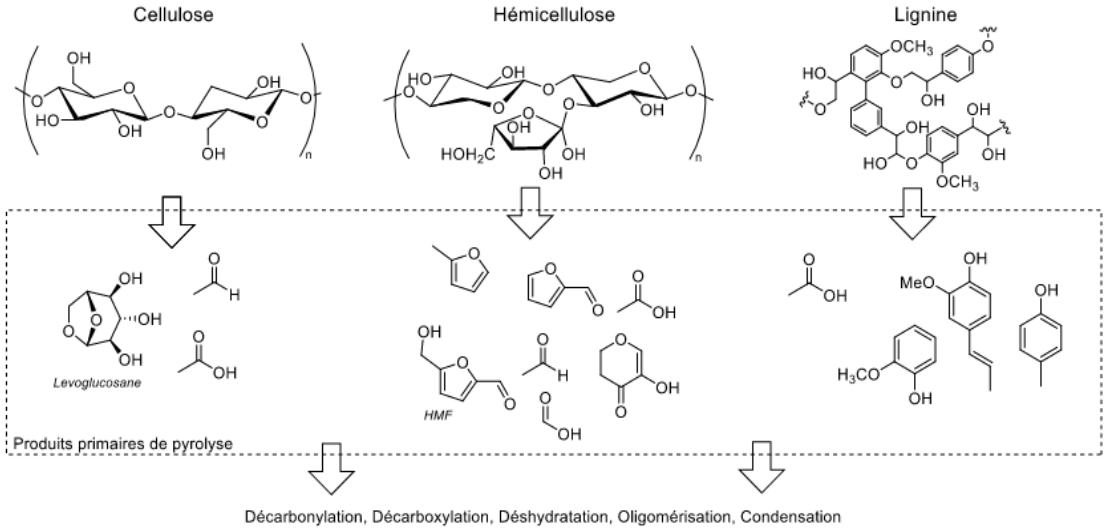


Fig. 16 Principaux produits primaires de la pyrolyse de la BLC [102].

Durant la pyrolyse, la matière organique se transforme en biochar appauvri en hétéroatomes (O, H, N) et enrichi en carbone (> 80 % en masse) [91]. Cette transformation modifie la chimie de surface des biochars : les groupes fonctionnels oxygénés sont progressivement décomposés, réduisant ainsi le caractère hydrophile du matériau. Le biochar subit ensuite une phase de carbonisation à des températures plus élevées (> 1000 °C), caractérisée par la conversion du carbone amorphe de type sp^3 en carbones hybridés sp^2 formant des cycles aromatiques. Ces cycles s'assemblent en feuillets carbonés graphéniques disposés de manière désordonnée, caractéristique d'une structure turbostratique **(Fig. 17)** [103]. Cette réorganisation améliore notablement la conductivité électrique du biochar grâce à une meilleure conjugaison aromatique au sein du réseau carboné. Cette observation a été rapportée dans plusieurs études. Par exemple, le biochar monolithe issu du pin blanc a une conductivité qui augmente de 10,9 ± 13,1 S/m à 2348 ± 53 S/m, lorsque la température de pyrolyse augmente de 600 à 1000 °C [104]. De même, une nette amélioration de la conductivité a été observée pour le biochar de bois d'érable à sucre, passant de 300 ± 23 à 3328 ± 54 S/m, quand la température de pyrolyse passe de 800 à 1000 °C [104]. Une autre étude menée sur du biochar provenant de bois de frêne révèle des tendances similaires, où la conductivité augmente avec la température de pyrolyse. Elle passe de $4{,}40 \times 10^{-8}$ S/cm à $4{,}10 \times 10^{-3}$ S/cm puis à 2,10 S/cm, lorsque la température de pyrolyse est maintenue respectivement à 600, 800 et 900 °C [69].

À des températures plus élevées (> 2000 °C), une évolution supplémentaire est possible au cours de l'étape de graphitisation ou graphénisation **(Fig. 17)**. La graphitisation correspond à un empilement régulier et ordonné des feuillets de graphène, caractérisé par un espacement interplanaire d_{002} de 0,3354 nm [105]. Cependant, un tel degré d'ordre est rarement atteint pour les biochars issus de biomasses, en raison du non-alignement spontané des structures aromatiques, même à haute température. Dans ce cas, le matériau subit plutôt un processus de graphénisation, conduisant à une organisation partielle et désordonnée des feuillets [91]. La graphénisation catalytique, induite par des métaux, tels que le Fe, Co, Ni, V, peut diminuer le seuil de la réaction à des températures plus modérées (~ 800 °C) contribuant à

surmonter le caractère intrinsèquement non graphitisable de la biomasse [106]. Deux mécanismes catalytiques sont proposés :

- **Dissolution-précipitation**, dans laquelle le carbone amorphe se dissout d'abord dans des nanoparticules métalliques avant de précipiter sous forme de carbone graphitique au cours du refroidissement.
- **Formation-décomposition de carbure**, où le carbone amorphe réagit d'abord avec les nanoparticules métalliques pour former un carbure intermédiaire (état métastable), qui se décompose ensuite en métal et en carbone graphénique à plus haute température [107].

Ainsi, le contrôle rigoureux de la température de pyrolyse, associé à la compréhension des mécanismes structuraux et catalytiques mis en jeu, s'avère essentiel pour l'obtention de biochars aux propriétés physico-chimiques et électriques optimisées.

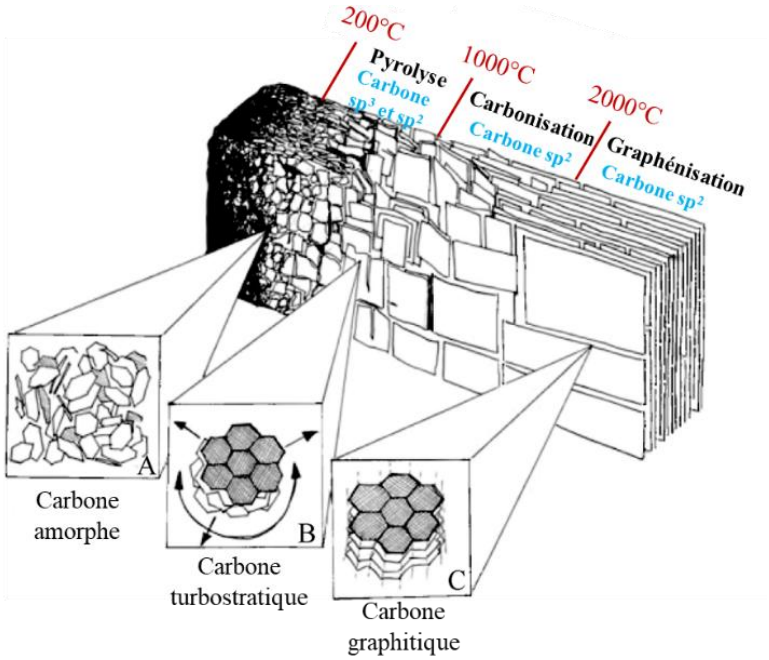


Fig. 17 Effet de la température de pyrolyse sur l'organisation de la structure et de l'aromaticité de la matrice carbonée : **A)** carbone amorphe, **B)** carbone turbostratique et **C)** carbone graphite [108].

2.3.2.2. La vitesse de chauffage

La vitesse de chauffe influence la cinétique de décomposition de la biomasse et détermine la structure poreuse du biochar. Lorsque la vitesse de chauffe est lente, la dégradation thermique se fait de manière progressive et permet une libération contrôlée de la matière volatile, favorisant le développement contrôlé de la porosité du biochar. En revanche, des vitesses de chauffe rapides peuvent entraîner une expulsion soudaine des composés volatils et aboutir à une carbonisation incomplète, conduisant à la formation de pores instables pouvant se colmater ou s'effondrer ultérieurement [109].

Ainsi, le contrôle du gradient de température est crucial pour optimiser les caractéristiques structurales et chimiques du biochar en fonction de l'application prévue. Dans le cas des électrodes des supercondensateurs de type EDLC, une forte conductivité et une porosité hiérarchisée accessible aux ions sont nécessaires, la sélection judicieuse de la vitesse de chauffe doit permettre d'optimiser le

compromis entre développement de la surface spécifique, connectivité poreuse et structure ordonnée, afin de garantir un stockage électrostatique efficace.

2.3.2.3. Le temps de résidence

Le temps de résidence, ou temps de séjour, correspond à la durée pendant laquelle la biomasse est maintenue à la température finale de pyrolyse. Ce paramètre affecte les propriétés finales du biochar ainsi que le rendement des produits de pyrolyse [110]. Une pyrolyse lente, caractérisée par un temps de résidence élevé (de plusieurs minutes à plusieurs heures), permet de favoriser l'obtention de la fraction solide (30 à 50% en masse) et de favoriser le développement de la porosité au sein du matériau. Cependant, une pyrolyse rapide, avec un temps de résidence de quelques secondes, favorise la formation des bio-huiles (50 à 70% en masse). Par ailleurs, l'augmentation du temps de séjour favorise la décomposition thermique des composés volatiles, facilite l'élimination des hétéroatomes présents dans la biomasse et augmente la teneur en carbone fixe du biochar. Les temps de séjour prolongés sont souvent utilisés pour assurer une carbonisation complète et améliorer la stabilité du biochar.

Toutefois, le temps de résidence interagit avec d'autres paramètres opératoires, notamment la température finale, la vitesse de chauffe et la nature du précurseur. Ceci implique forcément une optimisation simultanée de l'ensemble de ces paramètres pour contrôler finement les caractéristiques et les performances électrochimiques du biochar. Dans le cas des applications en SC, un compromis doit être trouvé entre un bon rendement de production, un développement de la porosité et une amélioration de la conductivité électrique pour garantir l'obtention d'électrodes performantes.

2.4. Optimisation des propriétés du biochar par des méthodes de modification

Les propriétés du biochar peuvent être améliorées à travers des stratégies de modification pour répondre aux exigences des applications visées [111]. Les principales stratégies de modification comprennent :

- **Activation physique :** consiste à traiter thermiquement le biochar dans des atmosphères oxydantes, telles que la vapeur ou le CO_2, afin de développer la surface spécifique et la porosité. Elle est particulièrement efficace pour améliorer l'adsorption des ions, l'interaction électrode/électrolyte et les performances électrochimiques par la suite [111].

- **Activation chimique :** implique l'utilisation d'agents chimiques tels que KOH, H_3PO_4 ou $ZnCl_2$ pour générer de nouveaux pores ou élargir ceux existants dans la matrice carbonée. Elle permet d'obtenir des biochars à surface spécifique élevée, avec des propriétés améliorées pour l'adsorption et le stockage d'énergie [71].

- **Fonctionnalisation :** permet d'introduire des groupes fonctionnels (carboxyles, hydroxyles, amines) sur la surface des biochars qui modifient leurs propriétés de surface (pH, mouillabilité par exemple), influençant les interactions électrode/électrolyte. Cette méthode peut être intégrée au processus d'activation chimique alcaline ou acide, au cours duquel des sites acides et basiques sont introduits à la surface du biochar.

- **Dopage par hétéroatomes :** consiste à introduire des hétéroatomes (N, P, O, S) dans le réseau carboné afin de modifier la réactivité du biochar et sa mouillabilité. Cette méthode permet également d'introduire des sites électroactifs contribuant à une pseudocapacité additionnelle, augmentant les performances capacitives des électrodes dopées. [113].

- **Imprégnation et incorporation de catalyseurs :** consiste à incorporer des métaux (Fe, Ni, Co, Mo, Ca) dans la matrice carbonée, jouant le rôle de catalyseur au cours du traitement thermique. Ces catalyseurs favorisent la graphénisation à des températures modérées et améliore la conductivité électrique, essentielle pour les applications en électrode [114].

Ces différentes techniques permettent de modifier la structure, la composition ainsi que les groupements de surface du biochar, afin d'optimiser sa conductivité électrique, sa porosité hiérarchisée, sa surface spécifique et sa chimie de surface **(Fig. 18)**. Les sections suivantes décrivent succinctement les mécanismes d'activation (physique et chimique) et de l'imprégnation métallique, qui constituent des stratégies couramment utilisées pour optimiser les performances du biochar en tant que matériau d'électrode pour les SC.

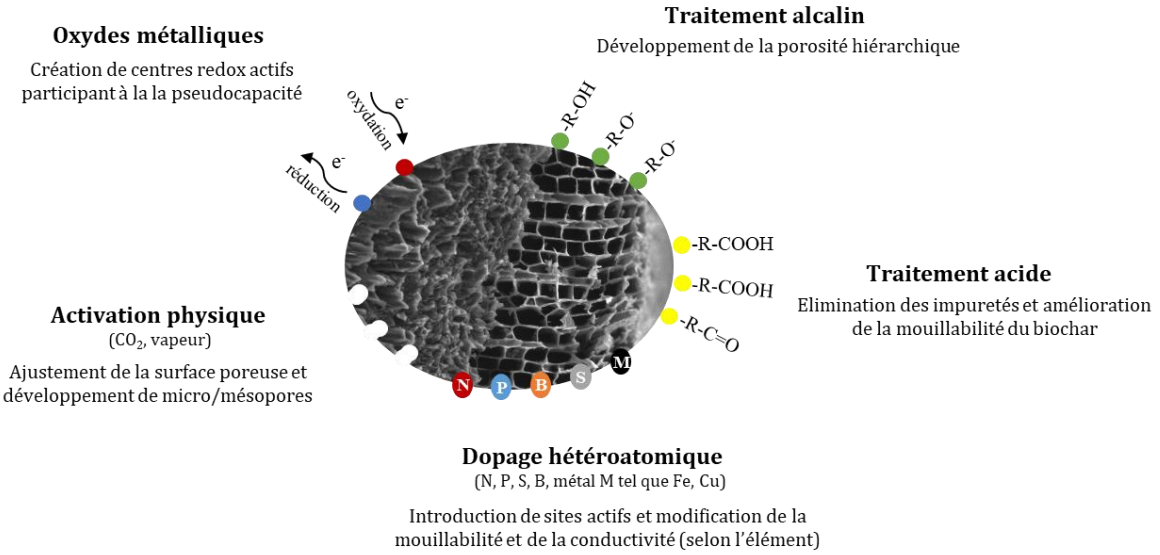


Fig. 18 Schéma illustrant les principaux types de modifications du biochar et leurs effets potentiels sur ses performances électrochimiques dans les SC.

2.4.1. Activation physique

L'activation physique repose sur un procédé en deux étapes :

- **Étape 1 :** La carbonisation :

Dans un premier temps, la biomasse subit un traitement thermochimique, sous atmosphère inerte, à des températures comprises entre 300 et 700 °C. Cette étape permet d'éliminer une grande partie des composés volatils et d'amorcer la création des pores au sein de la matrice carbonée du biochar.

- **Étape 2 :** L'activation :

Dans un second temps, le matériau est soumis à une activation thermique à des températures supérieures à 700 °C, en présence de gaz oxydants tels que la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone (CO_2) [112]. Ces agents réactifs diffusent à l'intérieur de la structure du biochar, où ils interagissent avec la matrice carbonée pour produire des composés volatiles qui se libèrent sous l'effet de la chaleur. Ce processus provoque l'ouverture et l'élargissement des pores préexistants, tout en favorisant la formation de nouvelles structures poreuses. Les principales réactions impliquées lors de l'activation

physique au CO_2 (connu sous la réaction de Boudouard [115]) **(eq. 6)** et à la vapeur d'eau **(eq. 7)** sont présentées par les equations suivantes :

$$C + CO_2 \rightarrow 2\,CO \qquad (\mathbf{eq.6})$$

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \qquad (\mathbf{eq.7})$$

Les agents d'activation influencent différemment le développement de la porosité du biochar. La vapeur d'eau, en raison de la petite taille de ses molécules et de leur réactivité, favorise la formation d'une porosité hiérarchisée comprenant des micropores, mésopores et macropores, tout en introduisant des groupes oxygénés à la surface du matériau. Le CO_2, étant moins réactif, favorise principalement la formation des micropores, ce qui permet d'accroître la surface spécifique sans modifier significativement le diamètre des pores [116]. Le CO_2, disponible et beaucoup moins coûteux que la vapeur [25], constitue un agent d'activation efficace.

La durée d'activation agit en synergie avec la température et affecte également la distribution et la taille des pores. L'activation à la vapeur du biochar de coques de noix d'argan a été étudiée par *Zbair et al* [117]. L'augmentation de la durée de l'activation de 30 à 120 min, a permis d'obtenir une surface spécifique dominée par des micropores, augmentant de 1417 à 2853 m^2/g. Ceci met en évidence l'importance de contrôler le temps d'activation pour développer la porosité souhaitée. De manière similaire, pour l'activation au CO_2, une étude montre une amélioration significative de la surface spécifique, passant de 800 m^2/g à 1520 m^2/g lorsque le temps d'activation passe de 30 à 300 minutes, lors d'une pyrolyse réalisée à 800 °C [25].

Cependant, il convient de noter que le temps d'activation reste relativement long, entraînant des coûts énergétiques importants, en particulier à grande échelle. Un temps d'activation trop court entraîne une ouverture incomplète des pores, tandis qu'une activation prolongée favorise l'élargissement progressif des micropores en mésopores, qui peuvent évoluer en macropores, ce qui peut réduire la surface spécifique. Ce comportement a été observé dans une étude de Jung *et al.* [115] portant sur l'activation physique de biochar à base de bois de chêne. Dans cette étude, les biochars ont été carbonisé sous N_2 à un débit de 10 L/min, avec un gradient de température de 10 °C/min pour atteindre 500 °C. Le CO_2 a ensuite été introduit au même débit pour atteindre 800 °C, en variant le temps d'activation à 60, 120, 180 minutes. Les propriétés texturales obtenus montrent une augmentation de la surface spécifique de 716 m^2/g à 850 m^2/g lorsque le temps d'activation passe de 60 à 120 min. Toutefois, une activation prolongée de 180 min conduit à une diminution de la surface spécifique à 799 m^2/g. Ces résultats sont en cohérence avec l'évolution des volumes des micropores et des mésopores, qui présentent les mêmes tendances en fonction de la durée d'activation. Cette étude souligne l'importance de déterminer une durée d'activation optimale afin d'éviter une oxydation intensive du matériau. Dans cette même étude, l'activation au CO_2 a été également réalisée à une température plus élevée, soit 900 °C, en maintenant les mêmes durées d'activation testées préalablement. Les surfaces spécifiques chutent significativement de 1126 m^2/g à seulement 1,7 m^2/g et 2,2 m^2/g, lorsque le temps d'activation augmente de 60 à 120 puis 180 min. L'effondrement brusque de la porosité est attribué à une dégradation sévère du squelette carboné, provoquée par l'oxydation intense à cette température. Cette étude montre que l'activation au CO_2 entre 800 et 900 °C favorise d'abord l'élimination des matières volatiles et le développement des micropores via la réaction de Boudouard. Lorsque le temps d'activation devient excessif, les micropores s'élargissent en mésopores, pouvant mener à la destruction de la structure carbonée, entraînant une perte quasi totale de porosité. Ces résultats soulignent l'importance de contrôler la température et la durée d'activation afin de préserver le réseau poreux et d'obtenir des surfaces spécifiques élevées.

L'activation physique au CO_2 du biochar dérivé de la cellulose a été étudiée à des températures comprises entre 500 et 950 °C, pour une durée d'activation d'une heure **(Fig. 19)** [118]. La surface spécifique a progressivement augmenté avec la température d'activation pour atteindre une surface maximale de 2186 m^2/g. De plus, un élargissement des micropores a été observé de 0,23 à 1,8 nm avec l'élévation de la température de 500 à 900 °C. De même, dans une autre étude portant sur l'activation physique au CO_2 d'un biochar obtenu à partir de résidus de transformation du bois, la surface spécifique

est passée de 580 m^2/g pour le biochar non activé à 1216 m^2/g après activation. Cette augmentation met en évidence l'efficacité de cette méthode dans le développement de la surface spécifique des matériaux carbonés activés [25].

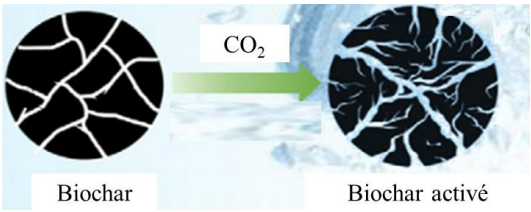


Fig. 19 Activation physique du biochar par du CO_2 [87].

Le contrôle précis des paramètres d'activation : temps, durée et nature du gaz oxydant, est essentiel pour optimiser la structure poreuse du biochar et maximiser l'accessibilité ionique, paramètre déterminant pour le stockage capacitif. L'activation physique permet d'obtenir des biochars présentant un compromis optimal entre une surface spécifique élevée et une porosité hiérarchisée développée, caractéristiques recherchées pour les applications en SC.

2.4.2. Activation chimique

L'activation chimique est une méthode efficace pour accroître la surface spécifique du biochar, développer sa structure poreuse et introduire des groupes fonctionnels à sa surface. Cette technique peut être appliquée soit directement sur la biomasse avant pyrolyse, soit sur le biochar après sa formation. Dans le premier cas, la biomasse est préalablement imprégnée par un agent chimique, tel que du KOH, H_3PO_4, $ZnCl_2$, HCl ou HNO_3, puis pyrolysée en atmosphère inerte. Après la pyrolyse, le biochar est généralement lavé à l'eau pour éliminer les résidus chimiques. La répartition des agents chimiques dans la matrice de la biomasse avant la pyrolyse joue un rôle clé dans le développement de la porosité et de la fonctionnalité des produits finaux. Dans le second cas, le biochar est d'abord produit par pyrolyse de la biomasse, puis trempé dans une solution contenant des agents chimiques avant d'être soumis à un traitement thermique secondaire. Bien que cette approche implique une consommation d'énergie plus importante, elle offre une flexibilité pour ajuster les propriétés structurales et physico-chimiques du biochar lorsque ses propriétés initiales ne sont pas suffisantes pour une application visée.

Oginni *et al.* [119] ont étudié l'effet de l'activation directe et indirecte par le KOH sur le Miscanthus. Selon leur étude, la pyrolyse de la biomasse préalablement imprégnée de KOH permet d'obtenir une surface spécifique nettement plus élevée (1596 m^2/g) que celle obtenue lorsque l'activation a eu lieu après la production du biochar (957 m^2/g). Sur la base de ces résultats, et afin de réduire les coûts liés au procédé d'activation, les approches reposant sur une activation directe (pré-pyrolytique) seront privilégiées dans le cadre de ces travaux.

- Activation à l'acide nitrique :

L'activation chimique à l'acide nitrique (HNO_3) permet d'introduire des groupements fonctionnels oxygénés ou nitrés à la surface du biochar. Ces groupements améliorent principalement le caractère hydrophile des biochars activés et favorise ainsi l'interaction entre l'électrode et l'électrolyte aqueux.

À basse température, l'activation à l'acide nitrique passe par deux réactions : l'oxydation et la nitration. Au cours de l'oxydation, les cycles aromatiques s'ouvrent et forment un diacide carboxylique, tandis que les chaînes latérales aliphatiques s'oxydent en esters, aldéhydes ou alcools. L'augmentation

de la température jusqu'à 100 °C joue un rôle clé dans la formation d'un plus grand nombre de groupements carboxyles et hydroxyles **(Fig. 20)** [111]. Ainsi, le traitement oxydant à l'acide nitrique favorise l'enrichissement du biochar en groupes fonctionnels oxygénés, notamment les groupes carboxyles et carbonyles, mais conduit à une diminution de son caractère aromatique.

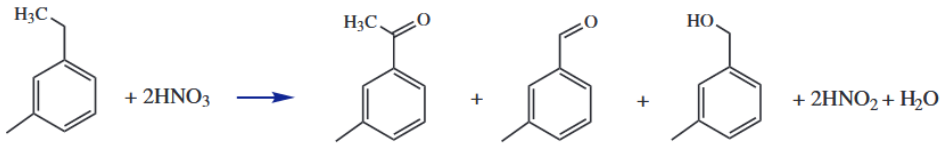


Fig. 20 Oxydation des cycles aromatiques par l'acide nitrique.

Parallèlement, la nitration est une réaction de substitution électrophile déclenché par l'ion nitronium NO_2^+, généré par la dissociation de l'acide nitrique selon le mécanisme présenté par les équations suivantes **(eq. 8)**, **(eq. 9)** :

$$2\,HNO_3 \rightarrow H_2NO_3^+ + NO_3^- \qquad (\mathbf{eq.\,8})$$

$$H_2NO_3^+ \rightarrow NO_2^+ + H_2O \qquad (\mathbf{eq.\,9})$$

Cet ion s'additionne sur les cycles aromatiques via des réactions de déprotonation pour former des groupes nitro. Les structures aromatiques carbonées réagissant avec HNO_3 peuvent également former une structure organique contenant des groupes nitro-oxygène **(Fig. 21)**. Les nitrates organiques, relativement instables, se décomposent partiellement à 200 °C et disparaissent complètement à 400 °C. Cette décomposition thermique s'accompagne d'un réarrangement intramoléculaire avec la formation d'intermédiaires iono-radicaux conduisant à la formation de groupes carbonyles (C=O) [111].

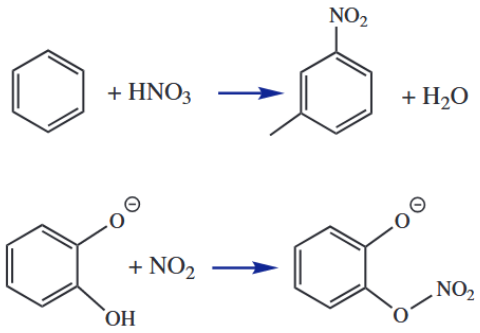


Fig. 21 Nitration des cycles aromatiques.

A des températures d'action élevées (~ 800 °C), l'oxydation devient plus importante et provoque une réduction de la teneur en carbone. Ceci est provoqué par la décomposition des structures aliphatiques et la substitution des cycles aromatiques par des groupements oxygénés.

L'activation des biochars affecte d'avantages sa surface spécifique et sa structure poreuse. Une étude menée par Peiris *et al.* [120] a examiné l'influence de l'activation chimique à l'acide nitrique sur les propriétés physico-chimiques du biochar issu de déchets de thé. Le biochar pyrolysé à 700 °C puis activé à l'acide nitrique présente une surface spécifique de 216,3 m^2/g contre 8,1 m^2/g pour le biochar non activé. Cette augmentation est attribuée au pouvoir oxydant de l'acide nitrique, qui élimine les impuretés inorganiques et réduit la teneur en cendres de 9,2 à 2,5 % après traitement à l'acide. Par ailleurs, l'acide nitrique a favorisé l'introduction de groupes fonctionnels oxygénés, notamment des groupes carboxyles, justifiés par le pic carbonyle intense observé entre 1690 et 1720 cm^{-1} dans le spectre

Raman. Cette restructuration du biochar explique l'amélioration des surfaces spécifiques après activation à l'acide nitrique.

Cependant, une autre étude indique que l'acide nitrique n'entraîne qu'une faible augmentation de la surface spécifique des biochars, voire une réduction de celle-ci, contrairement aux activations réalisées avec des agents alcalins tels que le KOH [76]. Dans un premier temps, cet agent oxydant permet de dissoudre les substances inorganiques présentes dans la biomasse (Fe_2O_3, SiO_2 par exemple), ce qui peut légèrement élargir les pores. Cependant, à mesure que l'oxydation progresse, la dégradation des structures carbonées et la formation de groupes fonctionnels oxygénés conduisent à l'obstruction des micropores. Des observations montrent même une diminution des mésopores et une transformation des micropores et des mésopores en macropores, phénomène défavorable aux performances du stockage capacitif [111].

2.4.3. *Comparaison : activation chimique vs. activation physique*

Taurbekov *et al.* [121] ont mené une étude sur l'activation chimique au KOH et sur l'activation physique en présence de CO_2 des coques de noix et des balles de riz. Dans le cas de l'activation chimique, la biomasse a été d'abord carbonisée à 550 °C pendant 2 h sous azote puis imprégné au KOH avec un rapport KOH/biochat de 1 : 4. L'activation chimique a eu lieu à une température de 850 °C pendant 90 min dans une atmosphère inerte sous argon. Les échantillons obtenus ont été lavés puis séchés à 120 °C pendant 12 h. Pour l'activation physique, la biomasse a été activée par du CO_2 à 850 °C pendant 90 min dans une atmosphère inerte. L'activation chimique s'est révélée plus efficace que l'activation physique au CO_2 pour améliorer la surface spécifique des biochars : 2850 m^2/g contre 2100 m^2/g pour la coque de noix activé respectivement par KOH et par CO_2, et 2250 m^2/g contre 1300 m^2/g pour la balle de riz activé chimiquement et physiquement respectivement. De plus, les isothermes d'adsorption/désorption de N_2 révèlent que l'activation via le KOH favorise principalement le développement de la microporosité, tandis que l'activation par le CO_2 contribue à l'élargissement de la structure microporeuse existante en mésopores dans les conditions d'activation choisies dans cette étude. Les capacités spécifiques obtenues sont plus importantes pour les électrodes à base de biochars activés au KOH. Ceci s'explique par le développement d'une structure poreuse hiérarchisée (micropores et mésopores) par le KOH, favorisant à la fois un transport des rapides des ions via les grands mésopores et une capacité de stockage élevée via les micropores et les mésopores étroits.

Sun *et al.* [98] ont étudiée l'effet de l'activation physique par le CO_2 et la vapeur d'eau, ainsi que l'activation chimique par du KOH, sur les propriétés des biochars à base de chêne et leur performance en tant que matériaux d'électrode des SC. L'activation physique a été réalisée en chauffant le réacteur à la température d'activation de 900 °C dans une atmosphère inerte d'argon. Une fois la température stabilisée, le CO_2 a été introduit pendant 90 min à cette température. Pour l'activation à la vapeur d'eau, de l'eau ultrapure a été alimentée en continu dans le réacteur à l'aide d'une pompe à seringue pour produire de la vapeur par évaporation pendant 60 min à 900 °C dans une atmosphère inerte. Concernant l'activation chimique, le biochar a été mélangé avec du KOH (1 : 1 rapport massique) et 50 mL d'eau ultrapure puis séché à 100 °C. Le solide obtenu a été ensuite activé par chauffage à 700 °C dans une atmosphère d'argon pendant 1 h, puis lavé à l'acide pour éliminer les ions K^+ avant d'être séché à 105 °C. Les caractérisations structurales des échantillons montrent une amélioration de la surface spécifique après activation. Le biochar à base de chêne issu de l'activation physique à la vapeur d'eau et au CO_2 ont présenté des surfaces spécifiques similaires de 730 et 723 m^2/g, respectivement. Cette valeur est plus élevée pour les biochars obtenus par activation chimique au KOH (854 m^2/g). La conductivité des échantillons a été également mesurée. Il a été constaté que l'activation améliore les performances électriques de ces matériaux, avec une conductivité maximale observée pour les échantillons activés au CO_2 (581,3 S/m), suivi de ceux activés à la vapeur d'eau (349,8 S/m). Les échantillons ayant subi une activation chimique (162,0 S/m) ont présenté une conductivité inférieure à celle des échantillons activés physiquement, tout en restant plus conducteur que des échantillons non activés (0,014 S/m).

Les méthodes d'activation physique et chimique constituent des approches d'amélioration de la conductivité du biochar, en optimisant simultanément sa structure poreuse et son organisation graphitique. Une étude menée sur la paille de blé a montré une augmentation de la conductivité électrique après activation [98]. Le biochar non activé présentait une conductivité de 0,1 S/m, tandis que ceux activés au CO_2, à la vapeur d'eau et au KOH présentaient une conductivité de 316,7 S/m, 211 S/m et 99,5 S/m, respectivement. Ces résultats mettent en évidence l'amélioration significative des propriétés électriques du biochar activé, en particulier pour l'activation physique (CO_2 et vapeur d'eau), qui s'est révélée plus efficace que l'activation chimique au KOH.

Les méthodes d'activation physique et chimique se distinguent par leurs mécanismes et leurs effets sur les caractéristiques du biochar. L'activation physique, réalisée généralement à haute température en présence de gaz oxydant, favorise le développement de la porosité par élimination non sélective du carbone de surface constituant le biochar. Cette méthode présente une simplicité du point de vue opérationnel, et ne nécessite pas l'utilisation de réactifs chimiques, mais requiert des températures plus élevées et des temps de traitement plus longs. À l'inverse, l'activation chimique agit de manière plus sélective en éliminant principalement les zones non graphitiques du carbone. Elle permet une activation plus rapide, sous des conditions mieux contrôlées, conduisant à la formation de biochar à surface spécifique élevée, à porosité hiérarchisée développée et à rendement en carbone élevé. Cependant, cette approche implique l'utilisation de réactifs souvent coûteux et difficilement recyclables, ce qui peut limiter son utilisation à grande échelle.

2.4.4. Imprégnation métallique au fer : Organisation de la structure du réseau carboné

L'imprégnation métallique consiste à introduire des ions métalliques au sein de la matrice carbonée du biochar afin de modifier sa structure et d'augmenter son degré d'organisation. Cette méthode est généralement réalisée avec des oxydes ou des sels métalliques, tels que le fer, le nickel, le cobalt ou le molybdène, reconnus pour leur activité catalytique [114]. L'imprégnation peut intervenir soit avant la pyrolyse, où les ions métalliques interagissent directement avec la biomasse durant sa carbonisation, soit après la pyrolyse, où les ions se fixent sur la surface et dans les pores du biochar, suivie d'un second traitement thermique.

Parmi ces métaux, le fer est le plus utilisé en raison de son fort pouvoir catalytique pour la graphénisation du biochar. Il permet d'abaisser la température de début de graphénisation de la matrice carbonée bien en dessous de sa température en absence de catalyseurs (> 2000 °C) à des températures plus modérées (< 1000 °C) [91]. L'imprégnation au fer est généralement réalisée par immersion de la biomasse dans une solution de sel de fer (chlorure ou nitrate), ou d'oxyde de fer, suivi d'un séchage puis d'un traitement thermique. Ce processus catalytique favorise la formation de feuillets de graphène mieux organisées, améliorant considérablement la conductivité électronique du biochar, essentielle pour la mise en place des électrodes d'EDLC. De plus, il contribue à la création des sites actifs répartis dans la matrice poreuse, ce qui peut améliorer à la fois le transfert d'électrons et l'adsorption des ions à l'interface électrode/électrolyte.

Des études ont révélé que le nitrate de fer est plus efficace que les chlorures ou le sulfate de fer, en raison de sa meilleure dispersion dans la biomasse [72]. Yan *et al.* [122] ont comparé différents sels de fer pour la conversion catalytique de la lignine kraft en nanomatériaux graphéniques. La lignine kraft a été mélangée à différents types de sel à base de fer (nitrate de fer, du chlorure de fer (II) et (III) et du sulfate de fer) puis traitée thermiquement à 1000 °C dans une atmosphère d'argon. Parmi ces quatre sels, le nitrate de fer (III) s'est avéré être le catalyseur le plus efficace, présentant la surface spécifique la plus élevée de 108 m^2/g contre 60 m^2/g pour les échantillons imprégnés au chlorure de fer (III), par exemple. La performance catalytique médiocre des chlorures de fer s'explique par l'agglomération des particules sur les surfaces du matériau, ce qui entrave l'interaction entre le fer et les groupes fonctionnels de la lignine et limite la dispersion du fer au sein de la matrice carbonée, réduisant ainsi son efficacité.

Toutefois, les performances supérieures du nitrate de fer ont été attribuées à sa faible température de décomposition, à sa dispersion homogène et à sa forte interaction avec les groupes fonctionnels de la lignine, ce qui en fait le catalyseur le plus approprié pour la synthèse des matériaux graphéniques.

E. Thompson *et al.* [123] ont étudié la synthèse, en une seule étape, de carbone graphitique tubulaire nanostructuré à partir de biomasse lignocellulosique, en présence d'un catalyseur à base de fer. La biomasse a été imprégnée d'une solution de nitrate de fer, puis soumise à un traitement thermique sous atmosphère inerte. Au cours de cette pyrolyse, la formation in situ de nanoparticules de carbure de fer a été mise en évidence, servant de catalyseurs pour la croissance de nanotubes graphitiques multiparois et révélant une synergie entre le fer métallique (Fe) et le carbure de fer (Fe_3C). Lors de l'imprégnation au nitrate de fer, le précurseur se décompose pendant le traitement thermique, générant des nanoparticules d'oxyde de fer (III), du dioxyde d'azote et de dioxygène **(eq. 10),** avant de former du carbure et du fer métallique à des températures inférieures à 1000 °C **(eq. 11)**.

$$4\,Fe\,(NO_3)_3 \;\rightarrow\; 2\,Fe_2O_3 + \;12\,NO_2 + \;3\,O_2 \qquad (\mathbf{eq.10})$$

$$2\,Fe_2O_3 + 4\,C \rightarrow\; Fe_3C + Fe + \;3\,CO_2 \qquad (\mathbf{eq.11})$$

Pour la synthèse de carbones mésoporeux, des sels inorganiques comme le ZnO, le MgO, le CaO et le $CaCO_3$ ont également été utilisés comme matrices internes (endo template). Gu *et al.* [124] ont démontré que l'acétate de calcium jouait le rôle d'un agent catalytique dans la dégradation des déchets textiles en matériaux carbonés mésoporeux. Le CaO et le $CaCO_3$ formés au cours du processus pyrolytique ont agi comme matrice modifiant la structure du biochar et conduisant à l'obtention d'une surface spécifique élevée de 1107 m^2/g.

Peter *et al.* [125] ont démontré que l'imprégnation directe de la biomasse au fer avant pyrolyse, combinée à un prétraitement par ultrasons, améliore le rendement, la stabilité thermique et la dispersion des particules de fer, renforçant ainsi l'effet catalytique.

Une autre étude a exploré l'effet de la température de graphitisation et de la teneur en fer sur la taille des cristallites graphitiques et le degré de graphitisation [107]. Dans ce travail, le biochar imprégné au fer a été soumis à des traitements thermiques dans une plage de températures allant de 800 à 1300 °C, avec des teneurs en fer comprises entre 0 et 33,6 % en masse. Les résultats ont montré qu'une température de graphitisation plus élevée et un rapport massique catalyseur/biochar plus important favorise la formation de cristallites graphitiques de plus grande taille avec une meilleure organisation.

Sun *et al.* montrent [98] des résultats qui contredisent les opinions communs selon laquelle la conductivité électrique des matériaux est positivement corrélée à leur état de graphitisation. Selon cette étude, cette conductivité dépend non seulement de leur degré de graphitisation mais également de leur surface spécifique et leur porosité. Une surface spécifique très élevée contribue à l'élargissement du gap entre les atomes de carbone, ce qui entrave le transport des électrons et contribue à des résistances électriques plus importantes.

Dans l'ensemble, l'incorporation de métaux au sein de la biomasse constitue une stratégie efficace pour moduler la structure et les propriétés du biochar produit. Ces métaux jouent un rôle catalytique en favorisant la graphénisation et l'organisation des feuillets de carbone, tout en améliorant le transfert électronique et en générant des sites actifs au sein de la matrice carbonée. Cependant, l'amélioration de la conductivité n'est pas systématique, même avec des degrés de graphénisation avancés, car elle dépend étroitement de la connectivité du réseau carboné. Une distribution hétérogène des particules et une augmentation excessive de la surface spécifique peut limiter la formation de réseaux conducteurs continus et engendrer des discontinuités électriques.

Au vu des travaux reportés, le nitrate de fer apparaît comme l'un des catalyseurs les plus performants. Sa bonne dispersion dans la biomasse, sa faible température de décomposition et sa forte interaction avec les groupes fonctionnels des biopolymères lui confèrent une activité catalytique supérieure à celle d'autres sels à base de fer. Cette approche permet de synthétiser des matériaux

carbonés adaptés à des applications avancées, notamment comme électrodes des dispositifs de stockage électrostatique de charge.

3. Applications du biochar

En raison de ses propriétés physico-chimiques remarquables, le biochar trouve des applications dans de nombreux domaines **(Fig. 22)**. L'une des premières applications du biochar concerne l'amendement des sols [126]. Dans cette application, le biochar contribue à améliorer la structure et l'aération du sol, augmente sa capacité de rétention d'eau et favorise la disponibilité des nutriments. Grâce à sa stabilité et sa longue stabilité dans le sol, le biochar contribue à la séquestration du carbone atmosphérique, participant à la réduction des émissions de gaz à effet de serre [127]. Ce matériau carboné est également utilisé comme un adsorbant, pour l'élimination des contaminants dans le sol [88], l'eau [128] et l'air [129], grâce à sa grande surface spécifique et à sa porosité élevée. Dans le domaine de la catalyse hétérogène, le biochar agit comme support de catalyseurs ou comme catalyseur actif dans les procédés d'hydrolyse de la biomasse, la déshydratation et la production de biodiesel en raison de ses propriétés adaptables et de sa grande surface spécifique [125]. Enfin, dans le domaine de l'électrochimie, le biochar est étudié comme matériau d'électrode pour les piles à combustible [130] et les supercondensateurs [26], grâce à sa conductivité électrique, sa structure poreuse et son faible coût, ce qui en fait une alternative prometteuse aux matériaux conventionnels [127].

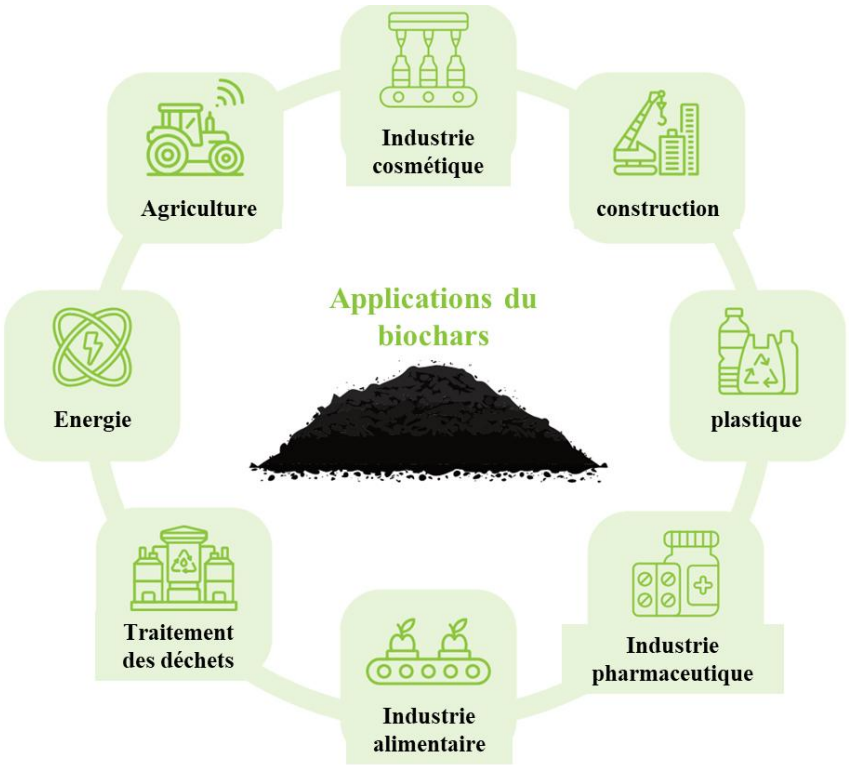


Fig. 22 Les divers domaines d'application des biochars [131]

4. Etat de l'art : Performance du biochar comme matériaux actifs d'électrodes des EDLC

Dans un contexte de transition énergétique et de recherche croissante sur des matériaux durables, abondants et peu coûteux, le biochar a émergé comme une alternative prometteuse aux matériaux

carbonés conventionnels pour les dispositifs de stockage d'énergie. Son intérêt réside dans ses propriétés remarquables, notamment sa surface spécifique élevée, sa porosité développée, ses bonnes performances électriques, ainsi que la possibilité d'ajuster ses caractéristiques par des procédés de modifications pré- ou post-pyrolytiques (activation chimique ou physique, fonctionnalisation de surface, choix des conditions de pyrolyse, par exemple). Ces ajustements permettent d'optimiser les performances du biochar en tant que matériau d'électrode pour les EDLC, dont le mécanisme de stockage repose sur l'accumulation électrostatique des charges à l'interface électrode/électrolyte. L'efficacité de ce stockage dépend fortement de la surface accessible, de la connectivité du réseau poreux et de la conductivité électrique du matériau.

Ainsi, cette section présentera un état de l'art détaillé des avancées récentes concernant les performances électrochimiques des électrodes à base de biochar, en soulignant à la fois les effets des conditions de synthèse et des méthodes de modifications sur les caractéristiques du biochar et ses performances. Elle exposera également les lacunes identifiées dans la littérature ainsi que la justification des choix méthodologiques adoptés dans ces travaux.

4.1. Effet de la température de pyrolyse sur les performances électrochimiques des électrodes à base de biochar

La température de pyrolyse de la biomasse constitue un paramètre clé pour le contrôle des propriétés des biochars, en particulier lorsqu'ils sont destinés à être utilisés comme matériaux actifs d'électrodes pour les condensateurs électrochimiques à double couche (EDLC). Dans les sections précédentes, l'influence de ce paramètre sur les propriétés physicochimiques des biochars a été examinée, notamment la conductivité électrique, la volatilisation des groupes fonctionnels de surface et le développement de la structure poreuse. La présente section s'intéresse à la corrélation entre les caractéristiques des biochars obtenus et leurs performances électrochimiques, évaluées en termes de capacité spécifique dans une configuration symétrique de supercondensateur.

Wu *et al.* [132] ont synthétisé un biochar en forme de bâtonnets à partir de fleurs d'albizia (FA) par carbonisation à 600 °C sous argon, suivie d'une activation chimique avec du KOH (rapport 3:1, précurseur/KOH) à différentes températures (700, 800 et 900 °C). Les échantillons obtenus, désignés FA700, FA800 et FA900 selon la température d'activation, ont été lavés à l'acide chlorhydrique, rincés à l'eau déminéralisée puis séchés. Un échantillon non activé (FA) a aussi été préparé pour comparaison. L'analyse par adsorption de N_2 a montré que l'augmentation de la température d'activation améliore nettement la surface spécifique (jusqu'à 2757,63 m^2/g pour FA900) et le volume des pores. La surface spécifique passe de 1581,98 m^2/g pour FA700, à 2541,62 m^2/g pour FA800, puis atteint un maximum de 2757,63 m^2/g pour FA900. De même, le volume des pores évolue de 0,75 cm^3/g (FA700) à 1,31 cm^3/g (FA800), pour atteindre 1,47 cm^3/g avec FA900, confirmant l'effet bénéfique de la température sur le développement de la porosité. Les tests électrochimiques ont révélé que FA900 présentait la capacité spécifique la plus élevée (390 F/g), surpassant FA700 (340 F/g), FA800 (362 F/g) et FA (81 F/g), à la même densité de courant de 1 A/g. Cette performance est attribuée à leur grande surface spécifique, la structure poreuse hiérarchisée, combinant des micropores favorisant le stockage de charge et des mésopores et macropores contribuant au transport ionique, ainsi qu'à une forte teneur en azote dopé, qui ensemble optimisent le comportement du matériau en tant qu'électrode pour le stockage de charges électrostatiques.

Une autre étude traite également de l'influence des conditions de pyrolyse, notamment la température de pyrolyse, sur les propriétés des biochras obtenus et leurs performances électrochimiques. Elle investigue les biochars issus de graines de litchi (LBC) et des pommes de pin (PBC) [133]. Trois températures de pyrolyse ont été étudiées : 600, 700 et 800 °C pour chacun de ces précurseurs. Les capacités spécifiques obtenues présentent une corrélation avec l'évolution des surfaces spécifiques. Pour les LBC, riches en hétéroatomes, la capacité spécifique augmente entre de 301 F/g pour LBC-600 à une valeur maximale de 572 F/g pour LBC-700, avant de diminuer à 351 F/g pour LBC-800. Cette tendance est cohérente avec l'évolution de la surface spécifique, qui augmente de 336 m^2/g à 372 m^2/g en passant

de 600 à 700 °C, puis diminue légèrement à 364 m^2/g au-delà de cette température. Cette baisse s'explique par l'effondrement et le rétrécissement de la matrice carboné avec l'augmentation de la température de pyrolyse, entraînant une perte partielle de la porosité. Par ailleurs, l'élévation de la température provoque la disparition progressive des groupes fonctionnels de surface, réduisant leur contribution au stockage d'énergie et expliquant ainsi la baisse des performances observées à 800 °C. Cependant, pour les LBC, une biomasse moins riche en hétéroatomes, bien que la surface spécifique suive une tendance similaire à celle des LBC (213 → 296 → 276 m^2/g), la capacité spécifique augmente progressivement (198 → 250 → 297 F/g) entre 600 et 800 °C, sans atteindre de maximum à 700 °C, mais reste néanmoins inférieure à celle des PBC obtenus à toutes les températures de pyrolyse testées.

Cette différence dans les valeurs de surfaces spécifiques peut s'expliquer par la composition intrinsèque des précurseurs : les graines de litchi contiennent généralement davantage d'azote, d'oxygène et de soufre, comme le montrent les analyses élémentaires, ce qui favorise la formation de groupes fonctionnels polaires et de sites pseudocapacitifs, améliorant ainsi les performances de stockage de charge. De plus, cette étude met en évidence la relation complexe entre la température de pyrolyse, la surface spécifique et les performances électrochimiques des électrodes, tout en soulignant que les précurseurs ne réagissent pas tous de la même manière. Certaines biomasses présentent des propriétés optimales à des températures élevées, toutefois, au-delà d'un certain seuil, un risque de dégradation structurale et de blocage des pores peut apparaître. Ces résultats rendent difficile l'établissement d'une conclusion générale et souligne la nécessité d'évaluer chaque biomasse en fonction de sa nature et sa composition.

