

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**

Faculté des Sciences



**Thèse de Doctorat**

Présenté par

**MAKHOULFI Mohamed Cherif**

Filière : Sciences Chimiques

Option : Chimie appliquée



**Elaboration et caractérisation de nanoparticules et de polymères conducteurs pour la réalisation de matériaux composites multifonctionnels**



**Devant le jury :**

|     |                       |            |                |                       |
|-----|-----------------------|------------|----------------|-----------------------|
| Mme | BOUAZIZ Souhila       | Professeur | UMB, Boumerdès | Président             |
| Mr  | DJELALI Nacer-Eddine  | Professeur | UMB, Boumerdès | Directeur de thèse    |
| Mr  | METREF Farid          | Professeur | USTHB, Alger   | Co-Directeur de thèse |
| Mr  | TRARI Mohamed         | Professeur | USTHB, Alger   | Examineur             |
| Mr  | BENABDELGHANI Zitouni | Professeur | USTHB, Alger   | Examineur             |
| Mr  | OUAAD Kamel           | MCA        | UMB, Boumerdès | Examineur             |
| Mme | BENHADDAD Lynda       | Professeur | UBB, Alger 1   | Invitée               |

Année Universitaire : 2023/2024

PEOPLE'S DEMOCRATIC REPUBLIC OF ALGERIA  
MINISTRY OF HIGHER EDUCATION AND SCIENTIFIC RESEARCH

**University of M'hamed Bougara-Boumerdes**

Faculty of Sciences



**Doctoral thesis**

Presented by

**MAKHLOUFI Mohamed Cherif**

Sector: Chemical Sciences

Option: Applied chemistry



**Development and characterisation of nanoparticles and  
conductive polymers for the production of multifunctional  
composite materials**



**Jury:**

|     |                       |      |                |            |
|-----|-----------------------|------|----------------|------------|
| Mme | BOUAZIZ Souhila       | Prof | UMB, Boumerdes | President  |
| Mr  | DJELALI Nacer-Eddine  | Prof | UMB, Boumerdes | Supervisor |
| Mr  | METREF Farid          | Prof | USTHB, Algiers | Supervisor |
| Mr  | TRARI Mohamed         | Prof | USTHB, Algiers | Examinator |
| Mr  | BENABDELGHANI Zitouni | Prof | USTHB, Algiers | Examinator |
| Mr  | OUAAD Kamel           | MCA  | UMB, Boumerdes | Examinator |
| Mme | BENHADDAD Lynda       | Prof | UBB, Algiers 1 | Invited    |

Academic year: 2023/2024

## *REMERCIEMENTS*

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'UNITE DE RECHERCHE – Matériaux - Procédés et Environnement à l'université de Boumerdès sous la direction de Monsieur DJELALI Nacer-Eddine, Professeur à l'Université M'Hamed BOUGARA BOUMERDES et Monsieur METREF Farid, Professeur à l'Université des sciences et de Technologie – HOUARI BOUMEDIENE.

Je tiens à remercier vivement mes directeurs de thèse pour leur confiance, leur soutien et leurs compétences qui ont grandement contribué à la réalisation de ce travail. Leur exigence et leur rigueur dans la rédaction m'ont permis de progresser dans mes travaux de laboratoire et de parvenir à ce manuscrit.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur BENMOUNAH Abdelbaki pour m'avoir permis de m'inscrire dans son unité de recherche. Je suis reconnaissant pour les ressources et l'encadrement offerts au sein de l'unité, qui ont grandement contribué à l'avancement de mes travaux de recherche.

Je souhaite également remercier chaleureusement l'ancien directeur du laboratoire Traitement et Mise en Forme des Polymères (LTMFP), Mr Djamel ALIOUCHE, ainsi que la nouvelle directrice, Mme Naima GHEMMIT-DOULACHE, pour m'avoir accueilli et pour les conditions favorables dans lesquelles j'ai pu mener mes recherches.

Je voudrais remercier tous les membres du jury venus évaluer mon travail, notamment Madame Souhila BOUAZIZ, Professeur à l'université M'HAMED BOUGARA de Boumerdès, Mr Mohamed TRARI, Professeur à l'université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'Alger, Mr Zitouni BENABDELGHANI, Professeur à l'université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'Alger, et Mr Kamel OUAAD, , Maitre de conférences classe « A » à l'université M'HAMED BOUGARA de Boumerdès, pour avoir accepté d'être les examinateurs de cette thèse, pour l'intérêt qu'ils y ont porté et pour leurs remarques constructives.

Un salut tout particulier à M<sup>me</sup> BENHADDAD Lynda pour leur collaboration dans la réalisation de ce travail. Je la remercie parce qu'elle a su me faire partager son expérience, sa compétence et ses conseils avisés avec une grande gentillesse.

Je souhaite également remercier les membres du laboratoire LTMFP, en particulier Mr HAMIDOUCHE Fahim, M<sup>elle</sup> BOUDIEB Naima et M<sup>me</sup> BOUGUETTAYA Nadia, pour leurs propositions, leurs commentaires et leurs questions qui m'ont permis d'avancer dans mes recherches.

Enfin, un immense merci à ma famille pour son soutien indéfectible tout au long de mes études, en particulier à mes parents, mes sœurs et mon fils Youcef. Votre soutien a été précieux, et je vous en suis infiniment reconnaissant.



## الملخص

تهدف هذه الأطروحة إلى تحسين الأداء الكهروكيميائي للمواد الكهروكيميائية الكاذبة مثل  $MnO_2$  و  $PPy$  و  $PANI$  ومركب  $PPy/ZnO$  النانوي ومركب  $PANI/TiO_2$  النانوي لاستخدامها كمواد نشطة في المكثفات الفائقة. تم إجراء الخصائص الفيزيائية والكيميائية مثل SEM-EDS, XRD, FTIR, و BET، وكذلك الخصائص الكهروكيميائية مثل قياس الجهد الدوري (CV) والتحليل الطيفي للمعاوقة الكهروكيميائية (EIS) لتقييم أدائها وفهم العلاقة بين خصائص هيكلها وخصائصها وأدائها الكهروكيميائي. تم إنتاج ثاني أكسيد المنجنيز ( $MnO_2$ ) أولاً باستخدام عمليتين، الحرارية المائية والميكروويف، من أجل الحصول على هياكل مختلفة. لوحظ تأثير كبير لطريقة التخليق على مورفولوجيا وأداء ثنائي أكسيد المنجنيز. وتم حساب السعة النوعية عند  $F/g$  445 بالنسبة إلى  $MnO_2$ -HT (التخليق الحراري المائي) و  $F/g$  577 بالنسبة إلى  $MnO_2$ -MO (التخليق بموجات الميكروويف). بالإضافة إلى ذلك، بعد دورة شحن وتفريغ شحن، لوحظ فقدان نسبة 15.7% مقارنة بالقدرة النوعية الأولية لمادة  $MnO_2$ -MO، مما يشير إلى استقرار كهروكيميائي جيد. وبالتالي، مكن التخليق بموجات الميكروويف من الحصول على مادة ذات خصائص كهروكيميائية جذابة مع توفير كبير في وقت التخليق. ثم تم تقييم أداء المواد المركبة النانوية  $PPy/ZnO$  و  $PANI/TiO_2$  بنجاح. تم تحضير هذه المواد عن طريق بلورة كيميائية بسيطة باستخدام مسحوق  $MnO_2$  كعامل مؤكسد. وكشف التوصيف الكهروكيميائي عن الأداء الممتاز للمركبات النانوية الجديدة  $PPy/ZnO$  و  $PANI/TiO_2$  حيث بلغت سعتها النوعية  $F/g$  1299 و  $F/g$  1110 على التوالي. وهذه القيم أعلى من تلك التي تم الحصول عليها لإلكترود  $PPy$ ، وهي  $F/g$  945، وإلكترود  $PANI$ ، وهي  $F/g$  800.25. يؤدي إدخال الجسيمات النانوية ( $ZnO$ ،  $TiO_2$ ) في مصفوفة البوليمر إلى تأثير تآزري فعال بين المكونين، مما يؤدي إلى تحسين التوصيل الإلكتروني، وسعة معدل المسح العالي والاستقرار الكهروكيميائي أثناء الشحن/التفريغ المتكرر أثناء تدوير الشحن/التفريغ. تشير هذه العروض الكهروكيميائية الجيدة إلى أن المساحيق المطورة في هذا العمل ستكون واعدة كمواد نشطة للمكثفات الفائقة عالية الأداء.

الكلمات الدالة: المكثفات الفائقة، ثاني أكسيد المنجنيز ( $MnO_2$ )، المركب النانوي  $PPy/ZnO$ ، المركب النانوي  $PANI/TiO_2$ ، الحرارة المائية، موجات الميكروويف، إلكترود، والأداء الكهروكيميائي.

## Résumé

Cette thèse vise à améliorer les performances électrochimiques des matériaux pseudocapacitifs tels que le  $\text{MnO}_2$ , le PPy, la PANI, le nanocomposite PPy/ZnO et le nanocomposite PANI/TiO<sub>2</sub> pour les utiliser comme matière active dans les supercondensateurs. Les caractérisations physico-chimiques telles que l'IRTF, le DRX, le MEB-EDS, la surface BET, ainsi que les caractérisations électrochimiques telles que la voltampérométrie cyclique (CV) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été réalisées pour évaluer leurs performances et comprendre la relation entre leurs structures-propriétés et leurs performances électrochimiques. Le dioxyde de manganèse a été d'abord élaborée selon deux procédés, hydrothermal et par micro-ondes, afin d'obtenir différentes structures. Il a été observé une influence significative de la méthode de synthèse sur la morphologie et les performances des dioxydes de manganèse. La capacité spécifique a été calculée à 445 F.g<sup>-1</sup> pour le  $\text{MnO}_2$ -HT (synthèse hydrothermal) et à 577 F.g<sup>-1</sup> pour le  $\text{MnO}_2$ -MO (synthèse par micro-ondes). En outre, après 1000 cycles de charge-décharge, une perte de 15,7 % par rapport à la capacité spécifique initiale a été observée pour le  $\text{MnO}_2$ -MO, ce qui indique une bonne stabilité électrochimique. La synthèse par micro-ondes a donc permis d'obtenir un matériau aux propriétés électrochimiques attractives, avec un gain de temps de synthèse considérable. Les performances des matériaux nanocomposites PPy/ZnO et PANI/TiO<sub>2</sub> ont ensuite été évaluées avec succès. Ces matériaux ont été préparés par une simple polymérisation chimique in-situ, en utilisant la poudre de  $\text{MnO}_2$  comme agent d'oxydation. Les caractérisations électrochimiques ont révélé les excellentes performances du nouveau nanocomposite PPy/ZnO et PANI/TiO<sub>2</sub>, où leur capacité spécifique atteint respectivement 1299 F.g<sup>-1</sup> et 1110 F.g<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues pour l'électrode PPy, qui est de 945 F.g<sup>-1</sup>, et pour l'électrode PANI, qui est de 800.25 F.g<sup>-1</sup>. L'introduction des nanoparticules (ZnO, TiO<sub>2</sub>) dans la matrice de polymère conducteur entraîne un effet synergique efficace entre les deux constituants, ce qui permet une amélioration de la conductivité électronique, de la capacité à haute vitesse de balayage et de la stabilité électrochimique durant le cyclage répétitif de charge/décharge. Ces bonnes performances électrochimiques indiquent que les poudres développées dans ce travail seraient prometteuses comme matériaux actifs pour les supercondensateurs à haute performance.

**Mots clés :** Supercondensateurs, pseudocapacitifs, dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ), nanocomposite PPy/ZnO, nanocomposite PANI/TiO<sub>2</sub>, hydrothermale, micro-onde, électrode, performances électrochimiques.

## *Abstract*

This thesis aims to improve the electrochemical performance of pseudocapacitive materials such as MnO<sub>2</sub>, PPy, PANI, the PPy/ZnO nanocomposite and the PANI/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for use as active materials in supercapacitors. Physico-chemical characterizations such as FTIR, XRD, SEM-EDS, BET surface, as well as electrochemical characterizations such as cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were carried out to assess their performance and understand the relationship between their structure-properties and their electrochemical performance. Manganese dioxide was first produced using two processes, hydrothermal and microwave, in order to obtain different structures. A significant influence of the synthesis method on the morphology and performance of the manganese dioxides was observed. The specific capacity was calculated at 445 F.g<sup>-1</sup> for MnO<sub>2</sub>-HT (hydrothermal synthesis) and 577 F.g<sup>-1</sup> for MnO<sub>2</sub>-MO (microwave synthesis). In addition, after 1000 charge-discharge cycles, a loss of 15.7% compared with the initial specific capacity was observed for MnO<sub>2</sub>-MO, indicating good electrochemical stability. Microwave synthesis therefore enabled a material with attractive electrochemical properties to be obtained, with a considerable saving in synthesis time. The performance of PPy/ZnO and PANI/TiO<sub>2</sub> nanocomposite materials was then successfully evaluated. These materials were prepared by simple in-situ chemical polymerization, using MnO<sub>2</sub> powder as the oxidizing agent. Electrochemical characterization revealed the excellent performance of the new PPy/ZnO and PANI/TiO<sub>2</sub> nanocomposites, where their specific capacitance reached 1299 F.g<sup>-1</sup> and 1110 F.g<sup>-1</sup> respectively. These values are higher than those obtained for the PPy electrode, which is 945 F.g<sup>-1</sup>, and for the PANI electrode, which is 800.25 F.g<sup>-1</sup>. The introduction of the nanoparticles (ZnO, TiO<sub>2</sub>) into the conductive polymer matrix results in an effective synergistic effect between the two constituents, leading to improved electronic conductivity, high scan rate capacitance and electrochemical stability during repetitive charge/discharge cycling. These good electrochemical performances indicate that the powders developed in this work would be promising as active materials for high-performance supercapacitors.

Keywords: Supercapacitors, pseudocapacitors, manganese dioxide (MnO<sub>2</sub>), PPy/ZnO nanocomposite, PANI/TiO<sub>2</sub> nanocomposite, hydrothermal, microwave, electrode, electrochemical performance.

# *Sommaire*

---

|                                   |          |
|-----------------------------------|----------|
| <b>Introduction générale.....</b> | <b>1</b> |
|-----------------------------------|----------|

## **Chapitre I**

---

### **Synthèse Bibliographique**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I. Le stockage de l'énergie .....</b>  | <b>5</b>  |
| I.1. Les énergies renouvelables, une priorité en Algérie. ....  | 5         |
| I.2. Principe .....   | 5         |
| I.3. Les différents modes de stockage électrochimique de l'énergie .....  | 7         |
| I.3.1. Le stockage faradique .....  | 7         |
| I.2.2. Le stockage capacitif.....   | 8         |
| <b>II. Histoire de l'électrochimie et du supercondensateur .....</b>  | <b>9</b>  |
| II.1. Histoire du supercondensateur.....  | 10        |
| II.2. Domaine d'application des supercondensateurs .....  | 12        |
| II.3. Principe et mécanismes de stockage des supercondensateurs .....   | 16        |
| II.3.1. Principe des EDLC .....   | 17        |
| II.3.2. Les pseudocondensateurs.....  | 19        |
| II.4. Composition d'un supercondensateur .....  | 19        |
| II.4.1 Les matériaux des électrodes .....   | 20        |
| II.4.1.1. Les matériaux carbonés .....  | 20        |
| II.4.1.2. Oxydes de métaux de transition.....   | 24        |
| II.4.1.3. Les polymères conducteurs .....   | 25        |
| II.4.2. L'électrolyte .....   | 25        |
| <b>III. Généralité sur le dioxyde de manganèse.....</b>   | <b>28</b> |
| <b>III.1. Effet de la morphologie et la structure cristalline sur les performances capacitives de MnO<sub>2</sub> .....</b> | <b>30</b> |
| III.1.1. MnO <sub>2</sub> amorphes .....  | 30        |
| III.1.2. MnO <sub>2</sub> cristallins .....   | 32        |
| III.2. Synthèse assistée par « micro-onde ».....  | 37        |
| <b>IV. Généralités sur les polymères conducteurs .....</b>  | <b>39</b> |
| IV.1. Historique.....   | 39        |
| IV.2. Les différents types de polymères conducteurs .....   | 39        |
| IV.3. Structure électronique et dopage des polymères $\pi$ -conjugués .....   | 41        |
| IV.3.1 Structure électronique des PCI.....  | 41        |

|   |           |
|---|-----------|
| IV.4. Dopage des polymères conducteurs .....  | 43        |
| IV.4.1. Exemple de dopage : PANI.....   | 44        |
| IV.5. Théorie de la conduction dans les polymères organiques conducteurs.....                 | 45        |
| IV.6. Synthèse des Polymères Conducteurs .....  | 47        |
| IV.7. Synthèse des polymères conducteurs nanostructurés.....                                  | 50        |
| IV.7.1. Méthode avec gabarit (ou « Template ») .....  | 50        |
| IV.7.1.1. Méthode « Soft template » .....   | 50        |
| IV.7.1.2. Méthode « Hard template ».....  | 53        |
| IV.7.2. Utilisation simultanée d'agents oxydants et de templates « template réactive ». ....  | 54        |
| IV.8. Utilisation du polypyrrole et polyaniline nanostructuré dans les supercondensateurs ... | 56        |
| IV.9. Utilisation des polymères conducteurs nanocomposites dans les supercondensateurs...     | 58        |
| <b>Reference Chapitre I.....</b>  | <b>61</b> |

## **Chapitre II**

---

### **Techniques de caractérisation**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>I. Techniques de caractérisation physicochimiques.....</b>                | <b>77</b> |
| I.1. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....           | 77        |
| I.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....                         | 78        |
| I.3. Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS).....                          | 79        |
| I.4. Diffraction des Rayons X (DRX).....                                     | 79        |
| I.5. Adsorption/désorption de l'azote .....                                  | 83        |
| I.5.1. Matériaux pulvérulents : poudre .....                                 | 83        |
| I.5.2. Adsorption d'un gaz par un solide .....                               | 84        |
| I.5.2.1. Phénomène d'adsorption.....   | 84        |
| I.5.2.2. Classification des isothermes d'adsorption.....                     | 85        |
| I.5.2.3. Théories de l'adsorption.....                                       | 87        |
| I.5.2.3.a. Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T.) .....              | 87        |
| I.5.2.3.b. Loi de Kelvin : condensation capillaire .....                     | 89        |
| I.5.2.4. Distribution de la taille des mésopores .....                       | 90        |
| I.6. Techniques de caractérisation électrochimique .....                     | 91        |
| I.6.1. Voltampérométrie cyclique (VC).....                                   | 91        |
| I.6.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....                 | 95        |
| I.6.3. Exploitation des résultats par un circuit électrique équivalent ..... | 97        |
| <b>Reference Chapitre II .....</b>   | <b>98</b> |