L'optimisation de la température de pyrolyse constitue un paramètre essentiel pour concilier surface spécifique, porosité, conductivité, stabilité et connectivité entre les particules de carbone, afin d'obtenir un matériau à la fois performant et durable. Dans cette optique, les travaux menés au cours de cette thèse ont porté sur l'étude de quatre températures de pyrolyse : 800 °C, 900 °C, 1000 °C et 1100 °C, dans le but de déterminer la température optimale. Ce choix s'appuie sur des travaux antérieurs montrant une amélioration notable des performances électrochimiques au-delà de 700 °C. Par ailleurs, une étude réalisée dans notre laboratoire sur du bois de cèdre pyrolysé entre 400 °C et 900 °C a révélé une augmentation marquée de la conductivité avec la température [101]. Ces résultats ont motivé l'exploration de températures plus élevées afin de vérifier si cette tendance se poursuit et si elle permet d'obtenir un matériau carboné encore plus conducteur, plus stable et présentant une structure plus organisée. L'élévation de la température reste cependant encadrée afin de limiter la formation de composés toxiques, notamment les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), et de maîtriser la consommation énergétique du procédé, et de tenir compte des contraintes liées aux procédés à l'échelle du laboratoire.

4.2. Effet de l'activation physique au CO_2 sur les performances électrochimiques des électrodes à base de biochar

Ding *et al.* [134] ont étudié l'effet de l'activation physique au CO_2 sur les propriétés des biochars issu de pulpe de haricots ainsi sur leurs performances électrochimiques. Selon cette étude, la capacité spécifique augmente significativement, passant de 20 F/g pour les biochars non activés à 100 F/g après activation. Cette amélioration des performances est corrélée au développement de la microporosité, se traduisant par une élévation de la surface microporeuse de 0,02 m^2/g pour les biochars non activés à 317,3 m^2/g après activation au CO_2. De même, la surface spécifique totale augmente après activation physique, passant de 6,1 m^2/g à 558,2 m^2/g. Par ailleurs, l'activation physique s'est révélée bénéfique pour réduire le désordre au sein de la structure carbonée, en améliorant le degré de graphitisation, comme en témoigne la diminution du rapport I_D/I_G de 1,88 à 1,49 des spectres Raman.

Une autre étude menée par Rawat *et al.* [135] a examiné l'effet de l'activation physique au CO_2 sur du biochar à base de graines de litchi. Les résultats indiquent une amélioration significative des performances électrochimiques, ou la capacité spécifique passe de 190 F/g pour les électrodes non activées à 493 F/g après activation physique, à une densité de courant de 1 A/g. Cette amélioration

s'explique par le rôle du CO_2 dans l'optimisation de la structure poreuse du biochar. En fait, après activation, la surface microporeuse augmente de 282,77 m^2/g à 556,87 m^2/g, entraînant une élévation de de la surface spécifique de 372,02 m^2/g à 726,71 m^2/g. De plus, la teneur plus élevée en groupes fonctionnels de surface (9,1 % en O et 2.1 % N pour le biochar activé contre 5,3 % O et 1,8 % N pour le biochar non activé) améliore la mouillabilité de l'électrode activée et contribue à un stockage de charge supplémentaire grâce à la pseudo-capacité.

Ces résultats mettent en évidence l'efficacité de l'activation physique au CO_2 dans le développement de la microporosité, un paramètre essentiel pour le stockage de charge électrostatique. Bien que la littérature traite largement de l'activation au CO_2, peu d'études se sont spécifiquement intéressées à son impact sur la microporosité dans le contexte des matériaux d'électrodes des SC, ce qui rend cette approche particulièrement pertinente à approfondir. Par ailleurs, cette méthode a également été explorée dans d'autres domaines, tels que la catalyse pour la dégradation des composés phénoliques [118], l'élimination des phosphates et des nitrates dans le traitement des eaux usées [136], l'adsorption de métaux lourd comme le Pt(II) présents dans des solutions aqueuses [137], l'adsorption de polluant gazeux [115].

4.3. Effet de l'activation chimique à l'acide nitrique de la biomasse sur les performances électrochimiques des électrodes à base de biochar

Jiang *et al.* [138] ont étudié l'effet du traitement du bois de cèdre à l'acide nitrique (0,5 mol/L HNO_3) sur les performances électrochimiques des électrodes de biochar activé. Une nette amélioration de la capacité spécifique a été observée, passant de 14 F/g pour les électrodes non activées à 115 F/g après activation acide. Cette augmentation remarquable des performances s'accompagne toutefois d'une diminution de la surface spécifique de 433 m^2/g à 317 m^2/g, ainsi que d'une augmentation du désordre structural, mise en évidence par l'augmentation du rapport I_D/I_G dans les spectres Raman. Malgré la réduction de la surface texturale et de l'ordre cristallin, les performances électrochimiques s'améliorent grâce à l'introduction de groupes fonctionnels oxygénés lors du traitement acide. Ces groupes, bien qu'ils puissent obstruer partiellement les micropores, favorisent le développement d'une pseudocapacité, contribuant ainsi à une capacité supplémentaire.

Hao *et al.* [139] ont étudié l'effet du traitement des graines de camphre à l'acide nitrique (16 M HNO_3) sur les performances électrochimiques des électrodes. Une amélioration des performances a été observée après traitement, en passant de 250 F/g pour le biochar non activé à 384 F/g pour le biochar activé, à une densité de courant de 1 A/g. Ces résultats sont en cohérence avec l'évolution de la surface spécifique mesurée. En effet, l'activation chimique par HNO_3 a permis d'augmenter la surface spécifique de 14,34 m^2/g pour le biochar non activé à 470,50 m^2/g après activation de la biomasse tout en enrichissant le matériau en micropores, le diamètre moyen des pores passant de 7,98 nm à 1,67 nm. Cette augmentation de la porosité peut s'expliquer par la présence de sels de potassium inorganiques dans le biochar non activé, partiellement éliminés lors du traitement acide. Cette étude montre que cet agent chimique permet de réduire l'impureté présente au sein du biochar formé et contribue au développement d'une meilleure porosité améliorant la performance de ce matériau.

Jin *et al.* [140] ont étudié le traitement à l'acide nitrique des drêches de distilleries avec solubles, un sous-produit du processus de production d'éthanol à partir de maïs. Cette étude montre une amélioration des surfaces spécifiques des échantillons après traitement à l'acide nitrique, qui passent de 2959 m^2/g à 3310 m^2/g après traitement. De même, une augmentation des volumes des micropores et des mésopores a été déterminée. Le volume des micropores passe de 0,83 m^3/g sans traitement à 0,97 m^3/g après traitement et le volume de mésopores suit la même allure de 0,42 m^3/g sans traitement à 0,65 m^3/g après traitement. Les performances électrochimiques des électrodes montrent que le traitement à l'acide nitrique améliore légèrement la capacité spécifique de 260 F/g à 275 F/g à une densité de courant de 0,1 A/g. Cela peut s'expliquer par l'introduction des groupes fonctionnels oxygénés induite par l'oxydation à l'acide nitrique, ce qui améliore la mobilité ionique au sein la structure poreuse des

électrodes. De plus, le développement d'une porosité hiérarchisée, en particulier les mésopores, favorise la formation rapide de la double couche électronique.

Une étude menée par Nian *et al.* [141] a examiné l'effet de l'activation chimique à l'acide nitrique sur des tissus de carbone. Les résultats ont démontré que la température de pyrolyse influence significativement la surface spécifique des matériaux carbonés obtenus. Elle passe de 925 m^2/g à 1140 m^2/g lorsque la température de chauffe est augmentée de 150 °C à 600 °C, pour des échantillons ayant subi un traitement préalable à l'acide nitrique pendant 1 h. A titre comparatif, un échantillon non activé et pyrolysé à 900 °C, présente une surface spécifique de 1170 m^2/g, valeur proche de celle obtenue à 600 °C avec activation chimique préalable. Ceci souligne l'effet de l'activation sur les propriétés texturales des matériaux carbonés. Afin d'évaluer l'influence de l'activation chimique à l'acide nitrique dans cette étude, des cycles de charge/décharge à courant constant ont été réalisés pour mesurer la capacité des électrodes. Les résultats ont révélé une augmentation de la capacité de 135 F/g à 174 F/g, lorsque la température de chauffe des échantillons activés augmente de 150 °C à 450 °C. Au-delà de cette température, la capacité diminue à 154 F/g à 600 °C puis 111 F/g à 750 °C. Par ailleurs, les électrodes fabriquées à base de matériaux non activés et pyrolysés à 900 °C présentent la capacité la plus faible, soit 110 F/g, ce qui reste inférieur à celle des matériaux activés, même à basse température. Cette différence de performance s'explique par l'introduction des groupements oxygénés à la surface des biochars dû à l'activation chimique, permettant d'améliorer l'affinité à l'électrolyte aqueux utilisé dans cette étude (1 M H_2SO_4), entraînant une augmentation de la capacité de la double couche. Certains groupes fonctionnels oxygénés peuvent également participer à des réactions redox, améliorant ainsi la pseudocapacité.

Ces études mettent en évidence le rôle de l'activation au HNO_3 dans l'amélioration des performances électrochimiques des biochars activés. En effet, cet agent oxydant favorise l'élimination des espèces minérales susceptibles d'obstruer les pores du biochar, favorisant ainsi le développement des surfaces spécifiques développées et de meilleures performances. Toutefois, dans certains cas, l'activation à l'HNO_3 peut réduire la surface spécifique tout en contribuant à l'augmentation de la capacité par l'introduction de groupes fonctionnels oxygénés, qui génère des mécanismes de pseudocapacité supplémentaire. Par ailleurs, ces résultats soulignent l'importance de la nature de la biomasse, qui conditionne la manière dont l'agent oxydant agit durant le traitement thermique. Ils montrent également que la surface spécifique n'est pas le seul facteur déterminant des performances électrochimiques des matériaux carbonés. Même si la littérature ne s'accorde pas sur une conclusion générale concernant cet agent chimique, les résultats obtenus sont prometteurs, ce qui justifie d'élargir son étude dans le cadre de ces travaux.

4.4. Effet de l'imprégnation au nitrate de fer sur les performances électrochimiques des électrodes à base de biochar

Les composés à base de fer (sel de fer ou oxydes de fer) se révèlent être des catalyseurs efficaces pour le développement d'une structure organisée tendant vers des structures graphéniques, comme évoqué dans la section 2.4.4. De nombreuses études se sont intéressées à la catalyse graphitique des biochars en présence de composés à base de fer.

Une étude a analysé les performances électrochimiques de charbons actifs, issus des déchets de boulangerie et de marc de café, et imprégnés par des oxydes métalliques [142]. Pour les matériaux carbonés issus de déchets de boulangerie, la capacité spécifique passe de 12,1 F/g pour les électrodes non activées à 27,5 F/g et 26,5 F/g après imprégnation aux oxydes de fer, Fe_2O_3 (hématite) et Fe_3O_4 (magnétite), respectivement, à une vitesse de balayage de 5 mV/s. Ces résultats montrent une amélioration des performances après dopage par les oxydes de fer. À une vitesse de balayage de 100 mV/s, ces valeurs chutent pour atteindre au mieux 1,6 F/g après dopage au Fe_3O_4. Ceci s'explique par des limitations de diffusion à des vitesses de balayage élevées.

Pour le marc de café, le dopage par les oxydes ferreux et ferriques diminue au contraire les capacités : passant de 39,2 F/g pour l'échantillon brut à 18,6 F/g et 16,3 F/g après dopage au Fe_2O_3 et Fe_3O_4 respectivement, à 5 mV/s. La même tendance est observée à 100 mV/s, avec une diminution supplémentaire des valeurs. Cette perte de performance après imprégnation métallique s'explique par une l'agglomération et la distribution non homogène des particules métalliques à la surface du matériau carboné (observé par MEB) et par leur infiltration dans les pores, ce qui limite l'accès aux ions et réduit l'activation des réactions faradiques responsables de la pseudocapacité. Par ailleurs, cette étude met en évidence la réduction du Fe_2O_3 en Fe_3O_4 durant le traitement thermique. Ces composés intermédiaires participent aux réactions conduisant à la formation de fer métallique et de carbure de fer, servant de sites catalytiques pour la formation de feuillets graphéniques et améliorant ainsi la structure carbonée du matériau.

D'autres travaux ont exploré des applications variées du biochar fonctionnalisé au fer, notamment dans le domaine environnemental : immobilisation de l'ammonium, du nitrate, du phosphate et des métaux lourds dans un sol fertilisé avec du lisier de bovin [143], élimination de l'arsenic [144] ou le phosphate [145] des solutions aqueuses ou encore du bisphénol A [146], sans oublier des applications en catalyse [147]. D'autres parts, certaines études ont exploré cette méthode de modification dans le contexte du stockage d'énergie : utilisation du biochar fonctionnalisé comme anode dans les batteries Li-ion [148], synthèse de biochar dérivés de champignons imprégnés d'oxydes de fer pour des supercondensateurs asymétriques [149], ou encore évaluation des performances électrochimique mais de matériaux carbonés modifiés issus d'une mousse de carbone dérivée d'une résine cyanate [150], ou de tissu de carbone [151], et non de biochar .

Cependant, à ce jour, très peu d'études ont réellement exploré le biochar imprégné de fer comme matériau d'électrode dans les supercondensateurs symétriques de type EDLC. Le présent travail vise donc à appliquer et à évaluer cette stratégie de modification dans le domaine du stockage électrostatique d'énergie. L'intégration du fer en tant que catalyseur ne se limite pas à favoriser l'état d'organisation de la structure carbonée, mais influence également sa conductivité électrique, un paramètre important pour l'efficacité des électrodes, ainsi que la formation de sites actifs pouvant améliorer la capacité de stockage. Cette approche permet ainsi d'explorer la structuration du réseau carboné du biochar tout en réduisant l'énergie d'activation nécessaire grâce au catalyseur, ouvrant la voie à une optimisation prometteuse des matériaux d'électrodes, tout en limitant l'énergie requise pour la pyrolyse.

5. Conclusion et objectif de cette étude

Ce chapitre présente les constituants des SC de type EDLC ainsi que la problématique liée à l'utilisation de matériaux d'électrodes coûteux et non renouvelables, soulignant l'intérêt d'explorer des alternatives abondantes, naturelles et performantes. Le biochar apparaît comme un candidat prometteur pour les matériaux actifs des électrodes grâce à ses propriétés spécifiques : sa surface spécifique, sa porosité hiérarchisée, sa conductivité électrique ainsi que sa mouillabilité, des paramètres essentiels pour un stockage électrostatique efficace.

Les caractéristiques d'un biochar dépendent notamment de plusieurs paramètres dont la nature de la biomasse et la température de pyrolyse. L'état de l'art montre que les biomasses lignocellulosiques (BLC) favorisent la formation de structures poreuses hiérarchisées et de surfaces spécifiques élevées, des paramètres essentiels pour optimiser les performances des électrodes. Dans ce contexte, le bois de cèdre, le bambou et la paille de blé seront étudiés comme précurseurs, tandis qu'un biochar issu de la BNLC sera analysé afin d'évaluer l'effet de la composition minérale sur sa surface spécifique et ses groupes fonctionnels.

La température de pyrolyse constitue un paramètre clé : elle influence la structuration du réseau carboné, sa conductivité et la connectivité entre les particules de carbone au sein de ce matériau. Toutefois, des températures trop élevées peuvent provoquer un effondrement de la porosité. Cette étude

explorera donc une gamme de températures pour définir une condition optimale, alliant performances et consommation énergétique modérée.

Des méthodes de modification sont également nécessaires pour améliorer les propriétés du biochar. L'activation chimique à l'acide nitrique élimine les impuretés et introduit des groupes oxygénés participant au stockage pseudo-capacitif. L'imprégnation au fer, connue pour ses propriétés catalytiques, favorise la graphénisation du biochar et représente une voie encore peu explorée pour les électrodes de supercondensateur de type EDLC, malgré son potentiel pour améliorer les propriétés structurales et électriques. D'où l'intérêt d'explorer ces méthodes de modification au cours de ces travaux.

Les constituants des supercondensateurs de type EDLC utilisés dans cette thèse ont été fixés : une membrane en polypropylène assure l'isolation des électrodes tout en permettant le passage ionique, le sulfate de sodium est retenu comme électrolyte aqueux pour garantir un fonctionnement purement électrostatique, et des collecteurs de courant en aluminium complètent le dispositif. Cette configuration permettra d'étudier les performances d'électrodes à base de biochar, en établissant une corrélation entre la nature de la biomasse, les propriétés des matériaux obtenus, l'influence des techniques de modification et leurs impacts sur le comportement électrochimique des électrodes à base de biochar.

Chapitre II : Matériel et méthodes

Partie I : Matériel

1. Biomasses

Quatre types de biomasse lignocellulosique ont été utilisés comme précurseurs pour la fabrication des biochars : le bois de cèdre, la paille de blé, le bambou et le marc de café. Un textile cellulosique (100 % coton) a également été utilisé comme précurseur supplémentaire.

Le bois de cèdre et la paille ont été achetés auprès du fournisseur ManoMano. Le bambou a été prélevé localement et le marc de café a été collecté à la cafétéria du laboratoire Ampère. Le textile provient d'anciennes blouses du laboratoire.

2. Produits chimiques

Les produits chimiques employés au cours de cette thèse sont les suivants :

- **Chitosane ($C_{12}H_{24}N_2O_9$)** : référence *448877-50g*, fourni par Merck
- **Nitrate de fer nonahydraté ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$)** : pureté ≥ 99,95 %, référence *216828-1kg*, fournisseur **Merck**.
- **Sulfate de sodium (Na_2SO_4)** : pureté ≥ 99,0 %, référence *238597-1kg*, fourni par Merck.
- **Chlorure de potassium (KCl)** : pureté 99,0–100,5 %, référence *P3911-1kg*, fournisseur Merck.
- **Acide nitrique 69 % (HNO_3)** : fourni par Merck.
- **Éthanol (C_2H_5OH)** : pureté ≥ 99,9 %, fourni par Merck.
- **Poly(fluorure de vinylidène) (PVDF)** : référence *182702-100g*, fournisseur Merck.
- **Ferricyanure de potassium ($K_3[Fe(CN)_6]$)** : pureté 99 %, référence *223111000*, fourni par Acros Organic.
- **Ferrocyanure de potassium ($K_4[Fe(CN)_6]$)** : pureté 99 %, référence *211095000*, fournisseur Acros Organic.
- **Noir de carbone Vulcan XC72** : (carbone amorphe, >99 %), fourni par Carnot.

3. Eléments structurels

La cellule Swagelok (référence : AR01700) utilisée pour les caractérisations électrochimiques a été achetée auprès d'OrigaLys. Le séparateur employé dans la mise en place des supercondensateurs est une membrane en polypropylène (PP) fournie par Celgard (référence : Celgard® 3501).

Partie II : Méthodes

1. Choix de la biomasse

Dans ce travail de thèse, le choix des précurseurs s'est orienté vers différents types de biomasses : le bois de cèdre, le marc de café, le bambou, la paille de blé et le coton (textile) **(Fig. 23)**.

Le bois de cèdre a été sélectionné en raison de ses propriétés avantageuses pour la production de biochar, telles qu'une composition riche en composés aromatiques, une structure poreuse et une bonne stabilité thermique et mécanique.

Le marc de café a été étudié dans une perspective de valorisation, afin d'éviter qu'il ne soit réduit à un déchet dépourvu d'utilité. Par ailleurs, sa texture granulométrique fine constitue un atout en facilitant sa manipulation et son intégration dans les procédés de fabrication des électrodes pour SC.

Le bambou se caractérise par son abondance et sa croissance rapide, ce qui en fait une matière première facilement exploitable et renouvelable.

La paille de blé est un résidu agricole disponible en grande quantité qui offre un potentiel intéressant de valorisation en matériaux carbonés.

Enfin, le textile 100% coton a été étudié dans le but de valoriser des déchets textiles (comme les blouses du laboratoire en fin de vie). Il présente l'avantage de posséder une structure fibreuse autoportée directement exploitable comme électrode, sans la nécessité d'ajouter de liant. Cette propriété évite l'utilisation de polymères fluorés comme agents liants, ce qui permet de fabriquer des électrodes plus écologiques.



Fig. 23 Les biomasses sélectionnées au cours de cette thèse.

2. Fabrication des biochars par pyrolyse des biomasses

La fabrication des biochars a été réalisée au laboratoire selon un protocole comprenant la préparation des biomasses, leur éventuelle modification chimique, puis leur pyrolyse. Les étapes de fabrication sont illustrées par la **Fig. 24** et sont décrites comme suit :

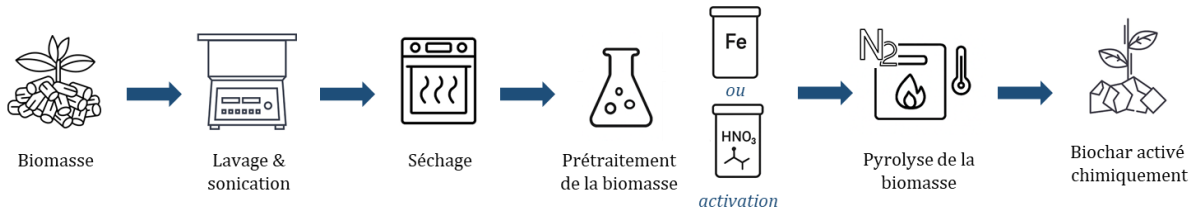


Fig. 24 Schéma représentant les différentes étapes de la préparation de la biomasse à l'obtention du biochar modifié.

2.1. Préparation de la biomasse

Les biomasses ont été préalablement lavées et nettoyées par sonication dans de l'eau déionisée pendant 15 min afin d'éliminer les impuretés superficielles. Elles ont ensuite été séchées dans une étuve ventilée à 60 °C pendant 24 h afin de réduire leur teneur en humidité et garantir une certaine homogénéité de la matière durant la pyrolyse.

2.2. Modification de la biomasse

La modification de la biomasse est une étape facultative. Elle a été mise en place afin d'ajuster les propriétés des biochars, telles que le développement de leur porosité et l'organisation de la structure de la matrice carbonée. Dans ce travail de thèse, deux protocoles de modifications de la biomasse ont été étudiés :

2.2.1. Imprégnation au nitrate de fer $Fe(NO_3)_3$:

Afin de réaliser cette imprégnation, 10 g de nitrate de fer nonahydraté ont été ajoutés à 250 mL d'eau distillée ultra-pure. La solution a été mise sous agitation, puis 50 g de la biomasse ont été ajoutés à la solution de nitrate de fer. La biomasse a été immergée dans la solution et imprégnée pendant 24 h à température ambiante. La biomasse chargée en ions ferriques a ensuite été filtrée, puis séchée à 105 °C durant au moins 12 h, puis pyrolysée dans les conditions décrites ci-après. Cette modification par imprégnation métallique visait à catalyser la graphénisation du biochar, améliorer à la fois sa structure carbonée et sa conductivité électrique.

2.2.2. Activation chimique par l'acide nitrique HNO_3 :

Une solution d'acide nitrique à 30% (v/v) a été préparée dans laquelle 50 g de biomasse ont été imprégnés pendant 24 h. Après imprégnation, le solide a été filtré puis séché à 105 °C pendant 12 h. Enfin, le produit séché a été pyrolysé dans les conditions choisies. Ce traitement vise à introduire des groupements fonctionnels oxygénés à la surface de l'électrode afin d'améliorer son affinité avec l'électrolyte (mouillabilité), d'optimiser les performances de la double couche électrique et de potentiellement induire une contribution pseudocapacitive, susceptible d'accroitre la capacité électrochimique globale.

2.3. Pyrolyse

Les biochars ont été préparés dans un four tubulaire (RSH 50/500/13, Nabertherm, Allemagne) sous atmosphère inerte **(Fig. 25)**. Les biomasses ont été placées dans des creusets en céramique, puis ont été introduites dans le four tubulaire sous un flux continu d'azote avec un débit fixé à 100 L/h. Le four est progressivement chauffé de la température ambiante jusqu'aux températures cibles avec une rampe de chauffage de 5 °C/min. Une fois la température atteinte, la pyrolyse a été maintenue pendant 2 h. Par la suite, le four a été laissé refroidir naturellement jusqu'à température ambiante sous atmosphère d'azote, avant la récupération des échantillons pour la suite des études.

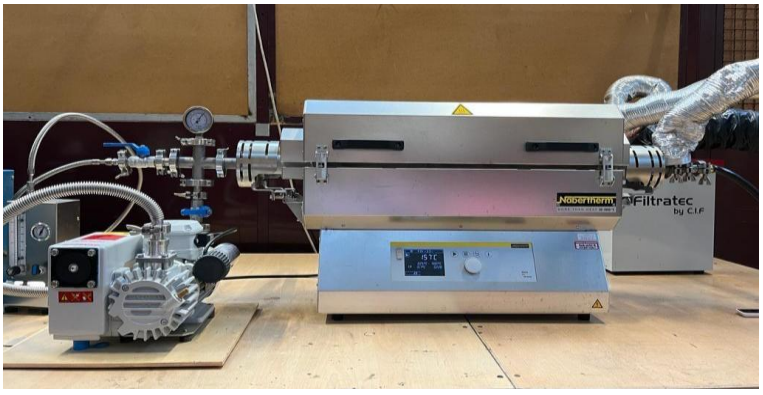


Fig. 25 Four à pyrolyse utilisé pour la fabrication des biochars.

Dans le cadre de cette thèse, les biochars obtenus ont fait l'objet de trois études menées en faisant varier des paramètres clés dans la synthèse des biochars. Chacune de ces études est présentée dans un chapitre distinct de ce manuscrit. Le **tableau 10** résume les conditions expérimentales de pyrolyse appliquées aux différentes biomasses étudiées.

- **Première étude :**

Elle porte sur l'effet de la température de pyrolyse du bois de cèdre sur les propriétés structurales et physico-chimiques des biochars obtenus et leurs performances en tant que matériaux d'électrode dans les SC. Dans cette étude, le temps de pyrolyse (2 h) et la rampe de montée en température (5 °C/min) ont été fixés, tandis que quatre températures de pyrolyse ont été étudiées : 800 °C, 900 °C, 1000 °C et 1100 °C.

- **Deuxième étude :**

Elle s'intéresse à l'effet de différentes stratégies de modification appliquées à plusieurs biomasses (bois de cèdre, marc de café, bambou et paille de blé) sur les propriétés des biochars obtenus et leurs performances en tant que matériaux d'électrode dans des SC. Les conditions de pyrolyse ont été maintenues identiques pour l'ensemble des biomasses. L'effet de l'imprégnation au nitrate de fer ainsi que celui de l'activation chimique par l'acide nitrique ont été étudiés dans ce chapitre.

- **Troisième étude :**

Elle vise à évaluer le potentiel du textile coton 100 % comme matériau autoporté d'électrode, ne nécessitant pas l'utilisation de liants fluorés, dans une perspective de fabrication plus écologique et durable d'électrodes. Le textile a été soumis à une seule stratégie de modification qui est l'imprégnation au nitrate de fer. Ceci afin d'étudier l'effet de cette modification sur les propriétés physico-chimiques et les performances électrochimiques des biochars produits et leur performance en tant que matériaux d'électrodes dans des SC.

Tableau 10. Conditions expérimentales de pyrolyse des différentes biomasses étudiées au cours de cette thèse.

	Biomasses	***Paramètres fixes***	***Paramètres variables***
1ère Etude	Bois de cèdre	Temps de pyrolyse : 2 h Gradient de température : 5 °C/min	Température de pyrolyse
2ème Etude	Marc de café Bambou Paille de blé	Temps de pyrolyse : 2 h Gradient de température : 5 °C/min Température de pyrolyse : 900 °C	Nature des biomasses Modification chimique des biomasses
3ème Etude	Textile à base de coton (100%)	Temps de pyrolyse : 2 h Gradient de température : 5 °C/min Température de pyrolyse : 900 °C	Modification chimique des biomasses Fabrication d'électrodes autoportées sans liants fluorés

3. Caractérisations des biochars

Les propriétés des biochars affectent leur domaine d'application, d'où l'importance d'étudier leurs caractéristiques électriques, physico-chimiques et structurales en employant différentes méthodes de caractérisation **(Fig. 26)**. Il est donc important d'analyser ces différentes propriétés d'une manière méthodique afin d'établir des corrélations entre la nature des biomasses, les conditions de pyrolyse, la structure des biochars et leurs performances électrochimiques dans les dispositifs de stockage d'énergie.

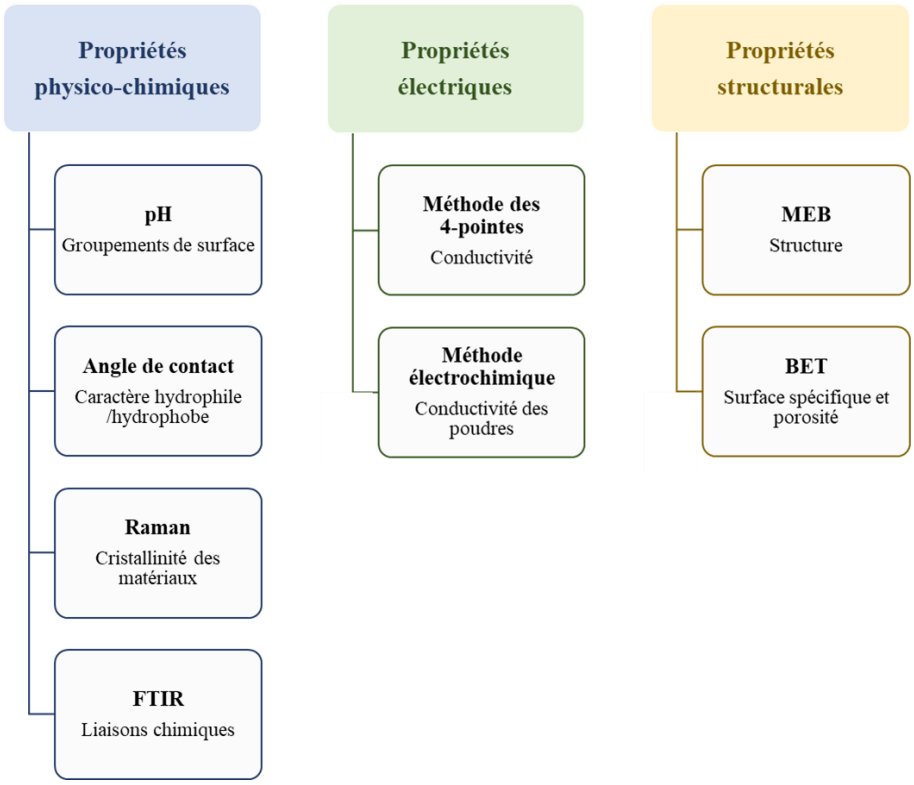


Fig. 26 Les différentes méthodes de caractérisation du biochar étudiées au cours de cette thèse.

3.1. Caractérisations structurales et texturales

3.1.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des informations sur la morphologie et la texture de surface des biochars, notamment l'état des pores, leur distribution et la distribution des structures carbonées. Le schéma représentant le principe de fonctionnement de la MEB ainsi que les principaux éléments du microscope sont présenté à la **Fig. 27**. Le principe repose sur l'interaction d'un faisceau électronique focalisé sur la surface de l'échantillon dans une enceinte sous vide. Les signaux détectés et qui sont principalement des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés, renseignent respectivement sur la topographie et la composition en éléments de l'échantillon. La MEB comprend donc un canon à électrons, qui a pour rôle de produire un faisceau d'électrons très fin. Ce faisceau est ensuite accéléré et focalisé grâce à un système de lentilles électromagnétiques, pour le diriger vers la surface de l'échantillon. L'analyse se déroule dans une chambre à vide, indispensable pour éviter la déviation des électrons ou leur absorption par les molécules d'air. Le faisceau balaye ensuite l'échantillon dans le plan X-Y grâce à des bobines de balayage. L'arrivée du faisceau à la surface de l'échantillon génère les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires sont issus de l'éjection d'électrons des atomes du matériau,

résultant d'une interaction inélastique avec le faisceau d'électrons. Leur faible énergie limite leur émission aux couches très superficielles, ce qui permet d'obtenir des images détaillées de la topographie de surface. En revanche, les électrons rétrodiffusés proviennent des électrons primaires (électrons du faisceau initial) après avoir subi des chocs élastiques avec les noyaux atomiques. Ils sont renvoyés vers l'extérieur avec une énergie proche de celle d'origine. Ces électrons peuvent provenir de profondeurs plus importantes que les électrons secondaires et fournissent des informations sur la composition chimique du matériau. Leur signal dépend fortement du numéro atomique des éléments. Plus un élément est lourd, plus l'image apparaît claire. Ces électrons secondaires ou rétrodiffusés sont captés par des détecteurs spécifiques, qui traduisent les signaux reçus en une image [152].

Le microscope utilisé dans ce travail de thèse pour l'observation des biochars est un microscope SEM TESCAN model MIRA-3. Les échantillons ont été fixés sur un porte-échantillon en platine utilisant un ruban adhésif conducteur en carbone, garantissant une bonne adhérence mécanique et une continuité électrique entre l'échantillon et la platine. Ensuite, la platine a été introduite dans la chambre du MEB et mise sous vide avant le lancement du faisceau d'électrons accéléré sous une tension de 20 kV, afin d'assurer des conditions optimales d'observation et d'éviter tout effet de décharge ou de diffusion des électrons par l'air.

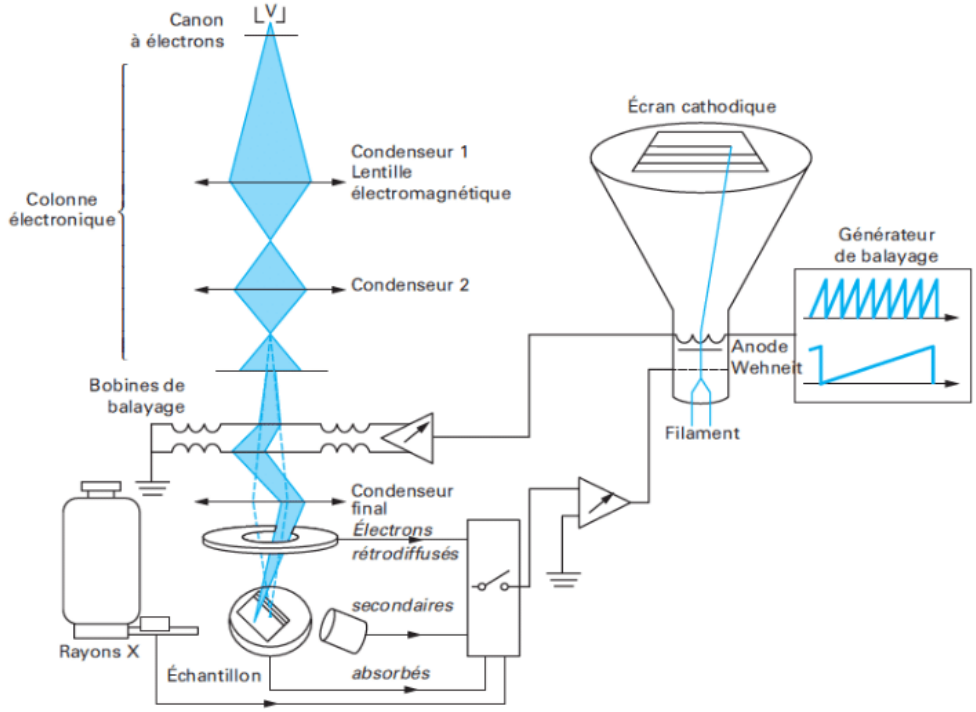


Fig. 27 Schéma du principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage (MEB).

3.1.2. Analyse de la surface spécifique et de la porosité par physisorption de gaz

La méthode d'adsorption physique des gaz a été utilisée dans ce travail de thèse afin de caractériser la surface spécifique et la porosité des biochars, deux propriétés essentielles pour évaluer leur aptitude au stockage capacitif dans des SC. Cette technique repose sur la physisorption de molécules de gaz sur la surface du matériau solide via des interactions physiques faibles, de type Van der Waals par exemple. La surface spécifique du matériau peut être déterminée en mesurant la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression relative (p/p_0), où p est la pression partielle du gaz et p_0 la pression de vapeur saturante. Avant analyse, l'échantillon est dégazé sous vide afin d'éliminer les impuretés et l'humidité résiduelle présentes dans les pores. Ensuite, le gaz est introduit progressivement dans la cellule contenant l'échantillon.

La surface spécifique est déterminée selon la méthode de Brunauer–Emmett–Teller (BET), basée sur un modèle d'adsorption en multicouches des molécules de gaz. L'adsorbat utilisé est généralement le diazote (N_2), à une température cryogénique de 77 K (-196 °C). Les isothermes d'adsorption obtenues permettent de déterminer non seulement cette surface spécifique mais également de donner des indications sur la structure poreuse des échantillons conformément à la classification de l'union internationale de la chimie pure et appliquée (UICPA), il est possible d'estimer le type de porosité du matériau **(Fig. 28)** [153].

- **Isotherme de type I :** correspond à des matériaux microporeux, et l'isotherme est soit de type I(a) contenant principalement des micropores < 1 nm, soit de type I(b) indiquant une distribution de tailles des micropores plus large.

- **Isotherme de type II :** indique des matériaux non poreux ou macroporeux.

- **Isotherme de type III :** indique une faible interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat (entre le matériau et le gaz).

- **Isotherme de type IV :** indique la présence de mésopores, et en fonction de leurs tailles, l'isotherme est soit de type IV(b) sans hystérésis, soit de type IV(a) avec hystérésis*.

- **Isotherme de type V :** indique une faible interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat (entre le matériau et le gaz) comme l'isotherme de type III.

- **Isotherme de type VI :** correspond à un matériau avec une adsorption en couches successives sur des surfaces homogènes.

**On parle d'hystérésis lorsque les courbes d'adsorption et de désorption d'une isotherme ne se superposent pas, indiquant que le chemin suivi par les molécules de gaz lors de l'adsorption sur la surface du matériau diffère de celui suivi lors de leur désorption. Ce phénomène s'observe généralement dans les isothermes de type IV et V, associées aux matériaux mésoporeux.*

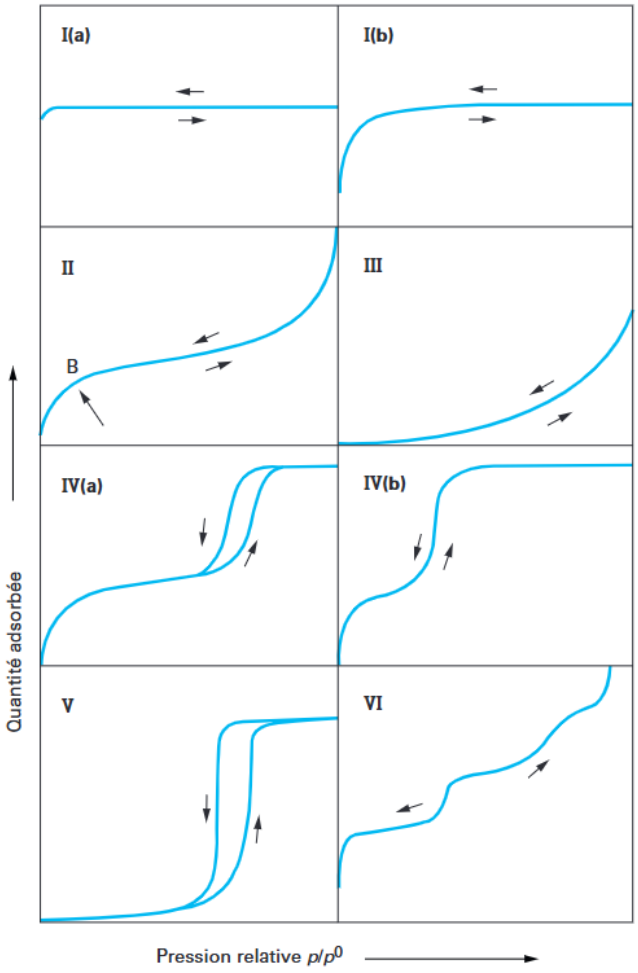


Fig. 28 Types d'isothermes de physisorption [154].

Cependant, l'utilisation du N_2 comme adsorbat présente certaines limites pour la détermination des micropores (< 2nm), en raison de la cinétique d'adsorption lente de ce gaz à 77 K. Pour remédier à cette contrainte, le dioxyde de carbone (CO_2), utilisé à 273 K, est favorisé en raison d'une meilleure diffusion dans les pores étroits du matériau, ce qui permet une exploration plus précise de la microporosité et de l'ultramicroporosité [99]. En revanche, en raison de la faible pression relative appliquée, le CO_2 n'est pas adapté pour caractériser les plus grands pores. Ainsi, les analyses ont été effectuées en utilisant du N_2 à 77 K pour l'évaluation de la surface spécifique et les mésopores des biochars et du CO_2 à 298 K pour l'analyse de la microporosité.

Dans ce travail, la surface spécifique des échantillons a été déterminée à partir des isothermes N_2 par la méthode BET. Le volume des micropores ainsi que la surface externe ont été déterminés par la méthode t-plot. La distribution de la taille des micropores a été déterminée par la méthode HK (Horvath and Kawazone) et celle des mésopores par la méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda) appliquée à la courbe de désorption.

Les biochars ont été broyés puis dégazés à 150 °C pendant 12 h avant analyse. Ensuite, 100 mg d'échantillons ont été utilisés dans chaque mesure pour la détermination des isothermes d'adsorption en utilisant l'analyseur de surface spécifique NOVA4200E (Cantar Instruments, France) **(Fig. 29)**. Les isothermes d'adsorption ont été enregistrées dans un intervalle de pression relative (p/p_0) de 0,05 à 0,30 pour le N_2 et de 0 à 0,03 pour le CO_2.



Fig. 29 Analyseur de surface spécifique NOVA4200E.

3.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique permettant de caractériser la structure cristalline des matériaux. Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un cristal, les atomes dispersent les rayons de manière élastique. Lorsque les atomes sont régulièrement arrangés, le rayonnement X est renforcé par des interférences constructives, créant des pics de diffraction à des angles caractéristiques, selon la loi de Bragg **(eq. 12) (Fig. 30)**. L'analyse de la position et de l'intensité de ces pics fournit des informations sur les phases cristallines présentes, les distances interatomiques ainsi que la taille moyenne des cristallites selon les plans définis par les indices de Miller (hkl). Les spectres DRX permettent d'afficher l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle 2θ et sont ensuite comparés à des références pour identifier les phases cristallines.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (\mathbf{eq.12})$$

où n est l'ordre de diffraction (un entier), λ est la longueur d'onde des rayons X, d est l'espacement entre les plans cristallins et θ est l'angle d'incidence par rapport aux plans cristallins.

Dans cette étude, les caractérisations par DRX ont été réalisées par la plateforme IRCATECH (IRCELYON, CNRS/Université Claude Bernard Lyon 1). Les échantillons ont été préalablement préparées par broyage, puis déposées sur des porte-échantillons en PVC (profondeur de 0,5 mm, volume environ de 0,2 cm^3) et aplaties à l'aide d'une lame de verre. Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre D8 Advance (Bruker AXS) équipé d'une anode Cu Kα et d'un détecteur LynxEye, sur un intervalle de 4° à 90° 2θ, avec un pas de 0,02° et un temps de comptage de 0,5 seconde par pas. L'échantillon est mis en rotation pendant l'acquisition afin de présenter toutes les orientations cristallines et d'obtenir des diffractogrammes représentatifs.

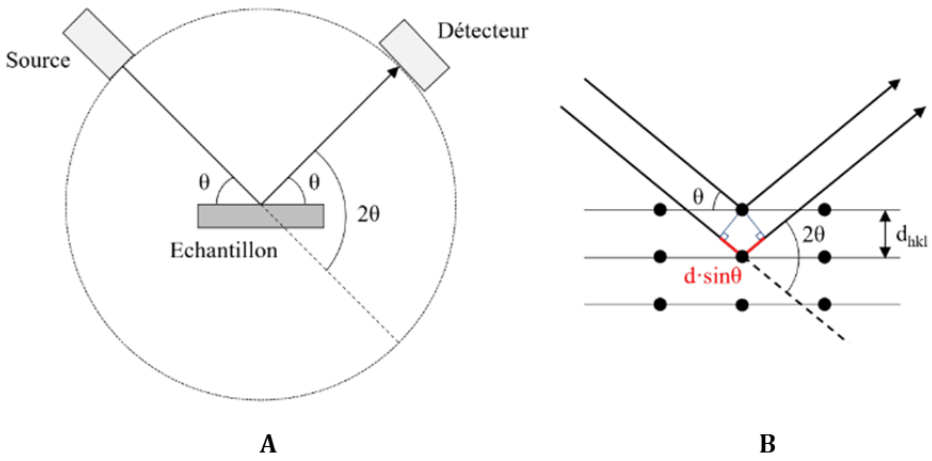


Fig. 30 A) Schéma du fonctionnement de la diffraction des rayons X, **B)** Démonstration de la loi de Bragg.

3.2. Caractérisations physico-chimiques

3.2.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode utilisée pour identifier les molécules et analyser leur composition chimique. La **Fig. 31** illustre le principe de fonctionnement de cette méthode ainsi que les différents éléments constitutifs du spectromètre. Un faisceau lumineux infrarouge traverse l'échantillon dont une partie est absorbée par la molécule. L'énergie du rayonnement absorbé correspond à celle nécessaire pour passer d'un état vibratoire à un autre, ce qui entraîne l'excitation spécifique de certaines liaisons chimiques et groupes fonctionnels constituant cette molécule. L'intensité du rayonnement absorbé par l'échantillon est enregistrée sous forme d'un interférogramme, puis traitée par transformée de Fourier pour obtenir un spectre infrarouge. Celui-ci présente des bandes d'absorption caractéristiques de chaque mode vibratoire et constitue l'empreinte digitale des groupes fonctionnels de la molécule.

Dans ce travail de thèse, la spectroscopie FTIR a été utilisée pour identifier les groupes fonctionnels présents à la surface des biochars à travers l'absorption sélective du rayonnement IR par les liaisons chimiques. Ainsi, 5 mg de biochars ont été broyés et mélangés de manière homogène avec 120 mg de KBr spectroscopique. La poudre obtenue a ensuite été séchée à 200 °C pendant quelques minutes puis pressée afin d'obtenir des pastilles. Ces dernières ont été caractérisées par spectroscopie FTIR dans une fenêtre allant de 4000 à 500 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre FTIR Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, USA).

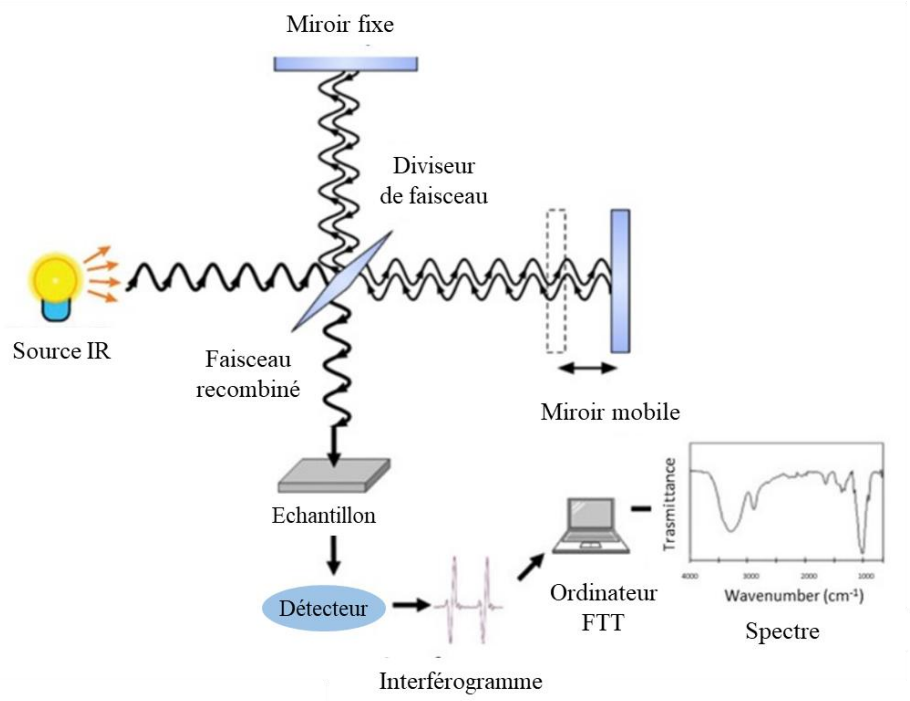


Fig. 31 Représentation schématique d'un spectromètre FTIR [155]. *FTT: Fast Fourier Transform, IR : infrarouge.*

3.2.2. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse non destructive permettant de caractériser la structure moléculaire et le degré d'ordre cristallin d'un matériau. Elle repose sur l'envoi d'un rayonnement monochromatique, produit par un laser de fréquence υ_0, sur l'échantillon et l'analyse du rayonnement diffusé. L'énergie du rayonnement incident est donnée par la relation suivante **(eq. 13)** :

$$E = h\upsilon_0 = h\frac{c}{\lambda_0} \qquad (\textbf{eq. 13})$$

avec h : la constante de Planck (6,63 x 10^{34} J.s), υ_0 : la fréquence de la radiation, λ_0 : la longueur d'onde de la radiation incidente, et c la constante de vitesse de la lumière dans le vide (3 x 10^8 m/s).

Lorsque le rayon laser interagit avec les molécules de l'échantillon, il provoque des transitions vibrationnelles des liaisons chimiques présentes dans le matériau. Deux cas de diffusion du rayonnement se présentent **(Fig. 32)** :

- **Cas 1 : Diffusion de Rayleigh** (diffusion élastique)

L'énergie du photon diffusé est égale à celle du photon incident. La molécule revient à son état initial de départ.

- **Cas 2 : Diffusion Raman** (diffusion inélastique)

L'énergie du photon diffusé est différente de celle du photon incident, traduisant un transfert d'énergie entre le photon et la molécule. Si la fréquence du photon diffusé (υ) est inférieure à celle du photon incident (υ_0), la molécule gagne de l'énergie vibrationnelle et le photon en perd : c'est une raie de type Stokes. À l'inverse, si la fréquence est supérieure, la molécule perd de l'énergie vibrationnelle et le photon en gagne : on parle de raie anti-Stokes. Dans ce dernier cas, la molécule se trouvait déjà dans un état vibrationnel excité avant toute interaction avec le photon incident. Le décalage d'énergie correspond aux modes vibrationnels des liaisons moléculaires (étirements, déformations). Le spectre Raman fournit

ainsi une empreinte caractéristique de la structure moléculaire et des liaisons chimiques présentes dans le matériau [156]. Dans le cas des biochars, l'analyse Raman est particulièrement utile pour caractériser le degré de graphitisation de la matrice carbonée.

Les spectres Raman des biochars ont été enregistrés à l'aide d'un microscope Renishaw Invia équipé d'un laser de longueur d'onde d'excitation de 532 nm. Les biochars présentant une surface plane ont été sélectionnés et déposés directement sur une lamelle en verre. Les analyses ont ensuite été effectuées sur différentes zones de chaque échantillon de biochar afin de garantir la reproductibilité et la représentativité des mesures.

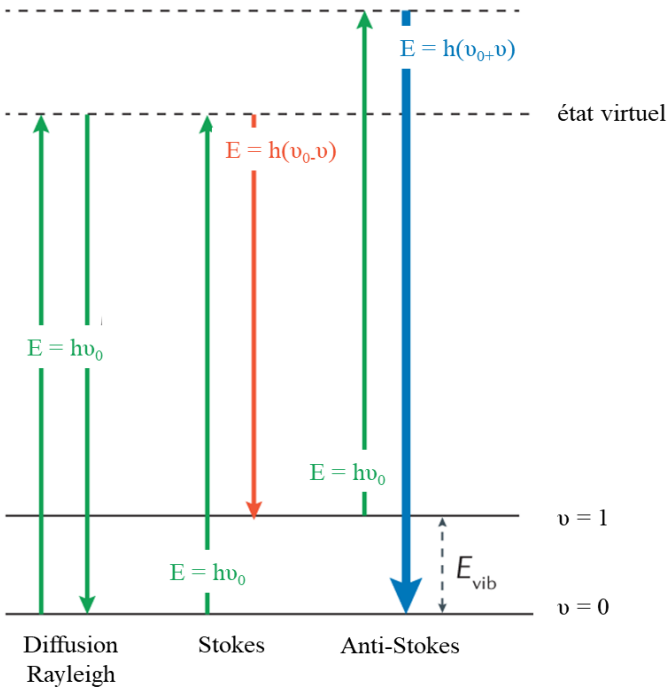


Fig. 32 Diffusion Rayleigh et diffusion Raman (Stokes et anti-Stokes).

3.2.3. L'angle de contact

La mesure d'angle de contact est une méthode utilisée pour évaluer la mouillabilité d'un matériau solide par un liquide afin de caractériser son caractère hydrophile ou hydrophobe. Elle consiste à déterminer l'angle formé entre la surface de la goutte du liquide déposé et la surface plane du solide. Cette mesure reflète les interactions interfaciales entre le liquide, le solide et l'air **(Fig. 33-A)**. Le calcul de cet angle se fait à partir de l'image de la goutte du liquide déposée sur la surface plane du solide à l'air libre. L'angle obtenu, désigné par θ, est calculé en prenant en compte les mesures effectuées de part et d'autre de la goutte, afin d'obtenir une valeur moyenne. L'angle de contact dépend des tensions de surface entre le solide, le liquide, et l'air. Il est décrit par l'équation de Young **(eq. 14)** :

$$\gamma_S = \gamma_L . \cos\theta + \gamma_{SL} \qquad (\mathbf{eq.14})$$

où γ_s : la tension de surface du solide, γ_L : la tension de surface du liquide, γ_{Sl}. : la tension interfacial solide/liquide et θ : l'angle de contact.

Cette méthode, appelée mesure statique par goutte posée (sessile drop), permet d'évaluer l'aptitude d'un liquide à mouiller la surface d'un solide. Un angle de contact inférieur à 90° indique une bonne mouillabilité, ce qui favorise la répartition du liquide. A l'inverse, un angle de contact supérieur à 90°

indique que le matériau présente un caractère peu mouillant ou répulsif vis-à-vis du liquide, un caractère hydrophobe si le liquide est de l'eau déionisée par exemple.

Dans cette étude, la mesure d'angle de contact a été utilisée pour évaluer le caractère hydrophile ou hydrophobe des biochars. Pour cela, une goutte d'eau déionisée de 5 µL a été déposée sur une surface plane des échantillons à température ambiante en utilisant un appareil de mesure d'angle de contact (DMs-401, Japon).

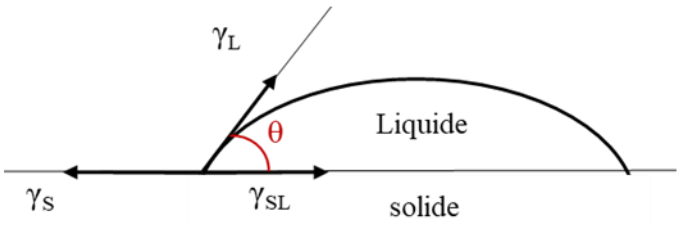


Fig. 33 Représentation schématique d'une goutte de liquide déposée sur une surface solide montrant les tensions interfaciales et l'angle de contact θ.

3.2.4. Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

Les analyses ICP-OES, CHNS et fluorescence X des biomasses et de leurs biochars, décrites ci-dessous, ont été réalisées par la plateforme IRCATECH (IRCELYON, CNRS/Université Claude Bernard Lyon 1).

La spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) a été utilisée pour déterminer la composition minérale des biomasses étudiées. Cette technique repose sur l'excitation atomique et ionique des éléments présents dans un plasma à haute température, entraînant l'émission de raies spectrales caractéristiques dont l'intensité est proportionnelle à leur concentration. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Agilent 5800 ICP-OES. Deux prélèvements ont été effectués pour chaque biomasse afin d'assurer la reproductibilité des résultats.

Les échantillons ont été d'abord mis en solution acide (HNO_3 et HCl) dans un système micro-ondes MultiWave 5000 (Anton Paar) équipé d'un réacteur en téflon pour solubiliser les minéraux. La solution obtenue est ensuite introduite dans le nébuliseur du spectromètre où elle est convertie en aérosol fin. Les gouttes les plus grosses sont éliminées, tandis que les plus fines sont dirigées vers le plasma chaud où l'échantillon est vaporisé et ses atomes et ions excités. Ces excitations génèrent des émissions lumineuses à des longueurs d'onde caractéristiques de chaque élément. La lumière émise est transférée vers un système optique haute résolution, qui la sépare en longueurs d'onde spécifiques avant que le détecteur n'enregistre les intensités correspondantes **(Fig. 34)**. Ces intensités, proportionnelles à la concentration de chaque élément, permettent la quantification simultanée de plusieurs minéraux à l'aide de solutions standards certifiées.

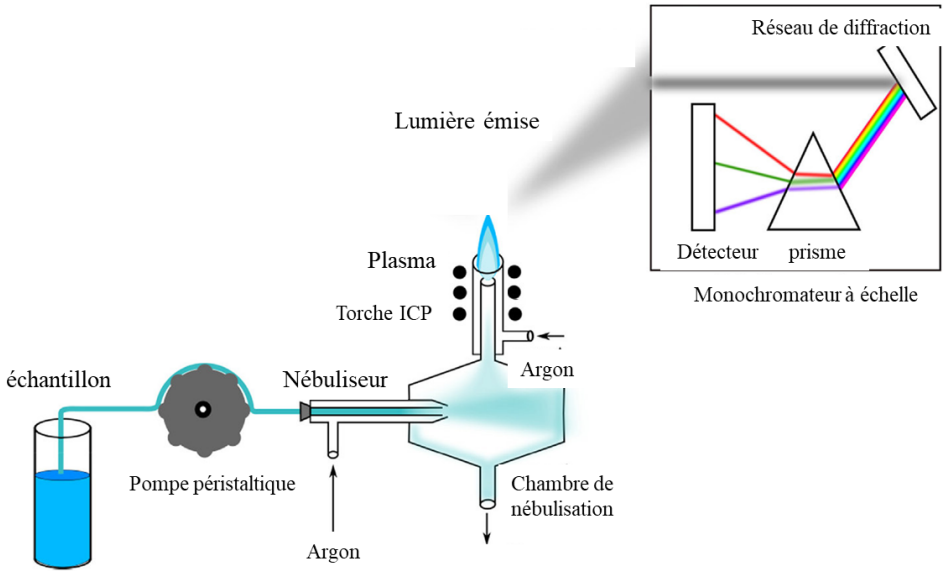


Fig. 34 Schéma simplifié illustrant les principes de fonctionnement de base de l'ICP-OES [157].

3.2.5. Analyses élémentaires CHNS des biomasses et de leurs biochars

Les analyses élémentaires CHNS (carbone, hydrogène, azote et soufre) des biomasses et de leurs biochars ont été réalisées à l'aide d'un analyseur Flash 2000 (ThermoFisher Scientific, Allemagne). Cette méthode repose sur la combustion complète de l'échantillon à haute température afin de transformer le carbone, l'hydrogène, l'azote et le soufre en gaz simples (CO_2, H_2O, N_2 et SO_2). La **Fig. 35** illustre le fonctionnement de cette méthode d'analyse. En effet, l'échantillon est introduit dans un four de réaction porté à 950 °C en présence d'un flux contrôlé d'oxygène pour assurer l'oxydation. Les gaz formés sont entraînés par un flux d'hélium (gaz vecteur) vers un four de réduction contenant du cuivre. Au niveau de ce dernier élément, l'excès d'oxygène est piégé et les oxydes d'azote sont convertis en N_2. L'eau est ensuite éliminée par un piège spécifique, avant que les gaz restants (CO_2, N_2, SO_2) ne soient séparés dans une colonne chromatographique maintenue à 70 °C. La détection est réalisée par un détecteur à conductivité thermique (Thermal Conductivity Detector, TCD) où chaque gaz produit un signal caractéristique proportionnel à sa concentration. La quantification est effectuée par comparaison avec des standards de composition connue permettant de déterminer les teneurs en C, H, N et S de l'échantillon.

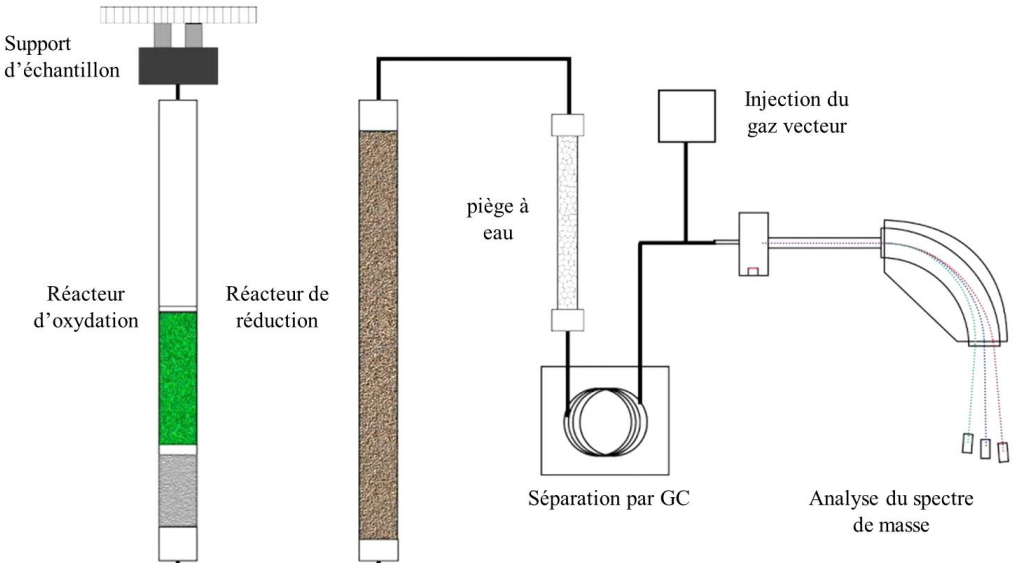


Fig. 35 Schéma simplifié illustrant le fonctionnement de l'analyse élémentaire.

3.2.6. Caractérisation par fluorescence X (XRF)

La composition élémentaire globale des biomasses a été déterminée par spectroscopie de fluorescence X (XRF pour X-ray fluorescence) à l'aide d'un spectromètre Epsilon 4 de (Panalytical). Les échantillons de biomasse ont été préalablement séchés et broyés en poudre fine puis pressés en pastilles de 5 à 10 mm d'épaisseur, adaptées au spectromètre XRF. Les analyses ont été réalisées selon une méthode semi-quantitative avec le logiciel Omnian. Chaque échantillon a ensuite été irradié par des rayons X de haute énergie, excitant les atomes présents et provoquant l'émission de rayons X caractéristiques propres à chaque élément **(Fig. 36)**. Les rayons X émis ont été détectés et analysés par le système optique du spectromètre, générant un spectre dans lequel chaque pic correspond à un élément spécifique. L'intensité des pics est proportionnelle à la concentration des éléments, ce qui a permis la quantification simultanée de plusieurs minéraux.

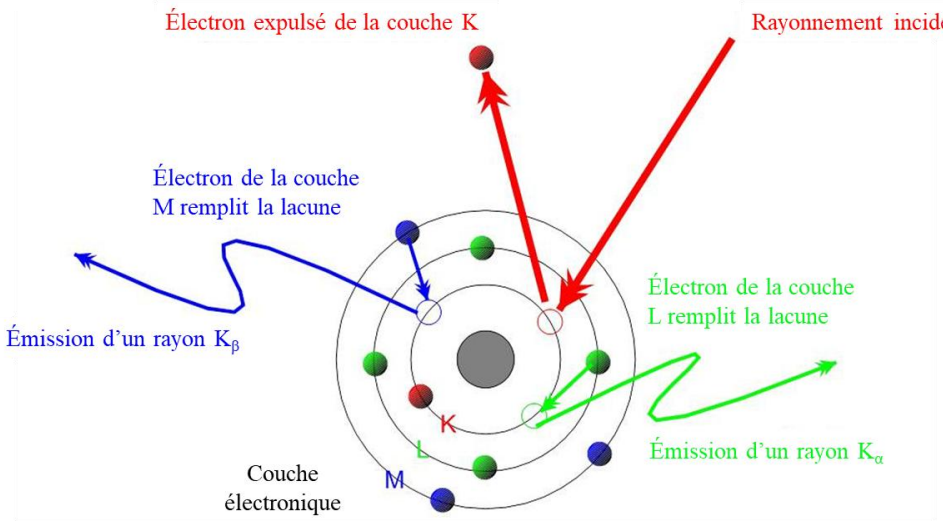


Fig. 36 Schéma illustrant le fonctionnement de la caractérisation par fluorescence X.

3.2.7. Le pH

Le pH des biochars a aussi été déterminé en dispersant 250 mg de la poudre de biochar dans 20 mL d'eau déionisée, en présence de 10 billes de verre pour favoriser l'agitation. Les solutions ont été diluées pour obtenir une dispersion à 2 g/L puis homogénéisées par sonication pendant 5 minutes. La dispersion est laissée au repos pendant 4 minutes avant la mesure. Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre (OpH218, Origalys, France). Cette analyse de pH permet d'évaluer l'alcalinité ou l'acidité de la surface des biochars. Ces propriétés sont directement liées à la nature des groupes fonctionnels oxygénés et aux conditions de pyrolyse [101].

3.3. Caractérisations électriques

La conductivité électrique des biochars a été déterminée selon deux approches complémentaires :

3.3.1. Méthode des quatre pointes

La résistance électrique des biochars a été mesurée au moyen de quatre pointes en carbure de Tungstène, espacées de 1,27 mm. Cette méthode permet de mesurer la résistance de surface du matériau en minimisant les résistances de contact. La résistivité des biochar a été calculée en utilisant la formule suivante **(eq. 15)**, prenant en compte l'épaisseur finie du matériau [158]:

$$\rho = R_{sh-2D}^{line} . t . F_1\left(\frac{t}{s}\right) = \left[\frac{\pi}{ln2}\frac{V}{I}\right] . t . F_1\left(\frac{t}{s}\right) \qquad (\mathbf{eq.15})$$

avec $\rho = R_{sh-2D}^{line}$ *la résistance d'une feuille 2D infinie et* $R = \frac{V}{I}$ *la résistance mesurée entre deux pointes,* F_1 *un facteur de correction dépendant du ratio* $\frac{t}{s}$ *avec* t *l'épaisseur du matériau et* s *la distance inter-pointes.* F_1 *est un facteur adimensionnel, négligeable lorsque* $t \ll s$ ($F_1 \rightarrow 1$)*, et décroît quand t augmente.* F_1 *est exprimée selon la formule suivante* ***(eq. 16)*** *:*

$$F_1\left(\frac{t}{s}\right) = \frac{ln2}{ln\, ln\left[\frac{sinh\, sinh\left(\frac{t}{s}\right)}{sinh\, sinh\left(\frac{t}{2s}\right)}\right]} \qquad (\mathbf{eq.16})$$

3.3.2. Mesure d'impédance

La résistivité des biochars en poudre a été évaluée par des mesures d'impédance à haute fréquence en utilisant un potentiostat OrigaFlex (OrigaLys). La poudre de biochar a été placée entre deux collecteurs de courants en acier inoxydable, dans une cellule Swagelok (référence : AR01700, OrigaLys, France) à deux électrodes **(Fig. 37)**. Une fois la mesure de résistance réalisée, la résistivité des biochars en poudre est calculée à partir de la formule suivante **(eq. 17)** :

$$\rho = R\,\frac{S}{l} \qquad (\mathbf{eq.17})$$

où R (Ω) : est la résistance obtenue par la mesure du potentiostat Origalys, S (m^2) : la surface des électrodes S = πr^2 *, et l (m) : l'épaisseur des électrodes.*

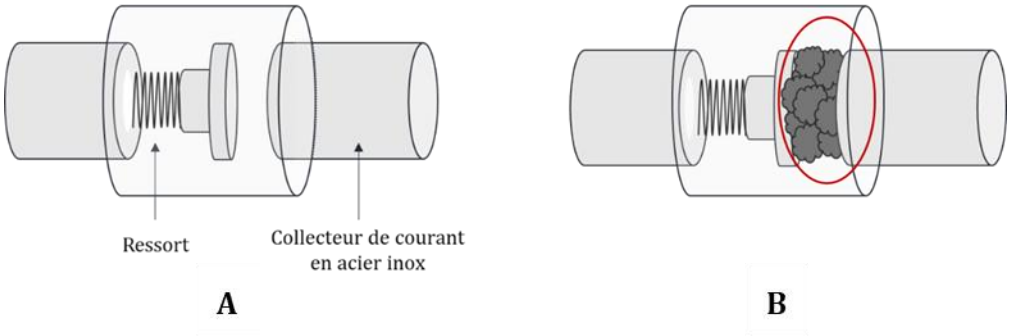


Fig. 37 Schéma de la cellule Swagelok utilisée pour déterminer la résistivité des biochars sous forme de poudre : **A)** sans poudre ; **B)** en présence de poudre de biochar.

4. Fabrication des électrodes à base de biochar

Le biochar a été broyé (< 100 µm) en vue de son utilisation comme matériau actif, avec une charge massique de 10 mg/cm^2. Il a ensuite été mélangé à un agent conducteur (noir de carbone Super P) et un liant, selon un rapport massique de 70 :20 :10 % respectivement. Le mélange a été dispersé dans de l'éthanol afin d'obtenir une encre conductrice, qui a ensuite été déposée sur des collecteurs de courant flexibles en aluminium de 12 mm de diamètre. Les électrodes obtenues présentent une surface de 1,13 cm^2. En fonction des essais, le liant utilisé est soit le fluorure de polyvinylidène (PVDF), soit le chitosane, préparés selon les protocoles suivants :

- Liant à base de PVDF :

La solution de PVDF à 50 % (p/v) a été préparée en pesant 2,5 g de PVDF, ensuite transférée dans une fiole jaugée de 5 mL. L'éthanol a été ajouté progressivement jusqu'au trait de jauge, puis la solution a été homogénéisée jusqu'à l'obtention d'un mélange uniforme. Après homogénéisation, 80 µL de l'encre obtenue ont été déposés sur des collecteurs de courant en aluminium, puis laissés sécher à température ambiante pendant plusieurs heures avant utilisation. La **Fig. 38** illustre les étapes de fabrication des électrodes à base de biochar en utilisant le PVDF comme liant.

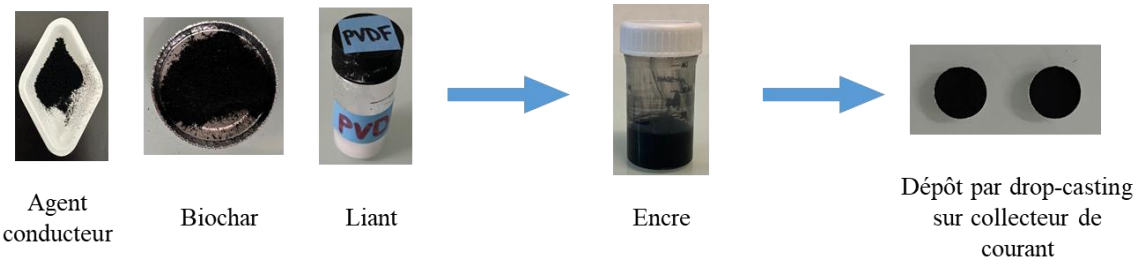


Fig. 38 Illustration des étapes de fabrication des électrodes à base de biochar.

- Liant à base de chitosane:

La solution de chitosane à 2 % (p/v) a été préparée en dissolvant 2 g de chitosane dans 100 mL d'une solution aqueuse d'acide acétique glacial à 2 % (v/v). La dissolution a été réalisée sous agitation magnétique à température ambiante pendant la nuit, afin d'assurer une solubilisation complète du

chitosane. Le mélange (matière active, matière conductrice et liant) a été ensuite homogénéisé par agitation magnétique pendant 24 h. Après homogénéisation, 80 µL de l'encre obtenue ont été déposés sur des collecteurs de courant en aluminium, puis laissées sécher à température ambiante pendant plusieurs heures avant utilisation.

Des électrodes témoins ont été également préparées à base de charbon actif issu de la houille comme matériau actif, afin de comparer les performances des électrodes de biochar à celles d'électrodes formulées à partir de matériaux conventionnels, dans les mêmes conditions expérimentales.

Les électrodes à base de biochar issu de textiles ont été préparées par pyrolyse, conduisant à des biochars conservant une structure tissée. Cette approche permet de s'affranchir des méthodes conventionnelles de fabrication d'électrodes et d'obtenir des électrodes directement exploitables, sans recours à des additifs ni à des liants. Après simple découpage, ces électrodes (S = 1.13 cm^2, e = 0.35 mm) peuvent être utilisées telles quelles pour leur caractérisation électrochimique.

5. Caractérisations des électrodes à base de biochar

Les électrodes préparées à partir de biochars ont été caractérisées à travers différentes méthodes de caractérisation électriques, physico-chimiques et électrochimiques pour évaluer leurs propriétés et leurs performances en tant que matériaux actifs pour les SC.

5.1. Caractérisation électrique

La conductivité électrique des électrodes a été déterminée par mesure électrochimique directe. Chaque électrode a été placée dans la cellule Swagelok (section 3.3.2.) entre deux collecteurs de courant en acier inoxydable. La résistance interne a été mesurée directement à l'aide du potentiostat OrigaFlex (Origalys, France) en utilisant la fonction de résistance interne du logiciel OrigaMaster5. La résistivité ρ (Ω.m) a ensuite été calculée selon **l'eq. 17** présentée précédemment.

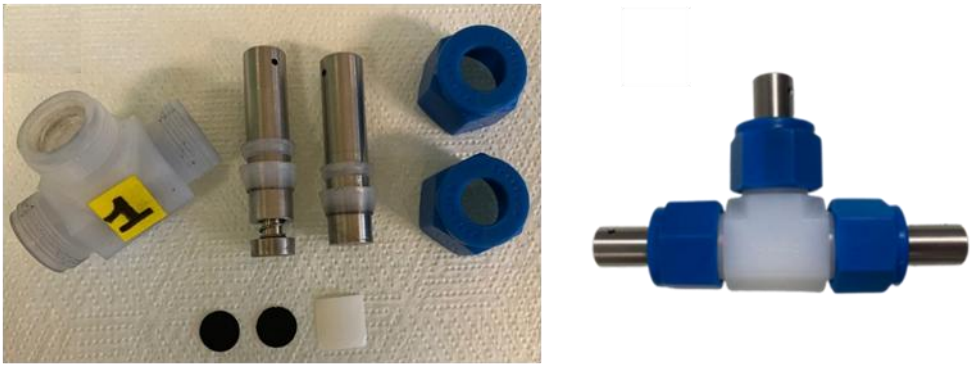
5.2. Caractérisation physico-chimique

Le caractère hydrophile ou hydrophobe des électrodes à base de biochar a été étudié par mesure d'angle de contact, selon le protocole décrit dans la section précédente (section 3.2.3.). Cette caractérisation permet d'estimer la mouillabilité des électrodes et d'en déduire la compatibilité entre la surface du biochar et l'électrolyte aqueux utilisé au cours de ces travaux.

5.3. Caractérisations électrochimiques des électrodes

5.3.1. Dans une configuration à deux électrodes dans la cellule Swagelok

Les performances électrochimiques des électrodes à base de biochar ont été évaluées dans une configuration symétrique à deux électrodes en utilisant une cellule de type Swagelok **(Fig. 39)**. Chaque cellule est composée de deux électrodes identiques à base de biochar, séparées par une membrane en polypropylène (PP) de 25 µm d'épaisseur (Celgard® 3501), préalablement imprégnée pendant 1 h dans un électrolyte aqueux de sulfate de sodium (Na_2SO_4) à 1 mol/L, utilisé comme électrolyte. Toutes les mesures ont été réalisées en triplicat à température ambiante (~ 25 °C).



A B

Fig. 39 A) Les constituants d'une cellule Swagelok, en présence de deux électrodes identiques (avec les collecteurs de courant en aluminium) et de la membrane isolante en PP, **B)** une cellule Swagelok (T shape) assemblée à droite.

Les électrodes ont été caractérisées par trois techniques complémentaires :

- **La voltampérométrie cyclique (CV) :** pour évaluer la réversibilité et le comportement capacitif des électrodes.
- **Le cyclage galvanostatique (GCD) :** pour déterminer la capacité spécifique des électrodes et leur stabilité cyclique.
- **La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) :** pour analyser la résistance interne et le transfert ionique.

Les mesures ont été réalisées en utilisant le potentiostat OrigaFlex (Origalys, France) piloté par le logiciel OrigaMaster5.

5.3.1.1. La voltampérométrie cyclique (CV)

La voltampérométrie cyclique est une méthode électrochimique qui consiste à appliquer un balayage linéaire de potentiel entre deux limites prédéfinies et à mesurer le courant résultant en continu. Lorsque le potentiel maximal ou minimal (appelé potentiel d'inversion) est atteint, le sens du balayage est inversé, permettant d'observer des processus réversibles de charge et de décharge. Il en résulte un voltampérogramme cyclique représentant le courant en fonction du potentiel (I *vs.* E). La vitesse de balayage (en V/s) est un paramètre déterminant qui contrôle la cinétique d'accessibilité ionique et influence la forme du signal.

Cette méthode de caractérisation permet d'analyser les comportements électrochimiques des électrodes, notamment leur caractère capacitif (stockage par double couche) ou résistif, pseudo-capacitif (processus faradiques rapides de type redox), ainsi que leur stabilité dans une fenêtre de potentiel sélectionnée [14]. Dans le cas d'un supercondensateur idéal à résistance négligeable, la courbe de voltampérométrie cyclique présente une forme rectangulaire, reflétant un comportement capacitif pur dépendant de la vitesse de balayage. En pratique, dans le cas d'un SC réel, un écart par rapport à cette forme idéale est observé en raison des chutes ohmiques internes et des limitations de transport ionique. Par ailleurs, l'apparition de pics d'oxydo-réduction dans le voltampérogramme cyclique met en évidence un comportement pseudocapacitif **(Fig. 40)**.

Dans ce travail, les courbes de voltampérométrie cyclique réalisées ont été obtenues en utilisant une solution de Na_2SO_4 1 mol/L comme électrolyte aqueux. Les voltampérogrammes ont été enregistrés

dans une fenêtre de potentiel de - 0,8 V à 0,8 V à différentes vitesses de balayage : 10, 20, 50, 250 et 500 mV/s.

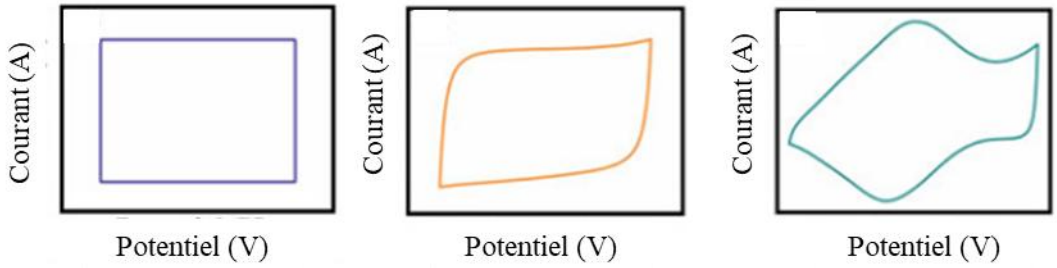


Fig. 40 Les voltammogrammes cycliques d'un SC idéal (bleu), d'un supercondensateur réel (jaune) et d'un pseudocondensateur (vert) [14].

5.3.1.2. La méthode de charge/décharge galvanostatique (GCD)

La méthode de charge/décharge galvanostatique (GCD) est couramment utilisée pour caractériser les supercondensateurs. Elle consiste à appliquer un courant constant tout en enregistrant l'évolution de la tension en fonction du temps. Lors de la phase de charge, un courant positif est appliqué, entraînant une augmentation progressive de la tension jusqu'à atteindre une valeur maximale prédéfinie. Ensuite, au cours de la décharge, un courant inversé (de même intensité et de signe opposé) est appliqué pour ramener la tension à sa valeur initiale. Ce cycle de charge et décharge est répété plusieurs fois afin d'évaluer les performances électrochimiques du matériau actif en termes de réversibilité, stabilité et comportement capacitif.

Pour un supercondensateur qui accumule les charges de manière purement électrostatique, le potentiel varie linéairement avec le temps et la courbe de charge et de décharge obtenue présente une forme triangulaire parfaitement linéaire, traduisant un comportement purement capacitif [1]. Toute déviation de cette linéarité ou la présence d'un saut de tension instantané au début de la décharge (IR drop) permet de mettre en évidence des pertes ohmiques internes ou des phénomènes pseudocapacitifs dus à des réactions faradiques **(Fig. 41)**.

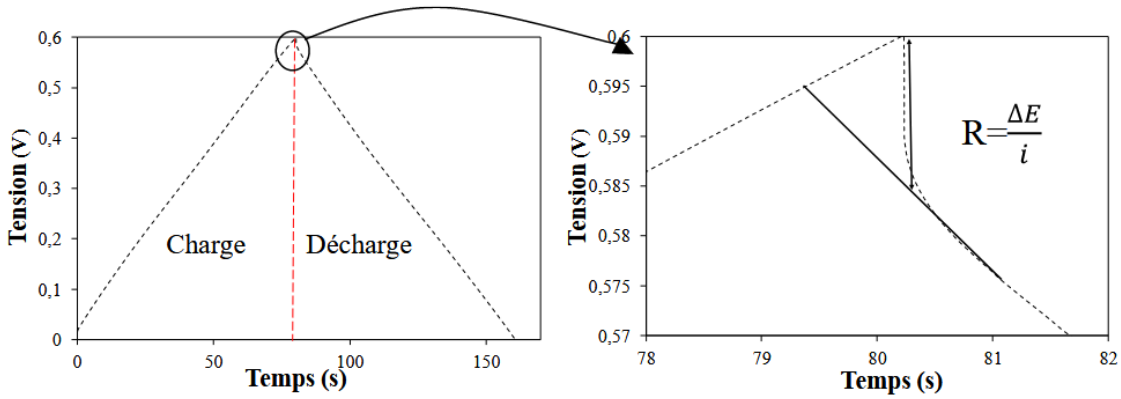


Fig. 41 Courbe de charge-décharge à courant constant pour un matériau carboné activé [159].

Les courbes de décharge permettent de calculer la capacité spécifique (en F/g) des électrodes à l'aide de la formule suivante **(eq. 18)** :

$$C_{sp} = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \qquad \textbf{(eq. 18)}$$

Avec : I : courant en Ampère (A) ;Δt : le temps de décharge (s) ; m : masse de la matière active des électrodes (g) ; ΔV : variation de la tension (V).

Pour prendre en compte le comportement non idéal du dispositif, la formule utilisée est la suivante **(eq. 19)** :

$$C_{sp} = \frac{I \int_{t1}^{t2} V(t)dt}{{V_{max}}^2 . m} \qquad (\mathbf{eq.\,19})$$

Avec : $\int_{t1}^{t2} V(t)dt$: aire de la courbe de décharge calculé en utilisant MATLAB ; I : courant en Ampère (A) ; V_{max} : Potentiel en (V) et m : masse active des électrodes (g).

Les courbes GCD ont été obtenues dans une solution de Na_2SO_4 1 mol/L, dans une fenêtre de potentiel allant de -0,8 à 0,8 V, en variant les densités de courant appliquées de 1 à 5 A/g.

5.3.1.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique d'analyse utilisée pour caractériser les propriétés électriques et dynamiques d'un système électrochimique. Elle consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale de faible amplitude (en potentiel ou en courant) à la cellule électrochimique, puis à mesurer sa réponse sur une large gamme de fréquences, généralement allant de quelques millihertz (mHz) à plusieurs mégahertz (MHz). La SIE peut être potentiostatique (le potentiel est appliqué tandis que le courant est mesuré) ou galvanostatique (le courant est appliqué et le potentiel est mesuré). Lorsque le potentiel est appliqué, la perturbation sinusoïdale est décrite par l'équation 19 **(eq. 20)**, et la réponse en courant du système est également sinusoïdale mais déphasée d'un angle φ **(Fig. 42)**, s'exprime par l'équation 20 **(eq. 21)** :

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \qquad (eq.\,20)$$

$$i(t) = i_0 \cos(\omega t - \varphi) \qquad (eq.\,21)$$

***où E_0** est l'amplitude du signal, **ω** est la fréquence angulaire (en rad/s), **t** est le temps, et **ωt** représente la phase du signal et **i_0** est l'amplitude du courant, qui dépend de l'impédance du système à cette fréquence.*



Fig. 42 Schéma simplifié de la spectroscopie d'impédance électrochimique avec angle de phase. L'angle de phase représente le déphasage entre les signaux d'entrée et de sortie (rouge) lorsque ces signaux sont superposés dans le temps.

Les données obtenues sont ensuite transformées mathématiquement grâce à une transformée de Fourier afin de calculer l'impédance à chaque fréquence. L'équation de l'impédance complexe du système est alors définie par l'équation 21 **(eq. 22)** :

$$Z = \mathrm{Z}'(\omega) + \mathrm{jZ}''(\omega) = \frac{\mathrm{V}(\omega)}{\mathrm{I}(\omega)} \qquad (\mathbf{eq.22})$$

où Z'(ω) et Z''(ω) désignent respectivement les composantes réelle (résistive) et imaginaire (capacitive ou inductive) de l'impédance.

Les résultats peuvent être représentés sous deux formes de diagrammes : le diagramme de Nyquist **(Fig. 43-A**) qui trace la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance ou le diagramme de Bode **(Fig. 43-B**) qui représente l'amplitude et la phase de l'impédance en fonction de la fréquence.

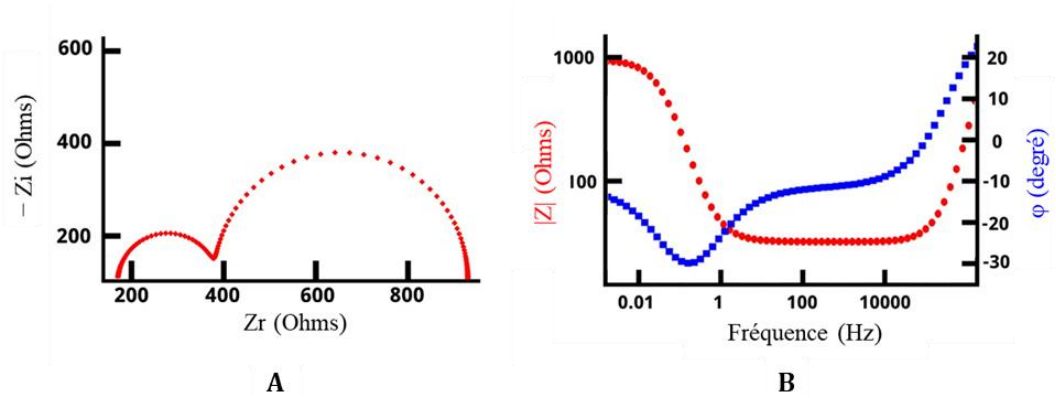


Fig. 43 Représentation des diagrammes de : **A)** Nyquist et **B)** de Bode. Zi représente la partie imaginaire de l'impédance, Zr la partie réelle, |z| l'amplitude (ou le module) et φ le déphasage d'angle.

Les diagrammes obtenus par SIE permettent de modéliser les processus électrochimiques du système à l'aide de circuits électriques équivalents, constitués de résistances, de capacités (ou d'éléments à phase constante) et d'inductances. Cette approche offre une compréhension qualitative et quantitative de la réponse globale du système ainsi que des propriétés intrinsèques des matériaux et des processus spécifiques, tels que la résistance de solution, la capacité de la double couche électrochimique et la résistance de transfert de charge.

Dans un système électrochimique, différents paramètres peuvent être extraits de la réponse EIS. La résistance de solution (R_s), dépendant de la conductivité de l'électrolyte, domine la partie réelle de l'impédance à haute fréquence. La capacité de la double couche (C_{dl}), associée à l'interface électrode/électrolyte, reflète le comportement capacitif observé dans le diagramme de Nyquist. La résistance de transfert de charge (R_{ct}) renseigne sur la cinétique des processus faradiques et se manifeste par le diamètre du semi-cercle. Enfin, l'élément diffusif, représenté par l'impédance de Warburg (W), traduit le transport de masse des espèces électroactives et devient dominant à basse fréquence [160].

Ainsi, l'EIS permet de distinguer les contributions respectives des phénomènes rapides, comme la résistance de l'électrolyte à haute fréquence, et des processus plus lents, tels que la diffusion ionique ou les réactions à l'interface électrode/électrolyte à basse fréquence. Cette analyse détaillée fournit une

compréhension approfondie des limitations liées à la conductivité, au transfert de charge et au transport de masse dans le système étudié.

Dans le cadre de cette étude, des mesures d'impédance ont été effectuées avec une amplitude de 10 mV sur une plage de fréquence allant de 100 kHz à 100 mHz afin de caractériser le système étudié.

5.3.2. Dans une configuration à trois électrodes en présence d'un couple redox

Cette section est consacrée à la caractérisation électrochimique des électrodes fabriquées à partir de textile décrite dans le chapitre V. Afin de mieux comprendre leurs propriétés de transfert de charge, les analyses ont été réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes, comprenant une électrode de travail constituée de biochar issu du textile (surface géométrique de 1 cm^2), une électrode de référence AgCl/Ag (chlorure d'argent, en solution saturée de KCl) et une contre-électrode en platine. Les électrodes ont été immergées dans une solution contenant 10 mM du couple redox ferricyanure/ferrocyanure de potassium ($K_4[Fe(CN)_6]$ / $K_3[Fe(CN)_6]$), en présence de KCl 0.1 mol/L comme électrolyte support. Ce couple redox, bien connu pour sa réversibilité et sa cinétique rapide, permet d'évaluer l'efficacité du transfert d'électrons à l'interface électrode/électrolyte. Des mesures de contrôle ont également été effectuées dans une solution contenant uniquement du KCl (0.1 mol/L), afin de dissocier les contributions capacitives de celles induites par les réactions faradiques du couple redox. L'ensemble des mesures a été réalisé à température ambiante à l'aide d'un potentiostat OrigaFlex (Origalys, France) piloté par le logiciel OrigaMaster5, permettant la réalisation des mesures de voltampéroétrie cyclique et de spectroscopie d'impédance électrochimique.

Chapitre III : Etude de l'effet de la température de pyrolyse du bois de cèdre sur les propriétés des biochars et leurs performances en tant que matériau d'électrodes des supercondensateurs capacitifs

1. Introduction du chapitre

Dans ce chapitre, nous allons nous focaliser sur l'étude de l'influence de la température de pyrolyse sur les propriétés physico-chimiques, structurales, texturales et électrochimiques des biochars issus du bois de cèdre, ainsi que leurs performances comme matériaux actifs d'électrode des condensateurs électrolytiques à double couche (EDLC). L'objectif étant d'établir une corrélation entre la température de pyrolyse, la structure de la matrice carbonée des biochars formés, leurs propriétés de surface et de conduction, ainsi que leurs performances électrochimiques.

Le bois de cèdre a été choisi comme biomasse dans cette étude en raison de sa composition et de sa structure favorables à la production de biochars conducteurs et poreux [101]. Cette biomasse lignocellulosique, appartenant à la famille du bois résineux (softwood), est composée de 45-50% de cellulose, de 25-35 % d'hémicellulose et de 25-35% de lignines, ainsi que des quantités mineures d'huiles essentielles et de tanins [161], [162]. La teneur élevée en lignine favorise la formation d'un réseau carboné aromatique stable et conducteur après pyrolyse, tandis que la structure dense du cèdre contribue à maintenir une texture poreuse hiérarchisée qui pourrait être favorable à la diffusion ionique, avec des surfaces spécifiques élevées (~ 400 m^2/g). Ainsi, l'ensemble de ces propriétés a conduit au choix du bois de cèdre comme premier précurseur utilisé dans cette étude portant sur l'influence de la température de pyrolyse.

La température de pyrolyse est un paramètre déterminant qui influence directement les propriétés des biochars en termes de composition chimique, de porosité, et de conductivité électrique. Plusieurs études ont démontré que l'élévation de cette température de 600 à 1000 °C, entraîne la volatilisation progressive des composés organiques, l'augmentation de la surface spécifique et le développement d'une structure graphitique ordonnée, améliorant ainsi les performances électrochimiques. Néanmoins, un chauffage excessif peut induire un effondrement des pores ou une réorganisation excessive des plans graphitiques, réduisant la surface active utile [101], [163], [164].

Dans cette étude, quatre températures de pyrolyse (800, 900, 1000 et 1100 °C) ont été choisies pour déterminer la condition optimale de production de biochars performants comme matériau d'électrodes dans des supercondensateurs. Les biochars obtenus ont été fabriqués selon le protocole détaillé dans la section 2 du chapitre II et sont désignés par BC800, BC900, BC1000 et BC1100 **(Fig. 44)**. Ils ont également été caractérisés pour relier leurs propriétés structurales, chimiques et électriques à leurs performances électrochimiques.

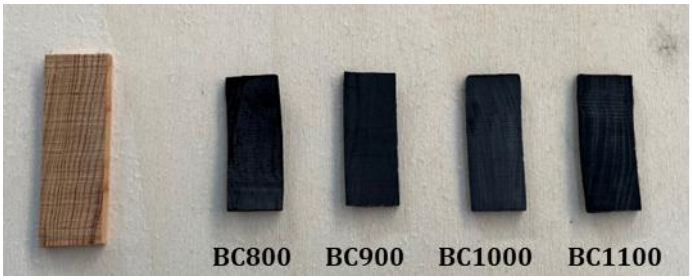


Fig. 44 Bois de cèdre et biochars obtenus à différentes températures de pyrolyse : 800, 900, 1000 et 1100 °C. Dimensions : bois de cèdre (6 x 2 x 0,3 cm) et BC900 (3,7 x 1,3 x 0,2 cm).

2. Résultats et discussions

2.1. Effet de la température de pyrolyse du bois de cèdre sur les propriétés des biochars

2.1.1. Propriétés structurales et texturales

Les propriétés structurales et texturales des biochars issus du bois de cèdre ont été étudiées afin d'évaluer l'influence de la température de pyrolyse sur le développement de la porosité et de la surface spécifique, deux paramètres clés pour leur utilisation en tant que matériau d'électrodes de supercondensateurs de type EDLC. Ces propriétés conditionnent directement l'accessibilité des ions de l'électrolyte à la surface active de l'électrode, ce qui détermine l'efficacité du mécanisme de stockage de charge par double couche électrique.

L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons BC800, BC900, BC1000 et BC1100 montre des structures macroporeuses organisées en nid d'abeille **(Fig. 45)**. Ces macropores sont délimités par de fines parois distancées de 10 à 40 µm. Ces dernières correspondent aux parois cellulaires carbonisées de la biomasse lignocellulosique, composée majoritairement de cellulose, d'hémicellulose, de lignine et de pectine qui se décomposent avec la température de pyrolyse. Ainsi, les biochars obtenus présentent une architecture hiérarchisée héritée de la biomasse lignocellulosique, caractérisée par des canaux longitudinaux et une organisation poreuse anisotrope.

Toutefois, une évolution progressive de la microstructure est observée avec l'augmentation de la température de pyrolyse. À la température de pyrolyse la plus basse (800 °C), la structure du biochar apparaît relativement compacte et présente des macropores irréguliers et relativement fermés, indiquant une décomposition partielle de la structure lignocellulosique. Ceci est cohérent avec les résultats rapportés dans la littérature pour des biochars obtenus à basse température de pyrolyse [165]. Lorsque la température augmente à 900 °C, la structure devient plus uniforme, avec des macropores bien développés et une meilleure définition des parois internes. À partir de 1000 °C, le biochar développe des canaux bien orientés, mais avec un effondrement partiel de la structure en raison d'une réorganisation structurale à haute température. Cette tendance est similaire à celle observée pour d'autres biochars, pour lesquels des températures de pyrolyse élevées peuvent entraîner un effondrement partiel de la structure poreuse [101]. Cette évolution structurale des biochars, marquée par la transition d'un réseau poreux peu interconnecté vers des architectures hiérarchisées organisées, puis par une dégradation partielle à haute température, met en évidence le rôle important de la température de pyrolyse dans le contrôle des propriétés texturales, et par conséquent, des performances électrochimiques des biochars.

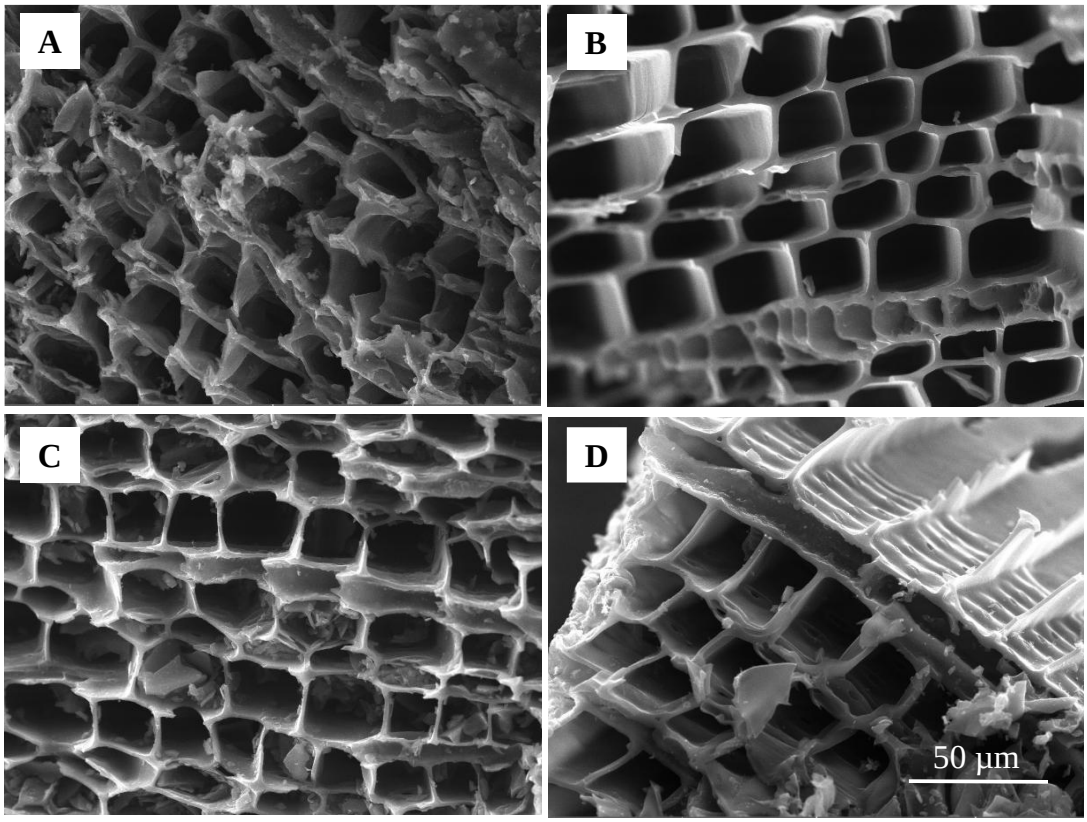


Fig. 45 Images MEB (SEM) des biochars à base de bois de cèdre préparés à différentes températures de pyrolyse : **A)** 800 °C ; **B)** 900 °C ; **C)** 1000 °C ; **D)** 1100 °C ; *barre d'échelle : 50 µm.*

Ces observations qualitatives sont corroborées par les analyses texturales obtenues par physisorption de gaz. En effet, l'analyse de la surface spécifique BET déterminée par adsorption de N_2 montre une diminution importante de la surface spécifique avec l'augmentation de la température de pyrolyse, passant de 370 m^2/g pour le BC800 à des valeurs quasi nulles pour les échantillons produits à des températures plus élevées **(tableau 11)**. Cette diminution s'explique par la diffusion limitée des molécules de N_2 à 77 K dans les micropores les plus étroits. Ce phénomène est accentué par la réduction progressive de la polarité de surface des échantillons et l'augmentation du degré de graphitisation de la matrice carbonée à des températures de pyrolyse élevées, limitant ainsi l'interaction adsorbant/adsorbat.