## Chapitre III

---

### Synthèse et caractérisation d'oxyde de manganèse et de polymères conducteurs nanocomposites pour leur utilisation comme matière active de supercondensateurs

|  |            |
|--|------------|
| <b>I. Introduction.....</b>  | <b>99</b>  |
| <b>II. Synthèse et caractérisation du MnO<sub>2</sub> .....</b>            | <b>99</b>  |
| II.1. Protocole expérimental .....   | 99         |
| II.2. Techniques de caractérisations .....                                 | 100        |
| II.3. Caractérisation morphologique et structurale .....                   | 102        |
| II.4. Caractérisation texturale .....                                      | 106        |
| II.4.1. Isothermes d'adsorption/désorption.....                            | 106        |
| II.4.2. Distribution de la taille des pores (B.J.H.) .....                 | 107        |
| II.4.3. Surface spécifique (B.E.T.) .....                                  | 108        |
| II.5. Caractérisations électrochimiques .....                              | 109        |
| II.5.1. Voltampérométrie cyclique .....                                    | 109        |
| II.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....                    | 114        |
| <b>III. Synthèse et caractérisation du polypyrrole nanocomposite .....</b> | <b>118</b> |
| III.1. Protocole expérimental.....   | 118        |
| III.2. Techniques de caractérisations.....                                 | 118        |
| III.3. Résultats et discussion.....  | 119        |
| III.3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF).....          | 119        |
| III.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X.....                 | 120        |
| III.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB-EDS).....                | 121        |
| III.3.4. Caractérisation texturale.....                                    | 126        |
| III.3.4.1. Isothermes d'adsorption/désorption .....                        | 126        |
| III.3.4.2. Distribution de la taille des pores (B.J.H.) .....              | 126        |
| III.3.4.3. Surface spécifique (B.E.T.) .....                               | 127        |
| III.3.5. Caractérisations électrochimiques .....                           | 128        |
| III.3.5.1 Domaine de stabilité électrochimique d'électrolyte .....         | 128        |
| III.3.5.2. Voltampérométrie cyclique .....                                 | 129        |
| III.3.5.2.1. Etude de l'influence de la vitesse de balayage .....          | 132        |
| III.3.5.2.2. Effet du cyclage en potentiels .....                          | 133        |
| III.3.5.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....                 | 135        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>IV. Synthèse et caractérisation du Polyaniline nanocomposite.....</b> | <b>139</b> |
| IV.1. Réactifs.....  | 139        |
| IV.2. Protocole expérimental.....  | 139        |
| IV.3. Techniques de caractérisations.....                                | 139        |
| IV.4. Résultats et discussion .....                                      | 140        |
| IV.4.1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....                | 140        |
| IV.4.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF).....         | 142        |
| IV.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB-EDS).....               | 143        |
| IV.4.4. Caractérisations électrochimiques.....                           | 149        |
| IV.4.4.1. Voltampérométrie cyclique .....                                | 149        |
| IV.4.4.1.1. Etude de l'influence de la vitesse de balayage .....         | 151        |
| IV.4.4.1.2. Effet du cyclage en potentiels .....                         | 153        |
| IV.4.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....                | 154        |
| <b>Reference Chapitre III.....</b>                                       | <b>157</b> |
| <b>Conclusion générale .....</b>   | <b>167</b> |



## LISTE DES FIGURES

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure I.1.</b> <i>Fonctionnement de la pile Daniel lors de la décharge</i> .....  | 7  |
| <b>Figure I.2.</b> <i>Bouteille Leyde : (a) charge et (b) décharge</i> .....  | 9  |
| <b>Figure I.3.</b> <i>La pile de Volta</i> .....  | 10 |
| <b>Figure I.4.</b> <i>Supercondensateur Boostcap 3000 F</i> .....   | 11 |
| <b>Figure I.5.</b> <i>Le diagramme de Ragone compare différents systèmes de stockage électrochimiques de l'énergie</i> .....  | 13 |
| <b>Figure I.6.</b> <i>Système i-ELOOP de Mazda 6</i> .....  | 15 |
| <b>Figure I.7.</b> <i>Modèles de la double couche électrique : (a) Modèle de Helmholtz ; (b) Modèle de Gouy-Chapman ; (c) Modèle de Stern</i> .....   | 18 |
| <b>Figure I.8.</b> <i>Le charbon actif (ou carbone activé) utilisé dans les supercondensateurs est souvent fabriqué à partir d'écorces de noix de coco</i> .....  | 21 |
| <b>Figure I.9.</b> <i>Représentation schématique de l'adsorption des ions dans les pores de carbone</i> .....   | 23 |
| <b>Figure I.10.</b> <i>Anion et cation entourés de molécules de solvant</i> .....   | 24 |
| <b>Figure I.11.</b> <i>Représentation des différentes formes allotropiques du MnO<sub>2</sub> caractérisés par leurs structures tunnel (m × n). (a) pyrolusite (1 × 1); (b) ramsdellite (1 × 2); (c) hollandite (2 × 2); (d) birnessite (1 × ∞); (e) romanechite (2 × 3); et (f) spinel (1 × 1)</i> ..... | 29 |
| <b>Figure I.12.</b> <i>Photos MEB des différentes morphologies de MnO<sub>2</sub> : (a) nanobaguettes, (b) nanofils, (c) nanotubes, (d) nanosphères creuses, et (e) nanofleurs</i> .....  | 30 |
| <b>Figure I.13.</b> <i>Capacité spécifique, conductivité ionique et surface spécifique BET des MnO<sub>2</sub></i> .....  | 33 |
| <b>Figure I.14.</b> <i>Représentation des orbital π et σ de la molécule d'éthylène</i> .....  | 40 |
| <b>Figure I.15.</b> <i>Principe des dopages/dédopages positif et négatif des polymères conducteurs</i> .....  | 40 |
| <b>Figure I.16.</b> <i>Familles des polymères conducteurs intrinsèques</i> .....  | 41 |
| <b>Figure I.17.</b> <i>Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaire avec l'accroissement de la taille des polymères conjugués</i> .....   | 42 |
| <b>Figure I.18.</b> <i>Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur</i> .....  | 42 |
| <b>Figure I.19.</b> <i>Conductivité de divers PC (différents taux de dopage) et de matériaux classiques à 300 K</i> .....   | 43 |
| <b>Figure I.20.</b> <i>Structure moléculaire du sel d'émeraaldine de la PANI dopée HCl</i> .....  | 44 |
| <b>Figure I.21.</b> <i>Les différents états d'oxydation de la PANI subits par les réactions redox ou par la déprotonation du sel d'émeraaldine de la PANI</i> .....   | 45 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure I.22.</b> Polaron et Bipolaron dans le polypyrrole.....  | 46 |
| <b>Figure I.23.</b> Mécanisme de la transformation d'un électron en radical anionique suivi de son transport le long de la chaîne de polythiophène. Les flèches épaisses indiquent la séquence du transport d'un polaron négatif.....  | 47 |
| <b>Figure I.24.</b> Mécanisme de la polymérisation oxydative chimique du Polypyrrole .....   | 48 |
| <b>Figure I.25.</b> A) mécanisme d'électropolymérisation du Polypyrrole, formation d'un premier dimère (nucléation) puis polymérisations successives pour l'élongation de la chaîne. B) Montage électrochimique pour la caractérisation des PCEs C) Différentes techniques d'électropolymérisation des PCEs, Potentiodynamique, Potentiostatique et Galvanostatique dans un montage à 3 électrodes ..... | 49 |
| <b>Figure I.26.</b> Schéma de fabrication en microémulsion des nanosphères creuses de polypyrrole et sa conversion en carbone. ....  | 51 |
| <b>Figure I.27.</b> Diagramme schématique représentant la fabrication du polypyrrole en utilisant la polymérisation par microémulsion inverse .....  | 52 |
| <b>Figure I.28.</b> Diagramme schématique représentant les différentes formes de « templates durs » utilisés pour la synthèse des polymères conducteurs nanostructurés. (a) membrane poreuse, (b) nanofibres, (c) particules colloïdales.....  | 54 |
| <b>Figure I.29.</b> Structure creuse de polyaniline fabriquée par la méthode « template dur ». a) Microscopie électronique à balayage (MEB) de $Cu_2O$ octaédrique ; b) Structure creuses de polyaniline.....  | 54 |
| <b>Figure I.30.</b> Schéma illustre la méthode « template réactive » utilisée pour la synthèse des nanotubes de polyaniline.....   | 55 |
| <b>Figure II.1.</b> Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).....  | 79 |
| <b>Figure II.2.</b> Schéma expliquant la loi de Bragg .....  | 81 |
| <b>Figure II.3.</b> Schéma d'un diffractomètre.....  | 81 |
| <b>Figure II.4.</b> Diffractogramme des rayons X sur une poudre.....   | 82 |
| <b>Figure II.5.</b> Définition des familles de plans (hkl), correspondant aux réflexions de diffraction de mêmes indices hkl .....   | 82 |
| <b>Figure II.6.</b> a) Schéma d'un grain poreux. b) Distinction de deux catégories de micropores à partir du rapport (w/d).....  | 84 |
| <b>Figure II.7.</b> Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC .....   | 86 |
| <b>Figure II.8.</b> Adsorption du diazote à 77K sur un oxyde de fer déposé sur de l'alumine .....  | 87 |
| <b>Figure II.9.</b> Représentation schématique d'un film adsorbé à la surface d'un solide.....   | 87 |
| <b>Figure II.10.</b> Equilibre gaz/liquide dans un tube capillaire.....  | 90 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figure II.11.</b> Classification par l'IUPAC des différentes boucles d'hystérésis observées pour une isotherme d'adsorption du diazote à 77 K de type IV .....  | 90  |
| <b>Figure II.12.</b> Schéma représentatif de l'électrode de travail .....  | 92  |
| <b>Figure II.13.</b> (a) Voltampérogramme d'un supercondensateur idéal, (b) d'un condensateur et d'une résistance montés en série, (c) ou en parallèle et (d) d'un supercondensateur réel .....  | 93  |
| <b>Figure II.14.</b> Montage expérimental pour la caractérisation électrochimique.....   | 94  |
| <b>Figure II.15.</b> Diagramme de Nyquist schématisant un matériau pseudocapacitif.....  | 97  |
| <b>Figure III.1.</b> Micro-onde (SINEO UWave-1000).....  | 100 |
| <b>Figure III.2. (a-d)</b> Images MEB des poudres de MnO <sub>2</sub> -HT.....   | 102 |
| <b>Figure III.2. (e-h)</b> Images MEB des poudres de MnO <sub>2</sub> -MO. ....  | 104 |
| <b>Figure III.3.</b> Spectres EDS des poudres de MnO <sub>2</sub> , hydrothermale (a) et micro-onde(b) ....  | 104 |
| <b>Figure III.4.</b> Superposition des spectres DRX des poudres de MnO <sub>2</sub> .....  | 106 |
| <b>Figure III.5.</b> Isothermes d'adsorption/désorption du N <sub>2</sub> des poudres de MnO <sub>2</sub> synthétisée : micro-onde (a) et hydrothermale (b).....   | 107 |
| <b>Figure III.6.</b> Distribution de la taille des pores dans les poudres de MnO <sub>2</sub> :hydrothermale (a) et micro-onde(b).....   | 108 |
| <b>Figure III.7.</b> Voltampérogrammes cycliques des électrodes de MnO <sub>2</sub> -HT et MnO <sub>2</sub> -MO à 5 mV.s <sup>-1</sup> .....   | 110 |
| <b>Figure III.8.</b> (a) Voltammogrammes cycliques de MnO <sub>2</sub> -MO dans l'électrolyte de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 M) à des différentes vitesses de balayage, (b) La variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage..... | 112 |
| <b>Figure III.9.</b> (a) Stabilité cyclique de la poudre MnO <sub>2</sub> -MO, (b) Capacité spécifique en fonction du nombre de cycles.....  | 114 |
| <b>Figure III.10.</b> Diagrammes d'impédances des électrodes de MnO <sub>2</sub> -HT et MnO <sub>2</sub> -MO.....  | 115 |
| <b>Figure III.11.</b> Circuit équivalent de Randles utilisés pour simuler dans tout le domaine de fréquences.....  | 117 |
| <b>Figure III.12.</b> Spectre FTIR de PPy et PPy/ZnO .....   | 120 |
| <b>Figure III.13.</b> Diffractogrammes de Rayons X des ZnO, PPy, et PPy/ZnO.....   | 121 |
| <b>Figure III.14.</b> Images MEB de faible et forte résolution de la poudre d polypyrrole synthétisée par MnO <sub>2</sub> .....   | 122 |
| <b>Figure III.15.</b> Spectre EDS de la poudre de polypyrrole.....   | 123 |
| <b>Figure III.16.</b> Images MEB de faible et forte résolution de la poudre de PPy/ZnO.....  | 124 |
| <b>Figure III.17.</b> Schéma simplifié pour la fabrication de nanocomposites PPy/ZnO.....  | 125 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figure III.18.</b> Spectre EDS de la poudre de PPy/ZnO.....  | 125 |
| <b>Figure III.19.</b> Isothermes d'adsorption/désorption du N <sub>2</sub> de PPy et PPy/ZnO .....  | 126 |
| <b>Figure III.20.</b> Distribution de la taille des pores dans le PPy et le PPy/ZnO .....   | 127 |
| <b>Figure III.21.</b> Voltampérogramme cyclique à 10 mV/s montrant la fenêtre de potentiel de stabilité de l'électrolyte H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol.L <sup>-1</sup> .....   | 129 |
| <b>Figure III.22.</b> Voltampérogrammes cycliques des électrodes de PPy et PPy/ZnO à 5 mV.s   | 130 |
| <b>Figure III.23.</b> (a) Voltammogrammes cycliques de PPy/ZnO dans l'électrolyte de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1M) à des différentes vitesses de balayage, (b) La variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage.....                | 133 |
| <b>Figure III.24.</b> (a) Stabilité cyclique de la poudre PPy/ZnO, (b) Capacité spécifique en fonction du nombre de cycles.....   | 135 |
| <b>Figure III.25.</b> Diagrammes d'impédances des électrodes de PPy et PPy/ZnO .....  | 136 |
| <b>Figure III.26.</b> Circuit équivalent utilisé pour la modélisation des diagrammes d'impédance .....  | 137 |
| <b>Figure III.27.</b> Diagrammes de Nyquist expérimentales (Bleu) et simulés (rouge) correspondants au PPy/ZnO .....  | 138 |
| <b>Figure III.28.</b> Diffractogrammes de Rayons X des TiO <sub>2</sub> , PANI, et PANI/TiO <sub>2</sub> .....  | 141 |
| <b>Figure III.29.</b> Spectre FTIR de TiO <sub>2</sub> , PANI, et PANI/TiO <sub>2</sub> .....   | 143 |
| <b>Figure III.30.</b> (a, b) Images MEB de TiO <sub>2</sub> .....   | 144 |
| <b>Figure III.31.</b> Images MEB de faible et forte résolution de la poudre de PANI synthétisée par MnO <sub>2</sub> .....  | 145 |
| <b>Figure III.32.</b> Spectres EDX relatif au PANI.....   | 146 |
| <b>Figure III.33.</b> La formation des tétramères et leur rôle dans la synthèse des morphologies unidirectionnelles (1-D).....  | 147 |
| <b>Figure III.34.</b> Images MEB de faible et forte résolution de la poudre de PANI/TiO <sub>2</sub> .....  | 148 |
| <b>Figure III.35.</b> Spectre EDS de la poudre de PANI/TiO <sub>2</sub> .....   | 149 |
| <b>Figure III.36.</b> Voltampérogrammes cycliques des électrodes PANI et PANI/TiO <sub>2</sub> à 5 mV.s <sup>-1</sup>   | 150 |
| <b>Figure III.37.</b> (a) Voltammogrammes cycliques de PANI/TiO <sub>2</sub> dans l'électrolyte de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 M) à des différentes vitesses de balayage, (b) La variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage..... | 153 |
| <b>Figure III.38.</b> (a) Stabilité cyclique de la poudre PANI/TiO <sub>2</sub> , (b) Capacité spécifique en fonction du nombre de cycles.....  | 154 |
| <b>Figure III.39.</b> Diagrammes de Nyquist de PANI et PANI/TiO <sub>2</sub> .....  | 155 |
| <b>Figure III.40.</b> Circuit équivalent utilisé pour la modélisation des diagrammes d'impédance  | 156 |

**Figure III.41.** *Diagrammes de Nyquist expérimentales et simulés correspondants aux : PANI et PANI/TiO<sub>2</sub> ..... 156*

## **LISTE DES TABLEAUX**

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tableau I. 1.</b> <i>Supercondensateurs commerciaux</i> .....  | 12  |
| <b>Tableau I. 2.</b> <i>Comparaison des principales caractéristiques des batteries, des condensateurs et des supercondensateurs</i> .....   | 13  |
| <b>Tableau I.3.</b> <i>Comparaison des principales caractéristiques des trois types d'électrolyte utilisés dans la littérature</i> .....  | 27  |
| <b>Tableau I.4.</b> <i>Les différentes formes allotropiques de la structure des octaèdres MnO<sub>2</sub></i> .....   | 29  |
| <b>Tableau I.5.</b> <i>Relation entre la structure cristalline, la surface spécifique BET et la capacité spécifique (à <math>V = 5 \text{ mV.s}^{-1}</math> dans <math>0,1 \text{ M K}_2\text{SO}_4</math>)</i> ..... | 33  |
| <b>Tableau I.6.</b> <i>Synthèses, caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques d'oxydes de manganèse</i> .....  | 35  |
| <b>Tableau II.1.</b> <i>Spectres d'impédance complexe de quelques circuits électriques simples</i> .....  | 96  |
| <b>Tableau III.1.</b> <i>Valeurs des surfaces spécifiques des poudres de MnO<sub>2</sub> synthétisées avec différents méthodes</i> .....  | 108 |
| <b>Tableau III.2.</b> <i>Valeurs des composantes du circuit électrique équivalent</i> .....   | 117 |
| <b>Tableau III.3.</b> <i>Valeurs des surfaces spécifiques de PPy et de nanocomposite PPy/ZnO</i> .....  | 127 |
| <b>Tableau III.4.</b> <i>Variables obtenues par modélisation de diagramme d'impédance de PPy</i> ..   | 138 |
| <b>Tableau III.5.</b> <i>Variables obtenues par modélisation de diagramme d'impédance de PPy/ZnO</i> .....  | 138 |
| <b>Tableau III.6.</b> <i>La taille moyenne des cristallites estimée par la relation de Scherrer</i> .....   | 142 |
| <b>Tableau III.7.</b> <i>Valeurs des capacités spécifiques de PANI et PANI/TiO<sub>2</sub> rapportées dans la littérature</i> .....   | 152 |

# *Introducción General*

---

## Introduction générale

Le développement des énergies renouvelables, telles que l'énergie solaire et éolienne, s'avère crucial pour relever les défis énergétiques de demain. Cependant, l'intermittence de ces sources d'énergie impose le développement de solutions de stockage d'énergie à grande échelle et économiquement viables pour garantir leur intégration optimale au réseau électrique. Dans ce contexte, les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie, tels que les supercondensateurs et les batteries, suscitent un intérêt croissant. Les supercondensateurs constituent une alternative prometteuse aux batteries traditionnelles pour le stockage d'énergie. Ils se distinguent par leur capacité à fournir de fortes puissances et à supporter un nombre élevé de cycles de charge/décharge. Leurs applications principales incluent la sauvegarde de mémoires volatiles, la récupération d'énergie au freinage dans les véhicules hybrides et électriques, et l'alimentation d'appareils électroniques portables.

Les matériaux électroactifs utilisés dans les supercondensateurs jouent un rôle essentiel dans la détermination de leurs types et de leurs performances [1]. En général, Il existe deux types principaux de supercondensateurs, basés sur le mécanisme de stockage d'énergie :

- **Condensateurs à double couche électrique (EDLC)** : utilisent des électrodes en carbone poreux et stockent l'énergie par adsorption/désorption d'ions à l'interface électrode/électrolyte.
- **Pseudocondensateurs** : utilisent des électrodes à base d'oxydes métalliques ou de polymères conducteurs et stockent l'énergie par des réactions faradiques rapides et réversibles.