Afin de mieux évaluer la microporosité de ces échantillons, en particulier les ultramicropores (< 0,7 nm), l'adsorption du CO_2 à 273 K a été privilégiée. Ce choix se justifie par le faible diamètre cinétique de la molécule de CO_2 et de sa meilleure diffusivité, offrant un accès plus représentatif à ces pores étroits que l'adsorption de N_2 à sa température cryogénique [99]. Les résultats d'adsorption du CO_2 indiquent que la surface spécifique du biochar atteint un maximum de 454 ± 8 m^2/g à 800 °C. Elle diminue à 385 ± 30 m^2/g à 900 °C, puis elle augmente légèrement à 431 ± 40 m^2/g à 1000 °C et se stabilise à 425 ± 20 m^2/g à 1100 °C. Ces valeurs suggèrent que la structure microporeuse est optimisée aux alentours de 800 °C. La diminution de la surface spécifique à 900 °C peut indiquer une contraction de la matrice carbonée ou à un colmatage partiel des micropores, ce qui limite l'accessibilité de la surface interne. L'augmentation ultérieure à des températures plus élevées pourrait être attribuée au développement des mésopores, en raison de la volatilisation progressive des groupes fonctionnels oxygénés et de la restructuration de la matrice carbonée, conduisant à l'élargissement des pores. De changements similaires de la structure des pores en fonction de la température de pyrolyse ont été rapportés dans la littérature [166].

Dans ce travail, la porosité des biochars a été caractérisée par une approche multi-sonde combinant l'adsorption de N_2 à 77 K et de CO_2 à 273 K, permettant une analyse plus approfondie de la porosité des

matériaux carbonés et permettant de distinguer respectivement la mésoporosité et la microporosité, y compris les ultramicropores (< 1 nm) [7]. Les biochars obtenus à 800 °C présentent une microporosité largement accessible, traduite par des surfaces spécifiques élevées mesurées par adsorption de N_2. En revanche, une diminution marquée de la surface spécifique apparente est observée pour les échantillons obtenus à plus haute température. Cette évolution ne reflète pas une perte de porosité, mais une limitation de l'accessibilité des micropores aux molécules de N_2 à 77 K, liée à l'aromatisation progressive de la matrice carbonée et à la diminution de la fonctionnalisation de surface. Par ailleurs, une mésoporosité résiduelle est détectée par adsorption du N_2 dont l'évolution avec la température de pyrolyse reste limitée, mais contribue à faciliter la diffusion, des ions de l'électrolyte vers les micropores.

L'ensemble de ces résultats met en évidence un compromis entre le développement de la surface spécifique et la stabilité structurale de la matrice carbonée. Il souligne également le rôle déterminant de la température de pyrolyse qui constitue un levier déterminant pour ajuster la porosité des biochars de cèdre en vue d'optimiser leur utilisation comme matériaux d'électrodes pour supercondensateurs.

Tableau 11. Les propriétés texturales des biochars obtenus à différentes températures de pyrolyse.

Biochar	**Surface spécifique (CO_2) (m^2/g)**	**V_{micro} (cm^3/g)**	**d_{micro} (nm)**	**Surface spéicifique (N_2) (m^2/g)**	**S_{micro} (m^2/g)**	**S_{meso} (m^2/g)**
BC800	454 ± 8	0,024	0,728	370	320	40
BC900	385 ± 30	0,161	0,752	1,7	1	-
BC1000	431 ± 40	0,198	0,673	6,7	-	-
BC1100	425 ± 20	0,195	0,731	7,3	-	-

2.1.2. Composition chimique et chimie de surface

Les mesures d'angle de contact mettent en évidence une évolution marquée de la mouillabilité de surface des biochars avec l'augmentation de la température de pyrolyse. En effet, l'angle de contact passe de de (26 ± 3)° pour BC800 à (51 ± 5)° pour BC900, puis se stabilise à environ 53° pour BC1000 et BC1100 **(Tableau 12)**. Cette augmentation de l'angle de contact traduit une diminution progressive de la polarité de la surface et suggère un degré de carbonisation plus élevé avec l'augmentation de la température de pyrolyse. Ce comportement est attribué à la perte progressive des groupes fonctionnels hydrophiles, tels que les groupes hydroxyles et carboxyles avec l'augmentation de la température de pyrolyse, ce qui renforce le caractère hydrophobe des surfaces carbonées [126]. Si une hydrophobicité modérée peut limiter l'absorption d'humidité ce qui est bénéfique pour la stabilité des matériaux d'électrode, une hydrophobie excessive peut en revanche restreindre les interactions entre la surface de l'électrode et les ions des électrolytes aqueux, compromettant ainsi les performances électrochimiques.

Tableau 12. Propriétés physico-chimiques de surface des biochars à base de bois de cèdre obtenus à différentes températures de pyrolyse.

Biochar	Angle de contact (°)	pH
BC800	26 ± 3	7,8 ± 0,1
BC900	51 ± 5	7,7 ± 0,1
BC1000	53 ± 4	7,9 ± 0,1
BC1100	53 ± 15	7,9 ± 0,2

Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Le spectre du BC800 **(Fig. 46)** présente plusieurs bandes caractéristiques des groupes fonctionnels originaires de la biomasse lignocellulosique : une large bande autour de 3400 cm^{-1} attribuée à l'étirement des liaisons O-H, une bande entre 2850 - 3000 cm^{-1} associée à l'étirement de la liaison aliphatique C-H, ainsi que des bandes situées entre 1450 et 1700 cm^{-1}, correspondant aux vibrations C=C aromatiques et C=O, une bande autour de 1000 $cm^{-1,}$ attribuée à l'étirement de la liaison C-O témoignant de la présence de fonctions oxygénées caractéristiques des constituants cellulosiques et ligniniques de la biomasse.

Lorsque la température de pyrolyse est portée à 900 °C et au-delà, ces bandes d'absorption restent détectables, mais leurs intensités diminuent progressivement, ce qui suggère une diminution significative de l'abondance des groupes fonctionnels de surface. Cette évolution résulte de réactions thermiques, telles que la déshydroxylation, la décarboxylation et la décarbonylation, conduisant à l'élimination des hétéroatomes et à un enrichissement progressif de la matrice en carbone aromatique [100]. Cette réduction des groupes fonctionnels hydrophiles, mise en évidence par les spectres FTIR, explique l'augmentation de l'angle de contact et le renforcement du caractère hydrophobe des biochars à haute température.

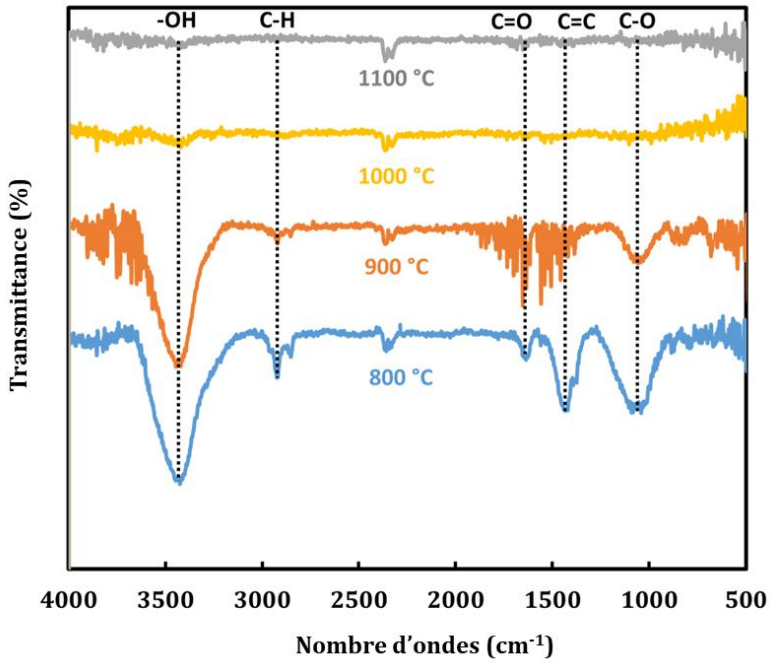


Fig. 46 Spectres FTIR des biochars de bois de cèdre pyrolysés à 800, 900, 1000 et 1100 °C.

Malgré ces modifications significatives de la chimie de surface, le pH du biochar reste relativement stable avec des valeurs comprises entre 7,7 – 7,9, quelle que soit la température de pyrolyse. Cette stabilité indique que, bien que la densité de groupes fonctionnels de surface diminue, l'équilibre global entre les fonctionnalités acides et basiques au sein de la structure du biochar reste inchangé. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature, soulignant que les propriétés chimiques intrinsèques de la biomasse initiale et de la nature des minéraux présents ont un impact significatif sur le pH final des biochars obtenus [168]. Le maintien d'un pH proche de la neutralité constitue un avantage pour la stabilité chimique et électrochimique des matériaux en minimisant les réactions indésirables entre le biochar et l'électrolyte. Ces résultats mettent en évidence l'importance du choix de la biomasse et des conditions de pyrolyse pour contrôler finement la chimie de surface des biochars, un paramètre clé pour optimiser leurs performances en tant que matériaux d'électrode des supercondensateurs.

2.1.3. Propriétés électriques

L'augmentation de la température de pyrolyse influence de manière significative les propriétés électriques des biochars. Comme indiqué dans le **tableau 13**, la résistivité électrique des échantillons diminue fortement avec la température de pyrolyse, passant de 18 x 10^{-1} Ω cm pour BC800 à 3,6 x 10^{-1} Ω cm pour BC1100. Cette évolution traduit une amélioration progressive de la conductivité électrique des biochars avec l'élévation de la température du traitement thermique. En raison d'une carbonisation plus avancée et à la réorganisation progressive de la matrice carbonée des biochars. À haute température, l'élimination des hétéroatomes et des groupes fonctionnels de surface favorise l'aromatisation du carbone et la formation de domaines sp^2 plus étendus et mieux connectés. Cette évolution structurale conduit à l'apparition de structures turbostratique, de type graphénique, se rapprochant du graphite [104]. La croissance et l'interconnexion de ces domaines aromatiques contribuent à l'amélioration du transport électronique au sein du matériau, en réduisant la résistance associée aux interfaces et aux défauts structuraux. Ainsi, l'amélioration de la conductivité électrique observée avec l'augmentation de la température de pyrolyse résulte directement de la transformation de la matrice carbonée initialement amorphe vers une structure plus ordonnée et plus conductrice. Ces propriétés électriques renforcées constituent un atout majeur pour l'utilisation de ces biochars comme matériau d'électrodes des supercondensateurs, où une faible résistivité est essentielle pour minimiser les pertes ohmiques et maximiser la densité de puissance.

Tableau 13. Propriétés électriques des biochars à base de bois de cèdre obtenus à différentes températures de pyrolyse.

Biochar	Résistivité x 10^{-1} (Ω cm)	Conductivité (S/cm)
BC800	18 ± 0,1	0,56
BC900	5,3 ± 0,1	1,89
BC1000	3,70 ± 0,05	2,70
BC1100	3,60 ± 0,06	2,78

2.1.4. Structure carbonée et degré d'ordre

L'analyse par spectroscopie Raman des biochar de bois de cèdre pyrolysé à 800, 900, 1000 et 1100 °C permet d'obtenir un aperçu de l'évolution de la structure carbonée ainsi que le degré d'ordre et la densité des défauts présents dans la matrice carbonée **(Fig. 47)**. Les spectres Raman obtenus présentent deux bandes caractéristiques des matériaux carbonés : la bande D autour de 1350 cm^{-1},

associée aux défauts structuraux, aux bords de feuillets graphéniques et au carbone désordonné, et la bande G, située aux environs de 1580 cm^{-1}, correspondant aux vibrations d'étirement des liaisons C=C dans les domaines de carbone hybridé sp^2. Avec l'augmentation de la température de pyrolyse, une évolution notable de la forme des spectres Raman est observée. En particulier, une diminution de l'intensité de la vallée située entre les deux pics D et G, a été observé avec l'augmentation de la température de pyrolyse, rendant les deux bandes plus fines et mieux définies. Cette évolution suggère un développement progressif des domaines aromatiques sp^2, accompagné d'une réduction des défauts. Ceci reflète également l'augmentation du degré d'ordre structural de la matrice carbonée, caractéristique d'une aromatisation et d'une graphénisation progressive induites par le traitement thermique à haute température.

Cette amélioration de l'organisation structurale est cohérente avec les résultats des sections précédentes, notamment l'augmentation de la conductivité électrique des biochars et la réduction des groupes fonctionnels oxygénés mise en évidence par les analyses FTIR et les mesures d'angle de contact. L'augmentation de la fraction de carbone sp^2 favorise en effet la délocalisation des électrons π au sein des feuillets graphéniques, ce qui améliore le transport électronique et améliore la conductivité électrique des biochars pyrolysés à haute température.

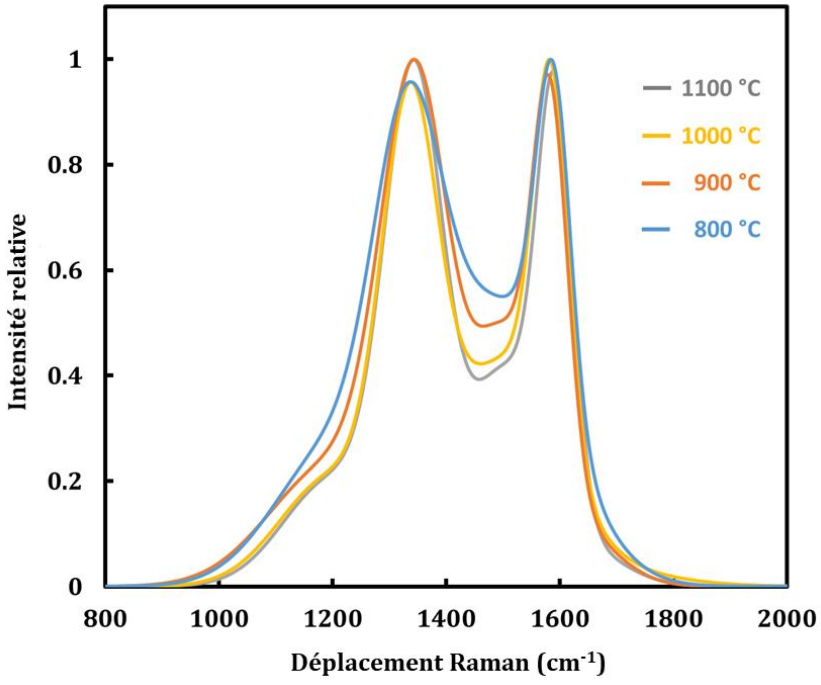


Fig. 47 Spectres Raman des biochars à base de bois de cèdre préparés à 800 °C, 900 °C, 1000 °C et 1100 °C.

L'ensemble des résultats obtenus met en évidence l'influence déterminante de la température de pyrolyse sur les propriétés physico-chimiques, structurales et électriques des biochars. Le bois de cèdre, pyrolysé à 800, 900, 1000 et 1100 °C, permet d'obtenir des biochars avec des propriétés distinctes en termes de résistivité électrique, surface spécifique, mouillabilité et chimie de surface. Une température de pyrolyse élevée contribue à l'augmentation de la carbonisation, comme le témoigne la diminution de l'hydrophilie et la perte progressive des groupes fonctionnels polaires présents à la surface de ces matériaux. De plus, les températures de pyrolyse élevées contribuent au développement d'une structure plus ordonnée, tendant vers des arrangements graphéniques de type turbostratique. Cette évolution structurale permet d'améliorer les performances conductrices du matériau en améliorant le transfert des charges, un paramètre crucial pour les électrodes des supercondensateurs. Enfin, la surface spécifique des biochars et la nature de la porosité constituent des paramètres clés pour l'utilisation des biochars

dans les supercondensateurs. Une structure poreuse adaptée aux tailles des ions permet un stockage de charge plus efficace. Toutefois, il est important de noter qu'une surface spécifique très élevée peut augmenter la séparation entre les domaines carbonés, réduisant les contacts électroniques et pénalisant la conductivité globale du matériau. Il est ainsi essentiel de parvenir à un équilibre optimal entre développement de la surface spécifique, accessibilité des pores et continuité de la matrice carbonée, afin d'obtenir des biochars adaptés aux applications de supercondensateurs.

2.2. Etude des propriétés des électrodes à base de biochar

Cette section a pour objectif d'évaluer l'impact de la formulation des électrodes sur leurs propriétés électriques et de surface (structure carbonée, porosité, chimie de surface et conductivité) aux propriétés des électrodes finales. En particulier, le rôle de l'agent conducteur (noir de carbone) et du liant (PVDF ou chitosane) a été étudié pour comprendre leur influence sur les propriétés électriques et le caractère hydrophile/hydrophobe des électrodes. Les électrodes ont été fabriquées selon le protocole présenté dans la section 4 du chapitre II. Elles sont désignées selon la nomenclature *matière active/agent conducteur/liant*. Par exemple, dans le cas de l'électrode BC800/CB/PVDF, la matière active est le biochar issu de bois de cèdre pyrolysé à 800 °C, l'agent conducteur est le noir de carbone (CB pour carbon black en anglais) et le liant utilisé est le fluorure de polyvinylidène (PVDF). Sur cette base, le biochar obtenu à 1100 °C (BC1100) n'a pas été retenu pour la fabrication des électrodes, étant donné que les analyses de caractérisation décrites dans les sections précédentes, ont montré des propriétés structurales, électriques et physico-chimiques sont très proches de celles du BC1000, sans amélioration significative susceptible de justifier son étude approfondie. Par ailleurs, un charbon actif commercial (CA) a été utilisé comme matériau témoin, en raison de son usage largement répandu dans les supercondensateurs commerciaux et académiques. Cette comparaison permet de situer les performances des électrodes à base de biochar par rapport à un matériau de référence conventionnel, et d'évaluer leur potentiel en tant qu'alternative durable aux matériaux carbonés activés traditionnels.

2.2.1. Propriétés électriques des électrodes

Les résultats montrent que la résistivité des électrodes à base de biochar (combiné avec du noir de carbone et du PVDF) est systématiquement plus faible que celle du biochar seul **(Tableau 14)**, confirmant l'effet bénéfique de l'ajout du noir de carbone. Par exemple, la résistivité du BC800 seul est de 18 x 10^{-1} Ω cm contre 6,43 x 10^{-1} Ω cm lorsqu'il est incorporé dans une électrode BC800/CB/PVDF. De même, les électrodes BC900/CB/PVDF et BC1000/CB/PVDF présentent des résistivités respectives de 3,35x 10^{-1} Ω cm et de 2,75 x 10^{-1} Ω cm, contre 5,3 x 10^{-1} Ω cm et 3,7 x 10^{-1} Ω cm pour les biochars BC900 et BC1000. Cette amélioration de la conductivité électrique des électrodes peut être attribuée à la formation d'un réseau de percolation grâce à l'agent conducteur (le noir de carbone) qui améliore le transport des électrons dans la matrice de l'électrode [169].

Tableau 14. Propriétés électrique et physique de surface des électrodes préparées à partir de biochar de bois de cèdre ou de charbon actif (CA), *avec CB : noir de carbone, PVDF : poly(fluorure de vinylidène)*.

Electrodes	Resistivité x 10^{-1} (Ω cm)	Angle de contact (°)
BC800/CB/PVDF	6,43 ± 0,05	127 ± 3
BC900/CB/PVDF	3,35 ± 0,01	116 ± 8
BC1000/CB/PVDF	2,75 ± 0,03	17 ± 6
CA/CB/PVDF	0,62 ± 0,10	44 ± 6
BC900/CB/chitosane	0,61 ± 0,21	63 ± 4
CA/CB/chitosane	0,68 ± 0,21	39 ± 2

2.2.2. Mouillabilité et chimie de surface des électrodes

Les mesures d'angle de contact révèlent une modification importante de la mouillabilité des électrodes à base de biochar par rapport aux biochars seuls. Les électrodes formulées avec du PVDF présentent des angles de contact élevés, traduisant un caractère hydrophobe marqué. Ainsi, l''électrode BC800/CB/PVDF présente un angle de contact de 127°, nettement plus élevé que les 26° mesurés pour BC800 seul. De même, l'électrode BC900/CB/PVDF affiche un angle de contact de 116°, alors que le BC900 présentait un caractère modérément hydrophile avec un angle de contact de 51° **(Tableau 14)**. Cette évolution est cohérente avec la nature hydrophobe du PVDF, qui abaisse l'énergie de surface de l'électrode et limite l'interaction avec les électrolytes aqueux.

En revanche, un comportement contraire aux résultats précédents est observé pour l'électrode BC1000/CB/PVDF, dont l'angle de contact diminue fortement de 53° pour le BC1000 seul à 17° pour l'électrode fabriquée. Ce résultat est difficile à expliquer mais peut être corrélé aux caractéristiques intrinsèques du biochar BC1000, notamment son degré d'aromatisation élevé, mis en évidence par la spectroscopie Raman, qui modifie son interaction avec les autres constituants de l'électrode (CB et PVDF), tous deux de nature hydrophobe. Une organisation différente de la matrice carbonée dans ce mélange pourrait favoriser des effets de capillarité et une imbibition rapide du solvant aqueux au sein de la structure poreuse de l'électrode. Cette propriété pourrait être bénéfique pour le transport des ions dans les électrolytes aqueux, ce qui pourrait améliorer les performances électrochimiques. Des analyses plus approfondies sont nécessaires pour comprendre pleinement les mécanismes à l'origine de cette observation (la spectroscopie photoélectronique X (XPS) par exemple).

2.2.3. Effet du liant chitosane

Afin de limiter le caractère hydrophobe des électrodes contenant du PVDF et de réduire l'usage des polymères fluorés, le chitosane a été testé comme liant. Ce polysaccharide hydrophile et biosourcé, issu de la chitine, présente une forte densité de fonctions amine et hydroxyle susceptibles d'améliorer la mouillabilité et les interactions interfaciales avec les matériaux carbonés.

Parmi les différents biochars étudiés, le BC900 a été retenu pour cette démarche en raison du compromis optimal qu'il présente entre propriétés de surface, conductivité électrique et stabilité structurale. L'électrode BC900/CB/Chitosane présente une valeur de résistivité de 0,61 x 10^{-1} Ω cm, significativement inférieure à celle de BC900/CB/PVDF (3,35 x 10^{-1} Ω cm), ce qui indique une amélioration notable de la conductivité électrique. Cette amélioration peut être attribuée à la capacité du

chitosane à former un réseau continu et homogène, réduisant la résistance de contact entre les particules de carbone conductrices.

Par ailleurs, les mesures d'angle de contact montrent également une diminution significative de l'angle, passant de (116 ± 8)° avec le PVDF à (63 ± 4)° avec le chitosane, reflétant une hydrophilie accrue. Cela suggère que le chitosane améliore non seulement la conductivité électrique des électrodes, mais aussi leur mouillabilité par un électrolyte aqueux, indispensable à la diffusion ionique au sein de l'électrode et au stockage électrostatique de charge.

2.2.4. Comparaison avec le charbon actif commercial

Les valeurs de résistivité électrique et d'angle de contact de l'électrode BC900/CB/Chitosane sont comparables à celles fabriquées à partir de charbon actif commercial (CA/CB/PVDF et CA/CB/Chitosane). Ces dernières présentent des résistivités de 0,62 x 10^{-1} Ω cm et 0,68 x 10^{-1} Ω cm et des angles de contact de (44 ± 6)° et (39 ± 2)°, respectivement **(Tableau 14)**. L'ensemble de ces résultats souligne le potentiel du biochar pyrolysé à 900 °C comme alternative crédible aux matériaux commerciaux, lorsqu'il est associé à un agent conducteur et à un liant approprié. En effet, l'assemblage du BC900 avec du noir de carbone et du chitosane permet d'obtenir des électrodes présentant des propriétés de conduction électrique et de mouillabilité supérieures à celles des autres formulations, et comparables à celles des électrodes commerciales à base de charbon actif.

En conclusion, ces résultats montrent que les interactions entre le biochar, le noir de carbone et le liant jouent un rôle déterminant dans les propriétés électriques et la chimie de surface des électrodes. La présence du noir de carbone améliore efficacement la conductivité électrique des électrodes grâce à l'effet de percolation. Cependant, la présence du PVDF, bien qu'efficace pour assurer l'adhésion des particules entre elles et sur le collecteur de courant, induit une hydrophobie marquée susceptible de pénaliser l'accessibilité ionique.

À l'inverse, l'utilisation du chitosane comme liant améliore à la fois la conductivité électrique et la mouillabilité des électrodes, grâce à sa capacité de former un réseau continu et homogène. Ce réseau facilite le transport des électrons, réduit la résistance de contact et optimise la diffusion des ions comme le montre une étude rapportée par Salleh *et al.* [170]. En effet, les interactions électrostatiques du chitosane avec les matériaux conducteurs, ainsi que sa compatibilité avec les électrolytes aqueux, renforcent l'adhésion et la connectivité des particules, faisant de ce polymère une alternative durable et efficace aux liants synthétiques traditionnels pour la fabrication d'électrodes à base de biochar pour les EDLC.

2.3. Etude des performances électrochimiques des électrodes à base de biochar dans une configuration symétrique à deux électrodes

Les performances électrochimiques des électrodes à base de biochar ont été évaluées dans une configuration symétrique à deux électrodes en présence d'un électrolyte aqueux neutre de Na_2SO_4 (1 M). Ce choix d'électrolyte permet de limiter les réactions faradiques parasites et de privilégier un mécanisme de stockage capacitif par formation d'une double couche électrique. Les performances obtenues ont été comparées à celles d'électrodes conventionnelles à base de charbon actif (CA), utilisées comme matériau de référence et évaluées dans les mêmes conditions expérimentales.

2.3.1. Analyse par voltampérométrie cyclique

Les voltampérogrammes cycliques obtenus avec les électrodes BC900/CB/PVDF à des vitesses de balayage comprises entre 10 à 500 mV/s présentent une forme quasi-rectangulaire, indiquant un

mécanisme de stockage capacitif sans l'intervention de réactions faradiques **(Fig. 48-A** et **B)**. En effet, l'absence de pics d'oxydo-réduction indique que le stockage de charge s'effectue majoritairement par adsorption électrostatique des ions à l'interface électrode/électrolyte.

Les voltampérogrammes cycliques obtenus avec des électrodes BC800/CB/PVDF, BC900/CB/PVDF, BC1000/CB/PVDF et CA/CB/PVDF obtenues à une vitesse de balayage de 100 mV/s sont présentées dans la **Fig. 48-B**. La comparaison de ces courbes montre une surface intégrée la plus importante pour l'électrode BC900/CB/PVDF parmi les trois biochars étudiés. Cette surface reste toutefois inférieure à la surface obtenue avec l'électrode témoin. Ce résultat indique que les électrodes à base de BC900 présentent une meilleure performance que celle des électrodes à base de BC800 et BC1000. Ces résultats peuvent être attribuées aux propriétés intrinsèques du BC900 présentant un compromis optimal entre résistivité électrique, porosité hiérarchisée et mouillabilité, mises en évidence par les caractérisations structurales et physico-chimiques. À l'inverse, le BC800 présente une moins bonne conductivité électrique (18 x 10^{-1} Ω cm), alors que le BC1000 affiche une accessibilité ionique plus limitée malgré une meilleure conductivité (3,70 x 10^{-1} Ω cm).

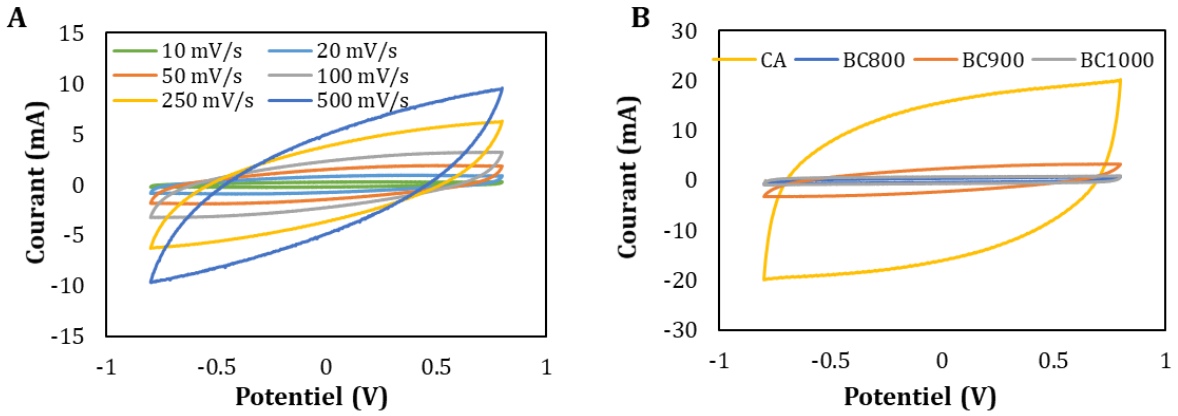


Fig. 48 A) Courbes CV des électrodes BC900/CB/PVDF à différentes vitesses de balayage de 10 à 500 mV/s ; **B)** Courbes CV des électrodes BC800/CB/PVDF, BC900/CB/PVDF, BC1000/CB/PVDF et CA/CB/PVDF à 100 mV/s ; *ces courbes ont été obtenues dans une configuration de cellule symétrique à deux électrodes en présence d'un électrolyte aqueux de Na_2SO_4 (1 M).*

Des mesures d'impédance ont été réalisées avec cette configuration. Celles-ci n'ont pas pu être exploitées. En effet, dans un montage à deux électrodes comme celui réalisé et qui plus est avec des impédances faibles à mesurer, l'impédance de la connectique et des contacts doit être négligeable. Avec la cellule utilisée cette impédance était trop grande pour espérer obtenir un résultat qui ait un sens. Nous avons choisi de ne pas présenter ces résultats.

2.3.2. Analyse par charge/décharge galvanostatique

Les courbes de charge et de décharge des électrodes BC800/CB/PVDF, BC900/CB/PVDF, BC1000/CB/PVDF et CA/CB/PVDF, obtenues par cyclage galvanostatique, présentent des profils triangulaires quasi symétriques, confirmant le comportement capacitif observé par voltampérométrie cyclique **(Fig. 49-A** et **B)**.

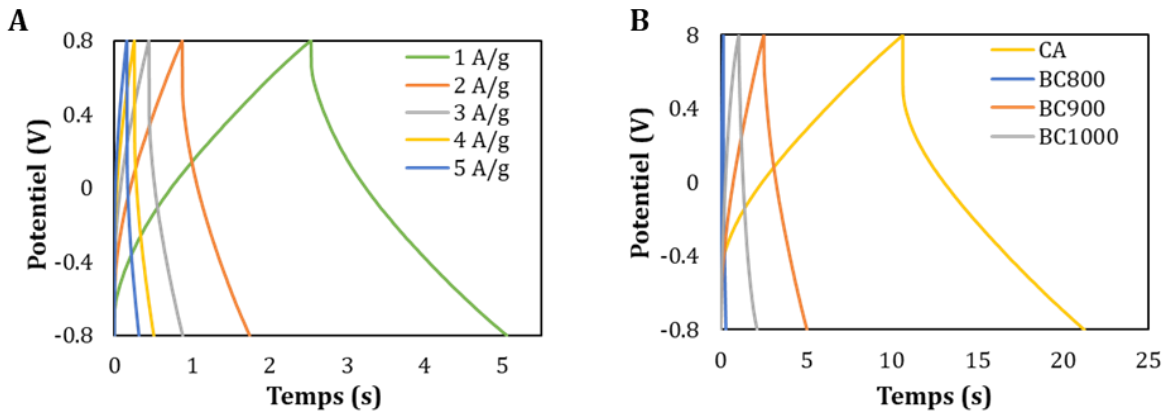


Fig. 49 A) courbes GCD des électrodes à base de BC900/CB/PVDF à différentes densités de courant, **B)** courbes GCD des électrodes BC800/CB/PVDF, BC900/CB/PVDF, BC1000/CB/PVDF et CA/CB/PVDF à 1 A/g ; *ces courbes ont été obtenues dans une configuration de cellule symétrique à deux électrodes en présence d'un électrolyte aqueux de Na_2SO_4 (1 M).*

Les électrodes BC900/CB/PVDF présentent les meilleures valeurs de capacité spécifique (C_{sp}), à toutes les densités de courant testées **(Fig. 50)**. À 1 A/g, une capacité spécifique de 2,9 F/g est obtenue, et qui est bien supérieure à celles fournies par les électrodes BC800/CB/PVDF (0,3 F/g) et BC1000/CB/PVDF (0,7 F/g). Ces résultats confirment que les performances électrochimiques des électrodes ne sont pas uniquement gouvernées par la conductivité électrique des matériaux, mais résulte d'un équilibre entre transport électronique et ionique au sein de la structure poreuse.

Toutefois, les capacités spécifiques des électrodes à base de biochar restent inférieures à celles de l'électrode témoin (6,3 F/g) pour la même densité de courant. Cela est attendu compte tenu de la surface spécifique plus élevée et de la porosité plus optimisée du charbon actif. Néanmoins, les valeurs obtenues pour BC900/CB/PVDF sont comparables aux résultats précédemment rapportés par Durajski *et al.* pour les supercondensateurs à base de charbon actif non modifié (1,33 F/g) [171]. Les performances limitées de l'électrode BC800/CB/PVDF peuvent être attribuées à sa résistivité élevée ($6,43 \times 10^{-1}$ Ω cm), presque deux fois supérieure à celle de l'électrode BC900 ($3,35 \times 10^{-1}$ Ω cm), ce qui entraîne une augmentation de la résistance interne et une réduction de l'efficacité du stockage de charge.

Une diminution progressive de la capacité spécifique est observée avec l'augmentation de la densité de courant, illustrée par l'exemple des électrodes BC900/CB/PVDF qui ont enregistré une diminution de la capacité spécifique de 2,9 F/g à 0,6 F/g en augmentant la densité de courant de de 1 à 5 A/g **(Fig. 50)**. Ce comportement est typique des électrodes poreuses et traduit des limitations de diffusion ionique dans les micropores et mésopores à fort régime de courant.

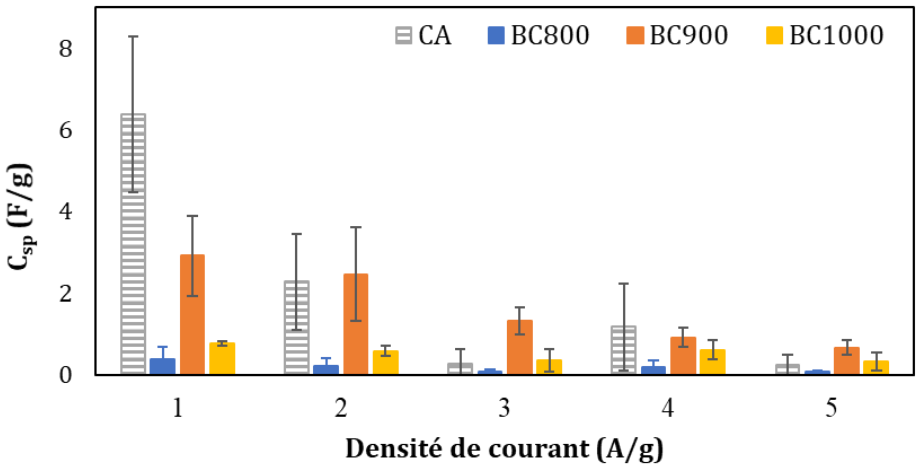


Fig. 50 Capacités spécifiques des électrodes BC800/CB/PVDF, BC900/CB/PVDF, BC1000/CB/PVDF et CA/CB/PVDF dans une configuration symétrique à deux électrodes en présence de 1 M Na_2SO_4 comme électrolyte.

2.3.3. Influence du liant sur les performances électrochimiques

Le choix du liant influence considérablement les propriétés électriques, la chimie de surface ainsi que les performances électrochimiques des électrodes à base de BC900. L'utilisation du chitosane à la place du PVDF a permis de multiplier par cinq la conductivité électrique des électrodes, tout en réduisant fortement leur hydrophobicité, comme l'ont montré les mesures d'angle de contact **(Tableau 14)**. Cette amélioration de la mouillabilité favorise la mobilité ionique et la pénétration de ions de l'électrolyte au sein des pores des électrodes. Cependant, malgré son impact bénéfique sur la conductivité et le caractère hydrophile, les électrodes BC900/CB/chitosane présentent des capacités spécifiques inférieures à celles obtenues avec le PVDF. En effet, à 1 A/g, les électrodes BC900/CB/PVDF présentent une capacité spécifique d'environ 1,5 fois supérieure à celle des électrodes BC900/CB/chitosane, une différence qui se réduit à 1,3 fois à 5 A/g **(Fig. 51-A)**. Ces différences peuvent être attribués à des effets d'encombrement stérique du liant biosourcé ou à une limitation éventuellement de l'accessibilité des pores par le réseau polymérique du chitosane, réduisant le stockage global de charge. Cet effet a été rapporté dans d'autres études, où l'utilisation de liants à base de biopolymères peut entraîner l'obstruction partielle des structures poreuses dans les électrodes carbonées, affectant négativement la diffusion ionique [170], [172].

Il est intéressant de noter que la tendance s'inverse pour les électrodes à base de charbon actif, où le chitosane surpasse le PVDF, notamment à fortes densités de courant **(Fig. 51-B)**. En effet, à 1 A/g, la capacité spécifique des électrodes CA/CB/chitosane est légèrement supérieure à celle des électrodes CA/CB/PVDF, et cette différence devient plus prononcée à mesure que la densité de courant augmente. À 2 A/g, la capacité des électrodes à base de chitosane est environ 2 fois supérieure à celle des électrodes à base de PVDF. À des densités de courant plus élevées, les électrodes fabriquées avec du liant à base de chitosane offre une capacité de stockage de charge nettement supérieure à celles fabriquées avec du PVDF.

Cette différence de comportement entre les électrodes à base de biochar et celles à base de charbon actif, souligne le rôle déterminant de l'interaction liant/matière active. Alors que le charbon actif possède une structure poreuse plus homogène et une surface spécifique plus élevée (SS-N_2 : 783 m^2/g), le biochar est un matériau carboné moins ordonné avec un réseau poreux plus hétérogène, rendant ses performances plus sensibles à l'obstruction des pores par le liant. L'utilisation du chitosane peut

effectivement bloquer certains des pores les plus petits ou modifier les voies de transport des ions, entraînant une réduction de la capacité spécifique en comparaison avec le PVDF.

Ces résultats soulignent l'importance d'optimiser les interactions entre le liant et la matière active afin d'obtenir de meilleures performances électrochimiques. Ces dernières résultent d'un compromis complexe entre propriétés intrinsèques du matériau (conductivité, porosité, chimie de surface) et formulation de l'électrode (agent conducteur et liant). Le biochar BC900 apparaît comme le matériau le plus performant parmi ceux étudiés, grâce à un équilibre optimal entre transport électronique et accessibilité ionique. Si le PVDF reste le liant le plus efficace pour les électrodes à base de biochar pour maximiser leur capacité spécifique, le chitosane constitue une alternative durable prometteuse qui offre de meilleures performances lorsqu'il est associé au charbon actif. Une optimisation future des performances d'électrodes à base de biochar avec du chitosane comme liant constituerait une alternative écologique pour concilier performances électrochimiques et impact environnemental réduit.

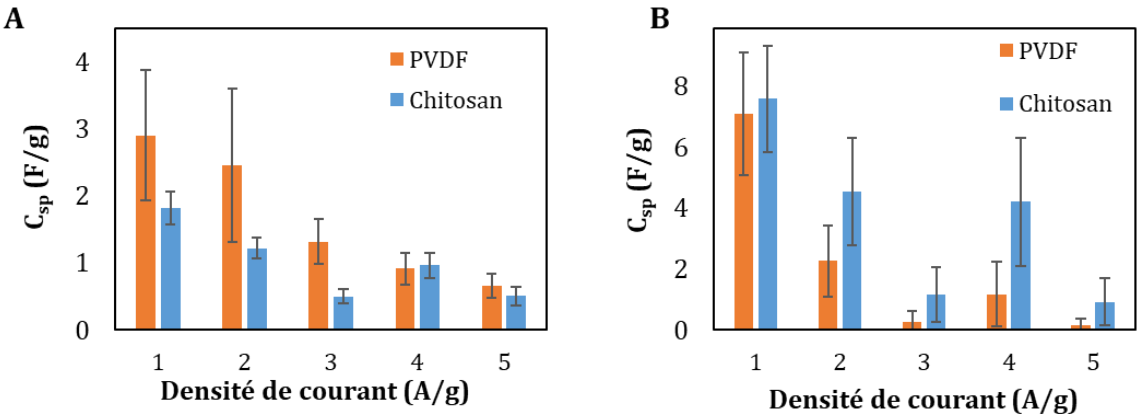


Fig. 51 La capacité spécifique des électrodes à base : **A)** de BC900, **B)** du charbon actif (CA) ; dans une configuration symétrique de supercondensateur en testant deux types de liant : le PVDF et le chitosan.

2.4. Stabilité électrochimique des électrodes à base de biochar

La stabilité électrochimique des électrodes des SC est un paramètre crucial pour garantir leur bon fonctionnement. Afin d'évaluer le comportement à long terme des électrodes, des mesures de cyclages galvanostatiques ont été réalisées sur 10 000 cycles dans les mêmes conditions électrochimiques que celles utilisées pour l'étude des performances capacitives.

Les résultats montrent une conservation d'environ 93 % de la capacité initiale après 10 000 cycles de charge/décharge pour les systèmes électrochimiques utilisant des électrodes BC800/CB/PVDF, BC900/CB/PVDF et BC1000/CB/PVDF. Cette faible perte de capacité indique une excellente stabilité de l'interface électrode/électrolyte durant le cyclage, ainsi qu'une grande réversibilité pendant les processus de charge/décharge. Les électrodes à base de biochar conservent leur intégrité structurale et leur conductivité, essentielles pour les applications dans le domaine du stockage d'énergie.

Les électrodes fabriquées avec du chitosane comme liant présentent une rétention de capacité légèrement supérieure, d'environ 95 % après 10 000 cycles, mettant en évidence le potentiel de ce liant en tant qu'alternative durable aux liants fluorés conventionnels. Cette stabilité peut être attribuée à la capacité de ce liant biosourcé à former un nombre important de liaisons faibles avec les autres constituants de l'électrode, ce qui améliore la cohésion mécanique de l'électrode et minimise sa dégradation au cours du cyclage. En effet, ces interactions matériau/liant limitent le détachement de la matière active et réduisent les phénomènes de fissuration ou de désagrégation au cours du cyclage.

Dans l'ensemble, ces résultats confirment que les électrodes à base de biochar présentent une stabilité électrochimique comparable à celle des électrodes commerciales, tout en offrant des avantages notables en termes de durabilité et de compatibilité avec des électrolytes aqueux neutres. L'utilisation du chitosane comme liant présente des avantages majeurs, notamment dans la fabrication d'électrodes hautement stables et durables, en réduisant la dépendance aux polymères fluorés, dont la persistance environnementale et les dérivés potentiellement toxiques représentant un risque environnemental. Toutefois, les interactions entre ce liant et la matière active peuvent restreindre la capacité de stockage de charge, ce qui limite les performances électrochimiques des électrodes.

3. Conclusion du chapitre et perspectives

En conclusion, ce chapitre met en évidence l'interdépendance entre la nature de la biomasse, les conditions de pyrolyse, en particulier la température de pyrolyse, et les propriétés structurales, électriques et physico-chimiques des biochars, afin d'évaluer leurs performances en tant que matériau d'électrodes pour les condensateurs électrolytiques à double couche (EDLC).

Les résultats obtenus montrent clairement que la température de pyrolyse constitue un levier clé d'ajustement des propriétés du biochar, influençant les propriétés de ces matériaux en termes de surface spécifique, distribution de la porosité, chimie de surface, degré d'ordre de la structure et conductivité électrique. Ces caractérisations se traduisent directement par des différences de performances électrochimiques lorsque les biochars sont intégrés comme matière active dans des électrodes des EDLC. Parmi les températures de pyrolyse étudiées, le 900 °C permet d'obtenir des biochars présentant le meilleur compromis entre une conductivité électrique élevée, une hydrophobie modérée compatible avec les électrolytes aqueux et une porosité adéquate. Cet équilibre offre ainsi des performances électrochimiques supérieures à celles observées pour les électrodes à base de BC800 et de BC1000.

La comparaison directe avec le charbon actif, utilisé comme témoin, montre que ce dernier surpasse toujours le BC900 en termes de capacité spécifique sous les mêmes conditions expérimentales. Cet écart indique qu'il est possible d'optimiser davantage les propriétés des biochars afin de rivaliser avec les matériaux commerciaux. En particulier, des techniques de modifications, telles que l'activation physique ou chimique, le dopage hétéroatomique ou l'imprégnation métallique, apparaissent comme des voies prometteuses pour améliorer la surface accessible, la conductivité et l'efficacité du stockage de charge. Malgré cet écart de performance, le biochar de bois de cèdre offre des avantages en termes de de durabilité, de disponibilité des précurseurs renouvelables (différents gisements de biomasses disponibles) et de flexibilité dans l'ajustement de ses propriétés. Ces atouts en font un matériau particulièrement attractif dans une logique de développement de dispositifs de stockage d'énergie durables et à impact environnemental plus limité.

Dans cette perspective, les résultats présentés dans ce chapitre montrent que, bien que le contrôle de la température de pyrolyse permette d'ajuster de manière significative les propriétés du biochar issu d'une biomasse donnée, cette approche atteint rapidement ses limites lorsqu'il s'agit d'optimiser simultanément la porosité accessible, la conductivité électrique et la chimie de surface. L'amélioration des performances électrochimiques des biochars ne peut donc pas reposer uniquement sur le paramétrage thermique, mais nécessite une approche plus globale, intégrant à la fois le choix du précurseur biomasse et la mise en œuvre de stratégies de modification ciblées.

Le chapitre suivant s'inscrit dans cette logique et vise à élargir l'étude à des biomasses d'origines variées, sélectionnées pour leurs compositions chimiques et structures initiales contrastées, afin d'évaluer leur influence sur les propriétés finales des biochars. En parallèle, des méthodes de fonctionnalisation chimiques, telles que l'imprégnation métallique ou l'oxydation contrôlée, seront explorées afin d'affiner la structure poreuse, la conductivité et la chimie de surface des matériaux carbonés obtenus. Cette approche vise à identifier une synergie entre la nature de la biomasse et les

stratégies de modification, afin de déterminer des voies d'optimisation plus robustes pour le développement de biochars performants et durables, spécifiquement adaptés aux applications de stockage électrochimique de l'énergie.

Chapitre IV : Influence de la nature de la biomasse et des méthodes de modification de ces précurseurs sur les propriétés et les performances électrochimiques des biochars en tant que matériaux d'électrodes des EDLC

1. Introduction du chapitre

Le biochar constitue une alternative prometteuse aux matériaux conventionnels, tels que le charbon actif, les nanotubes de carbones et le graphène, souvent limités par un coût de production élevé, une demande énergétique importante et l'utilisation de précurseurs d'origine fossile. L'optimisation de ses propriétés, notamment la conductivité électrique, la porosité et l'organisation structurale de la matrice carbonée, est une étape importante pour améliorer ses performances électrochimiques et renforcer sa compétitivité en tant que matériau d'électrode pour les supercondensateurs de type EDLC.

Dans le chapitre précédent, l'influence de la température de pyrolyse sur les propriétés physico-chimiques, électriques et structurales des biochars issus du bois de cèdre a été étudiée. Cette étude a mis en évidence l'existence d'un compromis optimal entre organisation carbonée, porosité et conductivité électrique, se traduisant par des performances électrochimiques meilleures pour des électrodes à base de bois de cèdre pyrolysé à 900 °C. Sur cette base, la température de pyrolyse a été fixée à 900 °C pour la production des biochars étudiés dans ce chapitre.

Ainsi, le présent chapitre se focalise sur l'étude de l'influence conjointe de la nature de la biomasse et des méthodes de modification chimique sur les propriétés des biochars obtenus. En effet, outre la température de pyrolyse, l'ajustement des propriétés des biochars peut être réalisé grâce à des méthodes de modification chimique ou physique, permettant de moduler la structure poreuse, la chimie de surface et l'organisation de la matrice carbonée, de manière à obtenir des propriétés mieux adaptées à l'application de stockage d'énergie. Au cours de ces travaux, deux méthodes de modification ont été étudiées : l'imprégnation au nitrate de fer ($Fe(NO_3)_3$) et l'activation chimique à l'acide nitrique (HNO_3).

D'autre part, l'étude de différentes biomasses permet de mettre en évidence l'influence de la composition de ces dernières (teneur en lignine, cellulose, minéraux) sur les propriétés des biochars obtenus. Ainsi, quatre types de biomasse ont été explorés dans ce chapitre : le bois de cèdre, le marc de café, le bambou et la paille de blé **(Fig. 52)**.