Le défi majeur dans le domaine des supercondensateurs réside dans l'augmentation de leur densité d'énergie. Cela peut être réalisé en augmentant la capacité des matériaux électroactifs. Pour obtenir des performances capacitatives élevées, ces matériaux doivent présenter une structure poreuse favorisant la diffusion rapide des ions, une bonne conductivité pour un transport efficace des électrons et une grande surface spécifique pour améliorer l'interface électrode/électrolyte. Pour atteindre ces objectifs, les chercheurs concentrent leurs efforts sur la synthèse de matériaux nanostructurés, qui présentent des propriétés chimiques, physiques et électriques uniques, principalement dues à leur grande surface spécifique et à leurs dimensions à l'échelle nanométrique [2, 3]. L'exploration de la matière à l'échelle nanométrique a ouvert de nouvelles perspectives dans le domaine du stockage d'énergie. Cette avancée technologique a incité les chercheurs à développer de nombreuses méthodes de synthèse pour obtenir des matériaux énergétiques nanostructurés. Parmi les matériaux les plus



prometteurs, on trouve les oxydes de métaux de transition et les polymères conducteurs nanostructurés, qui présentent des propriétés particulièrement intéressantes par rapport aux matériaux massifs. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse, qui se focalise sur la synthèse chimique de deux types de nanomatériaux :

**1. Oxyde de métal de transition :** Parmi les oxydes utilisés comme matériaux d'électrode dans les supercondensateurs, le bioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) se distingue par ses propriétés intéressantes :

- Capacité spécifique élevée ;
- Faible coût ;
- Abondance naturelle ;
- Faible impact environnemental ;

Ces caractéristiques font du  $\text{MnO}_2$  un matériau particulièrement attractif pour les chercheurs. En effet, cette thèse a pour objectif d'améliorer les performances électrochimiques des oxydes de manganèse en formulant de nouveaux matériaux d'électrode qui présentent des nano ou méso-structures. Dans le cadre du sujet, des oxydes de manganèse  $\text{MnO}_2$  sont élaborés selon deux procédés pour obtenir différentes structures :

- Méthode hydrothermale ;
- Méthode micro-ondes ;

**2. Polymère conducteur :** Parmi les nombreux matériaux organiques conducteurs, le polypyrrole (PPy) et la Polyaniline, ont fait l'objet d'une attention particulière en raison de leurs capacités théoriques relativement élevées, de leurs bonnes conductivités dans les états dopés et de leurs processus faradiques réversibles. Les propriétés électrochimiques de ces matériaux organiques conducteurs sont fortement influencées par leurs morphologies, leurs structures et leurs tailles, qui dépendent directement des méthodes de synthèse employées [4]. Parmi les différentes méthodes de synthèse, nous avons présenté la méthode « template réactive » qui utilise des membranes nanostructures inorganiques telles que  $\text{PdO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  et  $\text{MnO}_2$ , comme agents d'oxydation dans un milieu aqueux acide pour la polymérisation de monomère [5, 6]. Parmi ces oxydes, nous avons choisi le bioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) pour ses propriétés oxydantes, sa structure nanométrique et son comportement électrochimique. Les polymères conducteurs utilisés dans les supercondensateurs présentent une capacité spécifique élevée mais une stabilité cyclique faible. De nombreux chercheurs se sont donc intéressés à l'amélioration de leurs performances par la synthèse de matériaux composites à base de polymères conducteurs et d'oxydes de métaux de transition.

L'objectif principal de ce travail est de développer une méthode simple, efficace et reproductible pour la synthèse chimique de matériaux d'électrode nanostructurés, notamment le dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) et des polymères conducteurs nanocomposites. Ces matériaux, grâce à leurs propriétés uniques, sont destinés à être utilisés comme matières actives dans les supercondensateurs

Dans le cadre de cette thèse, le manuscrit est structuré en quatre chapitres distincts :

Le premier chapitre aborde la synthèse bibliographique. Après avoir exposé l'intérêt du stockage électrochimique de l'énergie, une revue de l'état de l'art des supercondensateurs est présentée, mettant en lumière leurs applications et leur principe de fonctionnement. Une attention particulière est accordée à l'état de l'art des pseudocondensateurs, principal sujet de cette thèse, en mettant en évidence le mécanisme de stockage des charges et l'intérêt de chaque matériau pseudocapacitif, à savoir, le dioxyde de manganèse et les polymères conducteurs nanocomposites.

Le deuxième chapitre, expose de manière détaillée les méthodes et techniques expérimentales employées tout au long de cette étude, incluant la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à balayage couplée à une analyse par spectrométrie de dispersion d'énergie, l'isothermes d'adsorption/désorption du diazote, La voltampérométrie cyclique (CV) et La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Dans le troisième chapitre, nous avons présente les résultats de la caractérisation des poudres de  $\text{MnO}_2$  synthétisées à l'aide de plusieurs techniques de synthèses, notamment la méthode hydrothermale ou la méthode micro-ondes. Suite à des caractérisations physico-chimiques, les matériaux ont été étudiés électrochimiquement en dispositif à trois électrodes, dans le but d'évaluer leur potentielle application en tant que matériaux d'électrodes pour supercondensateurs.

Nous présentons également les résultats de la caractérisation des poudres de Polypyrrole et Polyaniline synthétisées chimiquement en utilisant le  $\text{MnO}_2$  comme agent oxydant. Les polymères conducteurs nanostructurés ainsi synthétisés ont été utilisés pour l'élaboration d'électrodes composites PPy/ZnO et PANI/TiO<sub>2</sub>. Les propriétés morphologiques et structurales des composites sont étudiées pour valider les hypothèses sur la qualité de l'interaction entre les différents constituants. La caractérisation électrochimique de ces matériaux et l'optimisation de leurs performances en tant que matériaux d'électrode dans les dispositifs de supercondensateurs sont également abordées.

Enfin, la conclusion générale résume les principaux résultats de la recherche, ainsi que les perspectives qui en découlent.

## Références

- [1] M. Ates, O. Kuzgun, and I. Candan, “Supercapacitor performances of titanium–polymeric nanocomposites: a review study,” *Iranian Polymer Journal.*, vol. 31, no. 1, pp. 31-57, 2022, doi: 10.1007/s13726-021-00982-1.
- [2] X. Wang, M. Xu, Y. Fu, S. Wang, T. Yang, and K. Jiao, “A Highly Conductive and Hierarchical PANI Micro/nanostructure and Its Supercapacitor Application,” *Electrochim. Acta.*, vol. 222, pp. 701–708, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.11.026.
- [3] H. Guan, L. Z. Fan, H. Zhang, and X. Qu, “Polyaniline nanofibers obtained by interfacial polymerization for high-rate supercapacitors,” *Electrochim. Acta.*, vol. 56, no. 2, pp. 964–968, 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.09.078.
- [4] P. Forouzandeh, V. Kumaravel, and S. C. Pillai, “Electrode materials for supercapacitors: A review of recent advances,” *Catalysts.*, vol. 10, no. 10, pp. 1-73, 2020, doi: 10.3390/catal10090969.
- [5] P. Lijia, Q. Hao, D. Chunmeng, L. Yun, P. Lin, X. Jianbin, and S. Yi, “Conducting Polymer Nanostructures : Template Synthesis and Applications in Energy Storage,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol.11, pp. 2636-2657, 2010, doi:10.3390/ijms11072636.
- [6] A. H. Gemeay, R. G. El-Sharkawy, I. A. Mansour, and A. B. Zaki, “Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites and their catalytic activity,” *Journal of Colloid and Interface Science.*, vol.308, no. 2, pp. 385-394, 2007, doi: 10.1016/j.jcis.2006.12.077.

## *CHAPITRE I*

---

### *Synthèse Bibliographique*

## **I. Le stockage de l'énergie**

### **I.1. Les énergies renouvelables, une priorité en Algérie.**

La révolution industrielle du XIXe siècle a considérablement amplifié la demande en électricité, moteur essentiel des innovations technologiques de l'époque. Au fil des décennies, l'électricité s'est imposée comme une ressource incontournable, en raison de son universalité et de sa plasticité, permettant une multitude d'applications dans les domaines industriels, domestiques et scientifiques. Cette évolution a engendré des besoins énergétiques croissants, avec des exigences toujours plus importantes en termes de puissance, d'autonomie et de durée de vie des systèmes électriques, posant ainsi les bases des recherches actuelles sur les solutions énergétiques avancées.

Les énergies renouvelables constituent une réponse à ces besoins croissants. Elles proviennent de sources naturelles, telles que la lumière du soleil, le vent, la pluie, les marées, les plantes, les algues et la chaleur géothermique. Ces ressources énergétiques sont renouvelables, c'est-à-dire qu'elles se reconstituent naturellement. En revanche, les combustibles fossiles, tels que le pétrole, le gaz naturel et le charbon, sont des ressources limitées [1].

Les énergies renouvelables présentent également un avantage environnemental important. Elles ne produisent pas de polluants tels que les gaz à effet de serre, qui contribuent au changement climatique. L'Algérie, pays aux ressources énergétiques importantes, s'engage dans la transition énergétique. Elle a lancé un programme ambitieux de développement des énergies renouvelables, qui vise à atteindre une part de 40 % de la production d'électricité d'origine renouvelable d'ici 2030. Ce programme devrait permettre au pays de diversifier ses sources d'énergie, de réduire ses émissions de gaz à effet de serre et de contribuer à la lutte contre le changement climatique [2].

### **I.2. Principe**

Le stockage d'énergie est une opération qui consiste à préserver une quantité d'énergie afin de l'utiliser ultérieurement. Il est au cœur des enjeux actuels, car il permet d'ajuster la production et la consommation d'énergie en minimisant les pertes.

Les sources d'énergies fossiles, comme le pétrole ou le charbon, peuvent être facilement stockées sous forme liquide ou solide. Cependant, ces sources d'énergie sont non renouvelables et émettent des gaz à effet de serre.

Les énergies renouvelables, telles que l'énergie solaire et l'énergie éolienne, sont des sources d'énergie intermittentes, c'est-à-dire qu'elles ne sont pas disponibles en permanence. Le

stockage d'énergie permet de compenser ces fluctuations de production et de répondre à la demande en énergie.

Les énergies renouvelables nécessitent donc des systèmes de stockage spécifiques. Les batteries sont la technologie de stockage d'énergie la plus répandue. Elles présentent une densité énergétique élevée, mais leur durée de vie est limitée. Les supercondensateurs présentent une densité énergétique moins élevée que les batteries, mais ils peuvent se charger et se décharger rapidement. Les piles à combustible peuvent convertir l'hydrogène en électricité, ce qui permet de stocker l'énergie sous forme gazeuse.

Le stockage d'énergie est également nécessaire pour le développement des équipements portables et des véhicules électriques. Ces applications nécessitent des dispositifs de stockage permettant d'obtenir de fortes densités d'énergie dans un volume limité et pouvant la restituer rapidement [3]. Il existe plusieurs formes de stockage d'énergie, chacune avec ses avantages et ses inconvénients.

- **Le stockage chimique** est la forme de stockage d'énergie la plus répandue. Elle repose sur la transformation d'une forme d'énergie en une autre, généralement sous forme d'un combustible. Les combustibles fossiles, comme le pétrole, le gaz naturel et le charbon, sont des exemples de stockage chimique. Ils présentent l'avantage d'être relativement bon marché et d'avoir une grande densité énergétique. Cependant, ils sont également responsables des émissions de gaz à effet de serre.
- **Le stockage mécanique** est une autre forme de stockage d'énergie répandue. Elle repose sur l'élévation ou l'abaissement d'un poids pour stocker l'énergie. Le stockage hydraulique, qui utilise l'énergie potentielle de l'eau stockée dans un réservoir, est un exemple de stockage mécanique. Il présente l'avantage d'être relativement peu cher et d'avoir une grande capacité de stockage. Cependant, il est limité par la disponibilité des ressources en eau.
- **Stockage sous forme d'énergie thermique** : Cette catégorie comprend principalement deux approches, à savoir le stockage par chaleur sensible et le stockage par chaleur latente. Le premier résulte de l'augmentation de la température d'un matériau, tel que dans les chauffe-eau solaires. Le second exploite l'énergie libérée lors du changement d'état d'un matériau, par exemple, lors du passage de l'état solide à l'état liquide. Bien que le stockage thermique soit actuellement peu utilisé, son intérêt devrait croître avec le développement des fermes solaires thermodynamiques [4].
- **Stockage sous forme d'énergie électrochimique** : Cette catégorie englobe principalement les accumulateurs électrochimiques tels que les batteries au plomb, Ni-

MH, Li-ion, Na-ion...etc., qui présentent d'importantes densités d'énergie. Les supercondensateurs, quant à eux, se distinguent par leurs grandes densités de puissance. Le stockage d'énergie s'effectue via des réactions électrochimiques aux bornes des électrodes du dispositif, dans le cas des accumulateurs électrochimiques ou de certains types de supercondensateurs, ou simplement par un stockage électrostatique des charges à l'interface des électrodes, dans le cas des supercondensateurs électrostatiques. Les supercondensateurs démontrent une capacité à se charger et se décharger rapidement, de l'ordre de la seconde, de manière répétée sur des centaines de milliers de cycles [5].

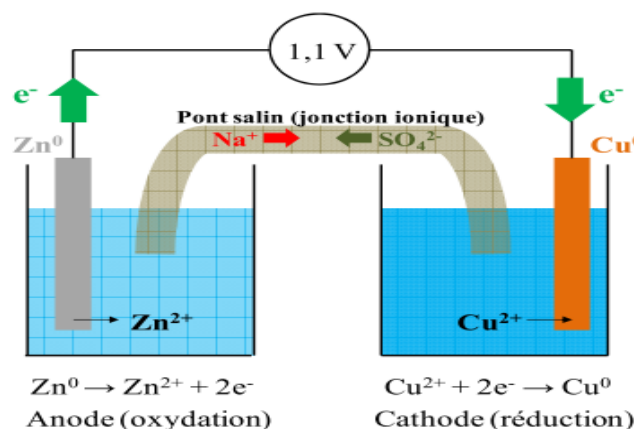
### I.3. Les différents modes de stockage électrochimique de l'énergie

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

#### I.3.1. Le stockage faradique

##### • Principe du stockage faradique

Les systèmes faradiques mettent en jeu des réactions d'oxydoréductions (redox) des matériaux constituant les électrodes. Le degré d'oxydation des matériaux d'électrodes est modifié par le transfert de charges lors de la réaction électrochimique. Des électrons sont générés à l'anode (oxydation), alors qu'ils sont consommés à la cathode (réduction). Cet échange d'électrons entre les deux électrodes crée ainsi un courant électrique dans l'ensemble du circuit électrique. Anode et cathode sont séparées par un électrolyte isolant électronique, au travers duquel le passage du courant est assuré par les ions (cations et anions) ; l'ensemble constitue un générateur électrochimique. L'exemple de la pile Daniel est montré sur la **Figure I.1**.



**Figure I.1.** Fonctionnement de la pile Daniel lors de la décharge [5].

Les réactions électrochimiques mises en jeu n'ont généralement pas un rendement de 100 %. Pour ces raisons, les matériaux (électrodes, électrolyte) ou la tenue mécanique des électrodes peuvent rapidement être dégradés et la durée de vie de ces systèmes est généralement de quelques milliers de cycles. En conclusion, ces systèmes de stockage utilisant des réactions faradiques, tels que les batteries, possèdent une grande densité d'énergie, puisque tout le matériau d'électrode participe au stockage de charge, avec une faible densité de puissance et une durée de vie limitée. La quantité d'énergie stockée dépend de la quantité de matière des électrodes et du rendement des réactions impliquées.

### I.3.2. Le stockage capacitif

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

$$Q = C \times \Delta E \quad \text{Eq. I.1}$$

Avec :

- $Q$  : la quantité d'électricité stockée (C)
- $C$  : la capacité de l'électrode (F)
- $\Delta E$  : la tension (V)

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

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{d} \quad \text{Eq. I.2}$$

Avec :

- $\epsilon_0$  la permittivité du vide ( $F.m^{-1}$ )
- $\epsilon_r$  la permittivité relative du diélectrique ( $8,85.10^{-12}F.m^{-1}$ )
- $S$  la surface des électrodes ( $m^2$ )
- $d$  la distance entre les deux électrodes (m).

La quantité de charges électriques que le système peut stocker est donc directement liée à la nature du diélectrique, ainsi qu'à la géométrie de l'interface entre l'électrode et le diélectrique (rapport  $S/d$ ). Le stockage électrostatique permet au condensateur diélectrique de se charger et



de se décharger en quelques microsecondes, voire quelques nanosecondes, de façon réversible et pendant un nombre quasi-illimité de cycles.

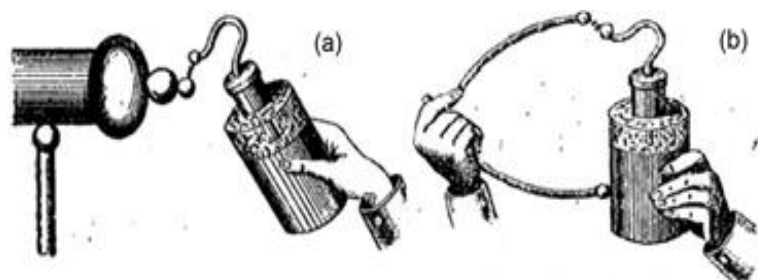
Dans un supercondensateur le stockage de l'énergie se fait également sous forme électrostatique par l'adsorption d'ions à l'interface matière active/électrolyte. C'est également un processus non faradique et donc rapide et réversible. De plus l'adsorption des ions à l'interface matière active/électrolyte entraîne un stockage de charges plus dense que dans un condensateur diélectrique, du fait des grandes surfaces mises en jeu [6]. **Le paragraphe suivant est consacré à ces systèmes.**

## II. Histoire de l'électrochimie et du supercondensateur

La bouteille de Leyde est un dispositif électrostatique inventé en 1746 par le physicien néerlandais Pieter van Musschenbroek. Il s'agit d'un des premiers condensateurs, c'est-à-dire d'un appareil capable de stocker de l'électricité (Figure I.2).

La bouteille de Leyde est constituée d'un flacon de verre rempli d'une substance non conductrice, généralement de l'eau ou de l'air. Une feuille d'étain est fixée à l'extérieur du flacon, et une autre feuille d'étain est insérée à l'intérieur. Ces deux feuilles métalliques sont appelées les armatures du condensateur.

Lorsque l'on approche une source d'électricité statique de l'une des armatures, l'autre armature se charge d'électricité de polarité opposée. La quantité d'électricité stockée dans le condensateur est proportionnelle à la tension appliquée aux armatures.

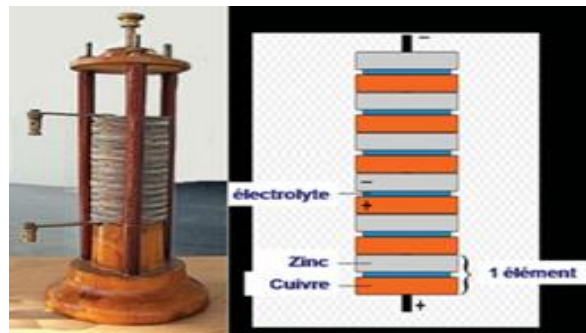


**Figure I.2.** Bouteille Leyde : (a) charge et (b) décharge [4].

La bouteille de Leyde a été utilisée à l'origine pour produire des chocs électriques. Elle a également été utilisée en médecine pour traiter des affections telles que les névralgies, les contractures et les paralysies [7].

Cependant, l'avènement de l'électrochimie remonte à 1800, lorsque Alessandro Volta inventa la pile électrique [8]. Ce dispositif comprenait un disque de zinc à une extrémité et un disque d'argent à l'autre (Figure 1.3). Volta observa l'existence d'une tension électrique positive dans le zinc et d'une tension électrique négative dans l'argent. La pile électrique s'imposa rapidement comme un générateur de courant continu, jouant un rôle essentiel dans la

réalisation d'une multitude d'expériences dans les domaines de l'électricité, du magnétisme et de l'électrochimie.



**Figure I.3.** *La pile de Volta [6].*

En 1807, Humphry Davy publia les résultats de ses travaux sur la décomposition des alcalis par l'électricité, réalisant pour la première fois la préparation de potassium et isolant de la même manière du sodium, du magnésium, du calcium, du strontium et du baryum. En 1833, Michael Faraday a formulé ses célèbres lois de l'électrolyse. Ces lois ont permis de comprendre les mécanismes des réactions électrochimiques et ont ouvert la voie à de nombreux développements dans le domaine.

Par la suite, plusieurs éminents scientifiques tels que Kohlrausch, Joule, Gibbs, Helmholtz, Nernst, entre autres, contribuèrent à établir les fondements de l'électrochimie. Cette discipline eut des implications déterminantes sur l'évolution industrielle de la société [8].

Le stockage électrochimique, ou stockage d'énergie électrique sous forme d'énergie électrochimique, évolua plus tard dans trois filières distinctes : les batteries, les piles à combustible et les supercondensateurs. Les batteries stockent l'énergie dans la masse du matériau de l'électrode par le biais de réactions électrochimiques, tandis que les supercondensateurs ne stockent que des charges électriques. Les piles à combustible offrent une autonomie potentiellement illimitée avec une énergie spécifique élevée, dépendant de la taille des réservoirs de stockage d'hydrogène. Cependant, leur puissance spécifique demeure inférieure à celle des batteries et des supercondensateurs, limitée par les flux de réactifs aux électrodes. En revanche, les supercondensateurs présentent d'excellentes valeurs de puissance spécifique, bien que leur énergie spécifique demeure plus modérée. Dans le cadre de cette thèse, seul le fonctionnement des supercondensateurs sera examiné.

### **II.1. Histoire du supercondensateur**

Le premier brevet concernant les supercondensateurs remonte à 1957, déposé par Becker de la société General Electric. Ce supercondensateur était constitué d'électrodes en carbone poreux déposées sur de l'acier inoxydable, immergées dans un électrolyte aqueux de  $H_2SO_4$ .

Cependant, à cette époque, le principe de stockage des charges n'était pas entièrement élucidé et n'était pas clairement expliqué [9]. Entre 1966 et 1970, la Standard Oil Company Of Ohio (Sohio Corporation) déposa plusieurs brevets sur les supercondensateurs à base de graphite, en utilisant un électrolyte organique pour augmenter la tension de fonctionnement [10]. En 1975, la société japonaise NEC (Nippon Electric Company) acquiert la licence de Sohio et lance la production des premiers "supercapacitors" trois ans plus tard. Ces premiers modèles arrivent sur le marché en 1982, avec des capacités limitées à quelques farads et une faible densité d'énergie ( $0,5 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ), les rendant adaptés uniquement à des applications de faible puissance, notamment pour la sauvegarde de mémoire. Plusieurs entreprises, telles que le japonais Matsushita Electric Industrial Corporation (Panasonic) avec sa gamme "Gold Capacitor" ou l'américain Elna avec sa série "Dynacap", commercialisent des supercondensateurs à cette époque [11].

Dès 1985, la société russe ECOND envisage l'application des supercondensateurs dans les véhicules électriques hybrides, développant les supercondensateurs PSCap avec des capacités supérieures à celles proposées par les japonais et les américains.

Au début des années 1990, Maxwell Technologies lance le programme "DOE Ultracapacitor Development Program", financé par le Department of Energy américain, dans le but d'utiliser les supercondensateurs dans les véhicules hybrides électriques [12]. En 1991, cela aboutit à la gamme BoostCap (voir Figure I.4), offrant des capacités de 5 à 3000 F, des densités d'énergie de 1 à  $5 \text{ Wh.kg}^{-1}$  et des puissances spécifiques atteignant  $20 \text{ kW.kg}^{-1}$ . Maxwell devient alors le leader mondial du secteur. En 1994, ECOND expose des supercondensateurs sur des modèles de véhicules électriques hybrides d'exposition. À cette époque, le marché est en pleine expansion, et en 1999, Panasonic présente des supercondensateurs de 2000 F et 2,3 V. En Europe, le français Batscap propose en 2006 des supercondensateurs avec des performances équivalentes à celles des produits Maxwell, lui permettant de devenir un leader sur le marché européen [13].



**Figure I.4.** Supercondensateur Boostcap 3000 F [12].

**Tableau I.1.** *Supercondensateurs commerciaux [13].*

| Société<br>Pays                       | Electrolyte<br>Electrode           | Tensions<br>capacité          | Masse<br>Volume   | Energie<br>spécifique                    | Puissance<br>spécifique                  |
|---------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|-------------------|--|--|
| <b>Cooper/PowerStor</b><br>États-Unis | Organique                          | 2,75 V                        | 15 g              | 0,7 $W.h.kg^{-1}$                        | <b>8,4 <math>kW.kg^{-1}</math></b>       |
|                                       | Carbone                            | 0,47 à 10 F                   | 8,8 $cm^3$        | 1,2 $W.h.L^{-1}$                         | <b>14,3 <math>kW.L^{-1}</math></b>       |
| <b>ELNA</b><br>Japon                  | Organique                          | 2,5 à 6,3 V                   | -                 | -  | -  |
|                                       | Carbone                            | 0,47 à 100 F                  | 8,9 $cm^3$        | $\geq 0,97 W.h.L^{-1}$                   | $\geq 4,4 kW.L^{-1}$                     |
| <b>EPCOS</b><br>Allemagne/Japon       | Organique                          | 2,3 à 56 V                    | 725 g             | 2,74 $W.h.kg^{-1}$                       | <b>3,04 <math>kW.kg^{-1}</math></b>      |
|                                       | Carbone                            | 7 à 2700 F                    | 590 $cm^3$        | 3,36 $W.h.L^{-1}$                        | <b>3,74 <math>kW.L^{-1}</math></b>       |
| <b>Evans Corp</b><br>États-Unis       | $H_2SO_4/H_2O$                     | 5,5 à 11 V                    | -                 | -  | -  |
|                                       | Carbone                            | 0,47 à 1,5 F                  | 14,2 $cm^3$       | 0,3 $W.h.L^{-1}$                         | <b>1 <math>kW.L^{-1}</math></b>          |
| <b>Maxwell</b><br>États-Unis          | Organique                          | 2,3 à 4,6 V                   | 725 g             | 2,53 $W.h.kg^{-1}$                       | <b>3,04 <math>kW.kg^{-1}</math></b>      |
|                                       | Carbone                            | 4 à 2500 F                    | 614 $cm^3$        | 2,99 $W.h.L^{-1}$                        | <b>3,59 <math>kW.L^{-1}</math></b>       |
| <b>Tokin/NEC</b><br>États-Unis/Japon  | $H_2SO_4/H_2O$                     | 5,5 à 11 V                    | 65 g              | 0,065 $W.h.kg^{-1}$                      | <b>0,046 <math>kW.kg^{-1}</math></b>     |
|                                       | Carbone                            | 0,01 à 1 F                    | 28,8 $cm^3$       | 0,15 $W.h.L^{-1}$                        | <b>0,105 <math>kW.L^{-1}</math></b>      |
| <b>Ness</b><br>Corée                  | Organique                          | 3 V                           | 505 g             | 3,75 $W.h.kg^{-1}$                       | <b>16 <math>kW.kg^{-1}</math></b>        |
|                                       | Carbone                            | 3000 F                        | 468 $cm^3$        | -  | -  |
| <b>Panasonic</b><br>Japon             | Organique                          | 2,5 V                         | 340 g             | 2,3 $W.h.kg^{-1}$                        | <b>0,514 <math>kW.kg^{-1}</math></b>     |
|                                       | Carbone                            | 1200 F                        | -                 | -  | -  |
| <b>BatScap</b><br>France              | <b>Organique</b><br><b>Carbone</b> | <b>2,7 V</b><br><b>2680 F</b> | <b>475 g</b><br>- | <b>4,2 <math>W.h.kg^{-1}</math></b><br>- | <b>2,05 <math>kW.kg^{-1}</math></b><br>- |

## II.2. Domaine d'application des supercondensateurs

Parmi les divers dispositifs de stockage disponibles, les supercondensateurs offrent un compromis optimal entre les condensateurs et les batteries. Ils présentent des densités d'énergie et de puissance intermédiaires, comblant ainsi le déficit d'énergie des condensateurs et celui de puissance des batteries. Ce positionnement est clairement démontré par le diagramme de Ragone présenté en Figure I.5. Le diagramme de Ragone permet de comparer les performances de différents dispositifs de stockage électrochimiques en termes de puissance et d'énergie [14].

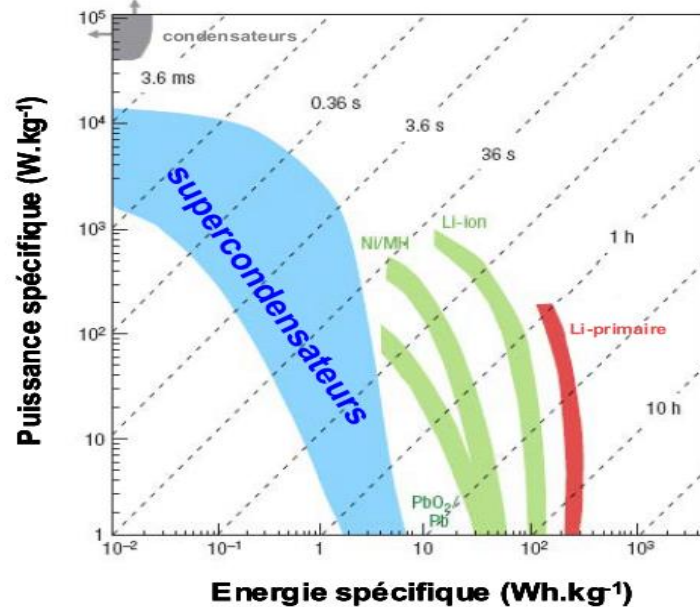


Figure I.5. Le diagramme de Ragone compare différents systèmes de stockage électrochimiques de l'énergie [14].

Le Tableau I.2 donne une comparaison des principales caractéristiques des supercondensateurs, des condensateurs et des batteries.

Tableau I. 2. Comparaison des principales caractéristiques des batteries, des condensateurs et des supercondensateurs [8, 9].

|                                   | Capacité   | Supercapacité                                   | Batterie  |
|-----------------------------------|--|---|---|
| <b>Principe de fonctionnement</b> | Adsorption des charges électriques à la surface des électrodes | Adsorption des ions à la surface des électrodes | Réactions Faradiques  |
| <b>Puissance maximum (W.kg-1)</b> | >> 50 000  | 1 000-20 000                                    | ≤ 2 000   |
| <b>Energie maximum (Wh.kg-1)</b>  | < 0,1  | 1-10  | 30-180  |
| <b>Durée de vie (cycles)</b>      | infinie  | 1 000 000                                       | ~ 1 000   |
| <b>Temps de charge/décharge</b>   | de quelques microsecondes à quelques millisecondes             | Quelques secondes                               | Quelques minutes à quelques heures (10 – 15 min au minimum) |
| <b>Rendement énergétique</b>      | ~ 100 %  | ~85 – 98 %                                      | 70-85 %   |

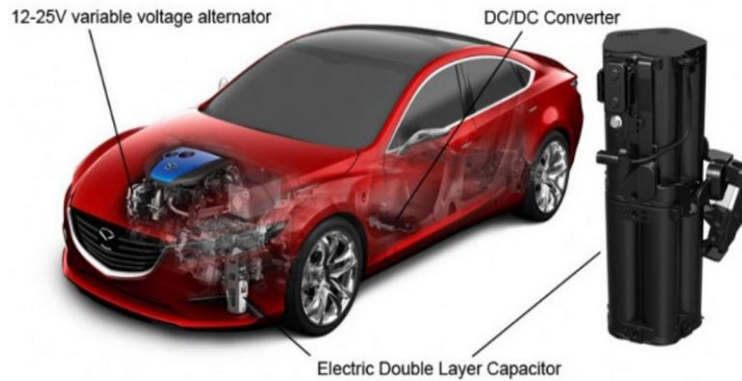
Les supercondensateurs se placent, aussi bien en termes d'énergie que de puissance, entre ces deux types de systèmes de stockage de l'énergie. Ce sont, par conséquent, des

systèmes destinés à des applications de puissance qui nécessitent une densité d'énergie élevée, notamment dans les domaines de l'automobile, des transports collectifs urbains, des applications industrielles et de l'électronique domestique.

**Dans l'automobile et le transport collectif urbain** (bus, tramways, métros, etc.), les supercondensateurs peuvent être utilisés pour la récupération d'énergie au freinage, le démarrage des moteurs et l'alimentation des systèmes auxiliaires [15].

- La récupération d'énergie au freinage est une application prometteuse pour les supercondensateurs, car elle permet d'économiser de l'énergie et de réduire les émissions de gaz à effet de serre. Les supercondensateurs peuvent être utilisés pour stocker l'énergie cinétique du véhicule lors du freinage, puis la restituer lors de l'accélération.
- Le démarrage des moteurs est une autre application prometteuse pour les supercondensateurs, car ils peuvent fournir un pic de puissance important lors du démarrage du moteur, ce qui peut être utile pour les véhicules à propulsion thermique, notamment à basse température.
- L'alimentation des systèmes auxiliaires : les supercondensateurs peuvent être utilisés pour alimenter les systèmes auxiliaires du véhicule, tels que les systèmes de climatisation ou de divertissement. Cela peut aider à réduire la dépendance aux batteries principales.

Mazda a annoncé une nouvelle technologie à base de supercondensateurs : Le système i-ELOOP (Figure I.6) qui utilise un alternateur à tension variable pour générer de l'électricité lors du freinage. Lorsque le véhicule accélère, l'électricité stockée dans le supercondensateur est utilisée pour alimenter les systèmes électriques du véhicule, tels que les systèmes d'éclairage, de climatisation et d'infodivertissement. Cela permet de réduire la charge sur le moteur et d'améliorer l'efficacité énergétique du véhicule. Mazda a annoncé que le système i-ELOOP permet d'économiser environ 10 % de carburant en ville. Ce système est disponible sur une variété de modèles Mazda, notamment la Mazda3, la Mazda6 et la Mazda CX-5 [16].



**Figure I.6.** Système *i-ELOOP* de Mazda 6 [16].

Sur le segment du **transport collectif urbain** (bus, tramway, métro), des systèmes de stockage à base de supercondensateurs sont appliqués pour récupérer l'énergie de freinage. Le système SITRAS de Siemens, est un système de stockage d'énergie à base de supercondensateurs utilisé pour récupérer l'énergie de freinage dans les transports publics urbains. Lorsque le train freine, l'énergie cinétique du train est convertie en électricité. Cette électricité est stockée dans les supercondensateurs. Lorsque le train redémarre, l'électricité stockée dans les supercondensateurs est utilisée pour alimenter le train. Le système SITRAS a été installé dans plusieurs villes européennes. Les résultats des tests ont montré que le système peut permettre d'économiser jusqu'à 30 % d'énergie [17].

**Dans les applications industrielles**, les supercondensateurs peuvent être utilisés pour les alimentations sans interruptions, les alimentations de secours et les appareils de mesures.

- Les alimentations sans interruptions (ASI) sont utilisées pour fournir une alimentation électrique de secours en cas de panne du réseau électrique. Les supercondensateurs peuvent être utilisés pour fournir une source d'énergie de secours à court terme, jusqu'à ce que l'alimentation principale soit rétablie.
- Les alimentations de secours (AS) sont utilisées pour fournir une alimentation électrique de secours en cas de panne du réseau électrique ou de défaillance de l'alimentation principale. Les supercondensateurs peuvent être utilisés pour fournir une source d'énergie de secours à court ou moyen terme, en fonction de la capacité des supercondensateurs.
- Les appareils de mesures nécessitent une source d'énergie stable et précise. Les supercondensateurs peuvent être utilisés pour fournir une alimentation électrique stable et précise à ces appareils.

Un exemple notable de l'utilisation des supercondensateurs dans ce domaine est le cas de l'Airbus A380. Un total de 56 cellules de 100 F sont installées à bord de cet avion pour



assurer l'ouverture d'urgence des 16 portes latérales. En cas de panne de courant, les supercondensateurs fournissent l'énergie nécessaire pour ouvrir les portes en toute sécurité.

**Dans le domaine des électroniques domestiques**, les supercondensateurs peuvent être utilisés comme source d'énergie principale dans certaines applications. Les jouets sont des exemples typiques. Un modèle réduit de voiture équipé avec un supercondensateur peut être rechargé en 10 secondes et fournit une puissance constante pendant environ 10 secondes de décharge.

Les performances des supercondensateurs actuels sont également capables de faire fonctionner des montres solaires, des systèmes d'alarme ou de détection, couplés à des cellules photovoltaïques. Ces applications sont prometteuses pour les supercondensateurs, car elles permettent de combiner les avantages de ces deux technologies.

### **II.3. Principe et mécanismes de stockage des supercondensateurs**

Un supercondensateur est composé de quatre éléments essentiels : les collecteurs de courant, la matière active, l'électrolyte et le séparateur. Ces composants sont assemblés pour constituer une cellule électrochimique complète, tandis que les collecteurs de courant sont connectés à un circuit électrique externe. Ils assurent la liaison entre la matière active et le circuit externe, jouant un rôle crucial dans la collecte efficace des charges générées au sein de la matière active. L'électrolyte, une substance conductrice contenant des ions mobiles, peut prendre la forme d'un solvant avec des ions dissous (électrolyte aqueux ou organique) ou d'un liquide ionique pur, sans de solvant. Le séparateur est utilisé pour prévenir les courts-circuits en isolant électriquement les deux électrodes, tout en permettant le passage des ions de l'électrolyte. La matière active correspond au matériau poreux de l'électrode, exposant une surface significative pour l'adsorption d'ions. C'est l'interface électrode/électrolyte qui est à la base du stockage de l'énergie dans les supercondensateurs.

Les supercondensateurs peuvent être classés en deux types principaux en fonction du mécanisme de stockage ou de la configuration des cellules : les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC), et les pseudocondensateurs.

Les supercondensateurs EDLC utilisent un mécanisme de stockage électrostatique, dans lequel les charges électriques sont stockées sur les surfaces des électrodes. Les électrodes sont généralement constituées de matériaux nanoporeux en carbone, qui offrent une grande surface spécifique pour le stockage des charges. Les supercondensateurs EDLC présentent une capacité élevée et une durée de vie longue, mais une puissance de décharge relativement faible [18].