Fig. 52 Photos des biomasses sélectionnées et les biochars non modifiés obtenus.

Dans un premier temps, les biomasses sélectionnées ainsi que leurs compositions élémentaires et minérales sont présentées, afin d'identifier les paramètres pouvant influencer la formation de la structure carbonée lors de la pyrolyse. Ensuite, les propriétés structurales, chimiques et électriques des biochars obtenus sont analysées, avant d'évaluer leurs performances électrochimiques en configuration électrochimique symétrique à deux électrodes. Enfin, une corrélation est établie entre la nature de la biomasse, les méthodes de modification, les caractéristiques des biochars et leurs performances capacitives, dans le but d'identifier les axes d'optimisation les plus pertinents.

Les biochars et les électrodes ont été préparés conformément au protocole décrit en détail dans le chapitre II. Les protocoles de modification des biomasses ont également été présentés dans le même chapitre. Les biochars sont désignés par : BC900, MC900, Bb900 et P900, où 900 indique la température de pyrolyse (en °C), et les lettres BC, MC, Bb et P font référence respectivement au bois de cèdre, au marc de café, au bambou et à la paille de blé. En cas de traitement supplémentaire, des suffixes précisent le type d'activation ou d'imprégnation effectuées : « -a » pour une activation à l'acide nitrique, et « -Fe » pour une imprégnation au nitrate de fer. Les électrodes sont désignées selon la nomenclature suivante : matière active/agent conducteur/liant comme dans le chapitre précédent. L'agent conducteur utilisé dans ce chapitre est le noir de carbone (CB), le liant testé est le fluorure de polyvinylidène (PVDF) et la matière active correspond au biochar évalué.

A noter que la paille de blé a été fortement dégradée lors du traitement à l'acide nitrique (~ 6 M), conduisant à une dissolution totale dans la solution de traitement. Par conséquent, la paille activée à l'acide n'a pas été étudiée dans la suite de ces travaux.

2. Résultats et discussions

2.1. Propriétés des biomasses étudiées

La nature chimique et minérale des biomasses sélectionnées représente un point clé pour la compréhension des propriétés des biochars obtenus. En particulier, la composition chimique de la biomasse en cellulose, hémicellulose et lignine influence directement les mécanismes de décomposition thermique, le rendement en carbone fixe, la porosité développée et le degré d'aromaticité du matériau final [78]. La composition des quatre biomasses étudiées en biopolymères est fournie dans le **tableau 15**.

Tableau 15. Composition en cellulose, hémicellulose et lignine des biomasses sélectionnées.

Biomasse	***% cellulose***	***% Hémicellulose***	***% Lignine***	***Autres***	***Ref.***
Bois de cèdre	45 – 50	25 – 35	25 – 35	Huiles essentielles, tanins	[163]
Marc de café	10	30 – 40	20 – 30	Lipides, cendres, protéines	[173]
Bambou	35 – 50	15 – 26	20 – 30	Silice, cendre	[174]
Paille de blé	30 – 40	20 – 25	20	Silice, cendre	[175]

Le bois de cèdre est une biomasse lignocellulosique résineuse classée comme bois tendre (softwood). Il a été choisi pour ses caractéristiques favorables à la production de biochar (surface poreuse, carbone stable, résistance mécanique et une composition riche en composés aromatiques). Le bambou, bien qu'il ne soit ni feuillu (hardwood) ni résineux, est une herbe ligneuse riche en cellulose, souvent utilisée comme substitut au bois dur. Son atout principal réside dans sa croissance rapide et sa disponibilité, ce qui en fait un précurseur attractif pour des applications durables. La paille de blé est un résidu agricole herbacé, également de nature lignocellulosique, mais avec une teneur en lignine plus faible que celle du bois. Cette composition favorise généralement une décomposition thermique plus

rapide, une production de volatils et une matrice carbonée moins ordonnée, ce qui peut influencer négativement la conductivité électrique des biochars, mais favoriser le développement de porosité. Le marc de café n'est pas une biomasse lignocellulosique typique, car il contient surtout des lipides, des protéines et des sucres solubles avec peu de cellulose structurale (10 %). Son utilisation dans cette étude s'inscrit dans une démarche de valorisation d'un déchet, avec l'avantage supplémentaire d'être directement disponible sous forme de poudre, ce qui facilite sa manipulation et son imprégnation lors des étapes de modification.

Au-delà de la composition organique, la fraction minérale des biomasses joue également un rôle important, notamment en influençant la formation de cendres, la réactivité thermique et, dans certains cas, les propriétés catalytiques lors de la pyrolyse. Le **tableau 16** présente ainsi la composition minérale des quatre biomasses, déterminée par la spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES). Le calcium (Ca), le magnésium (Mg), le potassium (K), le phosphore (P) et le soufre (S) semblent être les éléments communs présents dans ces quatre types de biomasses avec des pourcentages variés. Le bois de cèdre présente une composition faible en minéraux avec une teneur de 0,08 % en Ca suivi de 0,07 % de K. Cette faible teneur en minéraux est typique des biomasses résineuses et constitue un avantage pour la production de biochars à faible teneur en cendres. Le marc de café se distingue par une proportion élevée en K (0,61 %) et en Ca (0,21%), avec un apport notable en P (0,14 %) et en Mg (0,17 %), mais très peu de S (< 0,01 %). Cette richesse minérale peut influencer la réactivité thermique et favoriser, dans certains cas, des phénomènes d'activation intrinsèque lors de la pyrolyse. Le bambou est marqué par une teneur exceptionnellement élevée en fer (0,37 %), avec un taux non négligeable en K (0,19 %) et en S (0,11 %), ce qui pourrait résulter de son environnement de croissance riche en dépôts ferriques ou d'une contamination minérale. La paille de blé contient généralement du K en quantité significative (0,91 %), avec des niveaux modestes de P (0,02 %) et Ca (0,13 %) et un apport en S non négligeable (0,83 %). Les teneurs élevées en soufre pourraient être liées à un apport de fertilisants soufrés ou à une contamination par le sol. Ces éléments peuvent favoriser la formation de cendres et affecter négativement la stabilité structurale du biochar synthétisé.

Tableau 16. La composition minérale des biomasses sélectionnées (en % massique).

Biomasse	**% Al**	**% Ca**	**% Fe**	**% K**	**% Mg**	**% Mn**	**% Na**	**% P**	**% S**
Bois de cèdre	< 0,01	0,08	0,03	0,07	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Marc de café	< 0,01	0,21	< 0,01	0,61	0,17	< 0,01	< 0,01	0,14	< 0,01
Bambou	0,03	0,11	0,37	0,19	0,02	< 0,01	< 0,01	0,05	0,11
Paille de blé	< 0,01	0,13	< 0,01	0,91	0,04	< 0,01	< 0,01	0,02	0,83

Dans l'ensemble, la composition minérale de ces quatre biomasses montre que les biomasses lignocellulosiques d'origine résineuse présentent de faibles teneurs en matières inorganiques, tandis que les résidus agricoles ainsi que le marc de café possèdent une composition minérale plus riche et plus diversifiée. Ces différences de composition organique et minérale constituent un facteur important pour expliquer les variations observées ultérieurement dans les propriétés structurales et électrochimiques des biochars et permettent de justifier pleinement l'étude comparative menée dans ce chapitre.

2.2. Etude des propriétés des biochars modifiés obtenus

Différentes méthodes d'analyse ont été employées afin de caractériser les propriétés structurales, chimiques et électriques des biochars obtenus.

2.2.1. Rendement en biochar

Les biochars obtenus présentent un rendement massique proche de 30 % pour l'ensemble des biomasses étudiées dans les conditions de pyrolyse retenues. Ces résultats indiquent que, dans des conditions de pyrolyse identiques (température, durée et rampe de chauffe), la nature de la biomasse initiale n'induit pas des variations significatives du rendement en biochar.

2.2.2. Analyse CHNS

L'évolution de la composition élémentaire entre biomasse et biochar a été évaluée par analyse CHNS, l'oxygène étant estimé par différence **(Tableau 17)**. Toutefois, la teneur en oxygène déterminée par différence doit être interprétée avec prudence, car elle intègre indirectement les fractions minérales (cendres, métaux) susceptibles d'entraîner une surestimation de la teneur réelle en oxygène organique. Les résultats montrent une augmentation significative du taux de carbone après pyrolyse des biomasses et production du biochar, accompagnée d'une diminution importante de la teneur en hydrogène et en oxygène. Cette évolution est en accord avec la littérature et reflète la carbonisation progressive de la matière organique, caractérisée par la volatilisation des fonctions oxygénées et hydrogénées ainsi que par la formation de structures aromatiques plus condensée et plus stables, conduisant à un enrichissement en carbone du résidu solide [176]. De manière générale, la teneur en azote et en soufre reste faible pour la plupart des biomasses et des biochars obtenus. L'imprégnation prépyrolitique au fer des biomasses permet d'augmenter le taux de carbone des biochars, ce qui peut s'expliquer par des réactions de carbonisation catalysées par le fer au cours du traitement thermique [123]. Par ailleurs, le pourcentage d'hydrogène et d'oxygène diminue de manière significative après pyrolyse, avec la décomposition des groupes fonctionnels de la biomasse.

Tableau 17. Teneurs élémentaires en C, H, N, S et O des biomasses et des biochars (en % massique). La teneur en O a été obtenue par soustraction en tenant compte du taux de cendre.

Echantillon	**% C**	**% H**	**% N**	**% S**	**% O**
Bois de cèdre (BC)*	48,5	6,3	0,2	0,0	44,55
Marc de café (MC)	48,3	5,8	0,4	0,0	43,62
MC900	83,1	0,7	3,9	0,0	10,42
MC900Fe	78,6	0,0	0,6	0,1	18,82
Bambou (Bb)	46,2	5,5	0,2	0,0	47.75
Bb900	87,5	0,4	0,4	0,0	11,35
Bb900Fe	88.8	0,5	0,4	0,0	9,95
Paille de blé (P)	51,7	6,8	2,4	0,0	33,99
P900	73,0	0,4	0,7	0,1	20,69
P900Fe	74,0	0,2	0,2	0,0	20,49

**Les analyses CHNS du bois de cèdre, prévues dans le cadre de la prestation de service, n'ont pas encore été réalisées. Les teneurs élémentaires en C, H, N, S et O du bois de cèdre reporté dans ce tableau proviennent des résultats expérimentaux publiés dans la référence [177].*

2.2.3. Analyse FTIR

Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des biochars obtenus montrent les groupes fonctionnels induits par la pyrolyse et les traitements préalables. Les spectres présentent des bandes d'absorption spécifiques correspondant aux groupes fonctionnels usuelles des matériaux carbonés issus de biomasses, tels que les liaisons : C=O (carbonyle) avec une bande d'absorption situé à 1700 cm^{-1}, O-H (hydroxyle) avec une bande large aux alentours de 3400 cm^{-1}, C-H correspondant un étirement alkyle (2800 – 3000 cm^{-1}) et une liaison C-O d'un ester ou ether caractérisé par une bande vers 1000 – 1300 cm^{-1} **(Fig. 53)**. A noter que les pics observés aux alentours de 2300 cm^{-1} pour tous les biochars correspondent à l'élongation asymétrique de la liaison C=O du CO_2 atmosphérique. Ces groupes fonctionnels reflètent la structure lignocellulosique caractéristique du bois de cèdre, du bambou et de la paille de blé, composée principalement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. En revanche, le marc de café met en évidence la présence de liaisons associées à des composés phénoliques, des lipides et des polysaccharides. Par ailleurs, la modification chimique induit des évolutions qualitatives au niveau des biochars. Le traitement acide renforce les bandes caractéristiques des fonctions carbonyles (C=O) autour de 1700 cm^{-1}, en cohérence avec des réactions d'oxydation de surface.

Dans l'ensemble, les changements observés par l'analyse FTIR soulignent l'effet des traitements chimiques sur la chimie de surface des biochars obtenus. Ils mettent également en évidence l'influence de la composition de la biomasse sur les interactions possibles avec les agents activants (nitrate de fer et acide nitrique) et sont cohérents avec la variation de la composition élémentaire observée par l'analyse CHNS.

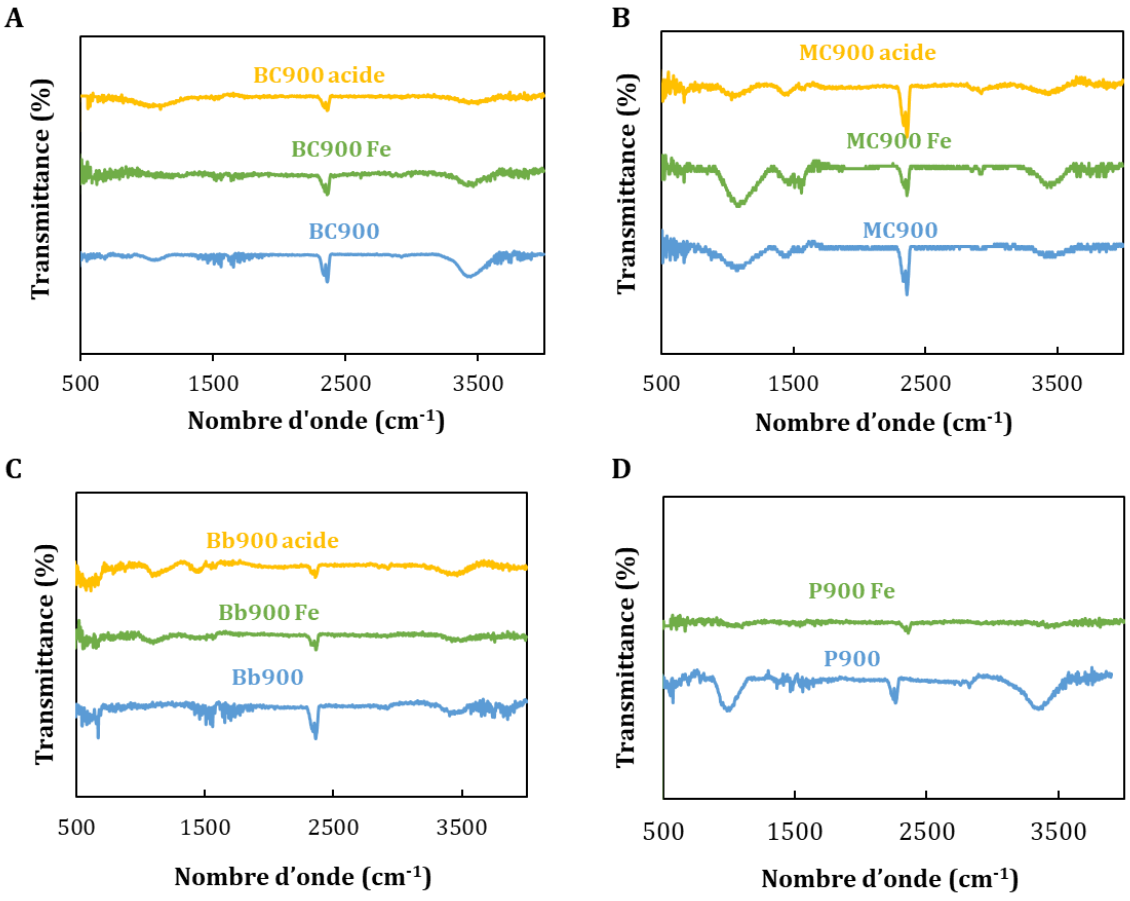


Fig. 53 Les spectres FTIR des différents biochars issus du : **A)** bois de cèdre, **B)** marc de café, **C)** bambou et **D)** paille de blé, avec et sans modification.

2.2.4. Analyse par XRF et DRX

Une analyse par fluorescence X (XRF) a été réalisée afin d'identifier les éléments minéraux présents dans les biochars et confirmer l'incorporation du fer dans la biomasse après son imprégnation au nitrate de fer **(Tableau 18)**. Les biochars obtenus sans traitement pré-pyrolytique des biomasses présentent des teneurs en fer négligeables (< 0,1%). Après imprégnation, ces teneurs en fer augmentent significativement pour atteindre 9,8 %, 1,4 % et 10,8 % en masse pour MC900-Fe, Bb900-Fe et P900-Fe, respectivement, confirmant l'incorporation du fer dans la structure carbonée des biochars. Parallèlement, une baisse de la fraction carbonée mesurée par XRF est observée dans les échantillons fortement enrichis en fer, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la fraction inorganique du matériau.

Tableau 18. Compositions élémentaires des biochars obtenues par fluorescence X (en % massique).

Echantillon	**% C**	**% Fe**	**% Si**	**% K**	**% Ca**	**% Mg**	**% P**
MC900	96,2	< 0,1	< 0,1	2,0	0,8	0,5	0,4
MC900-Fe	88,2	9,8	< 0,1	0,9	0,3	0,2	0,3
Bb900	98,2	0,1	0,3	0,9	0,2	0,1	0,2
Bb900-Fe	97,7	1,4	0,2	0,4	0,1	< 0,1	0,1
P900	93,5	< 0,1	3,0	2,2	0,8	0,3	0,1
P900-Fe	85,1	10,8	3,2	0,4	0,2	< 0,1	< 0,1

Il est à noter que les analyses relatives à la composition élémentaire du bois de cèdre, prévues dans le cadre de la prestation de service, n'ont pas encore été réalisées.

La diffraction des rayons X (DRX) a également été utilisée dans le but de confirmer la réussite de l'imprégnation au fer. Les diffractogrammes obtenus, présentés en annexe **(Fig. A2)**, montrent l'apparition des pics caractéristiques du carbone, du fer métallique, du carbure de fer (Fe_3C) confirmé par la présence de nombreux pics et de la magnétite (Fe_3O_4), cette dernière étant un produit intermédiaire dans la formation de carbure de fer et de carbone graphénique. La présence de ces phases intermédiaires prouve que le nitrate de fer se décompose, sous l'effet de la température, pour former du fer métallique qui interagit avec la structure carbonée des biochars [122]. De plus, les échantillons ayant subi une modification pré-pyrolytique présentent une ligne de base plus haute, ce qui peut signifier qu'ils sont davantage affectés par les rayons X due à certains éléments chimiques comme le Fe. Par ailleurs, une étude rapportée par Dong *et al*., indique que la formation de minéraux à base de fer dans le biochar dépend fortement du taux d'oxygène disponible en surface, notamment les groupes carboxyles (COOH), ainsi que de la teneur en silicium dans le précurseur [178]. Les analyses de la composition élémentaire obtenue par XRF des biomasses montrent des valeurs de Si négligeables pour le marc de café (< 0,1 %), faibles pour le bambou (0,3 %) et des valeurs plus élevées pour la paille de blé (3 %). Ajoutons à cela le ratio O/C qui présente des pourcentages élevés pour les trois biomasses (0,94 % marc de café, ~ 1 % pour le bambou et 0,75 % pour la paille de blé). Ceci peut expliquer les différences de comportement en fonction de la biomasse.

2.2.5. Analyse par Raman

Les spectres Raman des biochars fournissent des informations sur l'évolution de la structure graphitique et de la densité des défauts au sein de la matrice carbonée **(Fig. 54)**. Ils présentent plusieurs bandes caractéristiques : la bande D (autour de 1350 cm^{-1}) associée aux défauts structuraux ou carbone

désordonné, la bande G (aux alentours de 1580 cm^{-1}) représentant des atomes de carbone sp^2 dans les domaines graphitiques et la bande 2D (aux alentours de 2600 cm^{-1}). Contrairement à la bande D, la bande 2D est observable même dans le cas d'un graphène parfaitement cristallin, constituant donc un marqueur essentiel pour caractériser ce matériau. La forme et l'intensité relative de cette bande 2D fournissent des informations sur le nombre de feuillets graphéniques et la distance interfeuillets.

Les spectres des biochars, obtenus après imprégnation de la biomasse au nitrate de fer, révèlent une diminution de la vallée située entre les bandes D et G, un affinement de ces deux bandes qui deviennent plus symétriques, ainsi qu'une augmentation de l'intensité de la bande 2D, qui devient mieux définie. Ces modifications indiquent une amélioration du degré d'ordre et une évolution vers des domaines sp^2 plus développés. Dans le cas des échantillons BC900-Fe, Bb900-Fe et P900-Fe, la bande 2D se décompose en deux pics correspondant aux différentes transitions électroniques, reflétant une structure turbostratique du biochar, où les feuillets de graphène sont empilés de manière désorientée. Ces caractéristiques sont attribuées à une amélioration du degré d'ordre structural et de l'orientation cristalline du biochar [148].

L'activation à l'acide nitrique ne conduit pas à une meilleure organisation de la structure carbonée, en particulier pour les biochars issus du bois de cèdre et du bambou. Pour le marc de café activé à l'acide nitrique, une faible diminution de l'intensité de la vallée est observée, accompagnée d'un amincissement des bandes D et G. Ces observations mettent en évidence que l'efficacité de la modification dépend fortement de la biomasse, de sa composition et de sa structure initiale.

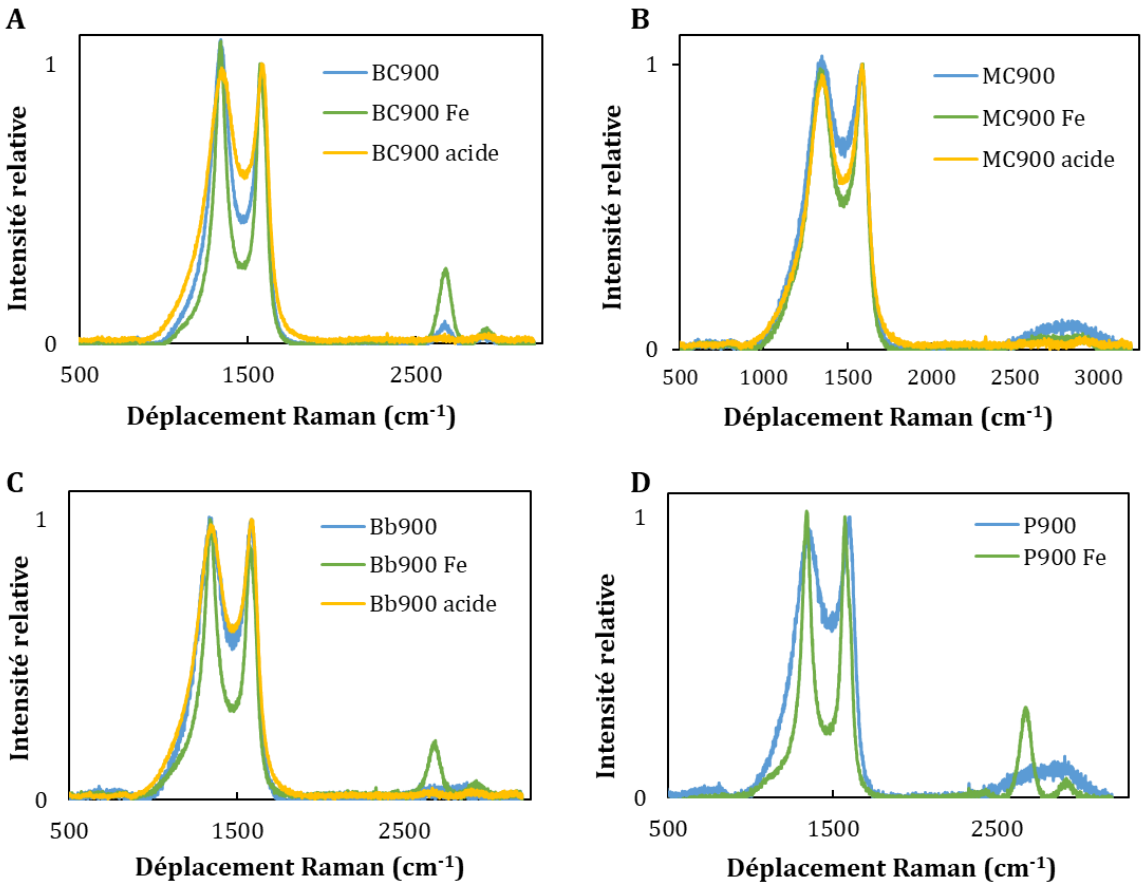


Fig. 54 Spectres Raman des différents biochars issus du : **A)** bois de cèdre, **B)** marc de café, **C)** bambou et **D)** paille de blé, avec et sans modification chimique (au fer et à l'acide).

Dans l'ensemble, l'activation à l'acide nitrique ne semble pas améliorer la structure carbonée. Toutefois, la fonctionnalisation au fer permet d'améliorer la structure du carbone au sein des biochars,

sans pour autant former des structures totalement graphitiques. Une amélioration plus marquée est observée avec la paille de blé, le bois de cèdre ainsi que le bambou, mettant en évidence l'influence de la nature de la biomasse lignocellulosique sur l'efficacité de la modification chimique et sur l'organisation structurale du matériau.

2.2.6. Analyse par MEB

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) révèlent la structure des différents matériaux carbonés étudiés. Elles montrent des structures bien organisées avec des pores rectangulaires ou hexagonaux dans le cas des biochars à base de bois de cèdre (**Fig. 55-A** à **C**). Le traitement acide induit un léger rétrécissement et une modification des parois, mais la structure globale reste identifiable à l'échelle observée. Concernant le biochar à base de marc de café, les images MEB révèlent des structures effondrées avec des surfaces rugueuses et irrégulières, en cohérence avec une structure initiale déjà fragmentée et avec la présence d'une fraction minérale plus importante. L'image MEB du MC900-Fe présente des particules dispersées à la surface, compatibles avec la présence de phases minérales ou d'agrégats liés au fer. Tandis que le MC900-a présente un réseau plus uniforme et connecté, avec des parois mieux définies et une surface moins rugueuse, résultant de la dissolution des impuretés sous l'action de l'acide **(Fig. 55-D** à **F)**. Les images MEB des biochars à base de bambou montrent une préservation de la structure macroporeuse, avec des pores de forme circulaire avec des diamètres variés. Cette hétérogénéité structurale suggère une distribution non uniforme des pores au sein de l'échantillon **(Fig. 55-G** à **I)**. L'imprégnation du bambou au fer et le traitement à l'acide, ne montrent aucun changement au niveau de la structure des biochars obtenus. Enfin, les images MEB des biochars issus de la paille de blé montrent une dégradation partielle de la structure de cette biomasse après pyrolyse. La P900-Fe présente une hétérogénéité de la taille des pores, avec des zones composées de grands pores et d'autres zones plus denses composées de pores plus petits et plus fermés **(Fig. 55-J** à **K)**.

Dans l'ensemble, les images reflètent l'effet de la nature de la biomasse sur l'architecture poreuse des biochars, en termes d'hétérogénéité, de forme et de tailles des pores. Les biomasses lignocellulosiques conservent l'anatomie du bois, avec des parois cellulaires carbonisées délimitant les macropores. Ces parois sont principalement constituées de cellulose, d'hémicellulose, de lignine et de pectine. Pour le marc de café, la structure semble être différente avec une absence de porosité visible à cette échelle. Toutefois, l'effet du traitement de la biomasse n'est pas clairement observable à cette échelle d'analyse, probablement parce qu'il ne présente pas d'impact significatif sur les gros pores visibles à cette résolution.

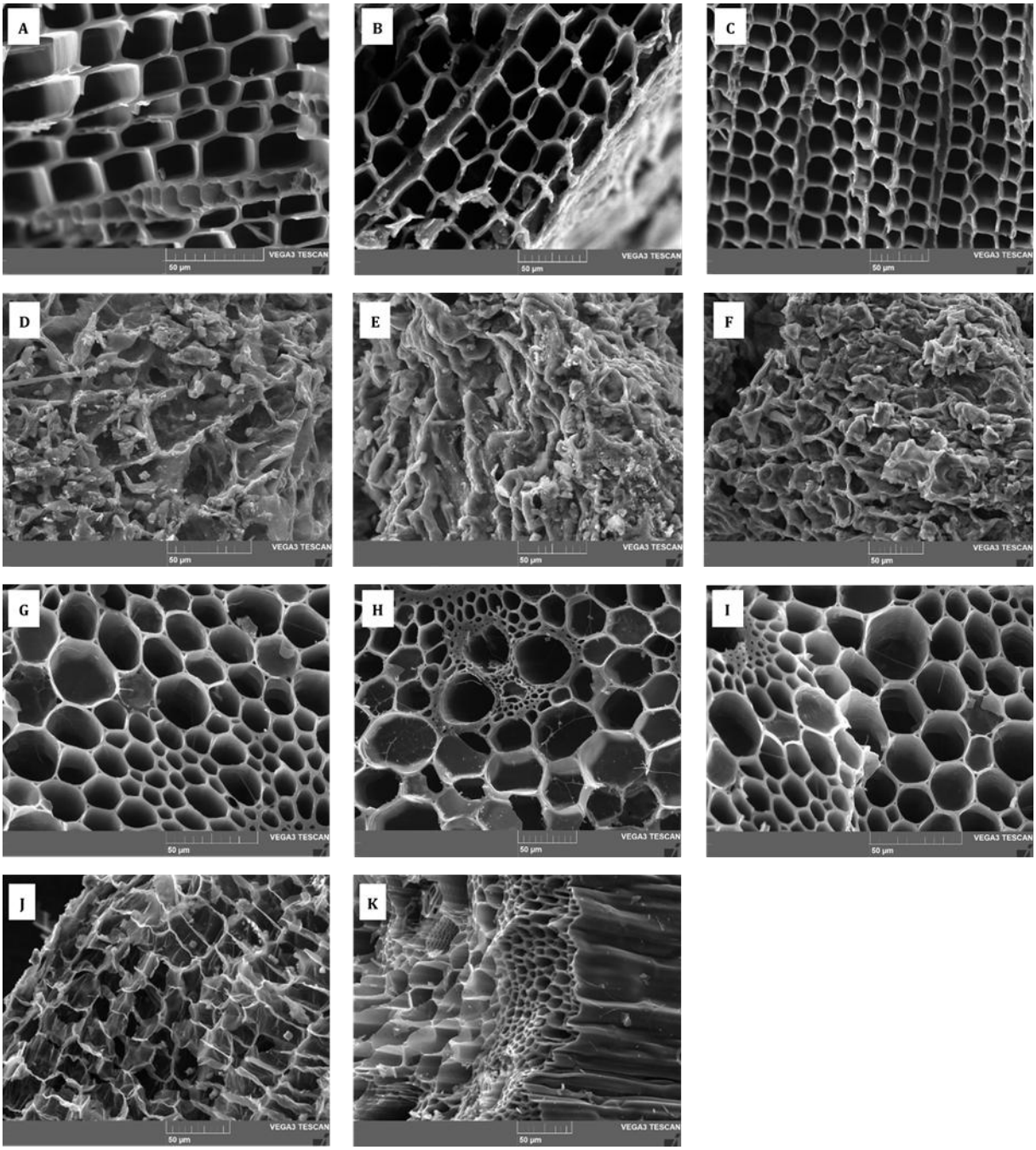


Fig. 55 Les images obtenues par MEB du : **A)** BC900, **B)** BC900-Fe, **C)** BC900-a, **D)** MC900, **E)** MC900-Fe, **F)** MC900-a, **G)** Bb900, **H)** Bb900-Fe, **I)** Bb900-a, **J)** P900, **K)** P900-Fe ; *Barre d'échelle :50µm.*

2.2.7. Analyses de la surface spécifique et de la porosité

La surface spécifique et la porosité des biochars ont été étudiées par adsorption du CO_2 et de N_2. La complémentarité de ces méthodes permet d'étudier la microporosité et la mésoporosité de ces matériaux, deux paramètres importants dans le mécanisme de stockage capacitif de charge. En effet, l'adsorption du CO_2 (à faible pression relative) est particulièrement pertinente pour sonder la microporosité fine, tandis que l'adsorption de N_2 permet une exploration plus large des mésopores et des pores accessibles à 77 K.

L'analyse des surfaces spécifiques par adsorption du CO_2 (SS-CO_2) révèle que les biochars issus de biomasse lignocellulosique possèdent des surfaces spécifiques élevées. Parmi elles, le bois de cèdre présente la valeur la plus élevée (385 m^2/g), suivi du bambou (377,6 m^2/g) puis de la paille de blé (285,9 m^2/g) **(Tableau 19)**. Ces valeurs sont en accord avec des résultats rapportés dans la littérature, où il a été démontré que les biochars issus de bois résineux présentent des surfaces spécifiques élevées autour de 450 m^2/g [99]. Le marc de café, quant à lui, présente une surface nettement plus faible d'environ 54 m^2/g, en cohérence avec les résultats obtenus par MEB. La teneur élevée en composés minéraux du marc de café pourrait également contribuer au blocage des pores lors de la carbonisation. En effet, au cours de la pyrolyse, ces minéraux restent dans le matériau sous forme de cendres, réduisant la surface disponible [98]. Ce constat est cohérent avec d'autres études, qui montrent que la pyrolyse à haute température de biomasse riche en éléments inorganiques conduit à des biochars à faible surface spécifique [97].

L'imprégnation des biomasses au fer affecte la surface spécifique des biochars obtenus. Une diminution de la SS-CO_2 a été observée pour BC900-Fe, Bb900-Fe et P900-Fe. Cette tendance a été observée dans d'autres études sur le traitement de la biomasse au fer, où le fer incorporé dans la structure carbonée contribue au blocage des pores et à la diminution de la surface spécifique des échantillons [9]. De plus, la diminution de la SS-CO_2, directement liée à la microporosité du matériau, peut également s'expliquer par un élargissement des micropores, les rendant moins accessibles aux molécules de CO_2. Il convient également de préciser que la méthode d'adsorption au CO_2 est restreinte à un intervalle de pression relative inférieur à 0,03, limitant l'étude à la microporosité étroite. Ainsi, un élargissement des micropores au-delà de cette gamme réduit leur accessibilité au CO_2, entraînant une diminution de la SS-CO_2 mesurée. En revanche, une augmentation de cette surface spécifique a été observée avec le marc de café une fois imprégné, suggérant que la modification est plus efficace pour ce précurseur. Ce résultat est probablement dû à la structure en forme de poudre du marc de café plus favorable au prétraitement et à sa composition initiale relativement pauvre en lignine et riche en éléments inorganiques.

Les surfaces spécifiques ont été également obtenues par la méthode d'adsorption du N_2 (SS-N_2) pour une investigation plus approfondie de la structure mésoporeuse de ces matériaux. Les résultats obtenus montrent une augmentation de la SS-N_2 pour les biochars obtenus après modification des biomasses au sel de fer. Cette augmentation, bien que variable, est observée pour tous les biochars étudiés et met en évidence le développement des mésopores au sein des matériaux carbonés suite au traitement au fer. Cette tendance est cohérente avec un effet du fer favorisant la restructuration de la matrice carbonée et l'ouverture des pores de plus grande taille.

L'activation à l'acide nitrique, quant à lui, affecte également la porosité et la surface spécifique des biochars. Une très faible augmentation de la SS-N_2 pour les biochars obtenus après l'activation à l'acide des biomasses accompagnée d'une diminution de la SS-CO_2 des biochars. Ceci suggère une oxydation par l'acide entraînant la destruction des parois des micropores, ce qui provoque leur élargissement et leur conversion en plus grands pores, comme observé dans d'autres études [179]. Par ailleurs, les faibles valeurs de la SS-N_2 obtenues pour ces biochars suggèrent que cette méthode d'activation ne favorise pas énormément le développement de mésoporosité, contrairement à ce qui a été observé avec l'imprégnation au fer.

Tableau 19. Les propriétés texturales des biochars obtenus à partir de différentes biomasses en termes de surface spécifique et les caractéristiques des pores (micropores et mésopores), obtenue par adsorption du CO_2 et du N_2.

Biochar	SS-CO_2 (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	d_{micro} (nm)	SS -N_2 (m^2/g)	d_{meso} (nm)
BC900	385	-	-	1,7	12,3
BC900-Fe	370	-	-	295,7	3,6
BC900-a	245	0,152	0,841	15,1	3,4
MC900	53,9	0,050	0,376	11,37	6,8
MC900-Fe	168,7	0,105	0,655	57,32	3,55
MC900-a	41,1	0,011	0,686	12,1	3,7
Bb900	377,6	0,246	0,637	15,7	2,53
Bb900-Fe	331	0,213	0,645	26,3	3,33
Bb900-a	354	0,118	0,789	11,6	3,22
P900	285,9	0,158	0,677	10,7	2,7
P900-Fe	133,17	0,071	0,689	201,2	3,7
Charbon actif commercial	577,30	0,243	0,681	783,4	3,4

L'analyse qualitative des isothermes d'adsorption de N_2 à la surface des biochars complète cette étude. Les biochars obtenus à partir de biomasses non modifiées (MC900, Bb900 et P900) montrent des isothermes similaires de type III, indiquant des faibles interactions entre les molécules du gaz et les échantillons **(Fig. 56)**. Par contre le BC900 se distingue par un isotherme de type IV avec une hystérésis, mettant en avant le comportement d'un matériau mésoporeux mais avec de faibles quantités de gaz adsorbé. Cette différence s'explique par le fait que le bois de cèdre est un bois résineux, doté d'une structure anatomique dominée par de longs vaisseaux préservés lors de la pyrolyse et qui se transforment en pores dans le biochar produit. Le bois de cèdre contient également de faibles concentrations en minéraux comme le montre le **tableau 16**, ce qui limite le blocage des pores pendant la carbonisation.

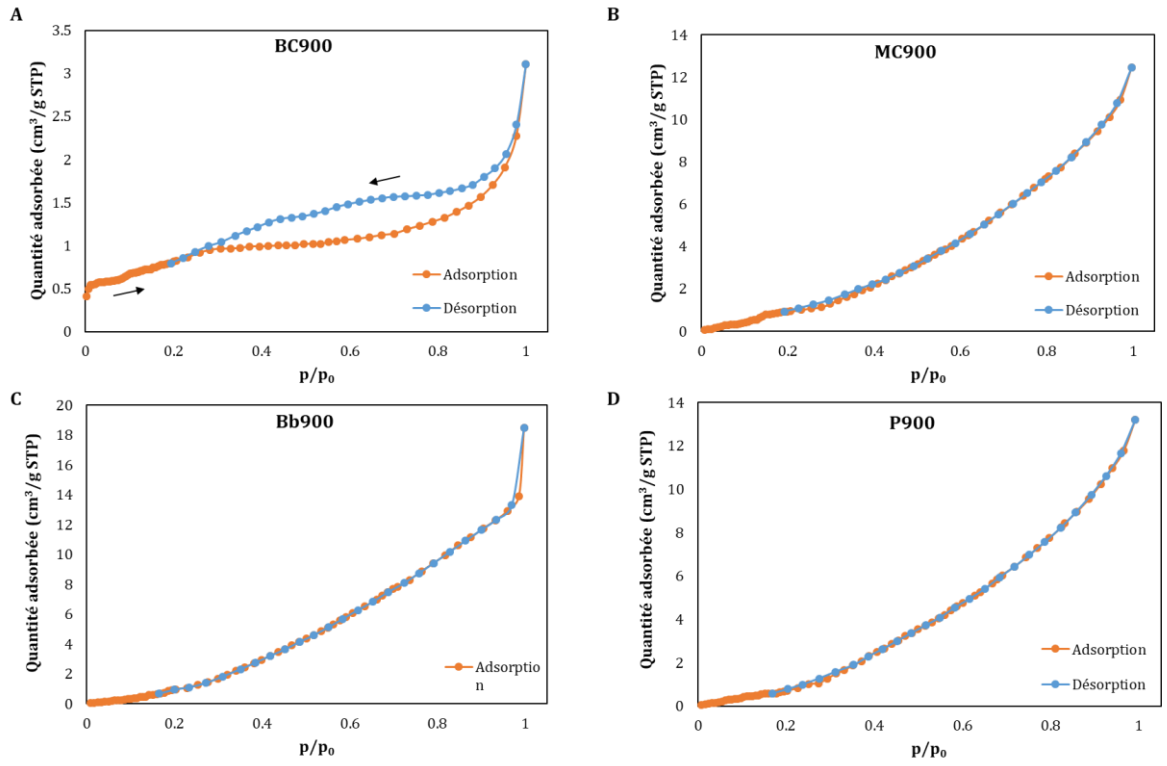


Fig. 56 Les isothermes d'adsorption du N_2 à la surface des biochars issus du : **A)** de bois de cèdre, **B)** de marc de café, **C)** de bambou et **D)** de la paille de blé, non modifiés.

Après l'imprégnation des biomasses au nitrate de fer, les biochars obtenus présentent des isothermes d'adsorption du N_2 de type IV avec hystérésis, caractéristiques des matériaux mésoporeux **(Fig. 57)**. A faible pression relative, le BC900-Fe présente également une microporosité développée. A des pressions plus élevées, l'analyse montre la présence de mésopores sous forme de bouteille (cavité large et ouverture étroite), expliquant l'hystérésis observée entre le mécanisme d'adsorption et de désorption du N_2 en fonction de la pression relative. La P900-Fe et le MC900-Fe présente un comportement similaire à celui observé pour le BC900-Fe, notamment en ce qui concerne la différence de trajet des molécules de gaz entre les processus d'adsorption et de désorption. Toutefois, pour ces biochars, la boucle d'hystérésis est plus marquée, traduisant une distribution de pores plus hétérogène et une plus forte proportion de mésopores à col étroit, susceptibles d'induire des effets de piégeage capillaire. Le Bb900-Fe, quant à lui, présente une isotherme avec une faible hystérésis, indiquant des ouvertures de pores moins étroites, facilitant la sortie du gaz au cours du processus de désorption des pores. La quantité de gaz adsorbée pour le BC900-Fe (~ 140 cm^3/g) reste comparable à la P900-Fe (~ 125 cm^3/g) mais plus importante que celle observée avec le MC900-Fe (~ 80 cm^3/g) et le Bb900-Fe (~ 28 cm^3/g) pour $p/p^0 = 1$.

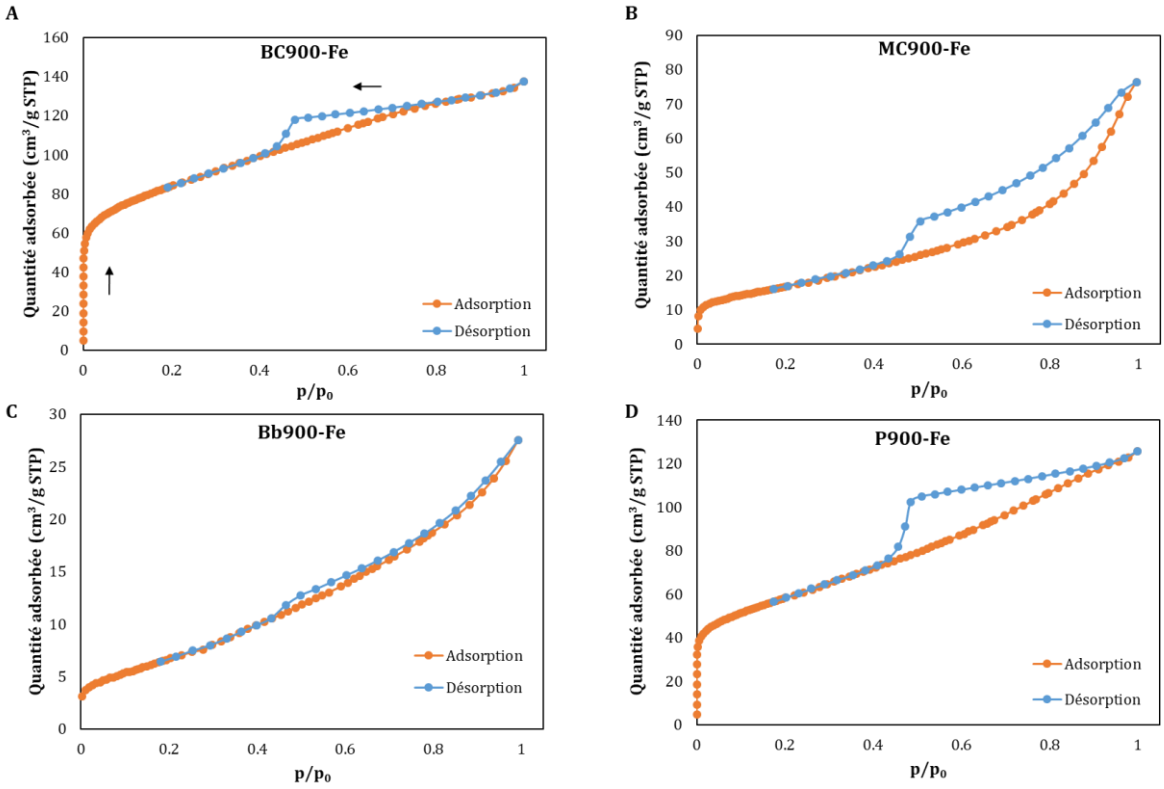


Fig. 57 Les isothermes d'adsorption du N_2 à la surface des biochars issus du : **A)** bois de cèdre, **B)** marc de café, **C)** bambou et **D)** paille de blé, préalablement imprégnés au nitrate de fer.

Les courbes obtenues pour les biochars issus de biomasses activées à l'acide correspondent à des isothermes de type III, reflétant de faibles interactions entre adsorbat (les molécules de N_2 piégées) et adsorbant (biochar) (**Fig. 58-A à C**). La quantité de gaz adsorbé reste faible pour le BC900-a, le MC900-a et le Bb900-a (< 15 cm3/g pour $p/p_0 = 1$).

L'isotherme d'adsorption/désorption du N_2 du charbon actif (matériau témoin) **(Fig. 58-D)** présente une prise d'adsorption très abrupte aux très faibles pressions relatives ($p/p_0 < 0,05$), signature d'un remplissage rapide des pores et d'une porosité fortement développée (783 m^2/g) **(Tableau 19)**. Ensuite, la quantité adsorbée augmente progressivement sur une large plage de pression relative, ce qui traduit la contribution de la surface externe et l'accessibilité aux pores plus larges. Enfin, la présence d'une hystérésis entre les branches d'adsorption et de désorption de l'isotherme N_2 indique des phénomènes de condensation capillaire caractéristiques des mésopores. Combinée à la forte adsorption à basse pression relative, elle indique une porosité hiérarchisée micro/méso favorable au transport ionique.

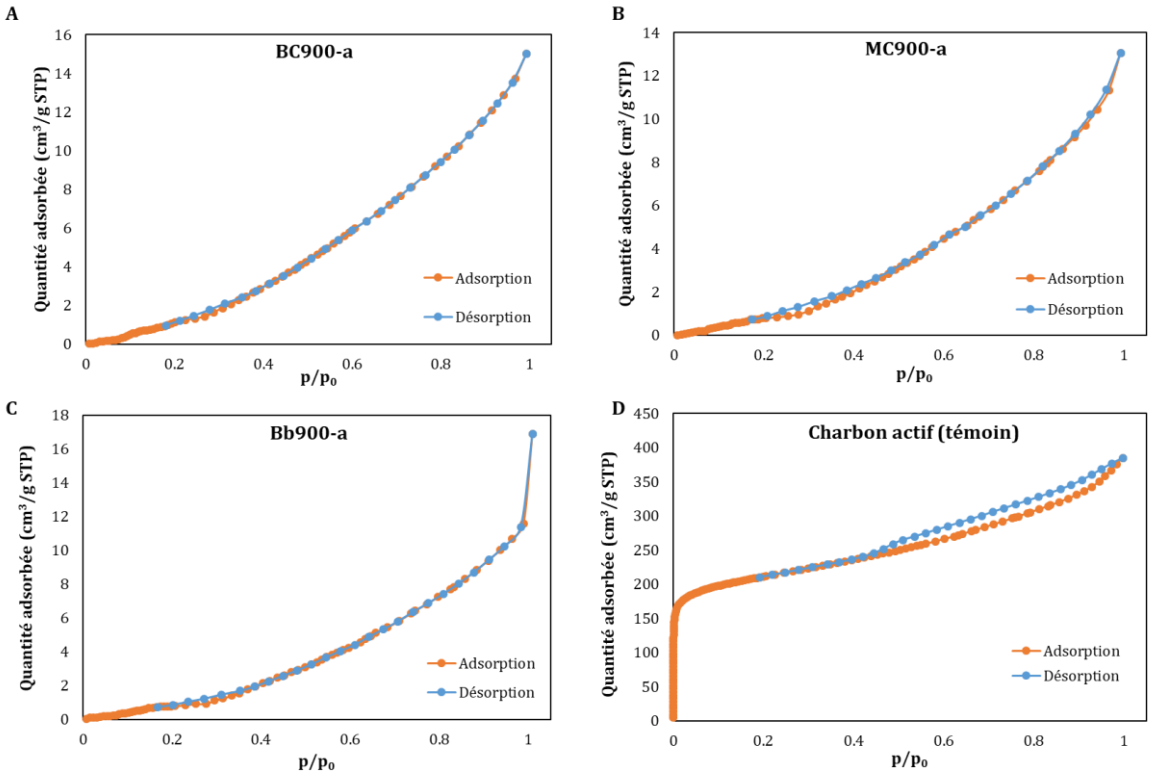


Fig. 58 Les isothermes d'adsorption du N_2 à la surface des biochars issus du : **A)** bois de cèdre, **B)** marc de café, **C)** bambou, préalablement activés à l'acide nitrique. **D)** Les isothermes d'adsorption du N_2 du charbon actif brute (témoin).

2.3. Caractérisations des électrodes à base de biochar

Une fois les électrodes préparées par mélange de matière active (biochar, 70 % massique), d'agent conducteur (noir de carbone, 20 % massique) et de liant (PVDF, 10 % massique), des mesures d'angle de contact et de résistivité électrique ont été réalisées afin d'évaluer l'influence de ces additifs sur la mouillabilité et la conductivité électrique des électrodes, deux paramètres essentiels pour leur utilisation dans les supercondensateurs de type EDLC.