Les pseudocondensateurs, quant à eux, reposent sur des électrodes constituées de polymères conducteurs, d'oxydes métalliques, et parfois de carbones poreux fonctionnalisés. Ils combinent des mécanismes de stockage de charges électrostatiques et pseudocapacitifs, ce qui peut conduire à des valeurs de capacité nettement plus élevées que celles des EDLC. Le mécanisme de stockage des charges repose sur des réactions d'oxydoréduction rapides à la surface de l'électrode [19].

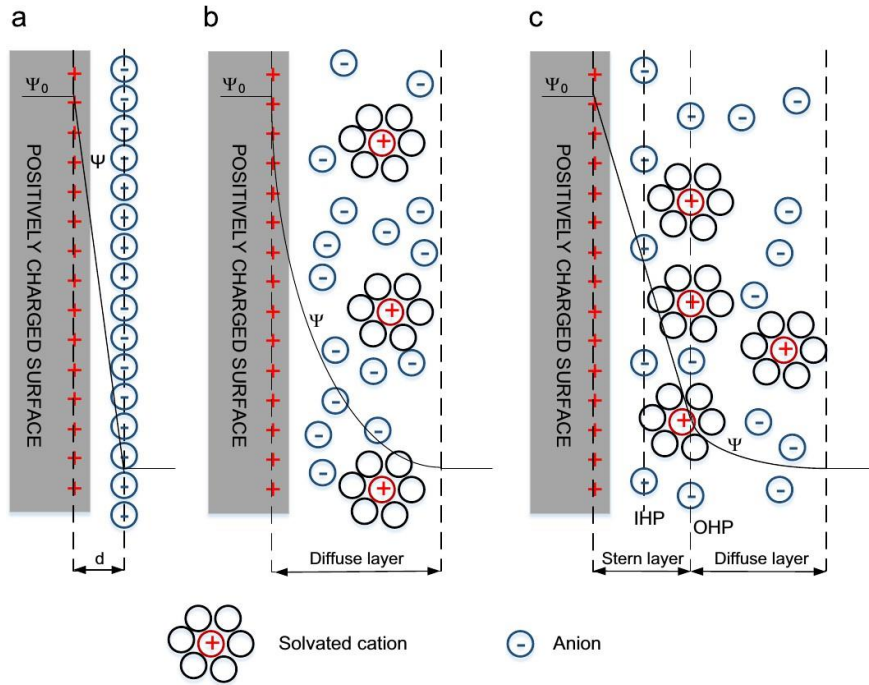
### II.3.1. Principe des EDLC

La formation d'une double couche électrique se produit lorsque la surface chargée entre en contact avec un liquide. La neutralisation de la charge sur la surface chargée se produit par l'accumulation de charges provenant du milieu liquide, concentrées près de la surface. La modélisation théorique du phénomène de double-couche électrochimique a été initiée dans les années 1870 avec les travaux de Helmholtz, puis complétés par les travaux de Gouy, Chapman et Stern (la Figure I.7) [20].

La théorie d'Helmholtz, illustrée dans la Figure I.7. (a) propose une répartition linéaire des ions alignés de manière parallèle à la plaque à une distance ( $d$ ) lors de la polarisation positive de l'électrode [21]. Les paramètres ( $\Psi$ ) (potentiel de la couche des ions absorbés) et ( $\Psi_0$ ) (potentiel d'électrode) dépendent de la distribution des charges.

La théorie de Gouy-Chapman suggère, quant à elle, une répartition diffuse des ions dans la phase liquide, sans conserver le parallélisme de la couche de Helmholtz (figure I.7. (b)). Cette distribution est basée sur l'équation de distribution d'énergie de Boltzmann et l'équation de Poisson, et elle est connue sous le nom de modèle de Gouy-Chapman [22].

La théorie de Stern apporte une modification au modèle de Gouy-Chapman en considérant que les ions ont une taille définie, limitant ainsi leur approche à la surface. Stern combine les deux modèles précédents en définissant une couche de Stern interne (équivalente à la couche de Helmholtz) et une couche de diffusion externe (correspondant à la couche de Gouy-Chapman) (Figure I.7. (c)) [23].



**Figure I.7.** Modèles de la double couche électrique : (a) Modèle de Helmholtz ; (b) Modèle de Gouy-Chapman ; (c) Modèle de Stern [23].

La capacité totale ( $C$ ) d'une supercondensateur à double couche électrique peut être évaluée en considérant les deux électrodes comme s'ils s'agissaient de capacités individuelles ( $C_{DL1}$  et  $C_{DL2}$ ) avec une valeur proportionnelle à la surface ( $A$ ) formée par l'interface électrode/électrolyte, la permittivité de l'électrolyte ( $\epsilon$ ) et la distance que les sépare ( $d$ ) :

$$C_{dl} = \epsilon \frac{A}{d} \quad \text{eq I.3}$$

La capacitance totale ( $C$ ) est contrôlée par l'électrode ayant la  $C_{dl}$  la plus faible :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{dl1}} + \frac{1}{C_{dl2}} \quad \text{Eq I.4}$$

La capacité de la double couche dépend donc de l'adsorption des ions à la surface du matériau d'électrode. La structure du matériau d'électrode, en particulier son état de surface, sa surface spécifique et sa distribution des tailles de pores, a donc une grande importance sur ses performances en termes de capacité. Il faut noter que les valeurs de capacité sont rapportées normalement en prenant en compte la masse de carbone des deux électrodes intervenantes, c'est-à-dire, la capacitance par masse de matériau actif. Cette valeur est appelée capacité spécifique ( $C_{sp}$ ). Des valeurs élevées de capacité spécifique sont souhaitables pour augmenter la densité d'énergie emmagasinée.

### II.3.2. Les pseudocondensateurs

La pseudocapacité représente un mécanisme de stockage de charge électrochimique caractérisé par des réactions d'oxydoréduction réversibles, également connues sous le nom de réactions faradiques, se produisant à la surface du matériau d'électrode. Ce type de stockage est souvent désigné comme un stockage faradique, en contraste avec le stockage purement capacitif observé dans les supercondensateurs à double couche électrochimique. Ces réactions entraînent un transfert de charge électronique entre l'électrolyte et l'électrode grâce à l'adsorption des ions. Le transfert de charge faradique résulte de réactions redox rapides, d'électrosorption, et/ou de processus d'intercalation/insertion. Dans un supercondensateur, il est possible d'exploiter à la fois des mécanismes de stockage pseudocapacitifs et capacitifs, voire faradiques. Par exemple, dans les dispositifs carbone-MnO<sub>2</sub> en milieu aqueux, le stockage de double couche du carbone est combiné à la réaction d'oxydoréduction du MnO<sub>2</sub>. Le domaine de stabilité de ce supercondensateur hybride (1,6 V) est supérieur à la somme des domaines d'électroactivité de chaque électrode considérée séparément (respectivement 1,1 V pour l'électrode de carbone et 0,9 V pour l'électrode de MnO<sub>2</sub>).

La pseudocapacité développée est directement liée à la quantité de charges que peut céder ou capturer un matériau d'électrode et à la tension appliquée aux bornes du dispositif. Elle peut se calculer, dans ce cas grâce à la relation :

$$dC = \frac{dq}{dv} \quad \text{eq 1.5}$$

Où  $q$  est la charge échangée,  $V$  la tension et  $C$  la capacité. La quantité de charges que peut accepter ou céder un matériau dépend essentiellement de sa nature. Les oxydes de métaux et les polymères conducteurs acceptent plusieurs degrés d'oxydation et sont des matériaux de choix pour ce type de stockage de charge [24].

### II.4. Composition d'un supercondensateur

Comme énoncé précédemment, un supercondensateur est constitué de deux électrodes en contact avec un électrolyte. Les électrodes sont généralement constituées de matériaux carbonés, mais d'autres matériaux peuvent également être utilisés, tels que les oxydes de métaux de transition ou les polymères conducteurs. L'électrolyte est un liquide ou un solide conducteur qui permet le transport des ions entre les électrodes. Les recherches sur les supercondensateurs se concentrent sur le développement de nouveaux matériaux d'électrodes et d'électrolytes afin d'améliorer les performances de ces dispositifs. Les objectifs sont de

développer des supercondensateurs avec une capacité spécifique et une puissance élevée avec une durée de vie plus longue.

## **II.4.1 Les matériaux des électrodes**

### **II.4.1.1. Les matériaux carbonés**

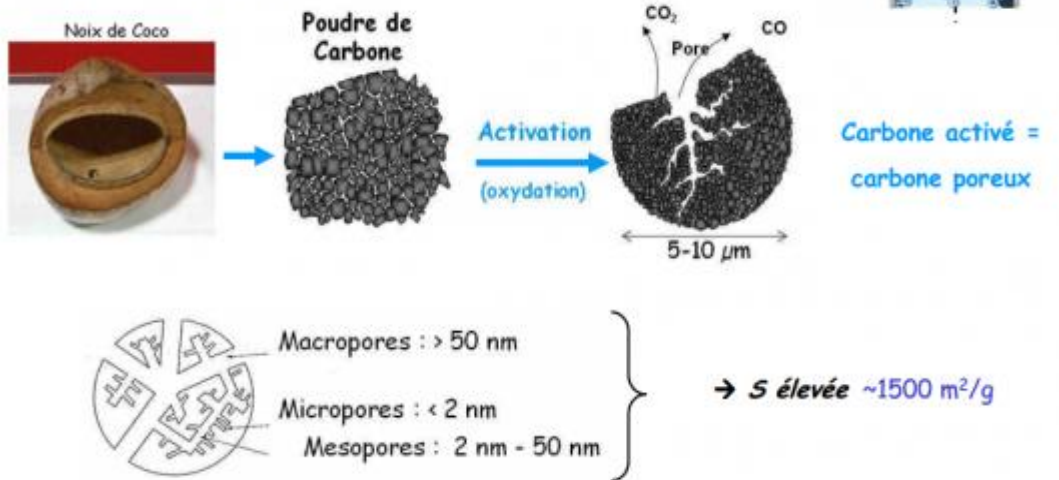
Aujourd'hui, les principaux matériaux explorés dans la recherche des supercondensateurs comprennent les carbones activés [25], les carbones dérivés de carbures [26], les nanotubes de carbone [27], les aérogels de carbone [28], et les carbones poreux [29]. La capacité des supercondensateurs dépend largement du matériau utilisé pour les électrodes, en particulier de sa surface spécifique, de la distribution de taille des pores, de la structure des pores, de la conductivité électrique et de la mouillabilité superficielle [30].

Le carbone activé est le matériau le plus couramment employé pour les électrodes de supercondensateur en raison de sa surface spécifique élevée et de son coût relativement abordable. Pour activer les matériaux à base de carbone et les transformer en charbons actifs, plusieurs précurseurs sont couramment utilisés, notamment le charbon, le bois, les coques de noix de coco, la tourbe et certains résidus pétroliers. Après la sélection du précurseur approprié, le processus d'activation est réalisé (**Figure I.8**). L'activation physique, réalisée à des températures élevées (600 - 900 °C) sous une atmosphère inerte de N<sub>2</sub>, est suivie d'une exposition à des atmosphères oxydantes (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, ou un mélange des deux) entre 600 et 1200 °C pour favoriser la porosité. L'activation chimique, réalisée sur des carbones amorphes avec des produits chimiques tels que KOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, est préférable en raison de températures plus basses (450-900 °C) et d'une durée plus courte. De plus, l'activation chimique conduit généralement à une distribution plus uniforme de la taille des pores et à une capacité spécifique plus élevée dans les électrolytes aqueux et organiques. Les carbones activés peuvent atteindre une surface spécifique (BET) de l'ordre de 1000-3000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> [31, 32].

### Matériau actif : pourquoi le carbone ?

- stable électrochimiquement, conducteur électronique
- possibilité de développer de grandes surfaces ( $> 500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )

#### 1. Le Carbone activé



**Figure I.8.** Le charbon actif (ou carbone activé) utilisé dans les supercondensateurs est souvent fabriqué à partir d'écorces de noix de coco [32].

Les carbones dérivés de carbures (CDCs) sont obtenus par extraction sélective à haute température des atomes métalliques à partir de carbures, transformant ainsi la structure de carbure en carbone pur. Les méthodes de production courantes incluent l'halogénéation à haute température et la décomposition sous vide. Les propriétés des CDCs, telles que la structure, la taille des pores et la densité, peuvent être contrôlées en choisissant une structure de carbure appropriée et en ajustant la température de synthèse. Les CDCs présentent une énergie spécifique élevée lorsque la taille des pores est adaptée à celle des ions électrolytes, et leurs propriétés peuvent être améliorées par des traitements post-synthèse tels que le traitement à l'hydrogène [33].

Les nanotubes de carbone (CNTs) et les nanofibres de carbone sont obtenus par décomposition catalytique des hydrocarbures. Les électrodes épaisses à base de CNTs, produites par des procédés classiques (mélange de matière active, noir de carbone et liant organique), présentent une capacité limitée en raison de la surface hydrophobe des CNTs, située dans la plage de  $70-120 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ . Des traitements à l'acide nitrique ou à l'hydroxyde de potassium peuvent augmenter la capacité spécifique en modifiant la texture de surface et introduisent des fonctionnalités de surface supplémentaires, contribuant ainsi à une pseudocapacité, ce qui parfois permet d'augmenter sept fois la capacité. Des approches récentes ont proposé des électrodes constituées de CNTs alignés verticalement ou horizontalement, sans liant, offrant une

conductivité électrique élevée et une porosité ouverte qui permettent un transport ionique rapide et des puissances spécifiques élevées. Les composites de CNTs et de polymères conducteurs tels que le polypyrrole sont également explorés pour combiner la capacité à double couche des CNTs avec la pseudocapacité des polymères [34, 35].

Le graphène présente des avantages significatifs en tant que matériau d'électrode, tels qu'une grande surface spécifique, une bonne flexibilité, une excellente conductivité électrique, une stabilité chimique et thermique, une large fenêtre de potentiel, et de nombreux groupes fonctionnels de surface. Sa capacité spécifique atteint  $75 \text{ F.g}^{-1}$  avec des électrolytes liquides ioniques,  $135 \text{ F.g}^{-1}$  avec un électrolyte aqueux, et  $99 \text{ F.g}^{-1}$  avec des électrolytes organiques. Cependant, il convient de noter que la capacité du graphène diminue au fil des cycles en raison du ré-empilement des feuilles. Pour surmonter ce problème, des composites de graphène et d'oxydes métalliques sont utilisés. Ces composites empêchent l'agglomération et le ré-empilement du graphène tout en favorisant la formation de nanostructures dispersées d'oxydes métalliques. Le dopage chimique du graphène avec des espèces donneuses ou accepteuses d'électrons constitue une autre stratégie pour améliorer ses propriétés électrochimiques [36-39]. Les premières études révélant l'utilisation de graphène dans les supercondensateurs datent de 2008. *Stoller et al.* [40] ont synthétisé du graphène modifié chimiquement dont les feuillets se regroupent sous forme d'agglomérats mesurant une vingtaine de micromètres. Ces derniers ont développé une surface spécifique de  $705 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et ont atteint des capacitances spécifiques massiques de  $135 \text{ F.g}^{-1}$  et  $99 \text{ F.g}^{-1}$  en milieux aqueux et organiques, respectivement. Des carbones nanoporeux (dérivés de carbures) sont également combinés avec du graphène afin d'étudier les effets de la porosité sur les performances des supercondensateurs. *Seredych et al.* [41] ont préparé des carbones nanoporeux comprenant 5% et 20% de graphène. Les auteurs ont réalisé les tests électrochimiques dans les électrolytes  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1M) et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,5M). L'étude a montré l'importance du volume des pores (un volume de pores similaire à la taille des ions solvatés joue un rôle bénéfique sur la capacitance de double couche) et de l'incorporation de graphène afin d'améliorer la conductivité et atteindre de meilleures performances électrochimiques. Le volume des pores semble tout de même être le paramètre influençant le plus les capacitances. Des études sur des composites rGO/NTC ont également été menées. *Cui et al.* [42] ont préparé un composite rGO/NTC qui a été testé dans un électrolyte aqueux de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1M). A une vitesse de balayage de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$ , une capacitance spécifique de  $272 \text{ F.g}^{-1}$  a été atteinte sur la fenêtre de potentiel négative  $-0,8 \text{ V}$  à  $0 \text{ V}$  tandis qu'une capacitance de  $132 \text{ F.g}^{-1}$  a été mesurée sur la fenêtre de potentiel positive  $0 \text{ V}$  à  $0,8 \text{ V}$

par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl, faisant de ce composite un matériau intéressant pour électrode négative de supercondensateur. Les auteurs de ce travail expliquent cette meilleure capacitance en potentiel négatif par une forte adsorption des cations de l'électrolyte sur la surface oxydée des rGO.

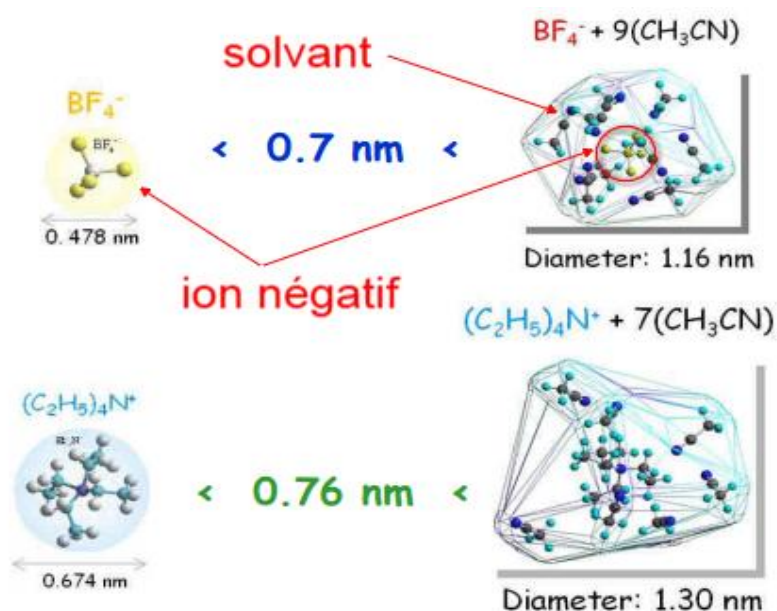
### Taille de pore idéale

La communauté scientifique a soutenu l'hypothèse que le diamètre effectif des ions utilisés dans les supercondensateurs était d'environ 2 nanomètres. Selon cette perspective, les micropores dont le diamètre est inférieur à 2 nanomètres ne contribueraient pas au stockage de l'électricité, car les ions devraient être suffisamment petits pour pénétrer dans l'électrode poreuse (Figure I.9). Dans les électrolytes aqueux ou organiques, les ions sont entourés de molécules de solvant, et leur séparation est une tâche difficile (Figure I.10). Par conséquent, de nombreux chercheurs se sont efforcés de développer des carbones mésoporeux, caractérisés par des pores de diamètre compris entre 2 et 5 nanomètres, afin de permettre aux ions, accompagnés de leur solvant, d'y accéder. Cependant, cette conception a été remise en question en 2006. Des chercheurs des universités de Toulouse en France et de Drexel aux États-Unis ont démontré que la capacité de stockage atteignait son maximum dans les carbones microporeux constitués exclusivement de pores de taille inférieure ou égale au nanomètre [43].



**Figure I.9.** Représentation schématique de l'adsorption des ions dans les pores de carbone [13].





**Figure I.10.** Anion et cation entourés de molécules de solvant [43].

#### II.4.1.2. Oxydes de métaux de transition

Les supercondensateurs basés sur des oxydes métalliques démontrent un comportement pseudocapacitif attribué aux réactions faradiques se produisant à la surface et à l'intérieur du matériau. Parmi les oxydes métalliques étudiés figurent l'oxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_2$ ), l'oxyde de nickel ( $\text{NiO}$ ), l'oxyde de vanadium ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et l'oxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) [44]. Les oxydes de métaux de transition présentent divers états d'oxydation, ce qui influe sur le mécanisme de stockage des charges. Ce mécanisme peut impliquer un transfert électronique réversible avec électro-adsorption de protons à la surface de l'oxyde métallique, comme dans le cas de l'oxyde de ruthénium  $\text{RuO}_2$ . Il peut s'agir aussi d'une réaction avec les cations et protons de l'électrolyte, comme dans le cas du  $\text{MnO}_2$ .

L'oxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_2$ ) a été largement étudié en raison de ses caractéristiques exceptionnelles. Il est thermiquement stable, un bon conducteur électronique ( $3.10^2 \text{ S.cm}^{-1}$ ), possède trois degrés d'oxydation sur une fenêtre électrochimique relativement large (1,2 V) et affiche une capacité spécifique théorique élevée ( $1358 \text{ F.g}^{-1}$ ). Ces propriétés en font un matériau d'électrode préféré pour les supercondensateurs. Malgré ses avantages, l'oxyde de ruthénium présente des inconvénients tels que son coût élevé et sa toxicité, limitant son utilisation à grande échelle [45-47]. Pour remédier à cela, d'autres oxydes métalliques tels que l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), l'oxyde de nickel ( $\text{NiO}$ ) et l'oxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) ont été étudiés, soit individuellement, soit en composites avec des matériaux carbonés [48-50].

Le  $\text{MnO}_2$ , en particulier, émerge comme l'un des plus prometteurs en raison de son coût relativement bas, de son impact environnemental limité et de ses bonnes propriétés



électrochimiques (capacité théorique de  $1370 \text{ F.g}^{-1}$ ). Cependant, les performances électrochimiques du  $\text{MnO}_2$  dépendent fortement de sa structure cristallographique [51]. **L'utilisation des oxydes de manganèses dans les supercondensateurs sera vue plus en détail dans la suite de cette partie.**

#### **II.4.1.3. Les polymères conducteurs**

Les polymères conducteurs sont des matériaux polymériques caractérisés par des liaisons alternées simples et multiples, susceptibles d'être dopés pour acquérir des propriétés de conductivité électronique. Leur conductivité résulte de l'excès de charges qui peut être réparti le long de la chaîne polymérique, un phénomène entièrement réversible les rendent intéressants pour les applications en supercondensateur. Comparativement aux oxydes métalliques, leur conductivité électronique dépend du niveau de dopage et est souvent plus élevée à celle des oxydes métalliques. Parmi les polymères les plus étudiés pour ces applications, on trouve la polyaniline, le polypyrrole, et différents dérivés. Les mécanismes de charge/décharge observés dans les polymères conducteurs correspondent essentiellement aux processus de dopage/dédopage, résultant principalement de l'insertion et de la désinsertion des contre-ions dans la structure polymérique lorsque les électrodes sont polarisées. Cependant, leur utilisation est limitée par le nombre restreint de cycles de charge/décharge qu'ils peuvent subir [52-54]. Afin d'améliorer leurs stabilité cyclique et d'augmenter sa capacité spécifique, des chercheurs ont opté pour la synthèse de nanocomposites par son association avec les matériaux carbonés et/ou des oxydes de métaux de transition. **Dans la suite de ce chapitre, nous aborderions plus en détail l'utilisation des polymères conducteurs nanocomposites, en se concentrant particulièrement sur les cas spécifiques de PPy/ZnO et PANI/TiO<sub>2</sub> dans les supercondensateurs.**

#### **II.4.2. L'électrolyte**

L'électrolyte est le porteur de charges ioniques obtenu par la dissolution d'un sel dans un solvant, exerce une influence considérable sur le comportement des supercondensateurs et détermine leur tension nominale. En effet, la tension appliquée aux bornes d'un supercondensateur ne doit pas dépasser la plage de stabilité électrochimique de l'électrolyte. Cette plage détermine également les plages de potentiel auxquelles les électrodes peuvent être soumises lors des cycles de charge et de décharge. Cette limite est définie par la stabilité du solvant lui-même ou par le seuil au-delà duquel les électrodes subissent une dégradation.

De plus, l'électrolyte définit une plage de température de fonctionnement, en dehors de laquelle il peut se détériorer, se solidifier ou bouillir. La conductivité ionique de l'électrolyte

est un paramètre important pour assurer une résistance série (ESR) minimale dans un supercondensateur. Cette conductivité dépend de la concentration ionique et de la conductivité de ses ions, des paramètres qui varient également avec la température.

Les électrolytes liquides utilisés pour les supercondensateurs peuvent être classés en trois catégories principales, que nous allons détailler.

Les électrolytes aqueux les plus couramment utilisés sont des solutions aqueuses corrosives d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), de potasse (KOH) et d'acide chlorhydrique (HCl). Leur conductivité est directement liée à la conductivité des ions présents dans la solution. Les meilleurs conducteurs ioniques sont les ions hydronium ( $\text{H}^+$ ), potassium ( $\text{K}^+$ ), lithium ( $\text{Li}^+$ ) ou sodium ( $\text{Na}^+$ ) pour les cations, et les ions sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) ou hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ) pour les anions. À des concentrations élevées (plusieurs moles par litre), ces électrolytes aqueux peuvent présenter une conductivité ionique élevée, pouvant atteindre jusqu'à  $400 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Cela permet de maintenir une résistance série (ESR) faible dans les supercondensateurs. La tension de décomposition de ces électrolytes est d'environ 1,23 V, ce qui correspond à la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau. Au-delà de cette tension, des phénomènes de dégradation se produisent, tels que l'oxydation de l'eau à l'anode et la réduction des ions hydronium à la cathode, ce qui peut entraîner la formation de dioxygène et de dihydrogène respectivement. En ce qui concerne la stabilité en température, elle est généralement comprise entre  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  en moyenne. Bien que ces électrolytes aqueux ne soient pas toxiques et relativement peu coûteux, leur utilisation peut nécessiter des collecteurs coûteux pour éviter la corrosion [55].

Les électrolytes organiques sont obtenus par la dissolution d'un sel dans un solvant organique. Ils présentent une plage de stabilité pouvant aller jusqu'à 2,7 V de tension. Ces électrolytes ne posent généralement pas de problèmes de corrosion, mais ils sont relativement coûteux, ce qui limite leur accessibilité commerciale. De plus, leur utilisation nécessite des précautions de sécurité en raison de leur toxicité, de leur inflammabilité ou de leur caractère hygroscopique. Les solvants les plus fréquemment utilisés sont l'acétonitrile (ACN) et le carbonate de propylène (PC). L'ACN peut dissoudre des quantités plus importantes de sels, mais il est hautement inflammable. Les électrolytes à base de PC sont moins inflammables, offrent une plage de tension de travail plus large et une conductivité relativement bonne, environ  $0,01 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [56]. Parmi les sels utilisés dans les électrolytes organiques, on peut citer le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium  $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{BF}_4]^-$ , le tétrafluoroborate de tétraéthylphosphonium et le tétrafluoroborate de triéthylméthylammonium. Les solutions contenant du tétraéthylammonium sont préférées en raison de leur bonne solubilité et de leur

conductivité élevée dans les solvants aprotiques. En ce qui concerne la plage de stabilité en température, elle se situe généralement entre -40 °C et 70 °C en moyenne. Cependant, cette plage de température peut limiter l'utilisation des supercondensateurs dans des applications où les variations de température et les échauffements sont significatifs, tels que le stockage électrique de puissance [57].

Les liquides ioniques sont des sels dont la température de fusion est basse. Contrairement aux solutions aqueuses ou organiques, les liquides ioniques ne contiennent pas de solvant. Ils sont composés d'ions volumineux et dissymétriques, ce qui empêche la formation d'un réseau cristallin. Leur utilisation dans les supercondensateurs est relativement récente, avec les premières publications datant de 1997. Certains liquides ioniques possèdent une large fenêtre de stabilité électrochimique, ce qui signifie qu'ils peuvent supporter des tensions élevées sans se décomposer. Par exemple, Galinski et al. [58] ont proposé des liquides ioniques stables sur une plage de potentiel d'environ 6 V. Certains chercheurs utilisent les liquides ioniques en tant que sels dans un solvant organique classique afin de combiner les avantages des deux matériaux. Cependant, il convient de noter que le potentiel de la cellule électrochimique est limité par la stabilité du solvant organique utilisé. Ainsi, malgré leurs avantages en termes de stabilité électrochimique, les liquides ioniques présentent également des défis et des considérations lors de leur utilisation dans les dispositifs électrochimiques.

**Le Tableau I.3** compare les principales caractéristiques de ces électrolytes.

**Tableau I.3.** *Comparaison des principales caractéristiques des trois types d'électrolyte utilisés dans la littérature [57].*

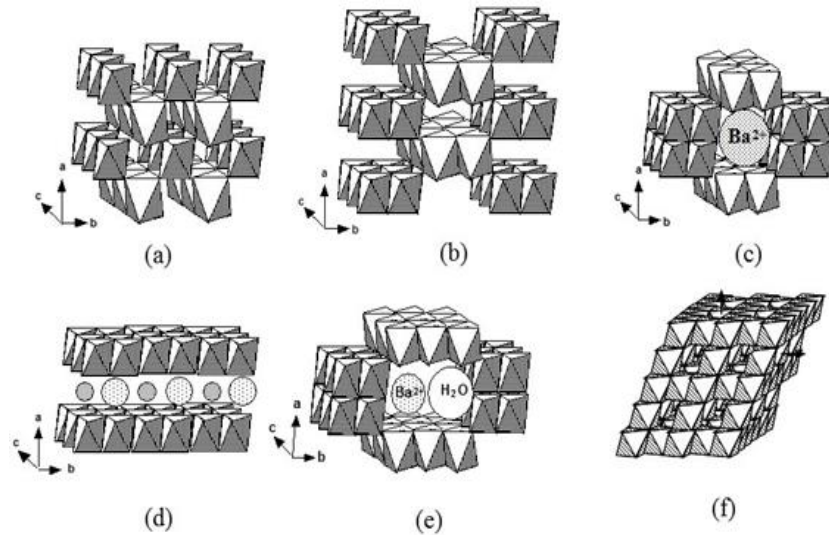
| Electrolytes      | Fenêtre de stabilité électrochimique* (V) | Tension de cellule d'un supercondensateur (V) | Conductivité (mS.cm <sup>-1</sup> ) | Température d'utilisation (°C) |
|-------------------|---|---|-------------------------------------|--------------------------------|
| Aqueux            | < 1,3                                     | ≤ 0,9   | > 400                               | -20 < T < 100                  |
| Organiques        | < 5                                       | ~ 2,7   | ~ 50                                | -50 < T < 100                  |
| Liquides ioniques | 3 < U < 6                                 | < 4   | < 15                                | 100 < T < 400                  |

\*mesurée en électrode de platine ou carbone vitreux

### III. Généralités sur le dioxyde de manganèse

Dans le premier chapitre, nous avons examiné les principaux matériaux d'électrodes utilisés dans les supercondensateurs, qui comprennent les matériaux carbonés, les polymères conducteurs et les oxydes de métaux [59]. Parmi ces derniers, l'oxyde de ruthénium a été initialement considéré comme très prometteur mais son coût élevé et sa toxicité ont conduit les chercheurs à explorer d'autres matériaux abondants et moins nuisibles pour l'environnement [60]. Parmi ces oxydes, nous citons le dioxyde de manganèse qui a été devenu parmi les plus recherchés. Leur capacité spécifique théorique élevée ( $1360 \text{ F.g}^{-1}$ ), leur large fenêtre de potentiel électrochimique d'environ 0,8 à 1,0 V, leur faible coût et leur faible toxicité en font l'un des oxydes métalliques les plus prometteurs pour une utilisation en tant que matériau d'électrode dans les supercondensateurs [61].

Le manganèse, en tant que métal de transition, présente plusieurs états d'oxydation et peut former divers oxydes stables. Parmi les oxydes courants du manganèse, on trouve le MnO, le MnO<sub>2</sub>, le Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [62], chacun possédant différentes structures cristallographiques telle que  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\lambda$  et R. Chaque forme allotropique possède des caractéristiques structurales spécifiques, telles que la taille et la forme des tunnels ou des canaux formés par les arrangements des atomes de manganèse et d'oxygène. Par exemple, la hollandite (2 x 2), la pyrolusite (1 x 1), la nsutite (1 x 1)/(1 x 2) avec une structure hexagonale (hex.), la birnessite (1 x  $\infty$ ), l'akhtenkite, le spinel (1 x 1) et la ramsdellite (1 x 2), respectivement. La notation (m x n) désigne la dimension des tunnels. Ces structures varient en fonction de la manière dont les unités octaédriques de MnO<sub>6</sub> sont reliées entre elles, soit par le partage des coins, soit par le partage des arêtes, ce qui donne lieu à des variations dans les structures des chaînes et des tunnels (voir **Figure I.11**) [63]. Ces variations dans la structure cristalline des oxydes de manganèse influencent leurs propriétés physiques et chimiques, ce qui peut avoir un impact significatif sur leurs performances dans diverses applications, y compris en tant que matériaux d'électrodes pour les supercondensateurs.



**Figure I.11.** Représentation des différentes formes allotropiques du  $MnO_2$  caractérisés par leurs structures tunnel ( $m \times n$ ). (a) pyrolusite ( $1 \times 1$ ); (b) ramsdellite ( $1 \times 2$ ); (c) hollandite ( $2 \times 2$ ); (d) birnessite ( $1 \times \infty$ ); (e) romanechite ( $2 \times 3$ ); et (f) spinel ( $1 \times 1$ ) [63].

Les données cristallographiques de différents types de  $MnO_2$  sont résumées dans le **Tableau I.4**.

**Tableau I.4.** Les différentes formes allotropiques de la structure des octaèdres  $MnO_2$  [63].

| Type                 | Structure   | Groupe d'espèce           | Paramètres de maille              | (m x n)               |
|----------------------|-------------|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| $\alpha$ - $MnO_2$   | hollandite  | tetragonal ( $I4/m$ )     | $a = 9.96; c = 2.85$              | (2x2) tunnel          |
| <b>R</b> - $MnO_2$   | ramsdellite | orthorhombic ( $Pbnm$ )   | $a = 4.53; b = 9.27; c = 2.87$    | (1x2) tunnel          |
| <b>B</b> - $MnO_2$   | pyrolusite  | tetragonal ( $P4_2/mnm$ ) | $a = 4.39; c = 2.87$              | (1x1) tunnel          |
| $\gamma$ - $MnO_2$   | nsutite     | tunnel (hexagonale)       | $a = 9.65; c = 4.43$              | (1x2) (1x1)           |
| $\delta$ - $MnO_2$   | birnessite  | rhomboidal ( $R-3m$ )     | $a_{hex} = 2.94; c_{hex} = 21.86$ | (1x $\infty$ ) couche |
| $\epsilon$ - $MnO_2$ | akhtenkite  | hexagonale ( $P63/mmc$ )  | $a = 2.85; c = 4.65$              | Pile dense            |
| $\lambda$ - $MnO_2$  | spinel      | cubic ( $Fd3m$ )          | $a = 8.04$                        | (1x1) tunnel          |
| $\Psi$ - $MnO_2$     | psilomelane | Monoclinic( $P2/m$ )      | $a = 9.56; b = 2.88; c = 13.85$   | (2x3) tunnel          |
| <b>T</b> - $MnO_2$   | todorokite  | monoclinic ( $P2/m$ )     | $a = 9.75; b = 2.85; c = 9.59$    | (3x3) tunnel          |

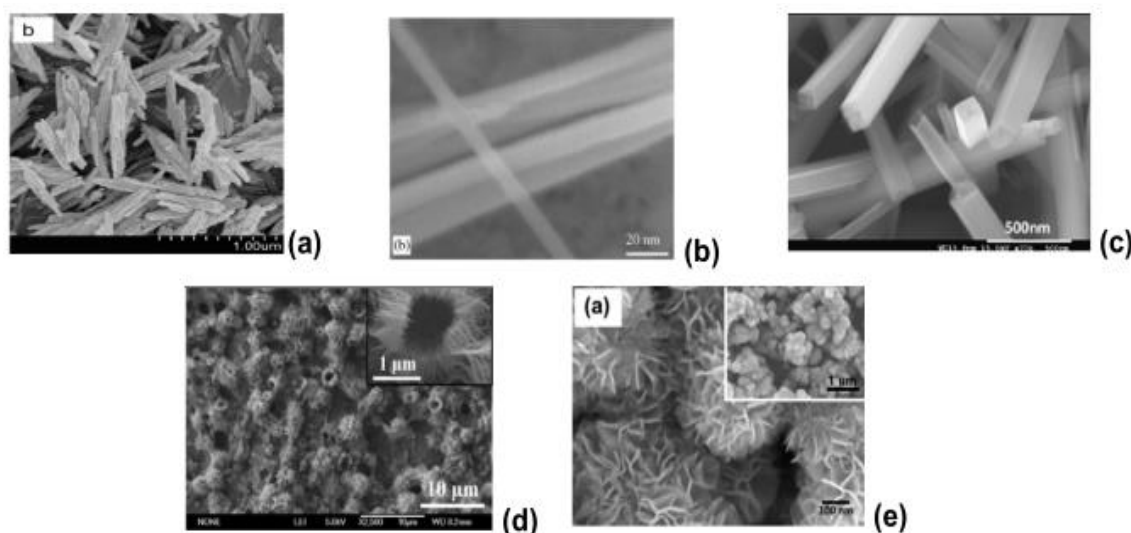
Le dioxyde de manganèse atteint des valeurs expérimentales de la capacité spécifique bien inférieures à celle théorique entre 100 et 350  $F.g^{-1}$ . Cette limitation est liée à la faible conductivité électronique ( $10^{-5} - 10^{-6} S.cm^{-1}$ ), aux problèmes de stabilité structurale sur long terme, à la mauvaise stabilité due à la dissolution de Mn (IV) et Mn (II) au sein de

l'électrolyte qui vont limiter sa cyclabilité, à la cinétique des réactions redox mises en jeu dans le mécanisme de stockage et à la résistance de transfert de charges en résultant [64].

Les performances électrochimiques des dioxydes de manganèse dépendent de plusieurs facteurs, notamment la surface spécifique (porosité), la morphologie, la cristallinité et la conductivité. Ces propriétés peuvent être ajustées en fonction de la méthode et des conditions de synthèse, comme les précurseurs utilisés, la durée, la température, ainsi que le type de synthèse appliqué.

De nombreuses études ont été réalisées sur l'optimisation des conditions de synthèse des oxydes de manganèse afin de contrôler les états d'oxydation et d'obtenir des différentes morphologies telles que des nano-baguettes, nanofils, nanofleurs et nanotubes (Figure.I.12), et des structures cristallines bien définies, en vue d'augmenter les performances de stockage électrochimique de ces derniers [65].

Dans la suite de cette partie, nous procéderons à un examen détaillé des synthèses et des caractérisations électrochimiques des  $MnO_2$ , qu'ils soient amorphes ou cristallins, en tant que matériaux d'électrodes pour supercondensateurs.



**Figure I.12.** Photos MEB des différentes morphologies de  $MnO_2$  : (a) nano-baguettes [66], (b) nanofils [67], (c) nanotubes [68], (d) nanosphères creuses, et (e) nanofleurs [69].