Les résultats montrent que la nature des biomasses utilisées n'influence pas de manière significative l'angle de contact lorsque celles-ci sont fabriquées à partir de biochars non modifiés. En effet, les électrodes à base de biochars obtenus à partir de biomasses non modifiées, présentent toutes un caractère hydrophobe marqué, avec des angles de contact compris entre 102° et 132° **(Tableau 20)**. Ce caractère hydrophobe résulte du processus de carbonisation à haute température (900 °C), qui entraîne la décomposition et la volatilisation des groupes fonctionnels polaires (-OH, -COOH, -C=O) présents à la surface des biochars. Cette diminution de la polarité de surface favorise l'enrichissement en structures carbonées aromatiques, conférant ainsi aux biochars leurs propriétés d'hydrophobie. Par ailleurs, l'ajout du liant PVDF, intrinsèquement hydrophobe, accentue cet effet. Par exemple, l'électrode BC900/CB/PVDF présente un caractère hydrophobe (116 ± 8)°, alors que le biochar BC900 seul montre un caractère plutôt hydrophile (51 ± 5)°. Cette augmentation de l'hydrophobie s'explique par l'ajout du polymère fluoré PVDF de nature hydrophobe. En effet, le PVDF seul présente un angle de contact de (113 ± 8)°, confirmant sa contribution dominante aux propriétés de surface des électrodes. Cette augmentation de l'hydrophobie des électrodes est également observée pour les électrodes à base de biochars issus de marc de café et de la paille de blé après incorporation du PVDF et du CB.

Les prétraitements des biomasses par imprégnation au fer ou par activation à l'acide nitrique, réduisent sensiblement l'angle de contact des électrodes et leur caractère hydrophobe, ce qui devrait améliorer leur interaction avec les ions des électrolytes aqueux. Dans le cas des électrodes à base de BC900, l'angle de contact passe de 116° pour BC900/CB/PVDF à 74° après traitement au fer et à 76° après activation à l'acide, indiquant une amélioration significative de la mouillabilité. De même, le MC900 montre une diminution de son angle de contact de 132° à 103° après le traitement au fer et à 123° après le traitement à l'acide **(Tableau 20)**. Les électrodes à base de biochar issu de la paille de blé présentent également cette même tendance. Cette évolution est attribuée à l'introduction de groupes fonctionnels oxygénés ou de phases minérales polaires à la surface du biochar. A l'inverse le bambou présente une augmentation du caractère hydrophobe après traitement au fer ou à l'acide, avec un angle de contact qui passe de 102° pour Bb900/CB/PVDF à 127° pour les électrodes Bb900-Fe/CB/PVDF et à 106° pour les électrodes Bb900-a/CB/PVDF. Ce comportement atypique peut être relié à sa composition minérale spécifique et à une redistribution défavorable des groupes fonctionnels de surface après traitement.

De manière générale, l'amélioration de la mouillabilité de la plupart des électrodes à base de biochar prétraité, s'accompagne d'une augmentation de leur résistivité électrique. Par exemple, l'électrode BC900/CB/PVDF présente une faible résistivité (0,335 Ω cm) qui augmente significativement pour les électrodes à base de biochars issus de de bois de cèdre imprégné au fer (8,2 Ω cm) ou activé à l'acide (12,1 Ω cm) **(Tableau 20)**. Des augmentations similaires sont observées pour les électrodes à base de MC900 et de Bb900 imprégnés au nitrate de fer. Toutefois, une diminution de la résistivité est observée pour les électrodes à base de MC900-a et Bb900-a, illustrant l'influence de la méthode de traitement sur l'organisation électronique des électrodes.

Ces résultats suggèrent que, bien que les méthodes de prétraitement des biomasses améliorent les propriétés de surface et la mouillabilité des électrodes, elles peuvent également influencer leur conductivité en modifiant le réseau conducteur carboné, en créant des espèces non-conductrices entre les particules de carbone ou en introduisant des couches résistives. En effet, durant le processus de pyrolyse d'une biomasse imprégnée au nitrate de fer, la formation d'oxydes de fer ou de carbures de fer, peut conduire à l'apparition de phases résistives entre les particules carbonées qui interrompent la percolation et réduisent la conductivité du biochar. Ce phénomène peut expliquer également la diminution de la SS-CO_2 et les faibles valeurs de SS-N_2 observées avec les biochars issus de biomasses imprégnées au nitrate de fer. Malgré ces variations, les valeurs de résistivité mesurées restent comprises entre 0,3 et 12 Ω cm, plaçant l'ensemble des électrodes à base de biochar dans la catégorie des semi-conducteurs (10^{-3} et 10^{3} Ω cm), ce qui permet leur utilisation comme matériau d'électrodes dans les EDLC [180].

En conclusion, la mouillabilité des électrodes dépend davantage des méthodes de modification appliquées à la biomasse que de la nature de la biomasse elle-même. En effet, la pyrolyse à 900 °C des biomasses favorise leur carbonisation et leur enrichissement en carbone, ce qui conduit à la production de biochar avec un caractère hydrophobe. Cependant, les méthodes de prétraitement au fer ou à l'acide modifient ce caractère par l'introduction de nouveaux groupements. Ces méthodes de prétraitement influencent également la connectivité entre les particules de carbone, un paramètre clé contrôlant la conductivité électrique du matériau. Ceci met en évidence un compromis essentiel entre mouillabilité, porosité et conductivité électrique, qui conditionne directement les performances électrochimiques finales des électrodes à base de biochar.

Tableau 20. Les mesures d'angle de contact et de la résistivité des électrodes à base de biochars.

Electrodes	Angle de contact (°)	Résistivité (Ω cm)
BC900/CB/PVDF	116 ± 8	0,33
BC900-Fe/CB/PVDF	74 ± 10	8,20
BC900-a/CB/PVDF	76 ± 10	12,10
MC900/CB/PVDF	132 ± 4	3,30
MC900-Fe/CB/PVDF	103 ± 8	6,55
MC900-a/CB/PVDF	123 ± 4	2,07
Bb900/CB/PVDF	102 ± 6	1,66
Bb900-Fe/CB/PVDF	127 ± 4	6,55
Bb900-a/CB/PVDF	106 ± 10	2,07
P900/CB/PVDF	129 ± 3	2,49
P900-Fe/CB/PVDF	114 ± 7	5,12

2.4. Etude des performances des supercondensateurs à base de biochar

Les performances électrochimiques des supercondensateurs à base de biochar ont été évaluées par des mesures de charge/décharge galvanostatique à des densités de courant de 1 et 5 A/g **(Fig. 59-A à D)**.

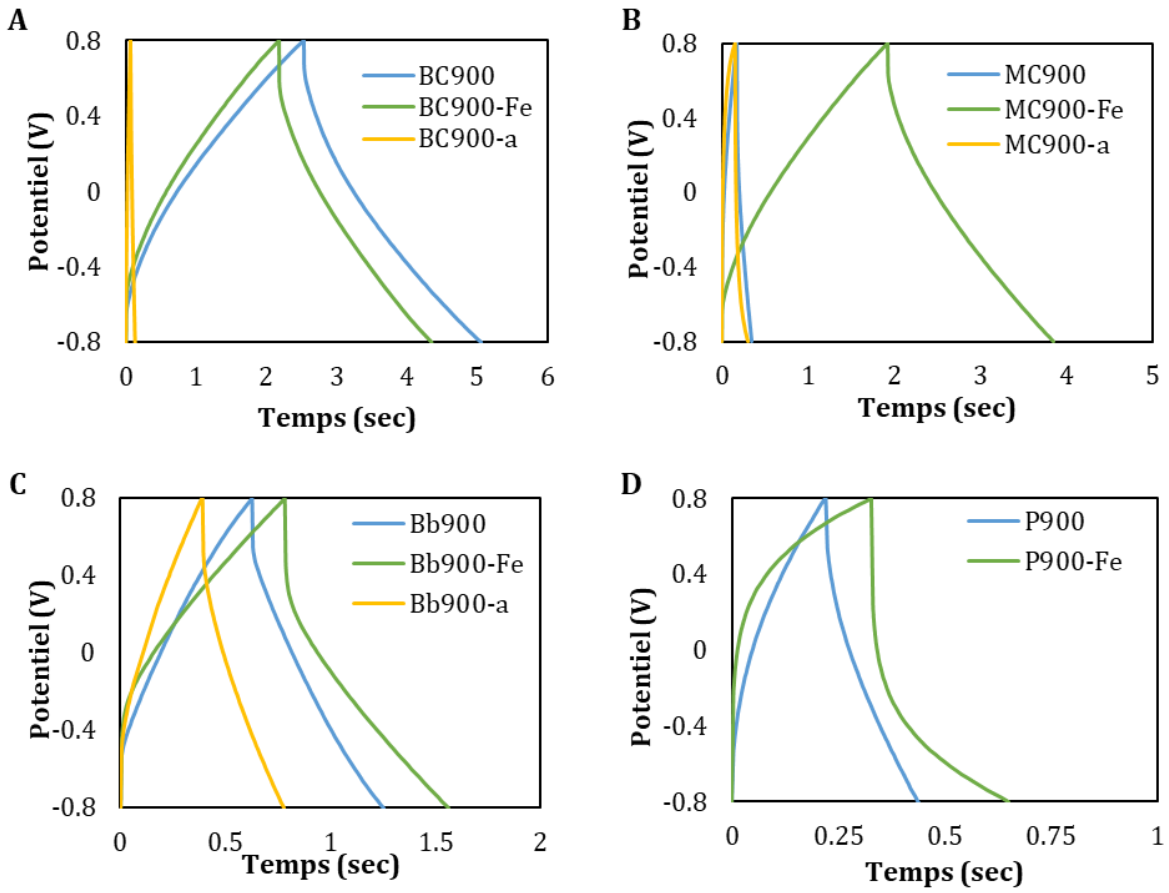


Fig. 59 Courbes de charge/décharge des électrodes à base de biochars issus du : **A)** bois de cèdre (brute, imprégné au nitrate de fer et activé à l'acide nitrique), **B)** marc de café, **C)** bambou et **D)** paille de blé. *Ces courbes ont été obtenues dans une configuration de cellule symétrique à deux électrodes en présence d'un électrolyte aqueux de Na_2SO_4 (1 M).*

Les capacités spécifiques des électrodes à base de charbon actif (CA), utilisées comme témoin, enregistrent des valeurs de capacités élevées, atteignant 6,3 F/g à 1 A/g, comparables aux résultats précédemment rapportés par Durajski *et al.* [171] pour les supercondensateurs à base de charbon actif non activé (1,33 F/g), ce qui confirme la pertinence du CA comme référence.

A 1 A/g, les meilleures performances parmi les électrodes à base de biochar sont obtenues pour BC900 (~ 3 F/g), P900-Fe (~ 3 F/g), BC900-Fe (2 F/g) et MC900-Fe (1,5 F/g) **(Tableau 21) (Fig. 60)**. Les performances élevées des électrodes à base de BC900 s'expliquent principalement par sa faible résistivité électrique (0,33 Ω cm). En effet, les électrodes BC900/CB/PVDF présentent la meilleure conductivité parmi l'ensemble des électrodes à base de biochar étudiées. Cette conductivité élevée favorise un transfert efficace des électrons au sein de l'électrode, réduisant les pertes ohmiques lors des cycles charge/décharge. Par ailleurs, la SS-CO_2 du BC900 est légèrement plus élevée (385 m^2/g) que celle du BC900-Fe (370 m^2/g). Ces valeurs élevées de la surface spécifique s'expliquent par la nature lignocellulosique de ce type de précurseur et de la faible teneur en composés inorganiques comme le montrent les résultats fournis par ICP. Bien que la SS-N_2 du BC900 soit faible (1,7 m^2/g) en comparaison avec celle du BC900-Fe (295,7 m^2/g), la combinaison d'une forte microporosité et d'une bonne conductivité électrique semble être le facteur prépondérant qui explique les performances électrochimiques supérieures des électrodes à base de BC900. Il est intéressant de noter que cette électrode présente également le caractère hydrophobe le plus élevé (116 ± 8)°, sans que cela ne

compromette ses performances. Ceci met en évidence le rôle déterminant de la conductivité électrique des électrodes et de la structure microporeuse dans l'optimisation du stockage de charge.

Pour les électrodes à base de P900-Fe, MC900-Fe et P900-Fe, l'amélioration des performances s'explique par la modification chimique des biomasses au nitrate de fer. L'analyse de la surface spécifique et de la porosité par physisorption du N_2 révèle le développement de mésopores suite à la modification des biomasses avant leur pyrolyse. La SS-N_2 augmente de manière significative pour le bois de cèdre (de 1,7 pour BC900 à 295,7 m^2/g pour BC900-Fe) et la paille de blé (de 10,7 m^2/g pour P900 à 201,2 m^2/g pour P900-Fe) et moins significative pour le marc de café (11,3 m^2/g pour MC900 à 57,3 m^2/g pour MC900-Fe) **(Tableau 19)**. Parallèlement, la microporosité est fortement améliorée pour le MC900-Fe, comme l'indique l'augmentation de la SS-CO_2 de 53,9 m^2/g pour MC900 à 168,7 m^2/g pour le MC900-Fe. Ces résultats soulignent l'importance de la structure poreuse hiérarchisée des matériaux carbonés, dans laquelle les micropores contribuent de manière significative au stockage de charge, tandis que les mésopores plus larges ainsi que les macropores facilitent la diffusion des espèces chargées au sein de l'électrode. Cette complémentarité structurale explique l'amélioration des performances observée pour les biochars modifiés au fer.

Les électrodes à base de bambou présentent une tendance similaire à celle observée pour le bois de cèdre, bien que les valeurs de capacité spécifique soient plus faibles. Les meilleures performances ont été obtenues pour les électrodes Bb900/CB/PVDF, suivies des électrodes Bb900-Fe/CB/PVDF et Bb900-a/CB/PVDF, avec des capacités spécifiques de 0,75 F/g, 0,45 F/g et 0,3 F/g à 1 A/g, respectivement **(Tableau 21)**. Ces résultats s'expliquent par une meilleure surface spécifique microporeuse (SS-CO_2 = 377,6 m^2/g), une faible résistivité électrique (1,66 Ω cm) avec un angle de contact de (102 ± 6)° indiquant un caractère relativement hydrophobe pour l'électrode Bb900/CB/PVDF, mais qui reste le plus faible parmi les trois électrodes à base de bambou. Par ailleurs, les faibles performances des électrodes Bb900-Fe/CB/PVDF s'expliquent par le faible taux du fer incorporé dans le matériau, comme le révèlent les analyses de la composition élémentaire par XRF, ainsi qu'au développement insuffisant de la mésoporosité (SS-N_2 = 26,3 m^2/g) en comparaison avec les autres biochars préalablement modifiés au nitrate de fer. Ceci montre que la mésoporosité n'a pas été suffisamment développée au sein de cet échantillon pour améliorer efficacement ses performances électrochimiques.

Les biochars obtenus par activation chimique à l'acide nitrique des précurseurs montrent globalement de faibles performances, à toutes les densités de courant étudiées. Ces résultats sont en cohérence avec les faibles valeurs de SS-N_2 et la diminution de la SS-CO_2 de ces biochars, traduisant une destruction partielle des micropores et mésopores au profit de macropores peu efficaces pour le stockage de charge. En effet, les conditions d'oxydation intenses, dues à l'activation de l'acide nitrique, permettent la conversion des micropores et des mésopores en macropores, réduisant respectivement les surfaces spécifiques obtenues par adsorption du CO_2 et du N_2. Il en résulte une limitation du stockage de charge capacitive au sein de ces matériaux.

De plus, une diminution progressive de la capacité spécifique est observée avec l'augmentation de la densité de courant de 1 à 5 A/g **(Tableau 21) (Fig. 60-A et 60-B)**. Ce comportement est typique des électrodes poreuses et traduit une limitation progressive de la cinétique de transfert de charge à des vitesses plus élevées.

Tableau 21. Les capacités spécifiques obtenues avec les différents types d'électrode à base de biochar à des densités de courant de 1 et 5 A/g.

	Capacité spécifique (F/g) à une densité de courant de :	
Electrodes	**1 A/g**	**5 A/g**
BC900/CB/PVDF	2,91 ± 0,90	0,66 ± 0,18
BC900-Fe/CB/PVDF	2,04 ± 0,27	0,06 ± 0,04
BC900-a/CB/PVDF	0,06 ± 0,03	0,07 ± 0,008
MC900/CB/PVDF	0,06 ± 0,01	0,05 ± 0,01
MC900-Fe/CB/PVDF	1,58 ± 0,26	0,17 ± 0,13
MC900-a/CB/PVDF	0,07 ± 0,03	0,06 ± 0,03
Bb900/CB/PVDF	0,75 ± 0,27	0,18 ± 0,02
Bb900-Fe/CB/PVDF	0,45 ± 0,15	0,02 ± 0,02
Bb900-a/CB/PVDF	0,30 ± 0,03	0,11 ± 0,02
P900/CB/PVDF	0,17 ± 0,02	0,06 ± 0,008
P900-Fe/CB/PVDF	3,00 ± 0,01	0,03 ± 0,007

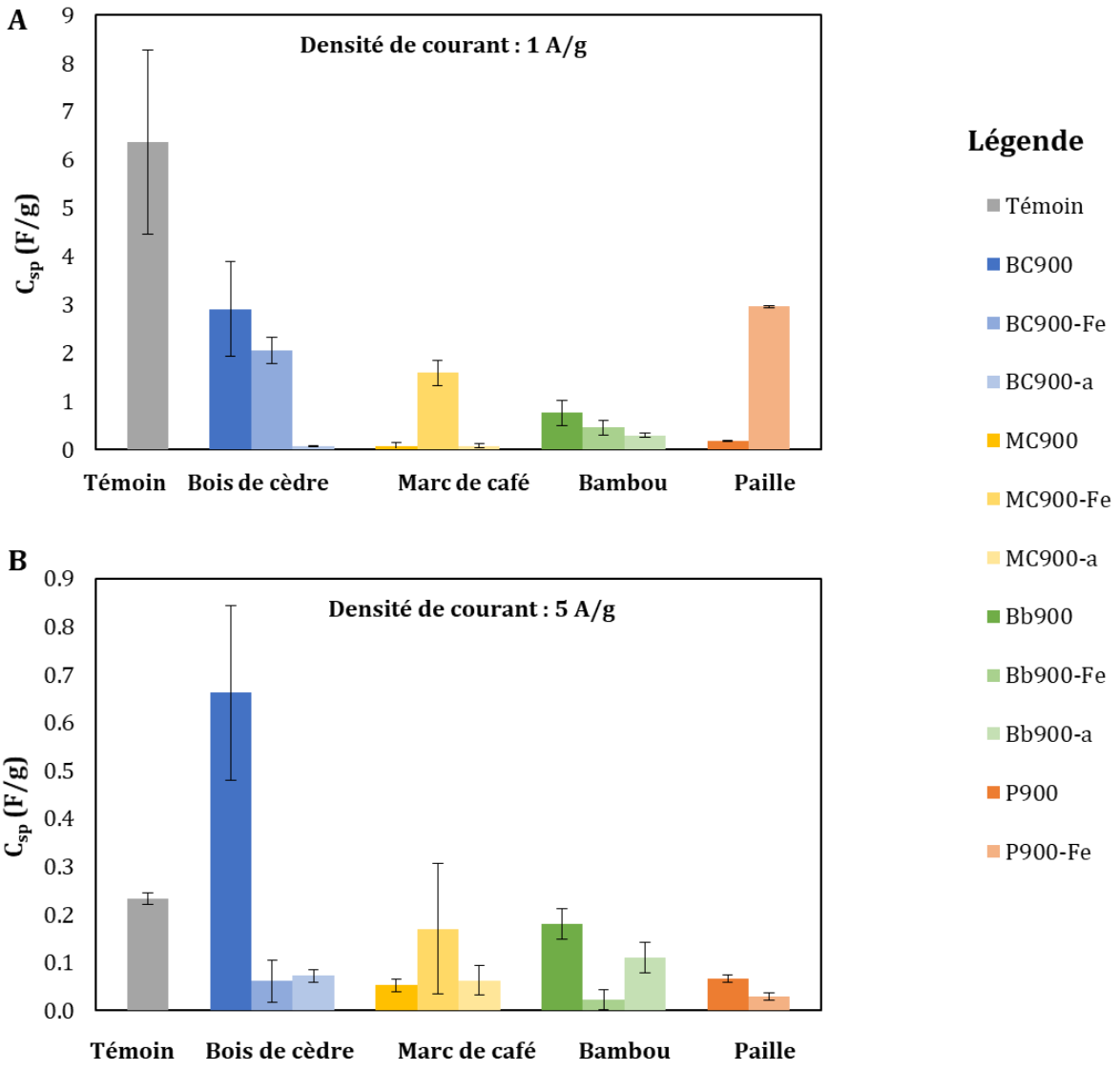


Fig. 60 Les capacitances spécifiques des électrodes à base de biochars obtenues par les tests de cyclage galvanostatique à une densité de courant de : **A)** 1 A/g et **B)** 5 A/g ; *réalisés dans une configuration à deux électrodes identiques (1,13 cm^2), séparées par une membrane en PP (25 µm) imprégnée par 1 M Na_2SO_4.*

En conclusion, ces résultats soulignent l'importance de trouver un compromis dans la fabrication des électrodes à base de biochar, afin d'optimiser leurs performances électrochimiques. Ceci nécessite la combinaison d'une structure poreuse hiérarchisée favorisant à la fois le stockage de charge et la diffusion ionique, une conductivité électrique élevée pour limiter les pertes ohmiques et idéalement une mouillabilité adéquate évitant une hydrophobie ou hydrophilie excessive.

La modification chimique des biomasses au nitrate de fer avant pyrolyse apparaît comme une stratégie efficace pour développer une structure poreuse hiérarchisée, combinant des grands et des petits pores, favorisant à la fois la diffusion des ions et le stockage des charges. A l'inverse, la modification à l'acide semble être défavorable au développement de cette structure poreuse. En effet, les conditions d'oxydation intenses transforment les micropores et les mésopores en macropores.

La conductivité électrique des électrodes constitue également un paramètre crucial pour l'utilisation des biochars dans les supercondensateurs de type EDLC. Les électrodes présentant une faible résistivité électrique offrent de meilleures performances, en limitant les pertes ohmiques et en favorisant un transfert efficace des électrons au sein du matériau. Cette conductivité élevée est observée pour les biochars issus de précurseurs lignocellulosiques pauvres en minéraux pour lesquels la carbonisation conduit à la formation de réseaux carbonés plus continus et mieux connectés. Cependant, certaines méthodes de modification peuvent limiter la conductivité électrique en raison des couches résistives qui peuvent se former à la surface ou entre les particules de carbone, ou lorsque la connectivité du réseau carboné est altérée. Par exemple, l'imprégnation au nitrate de fer peut conduire à la formation d'oxydes ou de carbures de fer qui, bien qu'utiles pour structurer la porosité, peuvent localement interrompre les chemins conducteurs et augmenter la résistivité globale de l'électrode.

Enfin, le caractère hydrophile ou hydrophobe des électrodes influence leurs performances électrochimiques. Une hydrophobie trop prononcée peut entraver les interactions électrode/électrolyte aqueux et affecter la stabilité électrochimique du système. L'introduction de groupements fonctionnels polaires par activation chimique constitue un moyen pour augmenter cette hydrophilie et améliorer la mouillabilité par des électrolytes aqueux. Cependant, les résultats obtenus dans ce travail montrent que, dans la gamme d'angles de contact étudiée, l'hydrophobie n'apparaît pas comme le facteur limitant principal des performances électrochimiques. En effet, certaines électrodes présentant un caractère relativement hydrophobe affichent néanmoins de bonnes performances capacitives, suggérant que la conductivité électrique du réseau carboné et la porosité accessible jouent un rôle prépondérant dans le mécanisme de stockage de charge. Cette apparente contradiction peut être attribuée à l'architecture poreuse hiérarchisée héritée des biomasses lignocellulosiques, caractérisée par la présence de canaux, de micropores et de mésopores favorisant une imbibition capillaire efficace de l'électrolyte. Ainsi, même en présence d'une surface globalement hydrophobe, la pénétration de l'électrolyte au sein du réseau poreux peut être assurée par des effets de capillarité et de confinement, rendant une fraction importante de la surface interne électrochimiquement active. Ces observations indiquent que, pour les électrodes à base de biochar étudiées, l'effet de l'hydrophobie est secondaire par rapport à celui de la connectivité électronique et de la porosité efficace, et qu'une surface relativement hydrophobe n'exclut pas nécessairement un fonctionnement performant en milieu aqueux lorsque ces paramètres structuraux et électriques sont optimisés.

3. Conclusion du chapitre et perspectives

Pour conclure, ce chapitre a permis d'explorer le bois de cèdre, le bambou, la paille de blé et le marc de café comme précurseurs pour la fabrication de biochar. Il permet de mettre en évidence l'importance de la composition de la biomasse sur les propriétés des biochars obtenus. Une biomasse de nature lignocellulosique conduit globalement à des biochars présentant des surfaces spécifiques plus importantes et des architectures poreuses mieux définies, en particulier dans le cas des bois résineux comme le bois de cèdre. Cependant, une biomasse riche en minéraux génère des biochars avec une porosité et une surface spécifique limitée, en raison de la formation de cendres susceptibles d'empêcher le développement des pores ou entrainer leur obstruction.

D'autre part, cette étude met en évidence l'influence des méthodes de modification chimique au nitrate de fer et à l'acide nitrique sur les propriétés et les performances des biochars. La modification au fer semble être la méthode la plus efficace qui permet de réarranger et améliorer la structure carbonée du matériau, comme le montrent les analyses Raman. Bien qu'elle affecte également la conductivité du matériau, en la diminuant légèrement en raison de la création d'une phase isolante entre les matrices carbonées, la structure poreuse hiérarchisée obtenue s'est révélée particulièrement favorable au stockage capacitif de charge.

A l'inverse, l'activation chimique à l'acide nitrique s'est révélée défavorable aux performances électrochimiques dans les conditions de cette étude. En effet, ces conditions d'activation provoquent une réduction, à la fois, de la microporosité et de la mésoporosité des échantillons. Ceci s'explique par l'oxydation intense due à cet agent activant, qui entraîne l'élargissement des pores et une diminution de la surface spécifique du matériau, en détruisant sa structure poreuse hiérarchisée indispensable au phénomène de stockage de charge.

En résumé, ces résultats soulignent l'avantage d'utiliser des biomasses lignocellulosiques pour produire des biochars avec des surfaces spécifiques et une porosité adaptée au stockage de charge. Les biomasses riches en minéraux, bien qu'abondantes et intéressantes du point de vue de la valorisation des déchets, conduisent à des biochars dont la porosité est moins favorable au stockage capacitif. De plus, ces travaux permettent de valider l'efficacité de l'imprégnation au nitrate de fer comme stratégie de modification pertinente pour améliorer les performances électrochimiques des biochars. En effet, cette méthode créé une structure poreuse hiérarchisée au sein du matériau, contribuant à la diffusion des espèces ioniques de l'électrolyte au sein de l'électrode, dans laquelle les macropores et les mésopores larges facilitent la diffusion des espèces ioniques, tandis que les mésopores étroits et les micropores assurent un stockage efficace des charges à l'interface électrode/électrolyte.

En perspective, ces résultats justifient pleinement l'intégration de la modification chimique au nitrate de fer dans les travaux futurs, afin d'optimiser la texture et l'organisation structurale poreuse des électrodes à base de biochar. Cette approche vise à améliorer l'accessibilité ionique et les performances électrochimiques, tout en préservant la stabilité électrochimique du matériau et sa compatibilité avec les électrolytes aqueux ouvrant ainsi la voie au développement de matériaux d'électrodes durables et performants pour le stockage d'énergie.

Chapitre V : Etude des propriétés et des performances électrochimiques du biochar issu de déchets textiles (100 % coton)

1. Introduction du chapitre

Dans le chapitre précédent, les propriétés structurales des biochars ont été améliorées par imprégnation métallique au nitrate de fer. Cette méthode de modification a permis le développement d'une structure poreuse hiérarchisée au sein des matériaux, favorisant la diffusion des espèces ioniques de l'électrolyte au sein de l'électrode. Plus précisément, les macropores et les mésopores larges facilitent le transport ionique, tandis que les mésopores étroits et les micropores assurent un stockage efficace de charge à l'interface électrode/électrolyte. Cette organisation multi-échelle de la porosité confère ainsi au biochar modifié un fort potentiel en tant que matériau d'électrodes des SC. Ce chapitre s'inscrit dans la continuité de ces travaux en exploitant l'efficacité de cette stratégie de modification afin de maintenir de bonnes performances électrochimiques, tout en traitant à une problématique technologique et environnementale majeure liée à l'utilisation des liants fluorés, notamment le polyfluorure de vinylidène (PVDF). En effet, les polymères fluorés présentent des impacts environnementaux préoccupants, en raison de leur persistance et de leur bioaccumulation. De plus, la fabrication des électrodes conventionnelles nécessitant l'ajout d'un agent conducteur et d'un liant, peut engendrer une hétérogénéité structurale et une variabilité des propriétés, limitant parfois la reproductibilité des électrodes.

Dans le chapitre III, l'efficacité du liant biosourcé, le chitosan, a été évaluée. Cependant, les performances obtenues en combinaison avec les biochars se sont révélées inférieures à celles obtenues avec le PVDF. Ces résultats soulignent les limites de cette approche reposant sur le chitosan comme liant biosourcé et mettent en évidence l'intérêt d'explorer d'autres formes d'électrodes structurées et autoportées, ne nécessitant ni broyage ni ajout de liant. Ceci afin de s'affranchir de l'usage des polymères fluorés et de faciliter la mise en œuvre des électrodes.

C'est dans ce contexte que s'inscrit l'étude décrite dans ce chapitre, qui vise à exploiter un gisement de précurseurs largement disponibles constitués par les déchets textiles. Ce gisement est pertinent à valoriser surtout que l'industrie textile présente un impact environnemental considérable tout au long de son cycle de vie. Ceci en raison de sa forte consommation d'énergie, de matières premières et de ses émissions de gaz à effet de serre. En effet, il a été rapporté par le parlement européen, qu'en 2022, la consommation textile par personne dans l'Union européenne (UE) a nécessité en moyenne 323 m^2 de terre, 12 m^3 d'eau et 523 kg de matières premières, et a généré l'équivalent de 355 kg d'émissions de CO_2 [181]. Le cycle de vie des textiles comprend plusieurs étapes, depuis la production de fibres jusqu'à leur gestion en fin de vie par recyclage, réutilisation ou élimination. Malgré ces enjeux, le taux de recyclage effectif des textiles reste extrêmement faible, avec seulement 1 % des vêtements est recyclé efficacement [182]. Face à ces contraintes, des solutions comme la réutilisation, le recyclage et l'*upcycling* sont de plus en plus explorées. L'*upcycling* qui consiste à transformer des matériaux de moindre valeur en produits à plus forte valeur ajoutée, représente une approche particulièrement pertinente dans le contexte de la pyrolyse [183]. En effet, l'utilisation de textile comme précurseur présente le double avantage de valoriser des déchets et de produire des matériaux carbonés directement exploitables comme électrodes autoportées. Cette approche permet ainsi de s'affranchir de l'usage de liants à base de polymères fluorés, encore largement utilisés dans les électrodes d'EDLC, malgré leur impact environnemental défavorable.

Peu de travaux ont porté sur la valorisation des déchets textiles dans la production par pyrolyse de matériaux carbonés pour des applications dans des systèmes électrochimiques. A notre connaissance, il existe dans la littérature deux études qui rapportent l'utilisation de biochars conducteurs issus de déchets textiles comme matériaux d'électrodes dans des systèmes électrochimiques. En 2024, Tortosa *et al.* ont exploré la conversion de déchets textiles à base de coton ou de mélanges coton/polyester par pyrolyse à 1000 °C, en matériaux carbonés conducteurs autoportés et leur utilisation comme collecteurs de courant dans des batteries redox aqueuses [184]. En 2025, Kim *et al.* ont montré que des déchets textiles de type denim pouvaient être transformés par pyrolyse à 700 °C, suivie d'une activation chimique, en électrodes performantes pour batteries lithium-ion [185]. Pour cette dernière étude, il a été nécessaire de passer par des étapes de broyage, d'activation alcaline et d'utilisation de liants polymères

pour la mise en forme des électrodes. Par ailleurs, d'autres travaux rapportent l'utilisation de matériaux carbonés produit à partir de déchets textiles de coton et de mélanges coton/polyester dans d'autres applications, notamment comme combustible, dans l'amendement du sol et comme adsorbants de colorants et des polluants émergents après activation physique [186]. À notre connaissance, la littérature disponible à ce jour (décembre 2025) ne mentionne aucune utilisation de biochars dérivés de textiles à base de coton dans la fabrication d'électrodes autoportées, exemptes de liant et directement exploitables dans des supercondensateurs de type EDLC. Ainsi, les travaux présentés dans ce chapitre constituent le premier exemple d'une telle approche, combinant à la fois la valorisation de déchets textiles, la production de matériaux carbonés conducteurs et la fabrication d'électrodes autoportées sans liants polymériques. L'étude réalisée vise à explorer le gisement des déchets textiles 100 % coton (une forme structurée de biomasse) comme précurseur pour la fabrication de biochars conducteurs et évaluer leur potentiel en tant qu'électrodes durables et autoportées pour les SC de type EDLC. Cette étude porte également sur la fonctionnalisation de ces biochars par imprégnation au nitrate de fer, identifiée comme la méthode de modification la plus efficace dans l'optimisation des propriétés structurales des matériaux obtenus, en se basant sur les résultats du chapitre précédent. Des blouses de laboratoire usagées (100 % coton) ont été utilisées comme précurseurs pour la fabrication des biochars **(Fig. 61)**. La pyrolyse a été réalisée à 900 °C conformément aux conclusions établies au premier chapitre.

Bien que le terme biochar soit généralement réservé aux matériaux issus de biomasses d'origine naturelle, cette désignation reste pertinente dans le cas de cette étude. En effet, le coton est considéré comme une fibre naturelle composée d'environ 90 % de cellulose, le reste étant constitué de protéines, de minéraux et de substances pectiques [187]. Les biochars et les électrodes ont été préparés conformément au protocole décrit dans le chapitre II. Les biochars sont désignés par T900 et T900-Fe, où 900 indique la température de pyrolyse (en °C), T fait référence au textile et « -Fe » désigne un traitement pré-pyrolytique au nitrate de fer.



Fig. 61 A) Blouse de laboratoire à base de textile (100 % coton), **B)** Textile obtenu après imprégnation au nitrate de fer pendant 24 h, **C)** Biochar obtenu après pyrolyse du textile à 900 °C.

2. Résultats et discussions

2.1. Etude de l'effet de l'imprégnation chimique sur les propriétés des biochars

2.1.1. Propriétés structurales

Les images MEB des biochars montrent que les échantillons conservent leur structure tissée après pyrolyse, ce qui constitue l'un des principaux objectifs d'utilisation de ce type de précurseur **(Fig. 62)**. L'architecture fibrillaire du textile est préservée à la fois à l'échelle macroscopique (organisation globale des fibres) et mésoscopique (orientation et regroupement des fibres individuelle), conférant au matériau une structure autoportée adaptée à une utilisation directe comme électrode. Par ailleurs, l'imprégnation au fer du textile ne montre pas de différences morphologiques significatives au

niveau des images MEB des biochars.

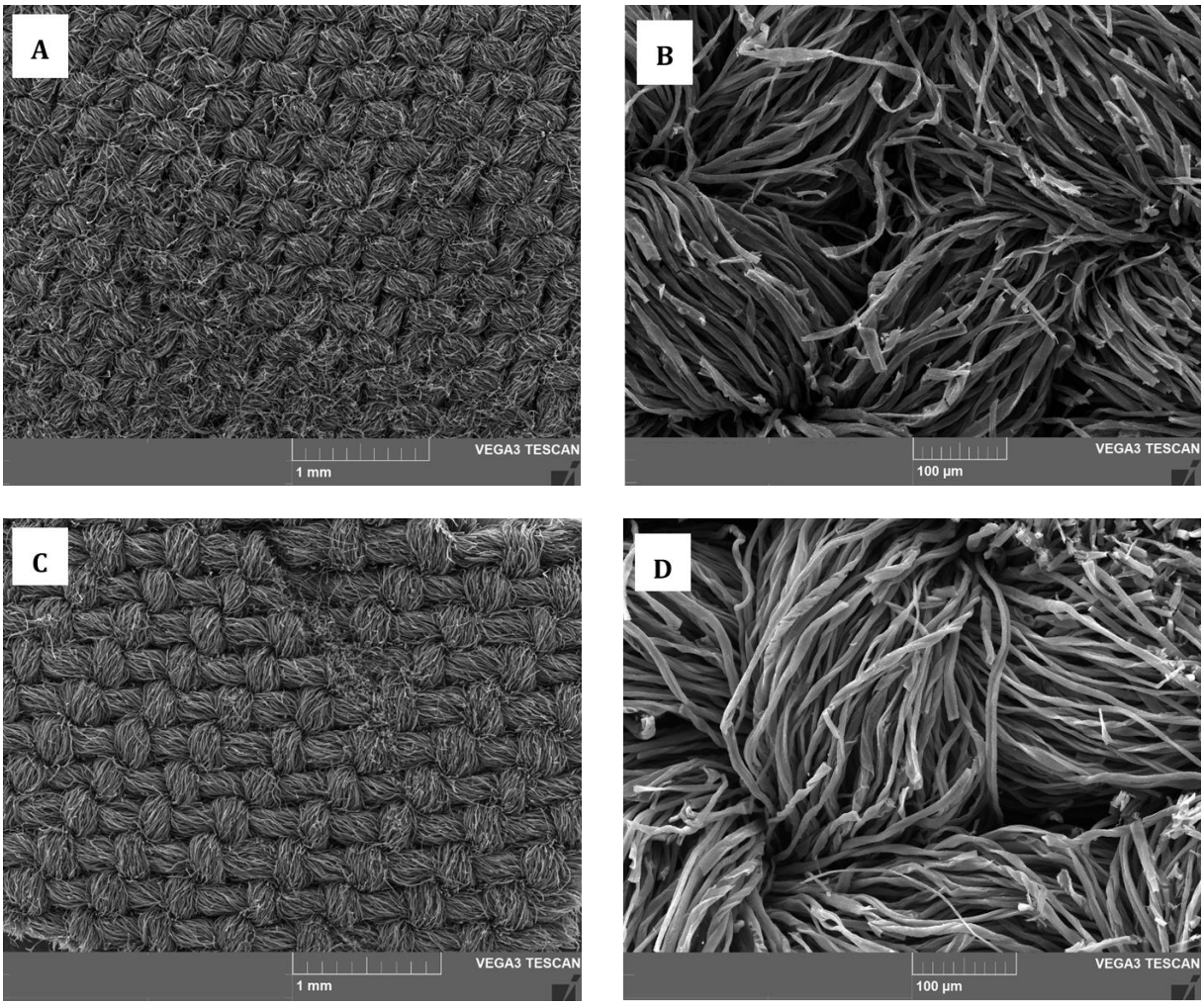


Fig. 62 Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) : **A)** T900 et **C)** T900-Fe ; à une échelle de 1 mm ; et **B)** T900 et **D)** T900-Fe ; à une échelle de 100 µm.

Les mesures de surface spécifique réalisées par adsorption du CO_2 montrent une valeur de 406 m^2/g pour le T900, qui diminue à 209 m^2/g pour le T900-Fe, soit une baisse de presque la moitié **(Tableau 22)**. Cette diminution de la surface spécifique a été également observée pour les biochars à base de bois de cèdre, de bambou et de paille de blé modifiés au nitrate de fer dans le chapitre précédent. Elle a été attribuée à la décomposition thermique du nitrate de fer pour former des oxydes de fer et des carbures de fer ainsi que du fer métallique. Ces produits peuvent partiellement obstruer les pores ou limiter l'accessibilité aux molécules de gaz, réduisant ainsi le phénomène d'adsorption [3]. Une diminution du volume des micropores est également constatée entre le T900 et le T900-Fe, contribuant directement à la diminution de la surface spécifique de ces matériaux.

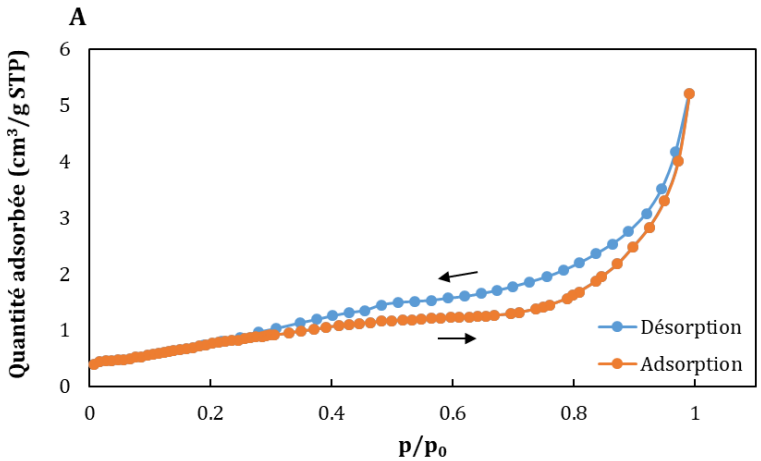
D'autre part, les résultats obtenus par adsorption du N_2 montrent une évolution opposée. En effet, la surface spécifique du T900 est très faible (3 m^2/g), alors que celle du T900-Fe est plus importante (242 m^2/g). Cette différence entre les valeurs obtenues entre les deux méthodes d'adsorption suggère que l'imprégnation au fer permet d'obtenir des biochars avec une mésoporosité développée, avec la formation de mésopores de taille comprise entre 2 et 4 nm.

Tableau 22. Les propriétés structurales du T900 et T900-Fe en termes de surface spécifique obtenues par adsorption du CO_2 et du N_2 ainsi que les caractéristiques des pores (micropores et mésopores).

Biochar	Surface spécifique (CO_2) (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	d_{micro} (nm)	SS (N_2) (m^2/g)	$d_{méso}$ (nm)
T900	406.1	0.257	0.649	3	-
T900-Fe	209.6	0.109	0.689	242	2 - 4

L'isotherme d'adsorption du N_2 du T900 présente un comportement combinant les caractéristiques des isothermes de type II et de type IV, selon la classification de l'IUPAC **(Fig. 63-A)**. A basse pression relative (p/p_0 <0,3), l'isotherme présente un comportement de type II, suggérant la présence de macropores. A des valeurs de pressions relatives plus élevées allant jusqu'à 0,9, la courbe présente un comportement typique des isothermes de type IV avec une hystérésis de type H3 indiquant la présence de mésopores en fente ou de particules lamellaires. Enfin, la quantité de gaz adsorbé à haute pression relative (p/p_0) suggère l'existence de macropores ou des vides au sein de la structure du biochar textile. Cette isotherme montre la complexité de la structure poreuse du T900 et souligne la difficulté d'obtenir des informations précises sur la porosité de ce matériau en se basant uniquement sur l'adsorption du N_2.

A l'inverse, l'isotherme d'adsorption du N_2 du T900-Fe correspond clairement à une isotherme de type IV avec une hystérésis de type H2 **(Fig. 63-B)**, caractéristique des matériaux mésoporeux [188]. Cette hystérésis indique une différence entre les mécanismes d'adsorption et de désorption du N_2 avec la variation de la pression relative. Ce phénomène révèle une complexité au niveau de la structure poreuse, notamment dans la forme et la connectivité des pores. Il suggère la présence de pores en forme de bouteille (ouverture étroite et cavité large) bloquant la sortie du gaz lors de la désorption [189]. Le gaz est ensuite libéré brusquement à une certaine pression relative (p/p_0 = 0,4) sous l'effet de percolation. Cette allure de courbe confirme la structure mésoporeuse du biochar obtenus après imprégnation.



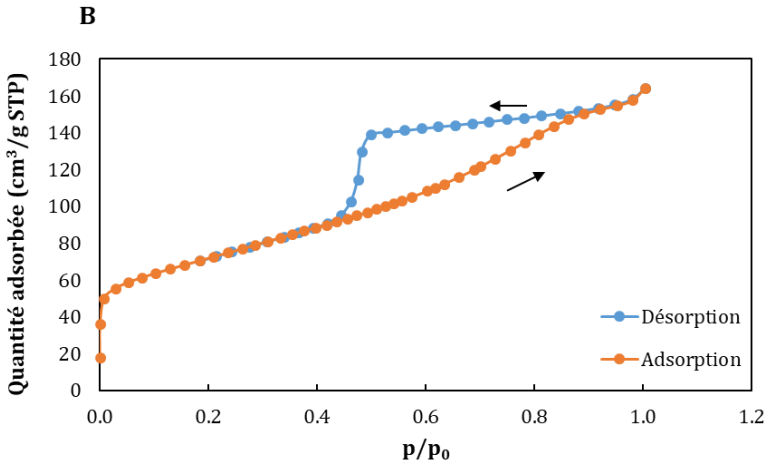


Fig. 63 Isothermes d'adsorption du N_2 à la surface du : **A)** T900, **B**) T900-Fe ; *STP : Standard Temperature and Pressure.*

Bien que la surface spécifique obtenue par adsorption du CO_2 soit élevée pour le T900, elle résulte majoritairement des micropores. En revanche, pour le T900-Fe, la surface spécifique est due à la présence à la fois de micropores et de mésopores. Ces résultats montrent que l'imprégnation au fer modifie la porosité, en transformant les micropores en mésopores, ce qui favorise la diffusion ionique de l'électrolyte vers l'électrode et rend le matériau plus adapté aux applications électrochimiques. Ces résultats soulignent également l'importance de combiner les deux méthodes d'adsorption du CO_2 et du N_2 pour caractériser de manière complète la structure poreuse des matériaux carbonés, en distinguant les micropores des mésopores et en évaluant leur contribution respective à la surface spécifique totale.

2.1.2. Propriétés de surface et organisation de la structure carbonée

Les mesures d'angle de contact montrent une hétérogénéité de la structure du à l'imprégnation au nitrate de fer **(Tableau 23)**. Cette variation peut être attribuée à la modification des groupes fonctionnels de surface, induite par la réaction du nitrate de fer avec les groupements polaires du matériau carboné et leur transformation lors de la pyrolyse. Toutefois, les deux biochars conservent un caractère hydrophile (angle de contact < 90°) bénéfique pour l'application électrochimique de ces matériaux d'électrodes en milieux aqueux. En effet, cette hydrophilie améliore la mouillabilité des électrodes et facilite le transport ionique au sein du matériau.

Tableau 23. Les mesures d'angle de contact du T900 et T900-Fe.

Biochar	Angle de contact (°)
T900	67 ± 26
T900-Fe	73 ± 14

Les spectres Raman obtenus pour les deux biochars montrent des résultats similaires à ceux observés pour les biochars issus de biomasses lignocellulosiques. L'imprégnation au fer conduit à un affinement des bandes D et G, à une diminution du niveau de la vallée entre ces deux bandes, ainsi qu'à une intensification du pic 2D qui devient mieux défini et qui s'accompagne de l'apparition de deux contributions distinctes (dû aux plusieurs transitions électroniques) **(Fig. 64)**. Cette évolution spectrale

reflète l'influence du traitement chimique sur la structuration du matériau carboné, qui devient plus structuré et ordonné, avec un développement de domaines de carbone hybridé sp^2 plus étendus et une réduction relative des défauts structuraux. Ceci confirme que le traitement au nitrate de fer influence la structuration du biochar, en favorisant une organisation plus ordonnée de la matrice carbonée, sans toutefois conduire à une graphitisation complète

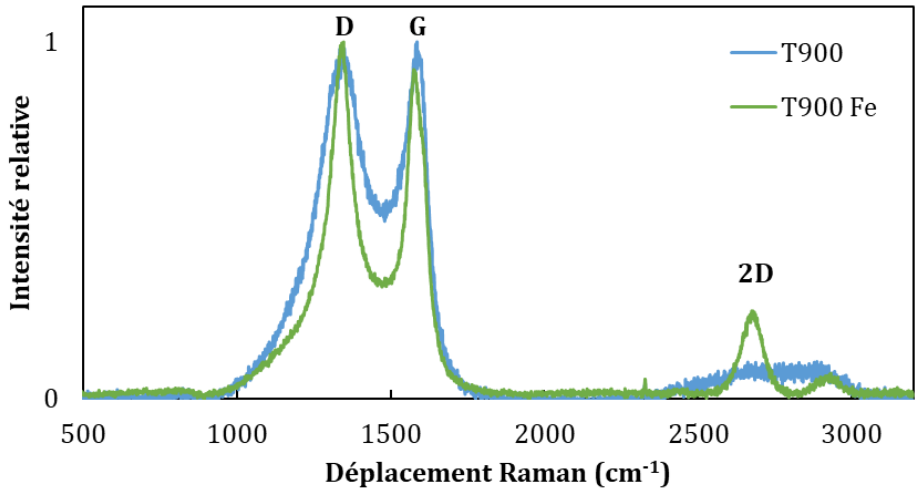


Fig. 64 Spectres Raman des biochars à base de textile : non imprégné au fer (T900) et imprégné au Fe (T900-Fe).

2.1.3. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des biochars sont également influencées par le traitement chimique du précurseur textile. Le biochar T900-Fe présente une résistivité plus élevée (9,41 ± 5,8 Ω cm) que le T900 (3,38 ± 0,61 Ω cm) **(Tableau 24),** indiquant une diminution de la conductivité électrique après traitement au nitrate de fer. Cette tendance a été observée avec les autres biomasses imprégnées au nitrate de fer étudiées dans le précédent chapitre.

Tableau 24. Propriétés électriques des biochars T900 et T90-Fe.

Biochar	Résistivité (Ω cm)	Conductivité (S/cm)
T900	3,38 ± 0,61	0,30 ± 0,05
T900-Fe	9,41 ± 5,8	0,11 ± 0,07

Malgré une amélioration du degré d'ordre structural et une réduction des défauts structuraux après imprégnation, mises en évidence par la spectroscopie Raman, les résultats indiquent une diminution des performances électriques des matériaux. Cela suggère que les propriétés électriques des biochars ne dépendent pas uniquement de l'ordre structural et de l'organisation graphitique. Il existe d'autres facteurs à prendre en compte, notamment la surface spécifique, la structure poreuse ainsi que le degré de contact entre les domaines carbonés [5],[6]. Ainsi, une teneur élevée en carbone aromatique dans la structure du biochar n'améliore pas systématiquement sa conductivité électrique. Au contraire, elle peut augmenter la résistivité des échantillons, probablement à cause de la formation d'espacements entre les matrices de carbone. Bien que ces espacements contribuent au développement de la porosité et à une surface spécifique plus importante, ils perturbent la continuité des voies conductrices, limitant un transport efficace des électrons à travers le matériau [98]. Par ailleurs, la présence de phases à base de

fer (oxydes, carbures ou fer métallique) issues de la décomposition du nitrate de fer peut perturber davantage la continuité du réseau conducteur en créant des zones moins conductrices entre les matrices carbonées.

2.2. Evaluation des performances électrochimiques des électrodes autoportées sans liant

2.2.1. Dans une configuration symétrique à deux électrodes

Afin d'évaluer le potentiel des biochars textiles autoportés comme matériaux d'électrode pour les condensateurs électrolytiques à double couche (EDLC), des tests électrochimiques ont été réalisés dans une configuration symétrique à deux électrodes. Cette configuration, basée sur une cellule de type Swagelok, permet d'analyser les performances capacitives intrinsèques des électrodes dans des conditions représentatives d'une utilisation réelle.

Les courbes de charge et de décharge, obtenues par cyclage galvanostatique, confirment le comportement capacitif des électrodes T900, présentant des profils triangulaires presque quasi symétriques **(Fig. 65-A)**. Toutefois, une légère déviation par rapport à la triangularité parfaite est observée pour les électrodes T900-Fe, particulièrement marquée aux densités de courant plus élevées, et traduisant la contribution d'un courant faradique superposé au courant capacitif **(Fig. 65-B)**. Par ailleurs, les électrodes T900-Fe présentent des temps de charge/décharge plus élevés, indiquant un comportement capacitif plus important que celui des électrodes T900.

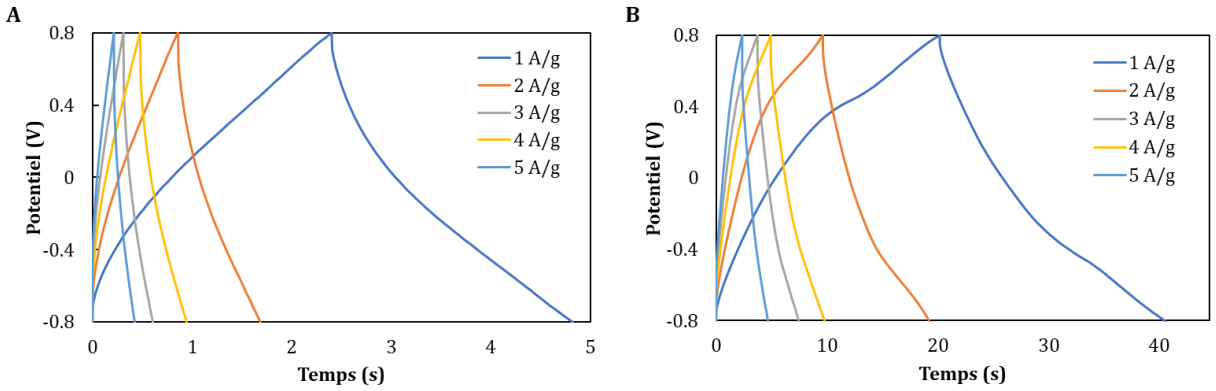


Fig. 65 Courbes de charge et décharge des électrodes à base de : **A)** T900 et **B)** T900-Fe, obtenues à différentes densités de courant (1 à 5 A/g). *Ces courbes ont été obtenues dans une configuration de cellule symétrique à deux électrodes en présence d'un électrolyte aqueux de Na_2SO_4 (1 M).*

Avec la même cellule, les spectres d'impédance ont été réalisés pour les électrodes T900 et T900-Fe (**Fig. 66**), confirmant les résultats obtenus avec les cycles de charge/décharge. L'impédance de l'interface électrode/solution est plus élevée pour les électrodes T900 que pour les électrodes T900-Fe, suggérant que ces dernières présentent une plus grande surface électrochimique et une meilleure accessibilité de l'ensemble de la surface poreuse. De plus, la demi-droite à basse fréquence, qui peut être attribuée à un condensateur plan, est beaucoup plus verticale pour T900-Fe, indiquant un comportement capacitif plus homogène et une porosité plus organisée pour ces électrodes. Enfin, sur le zoom haute fréquence présenté en insert de chaque figure, une boucle supplémentaire apparaît entre le demi-cercle à haute fréquence et la demi-droite capacitive à basse fréquence pour les électrodes T900-Fe. Cette boucle supplémentaire peut être attribuée à un transfert d'électron (réaction faradique), absent dans le cas des électrodes T900.

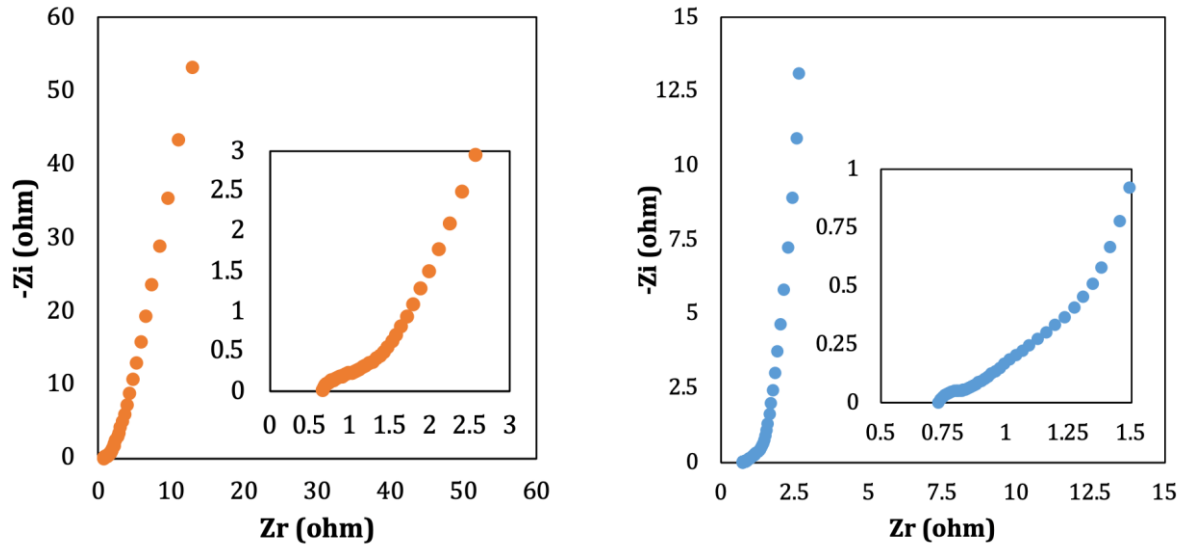


Fig. 66 Représentation de Nyquist des spectres d'impédance des électrodes à base de : **A)** T900, **B)** T900-Fe. *Ces courbes ont été obtenues dans une configuration de cellule symétrique à deux électrodes en présence d'un électrolyte aqueux de Na_2SO_4 (1 M).*

Les électrodes T900-Fe affichent des valeurs de capacité spécifique (C_{sp}) significativement supérieures à celles des électrodes T900, à toutes les densités de courant testées et calculées sur la base des cycles de charge/décharge. En effet, les valeurs de C_{sp} obtenues avec T900-Fe comme électrodes sont 3 à 4 fois supérieures à celles obtenues avec les électrodes T900. Par exemple, à une densité de courant de 1 A/g, une capacité de 9,02 F/g est obtenue avec les électrodes T900-Fe, contre 3,06 F/g pour les électrodes T900 **(Fig. 67)**. Ces valeurs sont supérieures à celles rapportées pour le charbon actif commercial non modifié (1,33 F/g) [171] et le biochar à base de bois de cèdre étudié dans le précédent chapitre (2,9 F/g) [191]. Cependant, elles restent inférieures aux valeurs de capacité obtenues avec d'autres électrodes à base de biochars issus de dérivées du chêne (30 F/g), de granulés de paille de blé (20 F/g) et de la paille de colza (20 F/g) [98], par exemple. Dans ces études, les matériaux carbonés ont été transformés en poudres, puis formulés sous forme d'électrode par l'ajout d'un additif conducteur et d'un liant. En revanche, une autre étude montre que du bois de cèdre rouge monolithique utilisé directement comme électrode dans un supercondensateur présentait des capacités spécifiques de 2 F/g pour le bois brut et 24 F/g après activation à l'acide [138]. Toutefois, une comparaison directe et quantitative de ces valeurs de capacité spécifique doit être effectuée avec précaution. En effet, les différentes études rapportées dans la littérature ont été menées dans des conditions expérimentales qui ne sont pas strictement identiques, notamment en termes de configuration de cellule (géométrie, type de cellule), de nature et de concentration de l'électrolyte, de membrane séparatrice, de masse active de l'électrode ou encore de protocole électrochimique employé. Ces paramètres peuvent influencer significativement les performances mesurées des supercondensateurs. Ainsi, les comparaisons présentées ici doivent être considérées comme indicatives et principalement destinées à situer les performances obtenues dans ce travail par rapport à l'état de l'art, Il est important de noter que dans le cadre strict des conditions expérimentales de cette thèse, le témoin à base de charbon actif présente une capacité de 6,3 F/g à 1 A/g inférieure à celle obtenue avec les électrodes à base de textile imprégné au nitrate de fer (9,023 F/g). Ces résultats mettent en évidence les performances avancées du textile imprégné au fer puis pyrolysé à 900 °C, dans les mêmes conditions expérimentales.

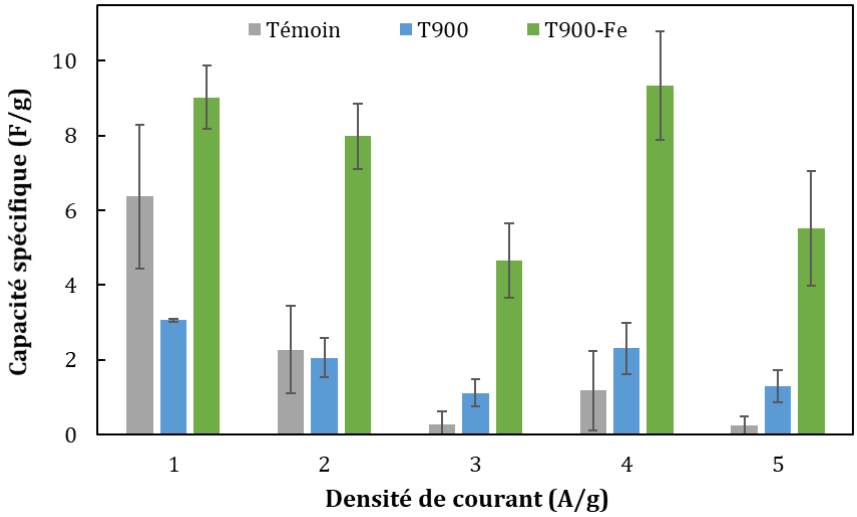


Fig. 67 Les valeurs de capacités spécifiques obtenues avec les électrodes T900, T900-Fe et les électrodes témoins à base de charbon actif (CA).

Bien que le matériau T900 présente de meilleures propriétés électriques et une surface spécifique plus élevée mesurée par adsorption de CO_2, les meilleures performances électrochimiques du matériau T900-Fe s'expliquent principalement par sa surface spécifique élevée mesurée par adsorption de N_2, révélatrice d'une mésoporosité développée. En effet, le T900-Fe présente à la fois des micropores et des mésopores, alors que T900 présente majoritairement des micropores. Cela met en évidence l'importance des mésopores dans les performances électrochimiques des électrodes. De nombreuses études soulignent l'importance de la présence d'une structure poreuse hiérarchisée, combinant plusieurs types de pores. Comme cela a été indiqué précédemment, les macropores et les grands mésopores facilitent le transport des ions, tandis que les mésopores plus fins et les micropores favorisent le stockage de charge [132] [44]. En plus, le T900-Fe présente une structure poreuse plus organisée, confirmée par spectroscopie Raman, ce qui peut faciliter la diffusion des ions au sein des électrodes.

Ces résultats montrent ainsi que les performances électrochimiques des électrodes à base de biochars ne dépendent pas uniquement d'une bonne conductivité ou d'une surface spécifique élevée, mais résulte d'un compromis entre plusieurs caractéristiques et d'un équilibre entre structure poreuse, accessibilité ionique et organisation de la matrice carbonée. En effet, la mésoporosité joue un rôle déterminant, parfois plus impactant que la seule microporosité ou la conductivité intrinsèque du matériau.

2.2.2. Dans une configuration électrochimique à trois électrodes en présence de couple redox

Cette partie vise à étudier le comportement électrochimique des électrodes T900 et T900-Fe, comme électrodes de travail dans une configuration de cellule à trois électrodes. Les tests ont été réalisés en présence d'une solution contenant 10 mM du couple redox ferricyanure/ferrocyanure de potassium $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$ et 0,1 M de KCl. Ce couple redox est fréquemment utilisé comme sonde électrochimique pour évaluer la cinétique du transfert de charge et l'accessibilité électrochimique de la surface des électrodes [192], [193]. Ainsi, cette approche permet de comparer l'impact de l'imprégnation au nitrate de fer sur l'activité électrochimique des électrodes dérivées de déchets textiles.

Les voltampérogrammes cycliques obtenus permettent de comparer les performances électrochimiques des deux électrodes à base de textile, avec (T900-Fe) et sans (T900) modification

(Fig. 68-A à **C)**. Ces courbes montrent comme dans le montage à deux électrodes que les courants capacitifs sont plus forts pour l'électrode T900-Fe que pour l'électrode T900. Ces courbes indiquent aussi que T900-Fe génère des courants faradiques anodiques et cathodiques plus élevés et possède une surface intégrée plus importante sous les pics, signe d'une activité électrochimique renforcée. Cette amélioration des performances électrochimiques après modification chimique du textile peut être attribuée à une meilleure accessibilité électrochimique de la surface active, favorisée par la structure poreuse hiérarchisée du matériau T900-Fe. En effet, la présence conjointe de micropores et de mésopores facilite le transport ionique et favorise l'accessibilité aux sites redox actifs, qui s'engagent dans les réactions d'oxydo-réduction du couple redox présent dans le milieu.

En revanche, un décalage des pics redox a été observé pour les électrodes T900-Fe, reflétant une modification des potentiels apparents de la réaction redox. Ce comportement est probablement dû à une résistance interne plus élevée du T900-Fe par rapport au T900, en accord avec les précédentes mesures de résistivité, entraînant l'apparition d'une chute ohmique plus importante qui se rajoute à la tension et qui déforme le voltampérogramme et décalent les potentiels. Cet effet se traduit par une augmentation de l'écart entre les potentiels d'oxydation et de réduction du couple redox par rapport à l'électrode T900.

Par ailleurs, la **Fig. 68-D** présente l'évolution du courant de pic anodique en fonction de la vitesse de balayage. Une augmentation de l'intensité des courants anodiques et cathodiques a été observée avec l'augmentation de la racine carrée de la vitesse de balayage. La relation quasi linéaire entre le courant de pic et la racine carrée de la vitesse de balayage ($\nu^{0.5}$), indique un processus contrôlé principalement par la diffusion des espèces électro-actives, conformément à l'équation de Randles-Sevcik **(eq. 23)** :

$$i_p = 0.4463\, n\, FAC \sqrt{\frac{nF\nu D}{RT}} \qquad (\mathbf{eq.\,23})$$

avec i_p le courant de pic de la réaction rédox dans le voltammogramme (A), n le nombre d'électrons engagés dans la réaction redox, F la constante de Faraday (96495 C/mol), A la surface del'électrode de travail (cm^2), C la concentration des espèces redox (mol/cm^3), ν la vitesse de balayage (V/s), D le coefficient de diffusion des espèces redox (cm^2/s), R la constante des gaz parfaits (8,3144 J/mol) et T la température (K).

De même, l'augmentation de l'écart entre les pics redox avec la vitesse de balayage traduit une limitation progressive de la cinétique de transfert de charge à des vitesses plus élevées.

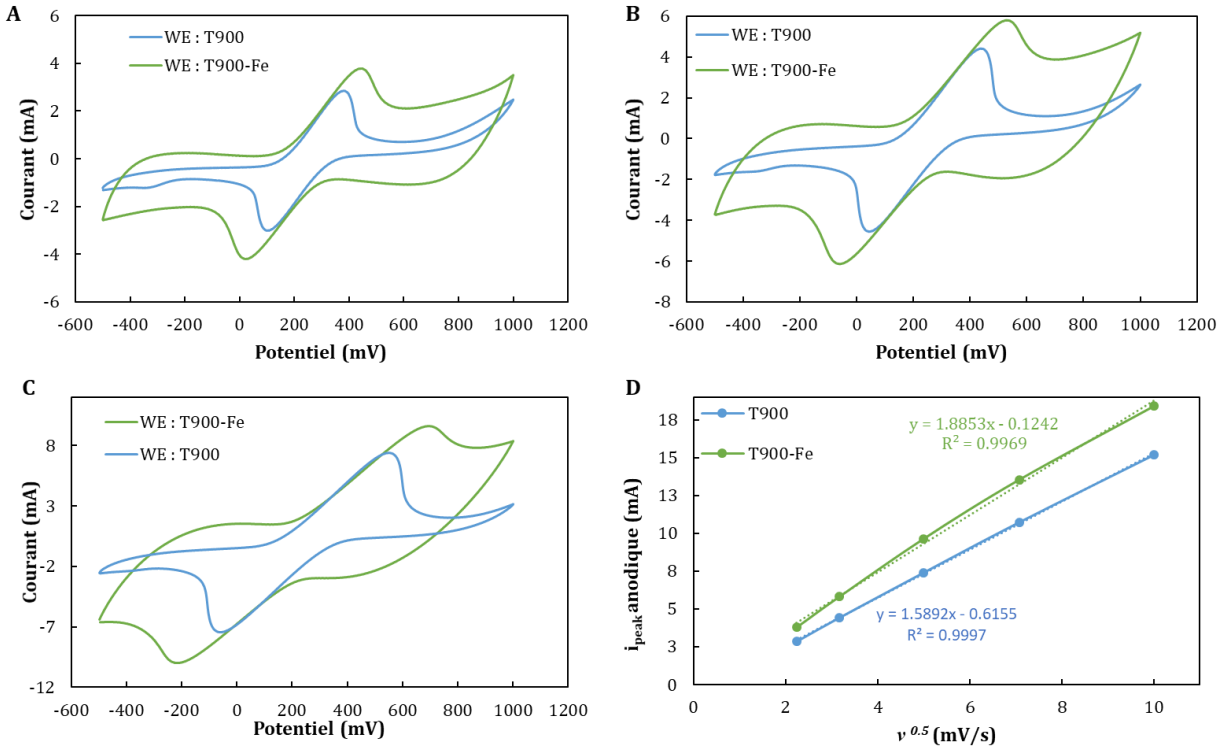


Fig. 68 Les voltampérogrammes cycliques obtenus à des vitesses de balayage de : **A)** 5 mV/s et **B)** 10 mV/s et **C)** 25 mV/s, en présence de 10 mM du couple redox ferricyanure/ferrocyanure de potassium + 0,1 M KCl à température ambiante. **D)** Variation du pic anodique en fonction de la vitesse de balayage (5, 10, 25, 50 et 100 mV/s).

2.2.3. Dans une configuration électrochimique à trois électrodes en absence de couple redox (Test contrôle)

Afin de distinguer les contributions purement capacitives des phénomènes faradiques liés à la présence d'espèces électroactives en solution, des tests électrochimiques ont été réalisés en l'absence de couple redox. Ces mesures permettent d'évaluer le comportement électrochimique intrinsèque des électrodes à base de biochar textile. Ainsi, les électrodes de travail T900 et T900-Fe ont été étudiées en absence de couple redox, dans une solution de KCl (0,1 M). Des essais de voltampérométrie cyclique ont été réalisés sur plusieurs fenêtres de potentiel afin d'évaluer la stabilité des électrodes et celle de l'électrolyte dans la plage de potentiel choisie.

Les voltampérogrammes cycliques obtenus présentent une forme quasi rectangulaire, caractéristique d'un système capacitif et d'une bonne stabilité sur les intervalles de potentiel étudiés. Une différence notable dans la forme des courbes électrochimiques est observée entre les deux électrodes T900 et T900-Fe **(Fig. 69-A** et **B)**. Cette différence est cohérente avec les modifications structurales et électriques induites par l'imprégnation chimique au nitrate de fer et confirmées par les analyses physico-chimiques et électriques. Cependant, la surface intégrée sous la courbe est significativement plus grande pour le système utilisant T900-Fe comme électrode de travail, indiquant une capacité électrochimique plus élevée. Cette observation est en accord avec le développement d'une porosité hiérarchisée, en particulier d'une mésoporosité accrue, révélée par l'adsorption du N_2, qui favorise l'accessibilité ionique et la participation d'un plus grand nombre de sites actifs à la formation de la double couche électrique.

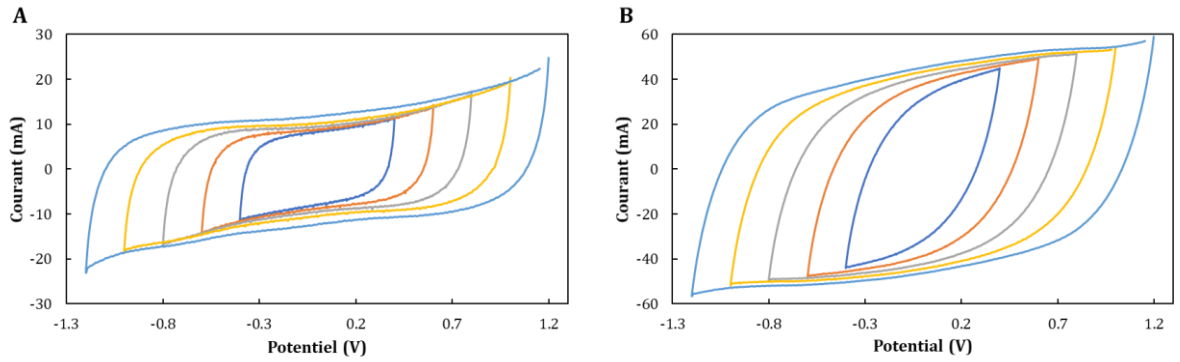


Fig. 69 Les voltammogrammes cycliques obtenus en variant la fenêtre de potentiel : **A)** T900 et **B)** T900-Fe ; utilisées comme électrodes de travail dans un système à trois électrodes avec *CE : Pt, Ref. : AgCl/Ag en présence de 0,1M KCl, à température ambiante.*

Par ailleurs, l'augmentation de la vitesse de balayage entraîne une expansion progressive de la surface des voltammogrammes pour les deux électrodes, ce qui est cohérent avec un comportement d'un système capacitif **(Fig. 70-A** et **B)**. Toutefois, un écart par rapport à la forme idéalement rectangulaire est observé à des vitesses de balayage élevées, notamment pour les électrodes T900, indiquant des limitations résistives plus importantes. Ce résultat est cohérent avec les mesures de résistivité montrant une conductivité plus élevée pour T900 (0,3 S/cm) que pour T900-Fe (0,11 S/cm). Toutefois, les spectres Raman montrent une structure poreuse moins favorable à une diffusion ionique rapide.

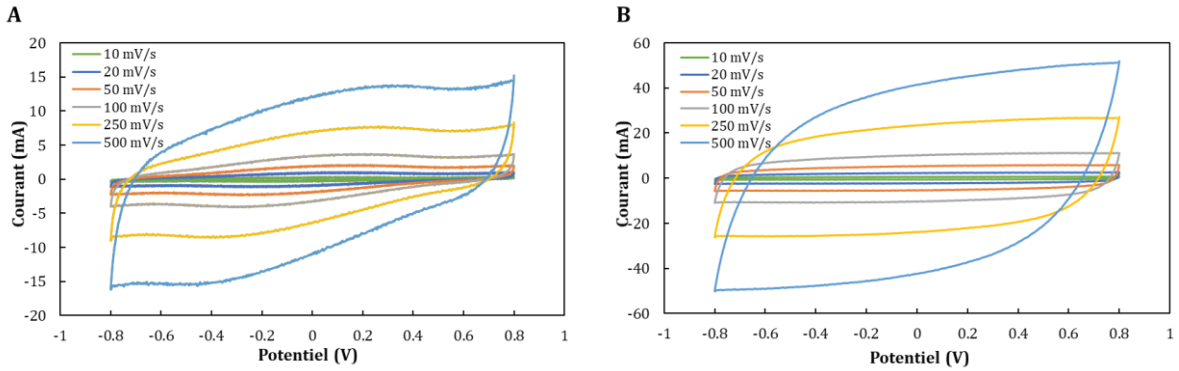


Fig. 70 Les voltammogrammes cycliques obtenus en variant la vitesse de balayage : **A)** T900 et **B)** T900-Fe ; utilisées comme électrodes de travail dans un système à trois électrodes avec *CE : Pt, Ref. : AgCl/Ag en présence de 0,1M KCl, à température ambiante.*

Ces mesures confirment également que les caractéristiques redox proviennent du couple redox ferricyanure/ferrocyanure, et non de processus faradiques intrinsèques aux électrodes. En effet, en absence d'espèces redox, les voltampérogrammes cycliques quasi rectangulaires sont dominées par des mécanismes capacitif de double couche, exempts de pics anodique et cathodique d'oxydoréduction.

Dans l'ensemble, ces résultats montrent que l'imprégnation au nitrate de fer conduit à une augmentation significative de l'intensité des courants capacitifs indiquant une amélioration globale de l'activité électrochimique, malgré une conductivité plus réduite. Cette amélioration est directement liée aux évolutions structurales mises en évidence précédemment, en particulier au développement des mésopores et à l'augmentation de l'accessibilité ionique, qui jouent un rôle clé dans les performances électrochimiques des électrodes.

2.2.4. Évaluation de la stabilité du biochar à base textile

La rétention de capacité est un paramètre clé pour évaluer les performances à long terme des supercondensateurs, car elle reflète la capacité d'un dispositif de stockage d'énergie à conserver sa capacité initiale au cours de cycles de charge-décharge répétés. La stabilité cyclique des électrodes autoportées à base de biochar textile a été évaluée à l'aide des mesures de charge/décharge galvanostatiques sur 10 000 cycles à une densité de courant de 1 A/g. Les électrodes T900 et T900-Fe ont conservé respectivement 91 % et 94 % de leur capacité initiale après 10 000 cycles, ce qui souligne la réversibilité et la stabilité cyclique élevées des électrodes pendant les processus de charge/décharge. Ceci souligne également leur fort potentiel pour une utilisation en tant qu'électrodes durables et biosourcés.

3. Conclusion du chapitre et perspectives

Pour conclure, ce chapitre met en évidence le potentiel du biochar issu de déchets textiles à base de coton comme matériau d'électrode pour les condensateurs électrolytiques à double couche. Ce type de biochar présente plusieurs avantages : il permet la valorisation d'un gisement de déchets textiles abondants et permet la synthèse d'électrode autoportée sans ajout de polymères liants. Cette approche permet de s'affranchir de l'usage de polymères fluorés, tels que le PVDF, contraignant pour des raisons environnementales et sanitaires, tout en renforçant l'aspect durable et écologique des électrodes. En outre, les électrodes autoportées à base de textile offrent une flexibilité de mise en forme (par découpe) et présentent une meilleure homogénéité de composition, limitant les problèmes d'hétérogénéité généralement associés aux électrodes élaborées par formulation de poudre de biochars avec des agents conducteurs et des liants.

Les résultats d'analyses électrochimiques montrent que ces électrodes peuvent atteindre une capacité spécifique de 3,06 F/g à une densité de courant de 1 A/g dans une configuration symétrique à deux électrodes. De plus, l'imprégnation préalable du textile avec du nitrate de fer permet d'améliorer significativement les performances électrochimiques, avec une capacité spécifique multipliée par un facteur proche de trois dans les mêmes conditions de caractérisation. Cette valeur est non seulement supérieure à celle des électrodes T900 mais aussi à celle des électrodes témoins à base de charbon actif et à base d'autres biomasses explorées dans les précédents chapitres de ce manuscrit.

Les résultats indiquent que les performances des électrodes résultent d'un compromis entre leurs différentes caractéristiques, telles que la surface spécifique, la porosité et la conductivité. En particulier, l'importance d'avoir une structure poreuse hiérarchisée pour faciliter la diffusion des espèces chargées d'une part et de permettre leur stockage dans des pores adaptés du matériau d'autre part. Ce paramètre reste primordial, voire plus déterminant que la surface spécifique, pour l'obtention de meilleures performances.

Toutefois, malgré ces résultats prometteurs, il est important de noter que les performances restent encore inférieures à celles des matériaux commerciaux actuellement utilisés dans les supercondensateurs. A titre de comparaison, les électrodes dérivées du coke de pétrole présentent une capacité spécifique de 170 F/g à une densité de courant de 0,05 A/g en milieu alcalin [36], tandis que des électrodes à base de graphène atteignent 135 F/g en présence d'électrolyte organique et 99 F/g en milieu aqueux [39]. Par ailleurs, des électrodes élaborées à partir de charbon activé (issu d'anthracite) ont montré une capacité spécifique plus modérée, de l'ordre de 85,2 F/g à 0,2 A/g [35]. Dans cette perspective, des travaux futurs pourraient s'orienter vers l'optimisation d'autres constituants, tels que l'électrolyte, la membrane et les collecteurs de courant afin d'élaborer des dispositifs de stockage électrostatique de charge performants, écologiques et durables.

Conclusion générale

Dans un contexte de transition énergétique nécessitant le développement de solutions de production et de gestion d'énergie plus durables, cette thèse s'est intéressée à l'utilisation du biochar pour la fabrication d'électrodes carbonées destinées aux condensateurs électrochimiques à double couche (EDLC). Elle s'est attachée à étudier l'influence de la nature de la biomasse, des techniques de modification et des conditions de pyrolyse sur les propriétés structurales, physico-chimiques et électriques des biochars, en vue d'optimiser leur utilisation comme matériaux d'électrode pour les supercondensateurs capacitifs.

Les travaux réalisés ont permis de démontrer la faisabilité de la production de biochars conducteurs en contrôlant la température de pyrolyse des biomasses. Une température de pyrolyse optimale de 900 °C a été identifiée, permettant d'obtenir un compromis favorable entre surface spécifique, porosité, conductivité électrique et dépense énergétique. Ces résultats mettent en évidence une corrélation entre les conditions de pyrolyse et les propriétés électriques et physico-chimiques des biochars, influençant directement leurs performances électrochimiques. En particulier, l'augmentation de la température de pyrolyse favorise la rupture de certaines liaisons constitutives de la biomasse, entraînant une diminution de la teneur en hétéroatomes et un enrichissement en carbone. Ce processus se traduit par une amélioration de la conductivité électrique des biochars, passant de 0,56 S/cm à 800 °C à 1,89 S/cm à 900 °C.

La nature de la biomasse s'est également révélée être un facteur déterminant influençant les propriétés des biochars ainsi que leurs performances électrochimiques. Les biomasses riches en matières inorganiques conduisent à la formation de biochars présentant des teneurs élevées en cendres, susceptibles d'obstruer les pores et de limiter les capacités de stockage, comme observé avec le marc de café. À l'inverse, les biomasses ligneuses présentent un avantage majeur lié à la conservation de leur structure anatomique après pyrolyse. Cette structure est naturellement riche en porosité en raison de sa composition en biopolymères (cellulose, hémicellulose et lignine). Cette caractéristique explique les performances supérieures obtenues avec les biochars à base de bois de cèdre, atteignant des capacités spécifiques de 2,91 F/g contre seulement 0,06 F/g pour le marc de café, à une densité de courant de 1 A/g. Toutefois, les résultats obtenus avec les électrodes témoins restent plus élevées à cette même densité de courant (6,3 F/g).

Par ailleurs, certaines méthodes de modification chimique se sont révélées particulièrement efficaces pour améliorer les performances électrochimiques des électrodes à base de biochar. C'est notamment le cas du prétraitement des biomasses au nitrate de fer, qui favorise l'enrichissement de la prorosité des biochars et le développement d'une porosité hiérarchisée, indispensable à la diffusion ionique et au stockage électrostatique de charge. Les performances électrochimiques ont ainsi été multipliées par un facteur 3 à 4 dans le cas des biochars issus de déchets textiles (100 % coton) modifiés par ce sel de fer. En effet, le fer agit comme catalyseur lors de la carbonisation de la biomasse, induisant un réarrangement de la structure carbonée et la formation d'une structure plus organisée, enrichie en mésopores, essentiels à la diffusion des ions et au stockage de charges électrostatiques. Ces résultats ont été déterminés à partir des analyses d'adsorption du N_2 et du CO_2, confirmant l'évolution favorable de la texture poreuse des matériaux. A l'inverse, la modification à l'acide nitrique s'est révélé limitante, en raison d'une oxydation intense conduisant à une dégradation de la structure poreuse, avec la transformation des micropores et mésopores en macropores. Ceci pénalise le stockage de charge et explique la diminution des capacités spécifiques obtenues suite à l'activation à cet agent oxydant.

Ce travail a également montré que les électrodes issues du textile pyrolysés à 900 °C présentent des performances électrochimiques supérieures à celles d'autres biochars explorés dans ce manuscrit. L'imprégnation préalable du textile par le nitrate de fer s'est révélée particulièrement efficace, permettant d'atteindre des capacités spécifiques d'environ 9 F/g à 1 A/g, soit des valeurs supérieures à

celles obtenues avec le charbon actif témoin utilisé dans cette étude. Cette amélioration est directement corrélée au développement d'une porosité hiérarchisée, combinant micropores et mésopores, ainsi qu'à une meilleure accessibilité ionique au sein de la structure fibreuse autoportée. Ces résultats constituent, à notre connaissance, l'un des premiers exemples d'utilisation de biochars dérivés de textiles en tant qu'électrodes autoportées sans liant pour des applications de supercondensateurs EDLC, ouvrant la voie à des dispositifs de stockage plus durables et simplifiés du point de vue mise en ouevre.

Ce travail apporte plusieurs contributions originales. Il met notamment en évidence une corrélation entre la température de pyrolyse, la nature de la biomasse, ainsi que les propriétés physico-chimiques et électriques des biochars, permettant d'expliquer leurs performances électrochimiques. Il explore également l'imprégnation de la biomasse par un sel de fer, une approche encore peu utilisée pour la production de biochars destinés aux électrodes de supercondensateurs de type EDLC. De plus, ces travaux démontrent la possibilité de valoriser des déchets textiles à base de coton pour la fabrication d'électrodes autoportées, sans recours à des liants polymériques fluorés, optant pour une approche plus écologique et durable dans la fabrication des électrodes, tout en favorisant le développement d'une structure plus homogène. Par ailleurs, la combinaison des méthodes d'adsorption du N_2 et du CO_2 a permis de proposer une approche complémentaire pour la caractérisation des propriétés structurales des biochars. Cette stratégie, encore peu exploitée simultanément dans la littérature, offre une meilleure compréhension de la structure poreuse hiérarchisée des matériaux carbonés.

L'ensemble de ces résultats met en évidence l'intérêt du biochar comme matériau d'électrode alternatif. Son faible coût par rapport aux matériaux conventionnels nanostructurés, son abondance, ainsi que la diversité de ses propriétés en font un candidat particulièrement attractif pour cette application. De plus, son fort potentiel de fonctionnalisation, grâce au contrôle des paramètres de synthèse et de modification, permet d'ajuster finement ses caractéristiques en fonction des exigences spécifiques du stockage électrostatique de charge.

Ces travaux ouvrent ainsi des perspectives importantes en matière d'optimisation des performances des biochars, de renforcement de leur compétitivité vis-à-vis des matériaux conventionnels issus de ressources fossiles et de leur intégration dans des dispositifs de supercondensateurs à plus grande échelle. Ils encouragent également l'exploration d'autres composants des supercondensateurs, tels que l'électrolyte, les collecteurs de courant ou les membranes, afin d'améliorer davantage les performances globales des dispositifs. L'utilisation d'électrolytes alternatifs (sels neutres, électrolytes organiques ou gélifiés) pourrait notamment permettre d'élargir la fenêtre de potentiel et d'augmenter la densité d'énergie des dispositifs.

Concernant les électrodes autoportées à base de textile, des travaux futurs pourraient explorer l'influence de l'architecture fibreuse (densité, orientation, épaisseur) sur le transport ionique et électronique, ainsi que sur l'intégration de traitements de surface doux visant à améliorer la stabilité électrochimique sans compromettre la durabilité environnementale. L'étude de textiles de compositions variées (mélanges coton/polyester, textiles techniques) constitue également une piste intéressante pour élargir le champ des précurseurs utilisables.

Enfin, l'évaluation de ces matériaux à une échelle plus proche des conditions applicatives, notamment en termes de cyclabilité à long terme, de stabilité mécanique et de mise à l'échelle des procédés de fabrication, constitue une étape clé en vue d'un transfert vers des applications industrielles. Ces perspectives s'inscrivent pleinement dans une démarche de développement de solutions de stockage électrostatique plus durables, intégrant des matériaux biosourcés et issus de déchets, en cohérence avec les enjeux actuels de transition énergétique et d'économie circulaire.

Références bibliographiques

[1] P. Forouzandeh, V. Kumaravel, et S. C. Pillai, « Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Advances », *Catalysts*, vol. 10, nº 9, p. 969, août 2020, doi: 10.3390/catal10090969.

[2] I. S. Ismail, M. F. H. Othman, N. A. Rashidi, et S. Yusup, « Recent progress on production technologies of food waste–based biochar and its fabrication method as electrode materials in energy storage application », *Biomass Conv. Bioref.*, vol. 13, nº 16, p. 14341-14357, nov. 2023, doi: 10.1007/s13399-023-03763-3.

[3] S. Sharma et P. Chand, « Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review », *Results in Chemistry*, vol. 5, p. 100885, janv. 2023, doi: 10.1016/j.rechem.2023.100885.

[4] Y. Dandeville, « Analyse thermique et électrochimique de supercondensateurs carbone-MnO2 en milieu aqueux », Thèse, Université de Nantes, faculté des sciences et des techniques, Nantes, 2012.

[5] J. R. Miller et A. Burke, « Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications », *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 17, nº 1, p. 53-57, mars 2008, doi: 10.1149/2.F08081IF.

[6] K. K. Kar, Éd., *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I: Characteristics*, vol. 300. in Springer Series in Materials Science, vol. 300. Cham: Springer International Publishing, 2020. doi: 10.1007/978-3-030-43009-2.

[7] Y. Shao *et al.*, « Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors », *Chem. Rev.*, vol. 118, nº 18, p. 9233-9280, sept. 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00252.

[8] J. Zhao et A. F. Burke, « Review on supercapacitors: Technologies and performance evaluation », *Journal of Energy Chemistry*, vol. 59, p. 276-291, août 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.11.013.

[9] R. A. Rightmire, « Porous graphite pc2005 graphite electrode electrode ion deionizable membrane inventor », US3288641, 7 juin 1962 [En ligne]. Disponible sur: https://patents.google.com/patent/US3288641A/en

[10] X. He et X. Zhang, « A comprehensive review of supercapacitors: Properties, electrodes, electrolytes and thermal management systems based on phase change materials », *Journal of Energy Storage*, vol. 56, p. 106023, déc. 2022, doi: 10.1016/j.est.2022.106023.

[11] C. Zhong *et al.*, *Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors*, 0 éd. CRC Press, 2016. doi: 10.1201/b21497.

[12] K. C. S. Lakshmi et B. Vedhanarayanan, « High-Performance Supercapacitors: A Comprehensive Review on Paradigm Shift of Conventional Energy Storage Devices », *Batteries*, vol. 9, nº 4, p. 202, mars 2023, doi: 10.3390/batteries9040202.

[13] Y. Anil Kumar *et al.*, « Advancements in novel electrolyte materials: Pioneering the future of supercapacitive energy storage », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 145, p. 191-215, mai 2025, doi: 10.1016/j.jiec.2024.11.018.

[14] K. K. Kar, Éd., *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials II: Performance*, vol. 302. in Springer Series in Materials Science, vol. 302. Cham: Springer International Publishing, 2020. doi: 10.1007/978-3-030-52359-6.

[15] L. L. Zhang et X. S. Zhao, « Carbon-based materials as supercapacitor electrodes », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, nº 9, p. 2520, 2009, doi: 10.1039/b813846j.

[16] K. K. Kar, Éd., *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials III: Selection*, vol. 313. in Springer Series in Materials Science, vol. 313. Cham: Springer International Publishing, 2021. doi: 10.1007/978-3-030-68364-1.

[17] A. M. et A. Paul, « Importance of Electrode Preparation Methodologies in Supercapacitor Applications », *ACS Omega*, vol. 2, nº 11, p. 8039-8050, nov. 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b01275.

[18] K. Dissanayake et D. Kularatna-Abeywardana, « A review of supercapacitors: Materials, technology, challenges, and renewable energy applications », *Journal of Energy Storage*, vol. 96, p. 112563, août 2024, doi: 10.1016/j.est.2024.112563.
[19] A. Joseph, A. Mathew, S. Perikkathra, et T. Thomas, « Recent advances in and perspectives on binder materials for supercapacitors–A review », *European Polymer Journal*, vol. 210, p. 112941, avr. 2024, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2024.112941.
[20] R. López-Chavéz et A. K. Cuentas-Gallegos, « The Effect of Binder in Electrode Materials for Capacitance Improvement and EDLC Binder-free Cell Design », *J. New Mat. Electrochem. Sys.*, vol. 16, nº 3, p. 197-202, juill. 2013, doi: 10.14447/jnmes.v16i3.17.
[21] R. López-Chavéz et A. K. Cuentas-Gallegos, « The Effect of Binder in Electrode Materials for Capacitance Improvement and EDLC Binder-free Cell Design », *J. New Mat. Electrochem. Sys.*, vol. 16, nº 3, p. 197-202, juill. 2013, doi: 10.14447/jnmes.v16i3.17.
[22] M. A. Azam, R.N.A.R. Seman, M.A. Mohamed, et M.H. Ani, « Effect of Polytetrafluoroethylene Binder Content on Gravimetric Capacitance and Life Cycle Stability of Graphene Supercapacitor », *Int. J. Automot. Mech. Eng.*, vol. 19, nº 3, p. 9964-9970, sept. 2022, doi: 10.15282/ijame.19.3.2022.08.0768.
[23] N. Böckenfeld, S. S. Jeong, M. Winter, S. Passerini, et A. Balducci, « Natural, cheap and environmentally friendly binder for supercapacitors », *Journal of Power Sources*, vol. 221, p. 14-20, janv. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.076.
[24] A. Shaheen, J. Alam, et M. S. Anwar, « Band Structure and Electrical Conductivity in Semiconductors ».
[25] S. Koutcheiko et V. Vorontsov, « Activated Carbon Derived from Wood Biochar and Its Application in Supercapacitors », *J Biobased Mat Bioenergy*, vol. 7, nº 6, p. 733-740, déc. 2013, doi: 10.1166/jbmb.2013.1375.
[26] S. Rawat, C.-T. Wang, C.-H. Lay, S. Hotha, et T. Bhaskar, « Sustainable biochar for advanced electrochemical/energy storage applications », *Journal of Energy Storage*, vol. 63, p. 107115, juill. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.107115.
[27] P. Chaudhary, S. Bansal, B. B. Sharma, S. Saini, et A. Joshi, « Waste biomass-derived activated carbons for various energy storage device applications: A review », *Journal of Energy Storage*, vol. 78, p. 109996, févr. 2024, doi: 10.1016/j.est.2023.109996.
[28] N. Muttil, S. Jagadeesan, A. Chanda, M. Duke, et S. K. Singh, « Production, Types, and Applications of Activated Carbon Derived from Waste Tyres: An Overview », *Applied Sciences*, vol. 13, nº 1, p. 257, déc. 2022, doi: 10.3390/app13010257.
[29] S. Saini, P. Chand, et A. Joshi, « Biomass derived carbon for supercapacitor applications: Review », *Journal of Energy Storage*, vol. 39, p. 102646, juill. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102646.
[30] Y. Sudaryanto, S. B. Hartono, W. Irawaty, H. Hindarso, et S. Ismadji, « High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation », *Bioresource Technology*, vol. 97, nº 5, p. 734-739, mars 2006, doi: 10.1016/j.biortech.2005.04.029.
[31] V. Subramanian, C. Luo, A. M. Stephan, K. S. Nahm, S. Thomas, et B. Wei, « Supercapacitors from Activated Carbon Derived from Banana Fibers », *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, nº 20, p. 7527-7531, mai 2007, doi: 10.1021/jp067009t.
[32] Z. Li *et al.*, « Carbonized Chicken Eggshell Membranes with 3D Architectures as High-Performance Electrode Materials for Supercapacitors », *Advanced Energy Materials*, vol. 2, nº 4, p. 431-437, avr. 2012, doi: 10.1002/aenm.201100548.
[33] X. Kong, Y. Zhang, P. Zhang, X. Song, et H. Xu, « Synthesis of natural nitrogen-rich soybean pod carbon with ion channels for low cost and large areal capacitance supercapacitor », *Applied Surface Science*, vol. 516, p. 146162, juin 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146162.
[34] K. Subramani, N. Sudhan, M. Karnan, et M. Sathish, « Orange Peel Derived Activated Carbon for Fabrication of High-Energy and High-Rate Supercapacitors », *ChemistrySelect*, vol. 2, nº 35, p. 11384-11392, déc. 2017, doi: 10.1002/slct.201701857.
[35] Y. Ding, T. Wang, D. Dong, et Y. Zhang, « Using Biochar and Coal as the Electrode Material for Supercapacitor Applications », *Front. Energy Res.*, vol. 7, p. 159, janv. 2020, doi: 10.3389/fenrg.2019.00159.

[36] M. Tan, P. Li, J. Zheng, T. Noritatsu, et M. Wu, « Preparation and modification of high performance porous carbons from petroleum coke for use as supercapacitor electrodes », *New Carbon Materials*, vol. 31, nº 3, p. 343-351, juin 2016, doi: 10.1016/S1872-5805(16)60018-5.
[37] Poonam, K. Sharma, A. Arora, et S. K. Tripathi, « Review of supercapacitors: Materials and devices », *Journal of Energy Storage*, vol. 21, p. 801-825, févr. 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.01.010.
[38] M. T. Safian, U. S. Haron, et M. N. Mohamad Ibrahim, « A review on bio-based graphene derived from biomass wastes », *BioRes*, vol. 15, nº 4, p. 9756-9785, août 2020, doi: 10.15376/biores.15.4.Safian.
[39] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, et R. S. Ruoff, « Graphene-Based Ultracapacitors », *Nano Lett.*, vol. 8, nº 10, p. 3498-3502, oct. 2008, doi: 10.1021/nl802558y.
[40] Y. Xiang, L. Zhang, et C. Liu, « Electrical Properties of Carbon Nanotubes: From Individual to Assemblies », *Nanomaterials*, vol. 15, nº 15, p. 1165, juill. 2025, doi: 10.3390/nano15151165.
[41] Md. Y. Bhat, S. A. Hashmi, M. Khan, D. Choi, et A. Qurashi, « Frontiers and recent developments on supercapacitor's materials, design, and applications: Transport and power system applications », *Journal of Energy Storage*, vol. 58, p. 106104, févr. 2023, doi: 10.1016/j.est.2022.106104.
[42] J.-C. Lassègues, « Supercondensateurs », *Conversion de l'énergie électrique*, mai 2001, doi: 10.51257/a-v1-d3334.
[43] A. Mendhe et H. S. Panda, « A review on electrolytes for supercapacitor device », *Discov Mater*, vol. 3, nº 1, p. 29, oct. 2023, doi: 10.1007/s43939-023-00065-3.
[44] M. Lee, G.-P. Kim, H. Don Song, S. Park, et J. Yi, « Preparation of energy storage material derived from a used cigarette filter for a supercapacitor electrode », *Nanotechnology*, vol. 25, nº 34, p. 345601, août 2014, doi: 10.1088/0957-4484/25/34/345601.
[45] A. Slesinski, K. Fic, et E. Frackowiak, « New Trends in Electrochemical Capacitors », in *Advances in Inorganic Chemistry*, vol. 72, Elsevier, 2018, p. 247-286. doi: 10.1016/bs.adioch.2018.05.003.
[46] S. He et W. Chen, « 3D graphene nanomaterials for binder-free supercapacitors: scientific design for enhanced performance », *Nanoscale*, vol. 7, nº 16, p. 6957-6990, 2015, doi: 10.1039/C4NR05895J.
[47] Y. Wang *et al.*, « High-voltage electrochemical double layer capacitors enabled by polymeric ionic liquid », *Electrochimica Acta*, vol. 441, p. 141829, févr. 2023, doi: 10.1016/j.electacta.2023.141829.
[48] X. Fang et D. Yao, « An Overview of Solid-Like Electrolytes for Supercapacitors », in *Volume 6A: Energy*, San Diego, California, USA: American Society of Mechanical Engineers, nov. 2013, p. V06AT07A071. doi: 10.1115/IMECE2013-64069.
[49] C. Xiong, Y. Zhang, et Y. Ni, « Recent progress on development of electrolyte and aerogel electrodes applied in supercapacitors », *Journal of Power Sources*, vol. 560, p. 232698, mars 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.232698.
[50] N. Kuganathan, M. J. D. Rushton, R. W. Grimes, J. A. Kilner, E. I. Gkanas, et A. Chroneos, « Self-diffusion in garnet-type Li7La3Zr2O12 solid electrolytes », *Sci Rep*, vol. 11, nº 1, p. 451, janv. 2021, doi: 10.1038/s41598-020-79919-2.
[51] M. Lebedeva *et al.*, « Improvement of Li1.5Al0.5Ge1.5(PO4)3 (LAGP) superionic conductivity via antimony doping », *Ionics*, vol. 31, nº 1, p. 239-247, janv. 2025, doi: 10.1007/s11581-024-05941-3.
[52] L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, et F. Béguin, « A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6V by using a neutral aqueous solution », *Electrochemistry Communications*, vol. 12, nº 10, p. 1275-1278, oct. 2010, doi: 10.1016/j.elecom.2010.06.036.
[53] S. Bai *et al.*, « Pumpkin-Derived Porous Carbon for Supercapacitors with High Performance », *Chemistry An Asian Journal*, vol. 11, nº 12, p. 1828-1836, juin 2016, doi: 10.1002/asia.201600303.