### III.1. Effet de la morphologie et la structure cristalline sur les performances capacitatives de $MnO_2$

#### III.1.1. $MnO_2$ amorphes

Les premières études sur le comportement pseudocapacitif des oxydes de manganèse en milieu aqueux remontent à 1999. Lee et Goodenough [70] ont synthétisé des  $MnO_2$  amorphes

en faisant mélangé du permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) et de l'acétate de manganèse (II) ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) dans l'eau selon la réaction (Eq I.6):



Ils ont démontré que le  $\text{MnO}_2$  présentait un excellent comportement capacitif dans les électrolytes aqueux tels que  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$  et  $\text{NaCl}$ . Une capacitance spécifique d'environ  $200 \text{ F.g}^{-1}$  a été obtenue dans l'électrolyte  $\text{KCl}$  à une intensité de  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

Par la suite, de nombreuses recherches ont été menées sur l'utilisation du  $\text{KMnO}_4$  avec différents agents réducteurs pour synthétiser le  $\text{MnO}_2$  et étudier son comportement en tant que matériau d'électrode. Parmi les agents réducteurs couramment utilisés, on trouve le sulfate de manganèse  $\text{MnSO}_4$  [71]. M. Toupin et al. ont étudié les mécanismes de stockage des charges au sein du  $\text{MnO}_2$ , synthétisé en utilisant  $\text{KMnO}_4$  et  $\text{MnSO}_4$  dans l'eau. Ils ont observé des capacités proches de la valeur théorique pour des films moins de  $2 \mu\text{m}$  [72]. D'ailleurs, la couche mince permet un accès facile de l'électrolyte à la surface active du dioxyde de manganèse. Une fine couche de  $\text{MnO}_2$  synthétisée par la méthode sol-gel ( $1,05 \mu\text{g.cm}^{-2}$ ) peut avoir une capacité spécifique de  $678 \text{ F.g}^{-1}$  dans une plage de potentiel de  $0,9 \text{ V}$  [73].

D'autres agents réducteurs tels que l'acide chlorhydrique [74], le borohydrure de potassium [74], l'aniline [75], l'éthylène-glycol [76] et le N,N-diméthylformamide [77] ont également été utilisés. Par exemple, J. Cao et al. ont réalisé un supercondensateur asymétrique à base de  $\text{MnO}_2$  amorphe en tant qu'électrode positive et de graphène en tant que négative. Ce  $\text{MnO}_2$  a été synthétisé par réduction du  $\text{KMnO}_4$  dans le N,N-diméthyleformamide, et le dispositif a atteint une densité d'énergie de  $25,2 \text{ Wh/kg}$  à une densité de puissance de  $100 \text{ W/kg}$  dans l'électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ M}$  [77].

En 2008, V. Subramanian et al. ont mené une étude dans laquelle ils ont synthétisé plusieurs oxydes de manganèse en utilisant du  $\text{KMnO}_4$  et différents alcools comme solvants. Ils ont ensuite étudié les propriétés électrochimiques de ces matériaux. Selon les alcools utilisés, ils ont obtenu des morphologies différentes et des oxydes plus ou moins amorphes. Les performances électrochimiques variaient également en fonction des solvants de synthèse utilisés. Par exemple, le  $\text{MnO}_2$  synthétisé à partir de méthanol présentait une nature plus amorphe que celui préparé à partir d'éthanol. En ce qui concerne les performances électrochimiques, les auteurs ont observé des différences significatives en fonction des solvants de synthèse utilisés. Ils ont mesuré des capacitances spécifiques allant de  $113 \text{ F/g}$  (pour la synthèse dans l'éthylène-glycol) à  $200 \text{ F/g}$  (pour la synthèse dans l'éthanol) à une vitesse de balayage de  $2 \text{ mV/s}$  dans un électrolyte de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ M}$  [78].



Les oxydes de manganèse obtenus par les méthodes décrites sont principalement amorphes ou très peu cristallisés et conservent généralement ces caractéristiques jusqu'à 300°C. Au-delà, des évolutions structurales sont observées pour les échantillons ayant subi des recuits, avec une diminution de la surface spécifique et des performances électrochimiques. *P. Ragupathy et al.* ont observés la transformation de MnO<sub>2</sub> amorphe en  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> avec une structure tunnel après un traitement à 400°C [75]. De manière générale, les MnO<sub>2</sub> ayant subi des recuits à haute température présentent une diminution de la surface spécifique et une chute des performances électrochimiques [79].

La synthèse de MnO<sub>2</sub> amorphe suscite toujours un grand intérêt pour son utilisation dans les supercondensateurs, avec des études visant à optimiser les performances électrochimiques et la morphologie de ces matériaux [80-83].

### III.1.2. MnO<sub>2</sub> cristallins

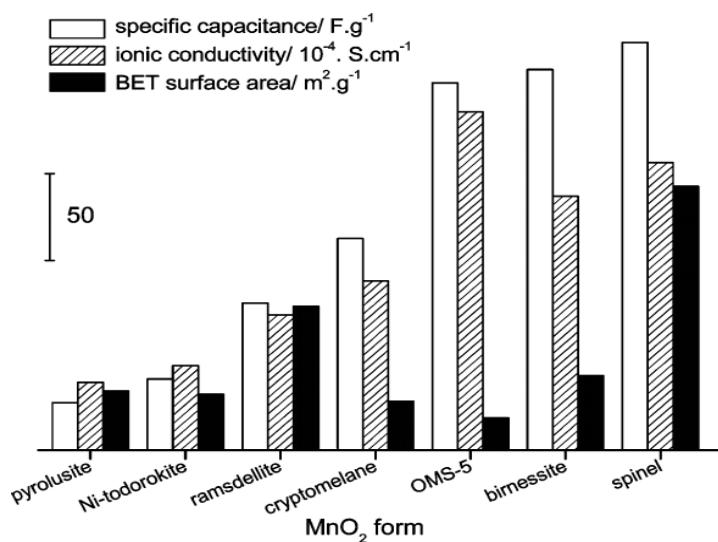
Les premières études sur l'influence de la structure cristalline du MnO<sub>2</sub> sur ses propriétés capacitives ont été publiées par Brousse et al. en 2006 [84]. Comme précédemment abordé, les oxydes de manganèse présentent diverses formes cristallines. Ces structures sont principalement constituées d'octaèdres de groupements MnO<sub>6</sub>, formant des arrangements en 1D, 2D ou 3D avec des tunnels pouvant être remplis d'eau ou de cations (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>...). Dans leurs travaux, Brousse et al. ont synthétisé une variété de structures cristallines ( $\beta$ -pyrolusite,  $\delta$ -birnessite,  $\alpha$ -cryptomelane,  $\lambda$ -spinelles, et  $\gamma$ -ramsdellite) par co-précipitation et procédé sol-gel, en variant les conditions de synthèse. La surface spécifique BET, La structure cristalline, et la capacité spécifique sont indiquées dans le Tableau I.5. Il est apparu que la capacité spécifique des matériaux synthétisés dépend de leur structure cristalline, plus précisément de la taille des tunnels qui influencent l'intercalation des cations de l'électrolyte. Les MnO<sub>2</sub> présentant des structures en 1D ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub> ou  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>) montrent des pseudocapacitances faibles, liées uniquement au stockage à la surface du matériau. Les MnO<sub>2</sub> de type birnessite ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) possédant des structures tunnel (2D), qui facilite l'insertion/désinsertion des ions d'électrolyte, ce qui lui permet d'obtenir une valeur de capacité spécifique plus élevée (110 F.g<sup>-1</sup>) malgré une surface spécifique BET relativement faible (17 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Les MnO<sub>2</sub> à structure tunnel 3D ( $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>) montrent des propriétés électrochimiques intermédiaires entre les structures 1D et 2D, on raison de sa surface spécifique moyenne. Ces études mettent en évidence la forte dépendance des propriétés électrochimiques des MnO<sub>2</sub> vis-à-vis des conditions de synthèse et des structures cristallines obtenues.



**Tableau I.5.** Relation entre la structure cristalline, la surface spécifique BET et la capacité spécifique (à  $V = 5 \text{ mV.s}^{-1}$  dans  $0,1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ ) [84].

| Structure  | $S_{BET}$<br>$/\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ | Capacité/ $\text{F.g}^{-1}$ |
|--|--|-----------------------------|
| Amorphe $\text{MnO}_2$   | 200                                      | 150                         |
| $\lambda\text{MnO}_2$  | 35                                       | 70                          |
| $\gamma\text{MnO}_2$   | 41                                       | 30                          |
| $\beta\text{MnO}_2$  | 1  | 5                           |
| Birnessite $\delta\text{MnO}_2$<br>remuement dans l' $\text{H}_2\text{O}$ avant de recuire à $600^\circ\text{C}$ | 17                                       | 110                         |
| Birnessite $\delta\text{MnO}_2$<br>lavage avec $\text{H}_2\text{SO}_4$ avant de recuire à $600^\circ\text{C}$    | 89                                       | 105                         |
| Birnessite $\delta\text{MnO}_2$<br>sans lavage   | 3  | 80                          |

Depuis ces premières recherches, d'autres études ont été menées sur l'influence des structures cristallines de  $\text{MnO}_2$  sur leurs performances électrochimiques [85]. Ghodbane et al. [86] ont synthétisé différents types de  $\text{MnO}_2$  possédant des structures en 1D (pyrolusite, ramsdellite, cryptomelane...), en 2D (birnessite) et en 3D (spinel). La plus grande capacitance a été obtenue pour le  $\text{MnO}_2$  de type spinelle 3D ( $\lambda\text{-MnO}_2$ ), suivi par la birnessite 2D ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) et enfin la pyrolusite 1D ( $\beta\text{-MnO}_2$ ). La figure I.13 illustre la relation entre la structure cristallographique, la surface spécifique BET et la capacité spécifique. Les auteurs ont également démontré que la surface spécifique avait un impact limité sur les performances électrochimiques, le matériau présentant la surface BET la plus élevée n'étant pas toujours celui ayant la meilleure capacitance.



**Figure I.13.** Capacité spécifique, conductivité ionique et surface spécifique BET des  $\text{MnO}_2$  [86].

Pour obtenir ces variétés cristallographiques du  $\text{MnO}_2$ , différentes techniques de synthèse peuvent être utilisées, notamment les méthodes hydrothermale, thermique, sol-gel, électrochimique, catalytique, etc., en faisant varier des paramètres tels que la température de synthèse, réactifs utilisés, le temps de synthèse, pH de la solution ou le type de solvant [87, 88]. En effet, la variété  $\alpha\text{-MnO}_2$  a été synthétisée par la méthode hydrothermale en utilisant les réactifs suivants :  $\text{KMnO}_4$  avec  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [89],  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  [90], et le  $\text{KMnO}_4$  avec  $\text{HCl}$  [91] pour obtenir les nanostructures nanofils, nanobaguettes, et nanotubes, respectivement.

Y. Li *et al.* [91]. Ont étudiées l'influence de la température de synthèse. Ces chercheurs ont obtenu le  $\text{MnO}_2$  par la méthode hydrothermale à partir des réactifs  $\text{KMnO}_4$  et  $\text{HCl}$  aux températures de 100 et 140 °C pour une durée de 25 min. Les résultats ont montré l'obtention des variétés cristallographiques birnessite  $\delta\text{-MnO}_2$  sous forme de fleurs nanosphériques de diamètre varié entre 200 à 400 nm et  $\alpha\text{-MnO}_2$  (hollandite) sous forme de nanotubes de diamètre de 100 nm et de longueur entre 2 à 6  $\mu\text{m}$ , respectivement.

Les  $\text{MnO}_2$  cristallins peuvent également obtenu à basses températures par de procédés sol-gel, d'ultrasons ou de synthèses assistées par micro-onde [92, 93]. J. Ni *et al.* [94] ont comparé des oxydes de manganèse synthétisés à différentes températures par dissolution de  $\text{KMnO}_4$  dans l'eau en ajoutant une quantité de formamide ( $\text{HCONH}_2$ ). Des différences morphologiques et performances électrochimiques ont été observées. Une capacité spécifique de 121  $\text{F.g}^{-1}$  a été atteinte pour le  $\text{MnO}_2$  synthétisé à basse température, à un courant de 1 A/g, contre 117  $\text{F.g}^{-1}$  pour le  $\text{MnO}_2$  synthétisé à 99°C. De plus, au bout de 500 cycles, 71% de la capacitance initiale est maintenue pour le  $\text{MnO}_2$  synthétisé à basse température, alors que 58% pour celui obtenu à 99°C. Ces performances électrochimiques plus élevées pour la synthèse à basse température ont été attribuées à la surface spécifique élevée et à une distribution de taille de pores plus uniforme [94]. Des dioxydes de manganèse poreux ont été obtenus via l'utilisation des micro-ondes et des ultrasons par P. Wang *et al.* [95]. Les  $\text{MnO}_2$  obtenus ont délivré une capacitance spécifique massique allant jusqu'à 214 F/g (avec plus de 90% de capacité a été maintenue au bout de 5000 cycles) en dispositif à trois électrodes dans l'électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M.

L'influence de la durée de synthèse sur la variété cristallographique du  $\text{MnO}_2$  a été étudiée par H. Guan [96] et X. Zhang [97]. Ils ont utilisé une procédure similaire pour la synthèse du  $\text{MnO}_2$  à partir des réactifs  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{KMnO}_4$  à une température de 160 °C pendant différentes durées. Les résultats ont révélé que dès les premières heures de synthèse, la variété

$\alpha$ -MnO<sub>2</sub> était produite, sous forme de nanofils. Après environ 8 heures de synthèse, cette variété se transformait en  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, mais sous une forme différente, prenant la structure de nanobaguettes [96, 97]. En prolongeant la durée de synthèse au-delà de 48 heures, les nanobaguettes de  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> étaient à leur tour transformées en micro-baguettes de  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> [97]. Ces méthodes de synthèse offrent une large gamme de matériaux avec des caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques diverses.

Le Tableau I.6. recense quelques méthodes de synthèses du MnO<sub>2</sub> accompagnées de leurs caractéristiques physico-chimiques (morphologie et structure cristalline) et électrochimiques.

**Tableau I.6.** Synthèses, caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques d'oxydes de manganèse.

| Méthode de Synthèse                | Conditions de Synthèse   | Morphologie/structure cristalline                                       | Surface BET (m <sup>2</sup> /g) | Capacité spécifique (F/g)/Electrolyte  |
|------------------------------------|--|---|---------------------------------|--|
| <b>Electrodépôt sur acier [98]</b> | MnSO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | Couches homogènes, agglomérats<br>Birnessite $\delta$ -MnO <sub>2</sub> | 200-370                         | 148 F/g<br><u>Electrolyte</u> : K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>0,5M                                       |
| <b>Hydrothermale [99, 100]</b>     | MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O + KMnO <sub>4</sub> , 140 °C                             | Plaques, nanorods<br>$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>                         | 100-150                         | 72 à 168 F/g (à 200 mA/g) <u>Electrolyte</u> : Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M                            |
| <b>Hydrothermale [101]</b>         | KMnO <sub>4</sub> + acide sulfurique et lambeaux de cuivre, 110°C                            | Sphères creuses, oursins creux<br>$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>            | 52-108                          | 147 F/g (à 5 mA/cm <sup>2</sup> )<br><u>Electrolyte</u> : Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>1M              |
| <b>Hydrothermale [102]</b>         | $\alpha$ -NaMnO <sub>2</sub> + acide nitrique, 120 °C  | Lamellaire $\delta$ -MnO <sub>2</sub>                                   | -                               | 242 F/g (à 2 mA/cm <sup>2</sup> )<br><u>Electrolyte</u> : (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M |
| <b>Hydrothermale [103]</b>         | KMnO <sub>4</sub> + acide nitrique, 110 °C   | Oursins $\alpha$ -MnO <sub>2</sub>                                      | 80-119                          | 86-152 F/g (à 500 mA/g) <u>Electrolyte</u><br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M                             |
| <b>Hydrothermale [104]</b>         | Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> + K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , 120 °C | Cubes, nanofils<br>Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , MnOOH               | -                               | 170 F/g (à 500 mV/s) <u>Electrolyte</u><br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M                                |

|   |   |   |        |  |
|---|---|---|--------|--|
| <b>Réduction à basse température [94]</b>     | KMnO <sub>4</sub> + formamide, 40°C   | nanofleurs<br>MnO <sub>2</sub> cubique  | 225,9  | 122 F/g (à 1 A/g)<br><u>Electrolyte</u> : LiOH<br>1M                                     |
| <b>Réduction à basse température [105]</b>    | KMnO <sub>4</sub> ou NaMnO <sub>4</sub> en milieu acide à 20–100°C                | couches<br>Structure rancieite  | 11-206 | 17-112 F/g (à 2mV/s) <u>Electrolyte</u> : K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M           |
| <b>Méthode sol-gel [106]</b>                  | Acétate de manganèse + acide citrique, 80°C                                       | Nanotiges<br>γ-MnO <sub>2</sub>   | -      | 317 F/g (à 100 mA/g)<br><u>Electrolyte</u> : LiOH<br>1M                                  |
| <b>Emulsion assistée par micro-onde [107]</b> | KMnO <sub>4</sub> + acide oléique + micro-onde                                    | Forme de ceinture, lanières<br>δ-MnO <sub>2</sub>                                     |        | 201 F/g (à 1 mV/s)<br>Electrolyte Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5 M)                |
| <b>Combustion en solution [108]</b>           | Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> | plaques<br>ε-MnO <sub>2</sub>   | 23-43  | 71-123 F/g (à 1 A/g)<br>Electrolyte Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 M)                |
| <b>Ultrasons et micro-onde [95]</b>           | MnSO <sub>4</sub> + KMnO <sub>4</sub> + copolymère + éthanol                      | Sphères + nanotiges en surface<br>α-MnO <sub>2</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 245    | 214 F/g (à 2 mA/cm <sup>2</sup> )<br>Electrolyte Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5 M) |

Le tableau précédent met en évidence la grande diversité des méthodes de fabrication des oxydes de manganèse, et aucune méthode ne se distingue clairement comme étant la plus performante pour les applications de supercondensateurs. Le lien entre les conditions de synthèse, les caractéristiques physico-chimiques et les performances électrochimiques reste donc un domaine à explorer pour améliorer les performances des supercondensateurs à base de MnO<sub>2</sub>.

La synthèse par voie hydrothermale présente plusieurs avantages par rapport à d'autres méthodes, telles que la synthèse électrochimique. Elle est relativement simple à mettre en œuvre, reproductible, peu coûteuse et particulièrement adaptée à une production à grande échelle. Dans le but de simplifier la synthèse d'oxydes de manganèse tout en obtenant des

matériaux présentant de bonnes propriétés physico-chimiques et électrochimiques, nous avons opté pour l'utilisation des micro-ondes. L'objectif était de réduire considérablement le temps de synthèse tout en maintenant ou en améliorant les performances obtenues avec les méthodes de synthèse classiques (hydrothermale).

### **III.2. Synthèse assistée par « micro-onde »**

L'utilisation des micro-ondes en synthèse chimique a connu une évolution significative depuis les premières expérimentations dans les années 1950. Initialement, les fours à micro-ondes domestiques étaient utilisés pour des synthèses chimiques rudimentaires. Cependant, à partir de 1986, les travaux des groupes de Gedye et Giguere ont démontré une accélération des réactions chimiques grâce à l'utilisation des micro-ondes, ce qui a conduit à une augmentation de leur utilisation.