[54] G. Fu *et al.*, « Hierarchical porous carbon with high nitrogen content derived from plant waste (pomelo peel) for supercapacitor », *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 29, nº 9, p. 7707-7717, mai 2018, doi: 10.1007/s10854-018-8766-0.
[55] K. Fang, M. Chen, J. Chen, Q. Tian, et C.-P. Wong, « Cotton stalk-derived carbon fiber@Ni-Al layered double hydroxide nanosheets with improved performances for supercapacitors », *Applied Surface Science*, vol. 475, p. 372-379, mai 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.01.002.
[56] G. Byatarayappa, V. Guna, K. Venkatesh, N. Reddy, N. Nagaraju., et K. Nagaraju, « Superior cycle stability performance of a symmetric coin cell fabricated using KOH activated bio-char derived from agricultural waste – Cajanus cajan stems », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, nº 6, p. 106525, déc. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106525.
[57] K. Fic, B. Gorska, P. Bujewska, F. Béguin, et E. Frackowiak, « Selenocyanate-based ionic liquid as redox-active electrolyte for hybrid electrochemical capacitors », *Electrochimica Acta*, vol. 314, p. 1-8, août 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.04.161.
[58] Hurilechaoketu, J. Wang, C. Cui, et W. Qian, « Highly electroconductive mesoporous activated carbon fibers and their performance in the ionic liquid-based electrical double-layer capacitors », *Carbon*, vol. 154, p. 1-6, déc. 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2019.07.093.
[59] H. Yang, Y. Liu, L. Kong, L. Kang, et F. Ran, « Biopolymer-based carboxylated chitosan hydrogel film crosslinked by HCl as gel polymer electrolyte for all-solid-sate supercapacitors », *Journal of Power Sources*, vol. 426, p. 47-54, juin 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.04.023.
[60] R. Francke, D. Cericola, R. Kötz, D. Weingarth, et S. R. Waldvogel, « Novel electrolytes for electrochemical double layer capacitors based on 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol », *Electrochimica Acta*, vol. 62, p. 372-380, févr. 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2011.12.050.
[61] G. A. Ferrero, A. B. Fuertes, et M. Sevilla, « N-doped porous carbon capsules with tunable porosity for high-performance supercapacitors », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, nº 6, p. 2914-2923, 2015, doi: 10.1039/C4TA06022A.
[62] A. Mamani *et al.*, « Fe-doped biomass-derived activated carbons as sustainable electrode materials in supercapacitors using different electrolytes », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 965, p. 118366, juill. 2024, doi: 10.1016/j.jelechem.2024.118366.
[63] X. Guo, Z. Luan, Y. Lu, L. Fu, et L. Gai, « NaTi2(PO4)3/C||carbon package asymmetric flexible supercapacitors with the positive material recycled from spent Zn–Mn dry batteries », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 782, p. 576-585, avr. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.12.163.
[64] Y.-J. Heo, H. I. Lee, J. W. Lee, M. Park, K. Y. Rhee, et S.-J. Park, « Optimization of the pore structure of PAN-based carbon fibers for enhanced supercapacitor performances via electrospinning », *Composites Part B: Engineering*, vol. 161, p. 10-17, mars 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.10.026.
[65] A. Abdisattar *et al.*, « Recent advances and challenges of current collectors for supercapacitors », *Electrochemistry Communications*, vol. 142, p. 107373, sept. 2022, doi: 10.1016/j.elecom.2022.107373.
[66] Y. Huang *et al.*, « Hierarchically Mesostructured Aluminum Current Collector for Enhancing the Performance of Supercapacitors », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, nº 19, p. 16572-16580, mai 2018, doi: 10.1021/acsami.8b03647.
[67] P. Jeżowski et P. Ł. Kowalczewski, « Starch as a Green Binder for the Formulation of Conducting Glue in Supercapacitors », *Polymers*, vol. 11, nº 10, p. 1648, oct. 2019, doi: 10.3390/polym11101648.
[68] P. Li, T. Feng, Z. Song, Y. Tan, et W. Luo, « Chitin derived biochar for efficient capacitive deionization performance », *RSC Adv.*, vol. 10, nº 50, p. 30077-30086, 2020, doi: 10.1039/D0RA05554A.
[69] L. Kouchachvili, N. Maffei, et E. Entchev, « Infested ash trees as a carbon source for supercapacitor electrodes », *J Porous Mater*, vol. 22, nº 4, p. 979-988, août 2015, doi: 10.1007/s10934-015-9972-2.
[70] Y. Zhigalenok *et al.*, « A practical guide for separator selection, characterization, and electrochemical evaluationfor supercapacitor application ».

[71] S. Ahankari, D. Lasrado, et R. Subramaniam, « Advances in materials and fabrication of separators in supercapacitors », *Mater. Adv.*, vol. 3, nº 3, p. 1472-1496, 2022, doi: 10.1039/D1MA00599E.
[72] G. Teng, S. Lin, D. Xu, Y. Heng, et D. Hu, « Renewable cellulose separator with good thermal stability prepared via phase inversion for high-performance supercapacitors », *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 31, nº 10, p. 7916-7926, mai 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03330-w.
[73] E. Taer *et al.*, « Eggs Shell Membrane as Natural Separator for Supercapacitor Applications », *AMR*, vol. 896, p. 66-69, févr. 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.896.66.
[74] C. Gao *et al.*, « All Plant-Based Compact Supercapacitor in Living Plants », *Small*, vol. 20, nº 19, p. 2307400, mai 2024, doi: 10.1002/smll.202307400.
[75] L. Jin *et al.*, « Tree leaves-derived three-dimensional porous networks as separators for graphene-based supercapacitors », *Materials Today Energy*, vol. 14, p. 100348, déc. 2019, doi: 10.1016/j.mtener.2019.100348.
[76] E. Korsaga, Z. Koalaga, D. Bonkougou, et F. Zougmoré, « Comparaison et détermination des dispositifs de stockage appropriés pour un système photovoltaïque autonome en zone sahélienne », 2018, doi: 10.18145/JITIPEE.V4I1.161.
[77] A. Balducci, D. Belanger, T. Brousse, J. W. Long, et W. Sugimoto, « Perspective—A Guideline for Reporting Performance Metrics with Electrochemical Capacitors: From Electrode Materials to Full Devices », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, nº 7, p. A1487-A1488, 2017, doi: 10.1149/2.0851707jes.
[78] R. Kwarciany, M. Fiedur, et B. Saletnik, « Opportunities and Threats for Supercapacitor Technology Based on Biochar—A Review », *Energies*, vol. 17, nº 18, p. 4617, sept. 2024, doi: 10.3390/en17184617.
[79] W.-J. Liu, H. Jiang, et H.-Q. Yu, « Emerging applications of biochar-based materials for energy storage and conversion », *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, nº 6, p. 1751-1779, 2019, doi: 10.1039/C9EE00206E.
[80] P. Kalyani et A. Anitha, « Biomass carbon & its prospects in electrochemical energy systems », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, nº 10, p. 4034-4045, avr. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.048.
[81] S. Chen *et al.*, « A Three-Dimensionally Ordered Macroporous Carbon Derived From a Natural Resource as Anode for Microbial Bioelectrochemical Systems », *ChemSusChem*, vol. 5, nº 6, p. 1059-1063, juin 2012, doi: 10.1002/cssc.201100783.
[82] D. Suarez-Riera, L. Restuccia, et G. A. Ferro, « The use of Biochar to reduce the carbon footprint of cement-based materials », *Procedia Structural Integrity*, vol. 26, p. 199-210, 2020, doi: 10.1016/j.prostr.2020.06.023.
[83] J. Wang et S. Wang, « Preparation, modification and environmental application of biochar: A review », *Journal of Cleaner Production*, vol. 227, p. 1002-1022, août 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.282.
[84] Z. Husain *et al.*, « Nano-sized mesoporous biochar derived from biomass pyrolysis as electrochemical energy storage supercapacitor », *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 5, p. 99-109, 2022, doi: 10.1016/j.mset.2021.12.003.
[85] M. R. Pandao *et al.*, « A Comprehensive Review on Biochar », *IJECC*, vol. 13, nº 11, p. 3453-3461, nov. 2023, doi: 10.9734/ijecc/2023/v13i113520.
[86] L. Leng *et al.*, « An overview on engineering the surface area and porosity of biochar », *Science of The Total Environment*, vol. 763, p. 144204, avr. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144204.
[87] A. Tursi, « A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion », *Biofuel Res. J.*, vol. 6, nº 2, p. 962-979, juin 2019, doi: 10.18331/BRJ2019.6.2.3.
[88] P. R. Yaashikaa, P. S. Kumar, S. Varjani, et A. Saravanan, « A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy », *Biotechnology Reports*, vol. 28, p. e00570, déc. 2020, doi: 10.1016/j.btre.2020.e00570.

[89] J. Baruah *et al.*, « Recent Trends in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Value-Added Products », *Front. Energy Res.*, vol. 6, p. 141, déc. 2018, doi: 10.3389/fenrg.2018.00141.
[90] A. N. Fernandes *et al.*, « Nanostructure of cellulose microfibrils in spruce wood », *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 108, nº 47, nov. 2011, doi: 10.1073/pnas.1108942108.
[91] T. Beguerie, « Matériaux à taux de graphène élevé à partir de la biomasse par traitement thermique ».
[92] Y. K N *et al.*, « Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review », *Chemosphere*, vol. 286, p. 131824, janv. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131824.
[93] M. Singhvi et B. S. Kim, « Lignin valorization using biological approach », *Biotech and App Biochem*, vol. 68, nº 3, p. 459-468, juin 2021, doi: 10.1002/bab.1995.
[94] A. Tomczyk, Z. Sokołowska, et P. Boguta, « Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects », *Rev Environ Sci Biotechnol*, vol. 19, nº 1, p. 191-215, mars 2020, doi: 10.1007/s11157-020-09523-3.
[95] D. Mohan, C. U. Pittman, et P. H. Steele, « Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review », *Energy Fuels*, vol. 20, nº 3, p. 848-889, mai 2006, doi: 10.1021/ef0502397.
[96] Y. D. Chai, Y. L. Pang, S. Lim, W. C. Chong, C. W. Lai, et A. Z. Abdullah, « Recent Progress on Tailoring the Biomass-Derived Cellulose Hybrid Composite Photocatalysts », *Polymers*, vol. 14, nº 23, p. 5244, déc. 2022, doi: 10.3390/polym14235244.
[97] P. Quosai, A. Anstey, A. K. Mohanty, et M. Misra, « Characterization of biocarbon generated by high- and low-temperature pyrolysis of soy hulls and coffee chaff: for polymer composite applications », *R. Soc. open sci.*, vol. 5, nº 8, p. 171970, août 2018, doi: 10.1098/rsos.171970.
[98] J. Sun, A. Jayakumar, C. G. Díaz-Maroto, I. Moreno, J. Fermoso, et O. Mašek, « The role of feedstock and activation process on supercapacitor performance of lignocellulosic biochar », *Biomass and Bioenergy*, vol. 184, p. 107180, mai 2024, doi: 10.1016/j.biombioe.2024.107180.
[99] G. Sigmund, T. Hüffer, T. Hofmann, et M. Kah, « Biochar total surface area and total pore volume determined by N2 and CO2 physisorption are strongly influenced by degassing temperature », *Science of The Total Environment*, vol. 580, p. 770-775, févr. 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.12.023.
[100] W. Barszcz, M. Łożyńska, et J. Molenda, « Impact of pyrolysis process conditions on the structure of biochar obtained from apple waste », *Sci Rep*, vol. 14, nº 1, p. 10501, mai 2024, doi: 10.1038/s41598-024-61394-8.
[101] G. Bataillou *et al.*, « Cedar Wood-Based Biochar: Properties, Characterization, and Applications as Anodes in Microbial Fuel Cell », *Appl Biochem Biotechnol*, vol. 194, nº 9, p. 4169-4186, sept. 2022, doi: 10.1007/s12010-022-03997-3.
[102] W. de R. Locatel, N. Guilhaume, et Y. Schuurman, « La pyrolyse rapide du bois et la conversion catalytique de ses vapeurs ».
[103] A. Bianco *et al.*, « All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials », *Carbon*, vol. 65, p. 1-6, déc. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.08.038.
[104] R. Gabhi, L. Basile, D. W. Kirk, M. Giorcelli, A. Tagliaferro, et C. Q. Jia, « Electrical conductivity of wood biochar monoliths and its dependence on pyrolysis temperature », *Biochar*, vol. 2, nº 3, p. 369-378, sept. 2020, doi: 10.1007/s42773-020-00056-0.
[105] *Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals*. Elsevier, 2014. doi: 10.1016/C2013-0-13699-9.
[106] L. Gai, J. Li, Q. Wang, R. Tian, et K. Li, « Evolution of biomass to porous graphite carbon by catalytic graphitization », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, nº 6, p. 106678, déc. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106678.
[107] Shiwei Chen, « Catalytic Graphitization of Biochar to produce graphitic carbon materials », KTH Royal Institute of Technology, 2020. [En ligne]. Disponible sur: http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:kth:diva-279436
[108] L. Zhang, J. Jiang, N. Holm, et F. Chen, « Mini-chunk biochar supercapacitors », *J Appl Electrochem*, vol. 44, nº 10, p. 1145-1151, oct. 2014, doi: 10.1007/s10800-014-0726-7.

[109] D. Angın, « Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake », *Bioresource Technology*, vol. 128, p. 593-597, janv. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2012.10.150.
[110] M. He, Z. Xu, Y. Sun, P. S. Chan, I. Lui, et D. C. W. Tsang, « Critical impacts of pyrolysis conditions and activation methods on application-oriented production of wood waste-derived biochar », *Bioresource Technology*, vol. 341, p. 125811, déc. 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125811.
[111] B. Sajjadi, T. Zubatiuk, D. Leszczynska, J. Leszczynski, et W. Y. Chen, « Chemical activation of biochar for energy and environmental applications: a comprehensive review », *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 35, nº 7, p. 777-815, oct. 2019, doi: 10.1515/revce-2018-0003.
[112] B. Sajjadi, W.-Y. Chen, et N. O. Egiebor, « A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental applications », *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 35, nº 6, p. 735-776, juill. 2019, doi: 10.1515/revce-2017-0113.
[113] D. V. Cuong *et al.*, « A critical review on biochar-based engineered hierarchical porous carbon for capacitive charge storage », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 145, p. 111029, juill. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111029.
[114] Q. Yan, J. Li, X. Zhang, J. Zhang, et Z. Cai, « Synthetic Bio-Graphene Based Nanomaterials through Different Iron Catalysts », *Nanomaterials*, vol. 8, nº 10, p. 840, oct. 2018, doi: 10.3390/nano8100840.
[115] S.-H. Jung et J.-S. Kim, « Production of biochars by intermediate pyrolysis and activated carbons from oak by three activation methods using CO2 », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 107, p. 116-122, mai 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2014.02.011.
[116] A. Villardon, A. Alcazar-Ruiz, F. Dorado, et L. Sanchez- Silva, « Enhancing carbon dioxide uptake in biochar derived from husk biomasses: Optimizing biomass particle size and steam activation conditions », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 12, nº 5, p. 113352, oct. 2024, doi: 10.1016/j.jece.2024.113352.
[117] M. Zbair *et al.*, « Steam activation of waste biomass: highly microporous carbon, optimization of bisphenol A, and diuron adsorption by response surface methodology », *Environ Sci Pollut Res*, vol. 25, nº 35, p. 35657-35671, déc. 2018, doi: 10.1007/s11356-018-3455-3.
[118] C. Sun, T. Chen, Q. Huang, M. Zhan, X. Li, et J. Yan, « Activation of persulfate by CO2-activated biochar for improved phenolic pollutant degradation: Performance and mechanism », *Chemical Engineering Journal*, vol. 380, p. 122519, janv. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122519.
[119] O. Oginni, K. Singh, G. Oporto, B. Dawson-Andoh, L. McDonald, et E. Sabolsky, « Influence of one-step and two-step KOH activation on activated carbon characteristics », *Bioresource Technology Reports*, vol. 7, p. 100266, sept. 2019, doi: 10.1016/j.biteb.2019.100266.
[120] C. Peiris *et al.*, « The influence of three acid modifications on the physicochemical characteristics of tea-waste biochar pyrolyzed at different temperatures: a comparative study », *RSC Adv.*, vol. 9, nº 31, p. 17612-17622, 2019, doi: 10.1039/C9RA02729G.
[121] A. Taurbekov *et al.*, « Biomass Derived High Porous Carbon via CO2 Activation for Supercapacitor Electrodes », *J. Compos. Sci.*, vol. 7, nº 10, p. 444, oct. 2023, doi: 10.3390/jcs7100444.
[122] S. Xia *et al.*, « Iron salt catalytic pyrolysis of biomass: Influence of iron salt type », *Energy*, vol. 262, p. 125415, janv. 2023, doi: 10.1016/j.energy.2022.125415.
[123] E. Thompson, A. E. Danks, L. Bourgeois, et Z. Schnepp, « Iron-catalyzed graphitization of biomass », *Green Chem.*, vol. 17, nº 1, p. 551-556, 2015, doi: 10.1039/C4GC01673D.
[124] S. Gu, Y. Wang, D. Zhang, M. Xiong, H. Gu, et Z. Xu, « Utilization of porous carbon synthesized with textile wastes via calcium acetate template for tetracycline removal: The role of template agent and the formation mechanism », *Chemosphere*, vol. 289, p. 133148, févr. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.133148.
[125] A. Peter, B. Chabot, et E. Loranger, « Pre- and post-pyrolysis effects on iron impregnation of ultrasound pre-treated softwood biochar for potential catalysis applications », *SN Appl. Sci.*, vol. 3, nº 6, p. 643, juin 2021, doi: 10.1007/s42452-021-04636-y.

[126] S. Adhikari, W. Timms, et M. A. P. Mahmud, « Optimising water holding capacity and hydrophobicity of biochar for soil amendment – A review », *Science of The Total Environment*, vol. 851, p. 158043, déc. 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.158043.
[127] K. Qian, A. Kumar, H. Zhang, D. Bellmer, et R. Huhnke, « Recent advances in utilization of biochar », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 42, p. 1055-1064, févr. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2014.10.074.
[128] W. Xiang *et al.*, « Biochar technology in wastewater treatment: A critical review », *Chemosphere*, vol. 252, p. 126539, août 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126539.
[129] N. Verma et N. L. Devi, « Removal of atmospheric pollutants using biochar: preparation, application, regeneration and its future research », *Air Qual Atmos Health*, vol. 18, nº 4, p. 1205-1224, avr. 2025, doi: 10.1007/s11869-025-01692-w.
[130] S. Zhao *et al.*, « Application of biochar in microbial fuel cells: Characteristic performances, electron-transfer mechanism, and environmental and economic assessments », *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 267, p. 115643, nov. 2023, doi: 10.1016/j.ecoenv.2023.115643.
[131] J. Eckers, *The role of biochar in the fight against climate change*. 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.developmentaid.org/news-stream/post/192331/the-role-of-biochar
[132] F. Wu *et al.*, « Hierarchical porous carbon microrods derived from albizia flowers for high performance supercapacitors », *Carbon*, vol. 147, p. 242-251, juin 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2019.02.072.
[133] S. Rawat, T. Boobalan, B. B. Krishna, M. Sathish, S. Hotha, et T. Bhaskar, « Biochar for Supercapacitor Application: A Comparative Study », *Chemistry An Asian Journal*, vol. 17, nº 24, déc. 2022, doi: 10.1002/asia.202200982.
[134] Y. Ding *et al.*, « A novel approach for preparing in-situ nitrogen doped carbon via pyrolysis of bean pulp for supercapacitors », *Energy*, vol. 216, p. 119227, févr. 2021, doi: 10.1016/j.energy.2020.119227.
[135] S. Rawat, T. Boobalan, M. Sathish, S. Hotha, et B. Thallada, « Utilization of CO2 activated litchi seed biochar for the fabrication of supercapacitor electrodes », *Biomass and Bioenergy*, vol. 171, p. 106747, avr. 2023, doi: 10.1016/j.biombioe.2023.106747.
[136] S. Kilpimaa, H. Runtti, T. Kangas, U. Lassi, et T. Kuokkanen, « Physical activation of carbon residue from biomass gasification: Novel sorbent for the removal of phosphates and nitrates from aqueous solution », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, p. 1354-1364, janv. 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2014.06.006.
[137] J. Zhang *et al.*, « Sludge-based biochar activation to enhance Pb(II) adsorption », *Fuel*, vol. 252, p. 101-108, sept. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.04.096.
[138] J. Jiang *et al.*, « Highly ordered macroporous woody biochar with ultra-high carbon content as supercapacitor electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 113, p. 481-489, déc. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.09.121.
[139] J. Hao *et al.*, « Interfacial regulation of biomass-derived carbon towards high-performance supercapacitor », *Journal of Energy Storage*, vol. 86, p. 111301, mai 2024, doi: 10.1016/j.est.2024.111301.
[140] H. Jin, X. Wang, Z. Gu, et J. Polin, « Carbon materials from high ash biochar for supercapacitor and improvement of capacitance with HNO3 surface oxidation », *Journal of Power Sources*, vol. 236, p. 285-292, août 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.02.088.
[141] Y.-R. Nian et H. Teng, « Nitric Acid Modification of Activated Carbon Electrodes for Improvement of Electrochemical Capacitance », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, nº 8, p. A1008, 2002, doi: 10.1149/1.1490535.
[142] P. Konnerth, D. Jung, J. W. Straten, K. Raffelt, et A. Kruse, « Metal oxide-doped activated carbons from bakery waste and coffee grounds for application in supercapacitors », *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 4, p. 69-80, 2021, doi: 10.1016/j.mset.2020.12.008.
[143] P. Ray, D. Chakraborty, et R. Prasad, « Iron-impregnated Novel Biochar for Reducing the Solubility of Nitrogen, Phosphorus and Heavy Metals in Broiler Litter-manured Soils:

Characterization, Effectiveness and Mechanism », *Water Air Soil Pollut*, vol. 237, nº 1, p. 5, janv. 2026, doi: 10.1007/s11270-025-08692-7.
[144] R. He, Z. Peng, H. Lyu, H. Huang, Q. Nan, et J. Tang, « Synthesis and characterization of an iron-impregnated biochar for aqueous arsenic removal », *Science of The Total Environment*, vol. 612, p. 1177-1186, janv. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.016.
[145] J. Kang, J. Parsons, S. Gunukula, et D. T. Tran, « Iron and Magnesium Impregnation of Avocado Seed Biochar for Aqueous Phosphate Removal », *Clean Technol.*, vol. 4, nº 3, p. 690-702, juill. 2022, doi: 10.3390/cleantechnol4030042.
[146] N. Zhao *et al.*, « H3PO4 activation mediated the iron phase transformation and enhanced the removal of bisphenol A on iron carbide-loaded activated biochar », *Environmental Pollution*, vol. 300, p. 118965, mai 2022, doi: 10.1016/j.envpol.2022.118965.
[147] A. Peter, B. Chabot, et E. Loranger, « Pre- and post-pyrolysis effects on iron impregnation of ultrasound pre-treated softwood biochar for potential catalysis applications », *SN Appl. Sci.*, vol. 3, nº 6, p. 643, juin 2021, doi: 10.1007/s42452-021-04636-y.
[148] A. Gomez-Martin *et al.*, « Iron-Catalyzed Graphitic Carbon Materials from Biomass Resources as Anodes for Lithium-Ion Batteries », *ChemSusChem*, vol. 11, nº 16, p. 2776-2787, août 2018, doi: 10.1002/cssc.201800831.
[149] S. Zhao *et al.*, « A facile synthesis strategy of fungi-derived porous carbon-based iron oxides composite for asymmetric supercapacitors », *Ceramics International*, vol. 48, nº 7, p. 9197-9204, avr. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.12.105.
[150] Z. Wang, S. Deng, Q. Zhang, J. Li, et Q. Lin, « Effects of carbothermal reduction of iron oxide on microstructures and electrochemical properties of the carbon foams », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 890, p. 161804, janv. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161804.
[151] K. Orisekeh *et al.*, « Processing of α-Fe2O3 Nanoparticles on Activated Carbon Cloth as Binder-Free Electrode Material for Supercapacitor Energy Storage », *Journal of Energy Storage*, vol. 33, p. 102042, janv. 2021, doi: 10.1016/j.est.2020.102042.
[152] F. Brisset et J. Ruste, « Microscopie électronique à balayage - Images, applications et développements », 2024.
[153] F. Rouquerol, J. Rouquerol, I. Beurroies, P. Llewellyn, et R. Denoyel, « Texture des matériaux divisés - Taille de pores des matériaux nanoporeux par adsorption d'azote », *Techniques d'analyse*, juin 2017, doi: 10.51257/a-v1-p1051.
[154] M. Thommes *et al.*, « Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, nº 9-10, p. 1051-1069, oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
[155] B. Faramarzi, M. Moggio, N. Diano, M. Portaccio, et M. Lepore, « A Brief Review of FT-IR Spectroscopy Studies of Sphingolipids in Human Cells », *Biophysica*, vol. 3, nº 1, p. 158-180, mars 2023, doi: 10.3390/biophysica3010011.
[156] M. D. Fontana, D. Chapron, T. H. Kauffmann, et P. Bourson, « Spectroscopie Raman des défauts dans les matériaux », *Optique Photonique*, avr. 2017, doi: 10.51257/a-v1-e6322.
[157] S. Cherevko et K. J. J. Mayrhofer, « On-Line Inductively Coupled Plasma Spectrometry in Electrochemistry: Basic Principles and Applications », in *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Elsevier, 2018, p. 326-335. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.13292-5.
[158] I. Miccoli, F. Edler, H. Pfnür, et C. Tegenkamp, « The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 27, nº 22, p. 223201, juin 2015, doi: 10.1088/0953-8984/27/22/223201.
[159] C. Benoit, « Impact de la texture de matériaux carbonés poreux sur la modification chimique d'électrodes de supercondensateurs : vers une meilleure intégration des molécules dans les dispositif... », Université d'Angers, 2017. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-01581129v1
[160] H. S. Magar, R. Y. A. Hassan, et A. Mulchandani, « Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications », *Sensors*, vol. 21, nº 19, p. 6578, oct. 2021, doi: 10.3390/s21196578.

[161] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, et C. Zheng, « Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis », *Fuel*, vol. 86, nº 12-13, p. 1781-1788, août 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
[162] A. Demirbas, « Relationships between Heating Value and Lignin, Moisture, Ash and Extractive Contents of Biomass Fuels », *Energy Exploration & Exploitation*, vol. 20, nº 1, p. 105-111, févr. 2002, doi: 10.1260/014459802760170420.
[163] M. D'Auria, M. Mecca, et L. Todaro, « Chemical characterization of *Cedrus deodara* wood extracts using water and molybdenum catalysts », *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 37, nº 3, p. 163-170, mai 2017, doi: 10.1080/02773813.2016.1253102.
[164] D. Nhuchhen, P. Basu, et B. Acharya, « A Comprehensive Review on Biomass Torrefaction », *IJREB*, p. 1-56, mai 2014, doi: 10.5171/2014.506376.
[165] P. Prabakar, K. Mustafa Mert, L. Muruganandam, et K. Sivagami, « A comprehensive review on biochar for electrochemical energy storage applications: an emerging sustainable technology », *Front. Energy Res.*, vol. 12, p. 1448520, nov. 2024, doi: 10.3389/fenrg.2024.1448520.
[166] F. Carrasco-Marin, M. V. Lopez-Ramon, et C. Moreno-Castilla, « Applicability of the Dubinin-Radushkevich equation to carbon dioxide adsorption on activated carbons », *Langmuir*, vol. 9, nº 11, p. 2758-2760, nov. 1993, doi: 10.1021/la00035a002.
[167] « Applicability of the Dubinin-Radushkevich Equation to CO2 adsorption on activated carbons ».
[168] S. Gezahegn, M. Sain, et S. C. Thomas, « Variation in Feedstock Wood Chemistry Strongly Influences Biochar Liming Potential », *Soil Systems*, vol. 3, nº 2, p. 26, avr. 2019, doi: 10.3390/soilsystems3020026.
[169] S.-H. Liu, S.-S. You, C.-W. Lin, et Y.-S. Cheng, « Optimizing biochar and conductive carbon black composites as cathode catalysts for microbial fuel cells to improve isopropanol removal and power generation », *Renewable Energy*, vol. 199, p. 1318-1328, nov. 2022, doi: 10.1016/j.renene.2022.09.069.
[170] N. A. Salleh, S. Kheawhom, et A. A. Mohamad, « Chitosan as biopolymer binder for graphene in supercapacitor electrode », *Results in Physics*, vol. 25, p. 104244, juin 2021, doi: 10.1016/j.rinp.2021.104244.
[171] A. P. Durajski, K. Gruszka, K. Giza, et P. Niegodajew, « The Energy Storage Properties of Supercapacitors with Carbon-Based Electrodes », *Acta Phys. Pol. A*, vol. 138, nº 2, p. 148-151, août 2020, doi: 10.12693/APhysPolA.138.148.
[172] L. Chai, Q. Qu, L. Zhang, M. Shen, L. Zhang, et H. Zheng, « Chitosan, a new and environmental benign electrode binder for use with graphite anode in lithium-ion batteries », *Electrochimica Acta*, vol. 105, p. 378-383, août 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.05.009.
[173] L. F. Ballesteros, J. A. Teixeira, et S. I. Mussatto, « Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin », *Food Bioprocess Technol*, vol. 7, nº 12, p. 3493-3503, déc. 2014, doi: 10.1007/s11947-014-1349-z.
[174] F. Rusch, A. D. Wastowski, T. S. De Lira, K. C. C. S. R. Moreira, et D. De Moraes Lúcio, « Description of the component properties of species of bamboo: a review », *Biomass Conv. Bioref.*, vol. 13, nº 3, p. 2487-2495, févr. 2023, doi: 10.1007/s13399-021-01359-3.
[175] M. Kapoor, D. Panwar, et G. S. Kaira, « Bioprocesses for Enzyme Production Using Agro-Industrial Wastes », in *Agro-Industrial Wastes as Feedstock for Enzyme Production*, Elsevier, 2016, p. 61-93. doi: 10.1016/B978-0-12-802392-1.00003-4.
[176] E. M. El-Fawal *et al.*, « Biofuel production from waste residuals: comprehensive insights into biomass conversion technologies and engineered biochar applications », *RSC Adv.*, vol. 15, nº 15, p. 11942-11974, 2025, doi: 10.1039/D5RA00857C.
[177] A. E. Eseyin, P. H. Steele, C. U. Pittman, K. I. Ekpenyong, et B. Soni, « TGA Torrefaction Kinetics of Cedar Wood », *Jour. of Biof.*, vol. 7, nº 1, p. 20, 2016, doi: 10.5958/0976-4763.2016.00004.0.
[178] Y. Dong *et al.*, « Preparation of biochar/iron mineral composites and their adsorption of methyl orange », *RSC Adv.*, vol. 14, nº 46, p. 33977-33986, 2024, doi: 10.1039/D4RA05529B.

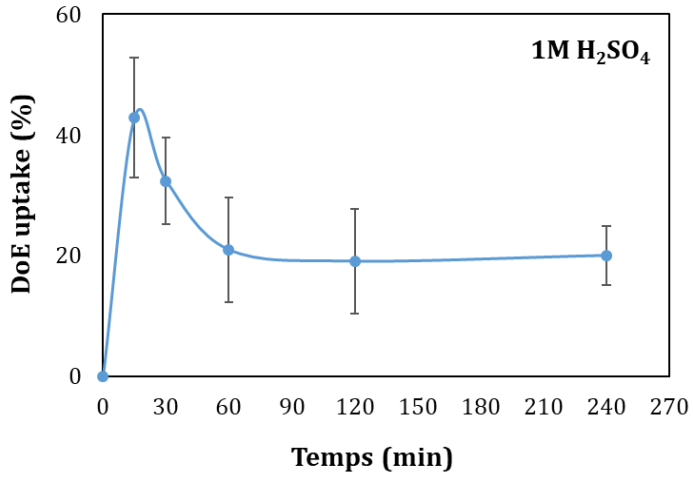
[179] F. Güzel, H. Sayğılı, G. Akkaya Sayğılı, F. Koyuncu, et C. Yılmaz, « Optimal oxidation with nitric acid of biochar derived from pyrolysis of weeds and its application in removal of hazardous dye methylene blue from aqueous solution », *Journal of Cleaner Production*, vol. 144, p. 260-265, févr. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.01.029.
[180] A. Owens, *Compound Semiconductor Radiation Detectors*, 0 éd. CRC Press, 2012. Consulté le: 7 octobre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.taylorfrancis.com/books/9781439873137
[181] Topics, European et Parliament, « Fast fashion: EU laws for sustainable textile consumption », 29 décembre 2025. [En ligne]. Disponible sur: https://www.europarl.europa.eu/topics/en/article/20201208STO93327/fast-fashion-eu-laws-for-sustainable-textile-consumption
[182] J. P. Juanga-Labayen, I. V. Labayen, et Q. Yuan, « A Review on Textile Recycling Practices and Challenges », *Textiles*, vol. 2, nº 1, p. 174-188, mars 2022, doi: 10.3390/textiles2010010.
[183] H. S. Lee, S. Jung, K.-Y. A. Lin, E. E. Kwon, et J. Lee, « Upcycling textile waste using pyrolysis process », *Science of The Total Environment*, vol. 859, p. 160393, févr. 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.160393.
[184] C. Tortosa, M. Navarro-Segarra, P. Guerrero, K. De La Caba, et J. P. Esquivel, « Conductive carbon fabric generation from single-step upcycling of textile waste », *Sustainable Energy Fuels*, vol. 8, nº 17, p. 3844-3853, 2024, doi: 10.1039/D3SE01722B.
[185] E. Kim, S. Y. Lim, S. Kim, et J. Lee, « Approach for Upcycling Textile Waste for Simultaneous Energy Recovery and Li-ion Battery Electrode Production », *ChemSusChem*, vol. 19, nº 1, p. e202501873, janv. 2026, doi: 10.1002/cssc.202501873.
[186] S. Karakaya, S. Arıcı, A. Çay, G. D. Taç, et J. Yanık, « Biochars derived from textile industry solid wastes and their potential applications », *Biofuels Bioprod Bioref*, vol. 19, nº 6, p. 1690-1705, nov. 2025, doi: 10.1002/bbb.2770.
[187] H. Awais, Y. Nawab, A. Amjad, A. Anjang, H. Md Akil, et M. S. Zainol Abidin, « Environmental benign natural fibre reinforced thermoplastic composites: A review », *Composites Part C: Open Access*, vol. 4, p. 100082, mars 2021, doi: 10.1016/j.jcomc.2020.100082.
[188] Y. Nishi et M. Inagaki, « Gas Adsorption/Desorption Isotherm for Pore Structure Characterization », in *Materials Science and Engineering of Carbon*, Elsevier, 2016, p. 227-247. doi: 10.1016/B978-0-12-805256-3.00011-8.
[189] Z. Wen, Q. Wang, Y. Yang, et L. Si, « Pore Structure Characteristics and Evolution Law of Different-Rank Coal Samples », *Geofluids*, vol. 2021, p. 1-17, juin 2021, doi: 10.1155/2021/1505306.
[190] R. S. Gabhi, D. W. Kirk, et C. Q. Jia, « Preliminary investigation of electrical conductivity of monolithic biochar », *Carbon*, vol. 116, p. 435-442, mai 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.01.069.
[191] L. Abdallah, C. Gondran, V. Monnier, C. Vollaire, et N. Haddour, « Influence of Pyrolysis Temperature on the Properties and Electrochemical Performance of Cedar Wood-Derived Biochar for Supercapacitor Electrodes ».
[192] M. A. Buckingham, S. Hammoud, H. Li, C. J. Beale, J. T. Sengel, et L. Aldous, « A fundamental study of the thermoelectrochemistry of ferricyanide/ferrocyanide: cation, concentration, ratio, and heterogeneous and homogeneous electrocatalysis effects in thermogalvanic cells », *Sustainable Energy Fuels*, vol. 4, nº 7, p. 3388-3399, 2020, doi: 10.1039/D0SE00440E.
[193] S. Mani *et al.*, « New insights into the performance analysis of flow-electrode capacitive deionization using ferri/ferrocyanide redox couples for continuous water desalination », *Chemical Engineering Journal*, vol. 480, p. 147887, janv. 2024, doi: 10.1016/j.cej.2023.147887.

Annexe

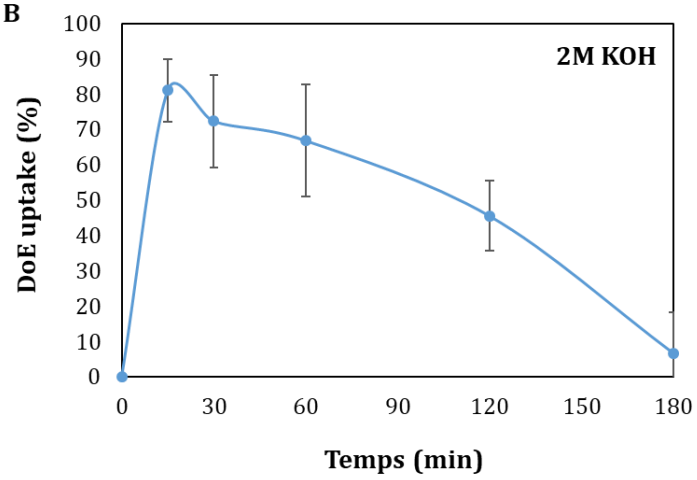
- Chapitre I : Etude bibliographique

Partie II – section 4.2.3. : Degré d'adsorption de l'électrolyte.

A



B



C

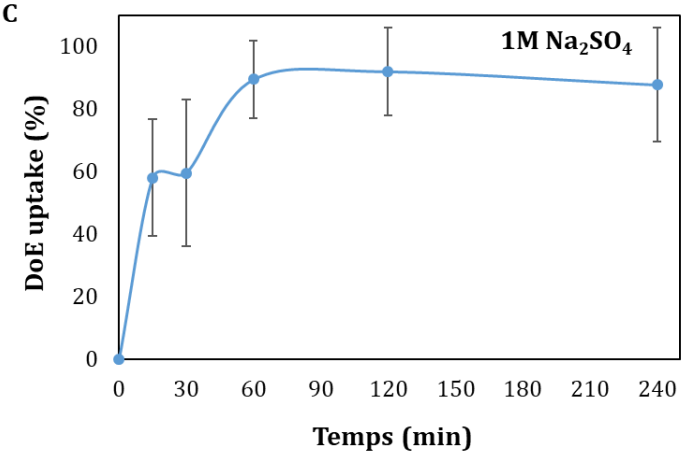


Fig. A1 : Degré d'adsorption des électrolytes aqueux : **A)** acide (1 M H_2SO_4), **B)** alcalin (2 M KOH), **C)** neutre (1 M Na_2SO_4). *Les concentrations des électrolytes ont été sélectionnées en fonction de l'apport en ions afin de comparer des conditions équivalentes en termes de charge ionique.*

Discussion :

Le degré d'adsorption (DoE) des électrolytes aqueux a été calculé selon l'équation A1 **(eq. A1)**. Les résultats expérimentaux révèlent des comportements distincts en fonction de la nature de l'électrolyte (acide, basique ou neutre).

Dans le cas de l'électrolyte acide (1 M H_2SO_4) **(Fig. A1-A)**, le DoE atteint rapidement un maximum après 15 min, puis décroît progressivement pour se stabiliser autour de 20 % après 60 min. Ce comportement traduit une adsorption initiale rapide suivie d'une désorption partielle ou d'une saturation de la membrane en polypropylène (PP), suggérant que l'acidité limite la stabilité de l'adsorption à long terme. Pour l'électrolyte basique (2 M KOH) **(Fig. A1-B)**, un phénomène similaire est observé où le DoE atteint très rapidement 80 %, avant de diminuer progressivement pour descendre en dessous de 10 % après 180 min. Cette évolution indique que l'adsorption initiale n'est pas stable et que l'interaction entre la membrane et cet électrolyte peut provoquer une libération progressive des ions adsorbés ou une dégradation de la membrane. En revanche, l'électrolyte neutre (1 M Na_2SO_4) **(Fig. A1-C)** présente une montée progressive du DoE jusqu'à atteindre un plateau stable après 60 min, se maintenant entre 85 et 90 % même après 240 min. Ce comportement illustre une adsorption plus efficace et durable, probablement en raison de l'absence de réactions chimiques agressives à la surface de la membrane. La neutralité de cet électrolyte favorise ainsi la stabilité de l'adsorption et la rétention des ions au sein de la matrice de la membrane choisie.

Dans l'ensemble, la nature de l'électrolyte influence de manière significative le phénomène d'adsorption. Les électrolytes acides et basiques induisent une adsorption rapide mais instable au cours du temps, tandis que l'électrolyte neutre permet une adsorption progressive et durable. Ces observations suggèrent que, pour des applications nécessitant une adsorption stable à long terme, les électrolytes neutres constituent le choix le plus approprié, ce qui justifie le choix du sulfate de sodium dans les travaux de cette thèse.

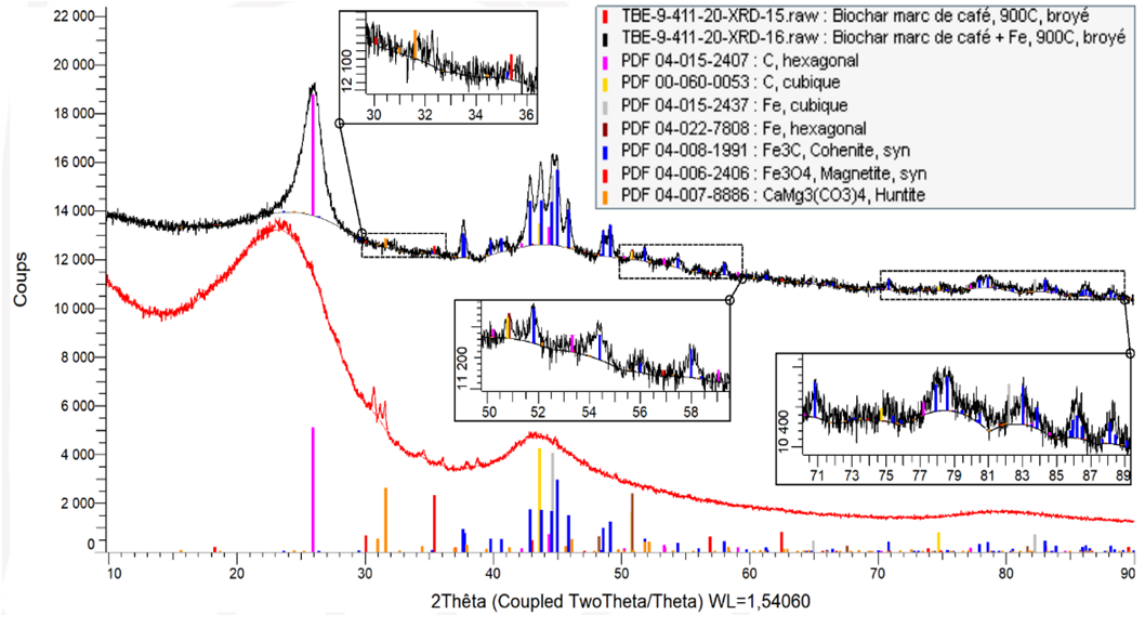
$$DoE\ uptake = \frac{W - W0}{W0}\ 100\ \% \qquad (\mathbf{eq.\ A1})$$

avec $W0$: masse initiale du séparateur et W : masse après imprégnation dans l'électrolyte à différents intervalles de temps.

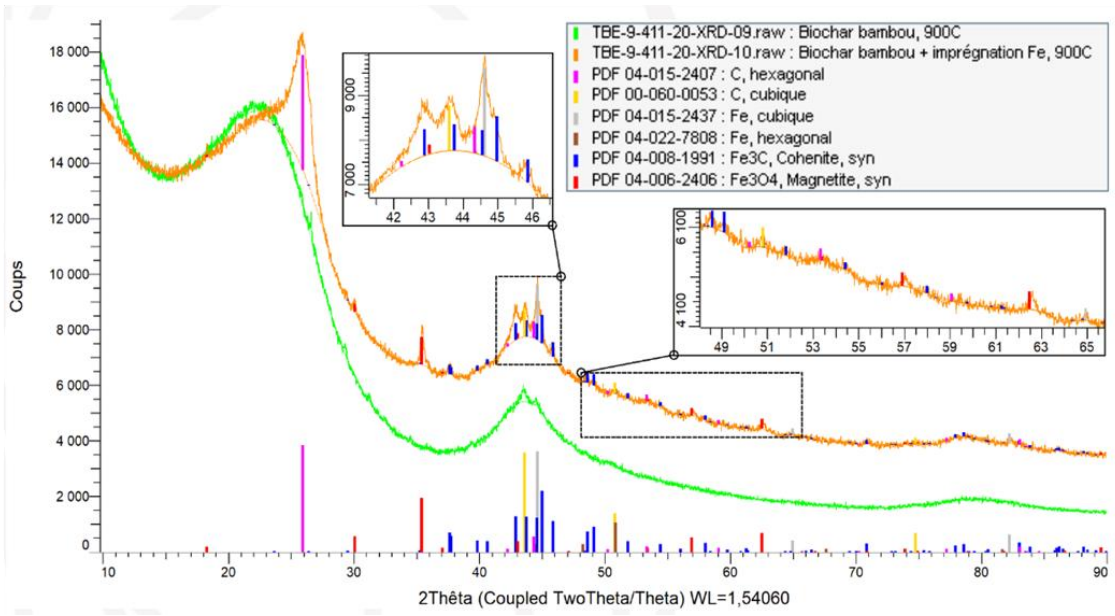
- Chapitre IV : Influence de la température de pyrolyse du bois de cèdre

Section 2.2.4. : DRX des biochars issus de biomasses brutes et modifiées par du nitrate de fer.

A



B



C

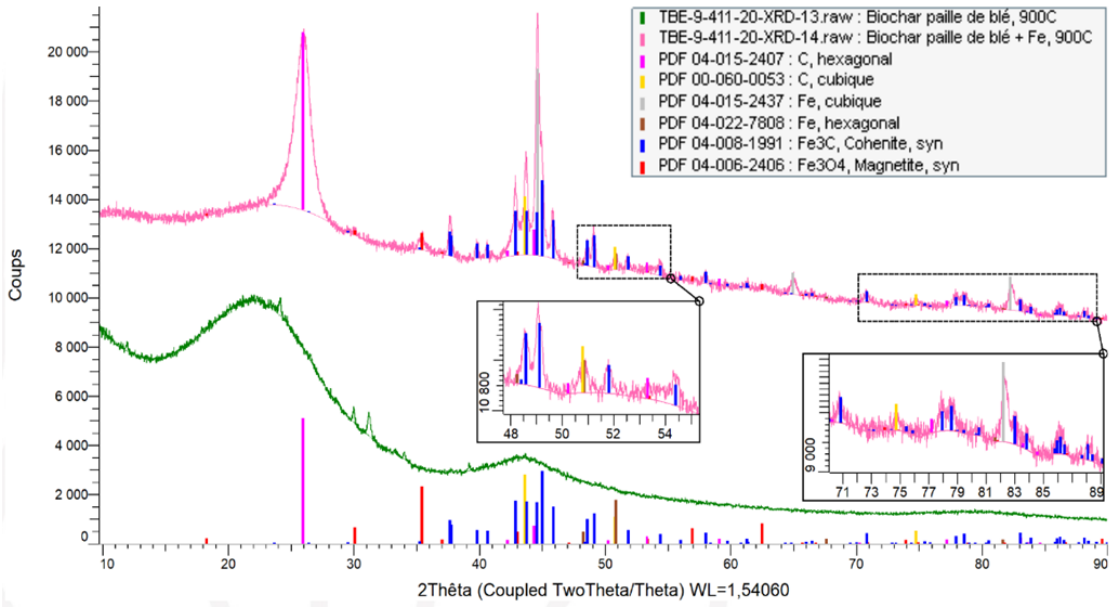


Fig. A2 : Diffractogrammes DRX du biochar à base de : **A)** marc de café : brute (en rouge) et imprégné au fer avant pyrolyse (noir) , **B)** bambou : brute (en vert) et imprégné au fer avant pyrolyse (en orange) et **C)** paille de blé : brute (en vert) et imprégnée au fer avant pyrolyse (en rose). *Quelques agrandissements sur le graphique permettent de mieux observer certains des pics les plus petits.*