Dans les années 1990, l'introduction des réacteurs micro-ondes a permis un contrôle plus précis des conditions expérimentales telles que la température, la pression, la puissance et l'agitation pendant la synthèse. Contrairement au chauffage conventionnel, où les parois du réacteur sont chauffées d'abord par convection ou conduction, puis la chaleur est transférée au centre de l'échantillon, le chauffage par micro-ondes permet de chauffer directement les composés sans échauffer l'ensemble du réacteur, assurant ainsi un chauffage plus uniforme de l'échantillon.

Les micro-ondes agissent en provoquant des mouvements de rotation et d'oscillation des molécules polaires du solvant et des ions conducteurs, qui tentent de s'aligner avec le champ électrique. Ces mouvements entraînent des collisions et des frottements entre les molécules, ce qui se traduit par une conversion de l'énergie cinétique en énergie thermique, chauffant ainsi le milieu réactionnel. Il convient de noter que la composante magnétique du champ micro-ondes ne contribue pas au chauffage des matériaux.

Grâce à leur capacité à chauffer de manière sélective les composés, leur contrôle précis des conditions réactionnelles et leur capacité à assurer un chauffage uniforme des échantillons, les réacteurs micro-ondes sont devenus des outils indispensables en synthèse chimique pour accélérer les réactions, améliorer les rendements et obtenir des produits de meilleure qualité [109].

La synthèse par micro-ondes d'oxydes de manganèse conduit à la formation de nouveaux matériaux présentant des états d'oxydation et des propriétés différents de ceux obtenus par des méthodes classiques. Par exemple, le  $\text{MnO}_2$  [110] avec une structure tunnel (3 x 3), préparé par micro-ondes en utilisant le même mélange réactionnel que celui utilisé par la méthode hydrothermale, présente une distribution des états d'oxydation nettement différente. Cette

différence conduit à des variations significatives dans les performances électrochimiques du matériau. De même, le  $\text{MnO}_2$  [111] avec une structure tunnel (2 x 2) peut être transformé par micro-ondes en de nouvelles phases déficientes en oxygène.

Les effets de la synthèse par micro-ondes sur la structure cristallographique du  $\text{MnO}_2$  ont été également étudiés et comparés aux matériaux préparés de manière conventionnelle [112, 113]. Cette comparaison permet de mieux comprendre les modifications induites par la synthèse par micro-ondes sur la structure des oxydes de manganèse et leurs implications sur leurs propriétés physico-chimiques, y compris leurs performances électrochimiques.

La synthèse du  $\text{MnO}_2$  par micro-ondes présente plusieurs avantages, notamment :

- La synthèse par micro-ondes permet une réduction significative du temps nécessaire pour préparer le  $\text{MnO}_2$  par rapport aux méthodes de chauffage conventionnelles.
- Contrôle de la température : Les micro-ondes offrent un contrôle précis de la température, ce qui est important pour la synthèse du  $\text{MnO}_2$ , car des conditions de température spécifiques peuvent être nécessaires pour obtenir la structure et les propriétés souhaitées.
- Uniformité : Les micro-ondes peuvent chauffer de manière plus uniforme, ce qui peut conduire à une distribution plus uniforme de la composition et de la structure du  $\text{MnO}_2$
- Efficacité énergétique : Les synthèses par micro-ondes peuvent nécessiter moins d'énergie pour chauffer le mélange réactionnel, ce qui peut être avantageux du point de vue de l'efficacité énergétique.
- Sélectivité : Les réactions chimiques peuvent être plus sélectives lorsqu'elles sont effectuées par micro-ondes, ce qui signifie qu'il est possible de contrôler plus précisément les produits de réaction.

## **IV. Généralités sur les polymères conducteurs**

### **IV.1. Historique**

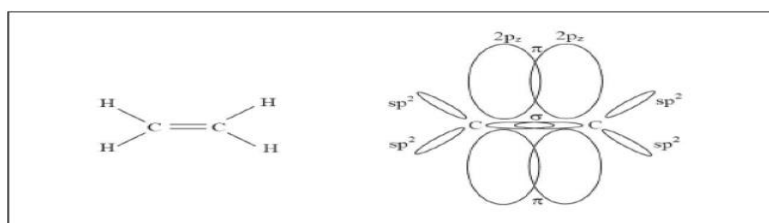
Les polymères sont des matériaux constitués de macromolécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base. Contrairement aux métaux, selon les anciennes théories, tous les polymères sont bien connus comme de "bons isolants" [114, 115]. Cependant, cette caractéristique isolante peut poser des problèmes lorsqu'ils sont utilisés dans des environnements électriques ou électroniques générant de l'électricité statique ou des ondes électromagnétiques. Il devient alors nécessaire de rendre ces polymères "conducteurs". Le développement des polymères conducteurs a commencé au début des années 1970 avec la découverte d'une conductivité de type métallique ( $\sim 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$ ) pour le polynitrure de soufre  $[(-\text{S}=\text{N}-)_x]$  [116, 117]. Cette propriété remarquable a suscité l'intérêt de la communauté scientifique, qui a rapidement exploré d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. En 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa [118, 119] ont découvert qu'il était possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène en introduisant de manière contrôlée des molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (phénomène de dopage), ce qui permettait de passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur. Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées. Les travaux de ces trois pionniers ont d'ailleurs été récompensés par un prix Nobel en 2000.

### **IV.2. Les différents types de polymères conducteurs**

Il existe 3 principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués. Le premier entre dans la classe des polymères conducteurs composites ou encore appelés polymères conducteurs extrinsèques. Ils sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de carbone afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composite trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, les protections anticorrosion, l'emballage ou encore les supports antistatiques...

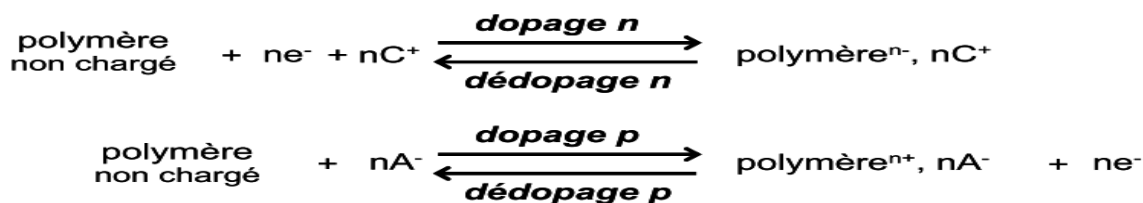
Le second groupe est constitué par les polymères dits conducteurs ioniques. Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, et utilisés comme électrolyte solide pour la première fois par Michel Armand dès les années 80 pour les applications batterie Li-polymère et Li-ion, en sont un exemple [120].

La dernière classe de polymères conducteurs, qui seront davantage développée dans ce travail, fait référence aux polymères conducteurs électroniques intrinsèques. Dans ce type, chaque atome de carbone est lié uniquement à trois atomes différents, ce qui laisse un électron libre par atome de carbone. Ces électrons, placés dans les orbitales  $p_z$ , forment par recouvrement avec les orbitales voisines des liaisons  $\pi$  (Figure I.14). Une liaison sur deux est une liaison double. On dit alors que les polymères conducteurs intrinsèques sont des polymères conjugués, c'est-à-dire qu'ils présentent une alternance de simples et de doubles liaisons. Les liaisons simples, de type  $\sigma$ , qui correspondent à la mise en commun de deux électrons dans les orbitales profondes, assurent la cohésion du squelette carboné de la même manière que dans les polymères saturés. Les doubles liaisons (liaison  $\pi$ ) permettent une délocalisation des électrons sur la macromolécule et ils sont responsables de la rigidité des polymères et de la limitation de leur solubilité [121]. Cette conjugaison permet aussi la délocalisation des électrons  $\pi$  le long de la macromolécule responsable de la conductivité électrique.



**Figure I.14.** Représentation des orbitales  $\pi$  et  $\sigma$  de la molécule d'éthylène.

les polymères conducteurs électroniques peuvent stocker des charges et les restituer c'est pourquoi ils sont intéressants pour l'application supercondensateur. Les réactions suivantes (figure I.15) présentent le dopage positif ou négatif de polymères [122].

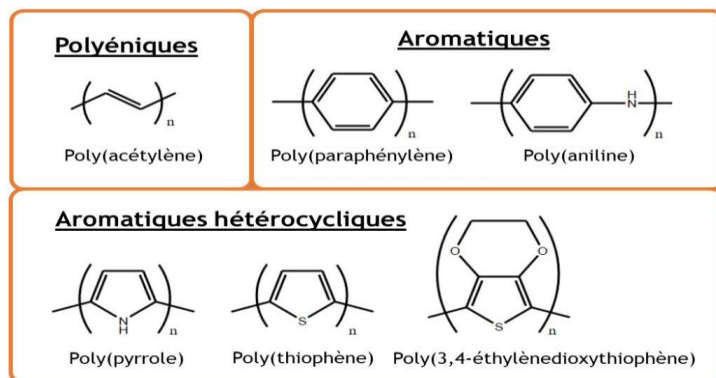


**Figure I.15.** Principe des dopages/dédopages positif et négatif des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs électroniques sont des matériaux prometteurs pour l'application supercondensateur. Ils possèdent de grandes capacités car le processus de dopage/dédopage implique toute la masse du polymère. A l'état chargé, ils possèdent de grandes conductivités. Le processus de dopage/dédopage est rapide et les résistances obtenues sont faibles. Ils possèdent de grandes densités de puissance et d'énergie [123]. Il existe différentes familles de polymères conducteurs conjugués : les systèmes polyéniques,



les systèmes aromatiques, les systèmes hétérocycliques aromatiques, et les systèmes mixtes (aromatique-vinylénique) (Figure I.16).



**Figure I.16.** Familles des polymères conducteurs intrinsèques [124].

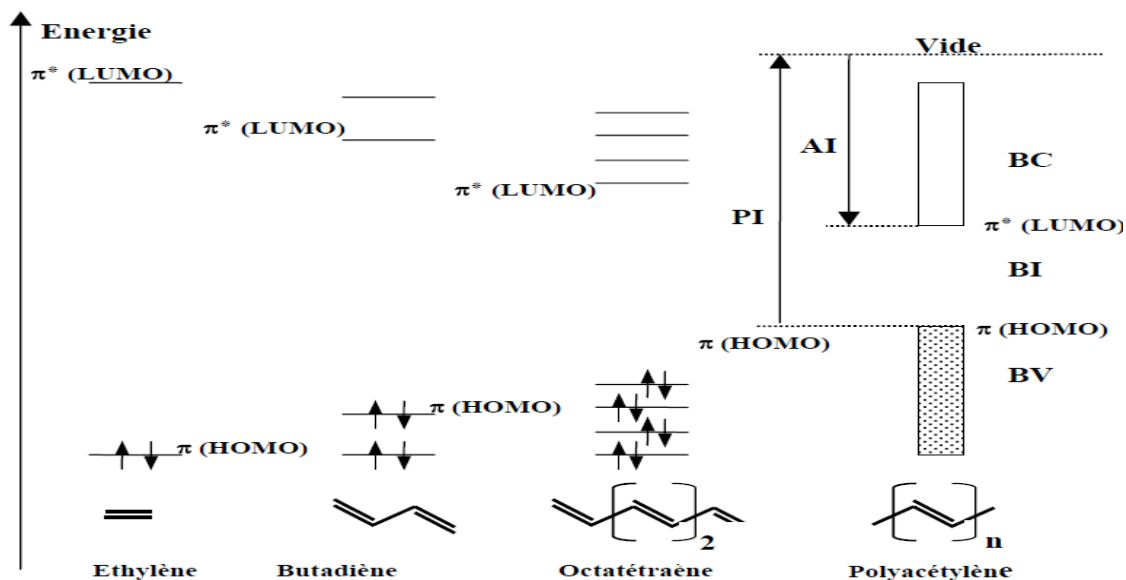
### IV.3. Structure électronique et dopage des polymères $\pi$ -conjugués

#### IV.3.1 Structure électronique des PCI

La structure électronique des polymères  $\pi$ -conjugués peut être décrite par une structure de bande. Pour expliquer cette structure, le polyacétylène peut servir d'exemple comme illustré sur la Figure I.17. Pour la molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et l'inoccupée de plus basse énergie (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont respectivement les orbitales liante  $\pi$  et anti-liante  $\pi^*$ . L'ajout de motifs conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaire de type  $\pi$  ainsi qu'à une diminution de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO due à un plus fort recouvrement orbitalaire.

Quand le nombre de motifs est élevé, les niveaux liants et anti-liants discrets sont de moins en moins discernables et le système peut être décrit par deux bandes énergétiques séparées par une bande interdite ou gap énergétique : la bande issue de la HOMO est appelée Bande de Valence (BV) et celle issue de la LUMO, Bande de Conduction (BC) [125].

Le principe des bandes est identique pour les autres polymères  $\pi$ -conjugués même si la difficulté à les déterminer précisément s'accroît avec la complexité de l'architecture de la chaîne macromoléculaire  $\pi$ -conjuguée considérée [126].



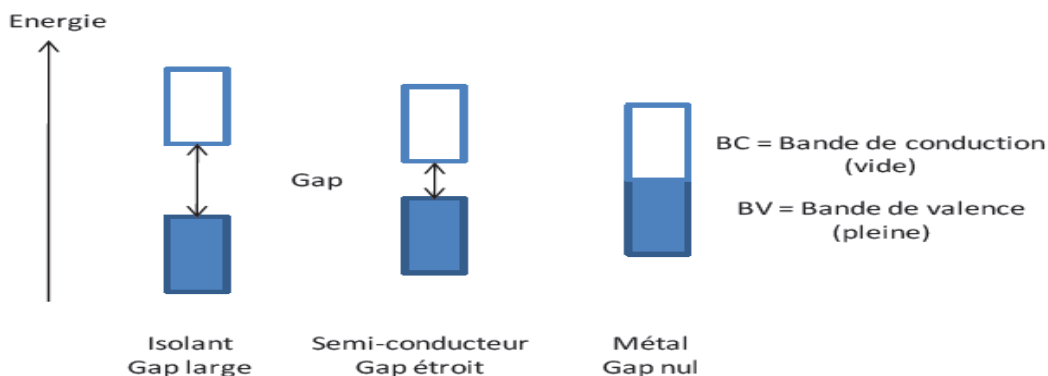
**Figure I.17.** Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polymères conjugués [127].

Le modèle de la théorie des bandes permet de distinguer les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants par la largeur de leur gap (Figure I.18)

**Les isolants:** Un matériau est dit isolant lorsque le gap entre la bande de valence et la bande de conduction est supérieur à 5 eV [128]. L'excitation par voie thermique des porteurs dans la BC est très difficile.

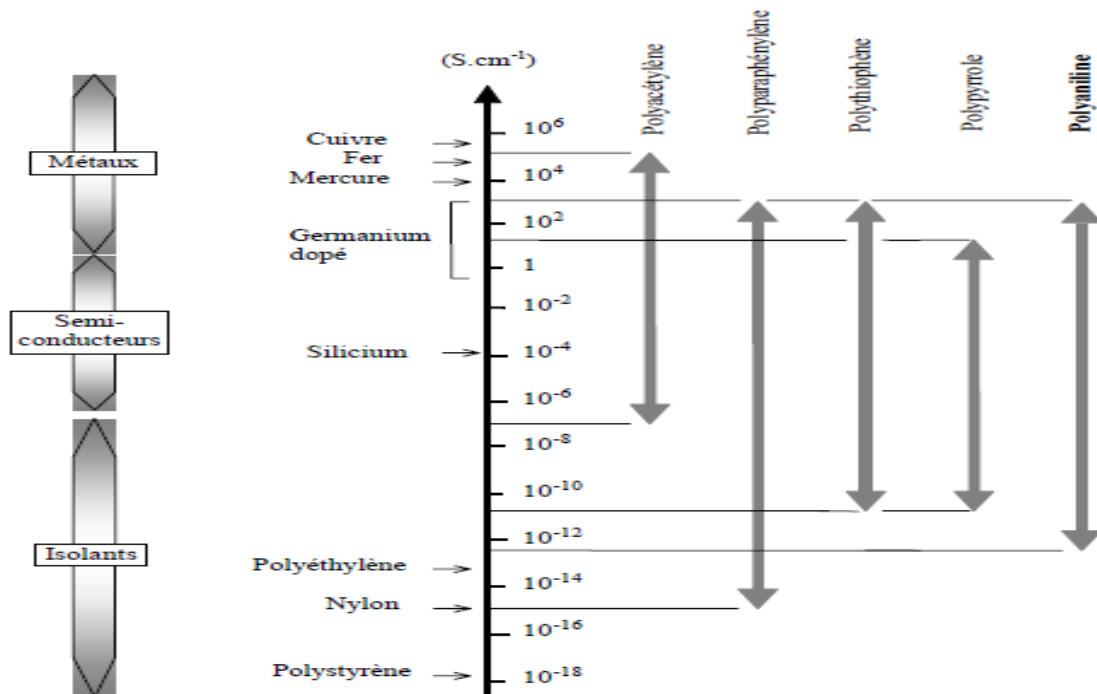
**Les semi-conducteurs:** la largeur de gap est comprise entre 0 et environ 2 à 3 eV. A température nulle, la BV est complètement remplie et la BC est vide. Les porteurs de charge peuvent être activés par diverses stimulations, notamment thermiques et optiques [129].

**Dans un métal:** le gap est nul ; il y a continuité entre les bandes de valence et celles de conduction, il y a donc toujours des électrons susceptibles de conduire le courant dans le métal .



**Figure I.18.** Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur.

Dans cette classification, les polymères conducteurs non dopés sont des semi-conducteurs à grand gap ou des isolants. Des modifications chimiques de la structure du polymère permettent de moduler la valeur du gap ainsi que la position des bandes grâce à l'ajout de charges. Le dopage peut ainsi permettre d'augmenter considérablement la conductivité pour atteindre des valeurs comparables à celles des métaux (Figure I.19) [130].



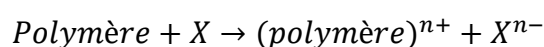
**Figure I.19.** Conductivité de divers PC (différents taux de dopage) et de matériaux classiques à 300 K.

#### IV.4. Dopage des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs peuvent être dopés positivement ou négativement en fonction de la structure de leur chaîne et des ramifications donneuses ou accepteuses d'électrons dont ils disposent.

Le dopage de type p consiste à introduire des molécules **accepteuses d'électrons** dans le polymère. Cela crée des sites **déficients en électrons**, appelés trous positifs (polycations), le long de la chaîne polymère. La neutralité électrique est maintenue par l'insertion d'anions provenant du dopant dans la matrice polymère.

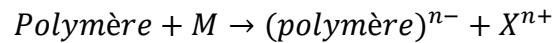
Dopage de type p :



Où X : I<sub>2</sub> , Br<sub>2</sub> , AsF<sub>5</sub> , etc.

Le dopage de type n consiste à introduire des molécules **donneuses d'électrons** dans le polymère. Cela crée des sites **riches en électrons**, appelés polyanions. La neutralité électrique est maintenue par l'insertion de cations provenant du dopant dans la matrice polymère.

Dopage de type n :



Où M : Na, Li, etc.

Les trous et les électrons créés par le dopage contribuent à la conductivité électrique du polymère. Ils agissent comme des porteurs de charge, se délocalisant le long des chaînes polymériques et permettant le transport du courant électrique [131].

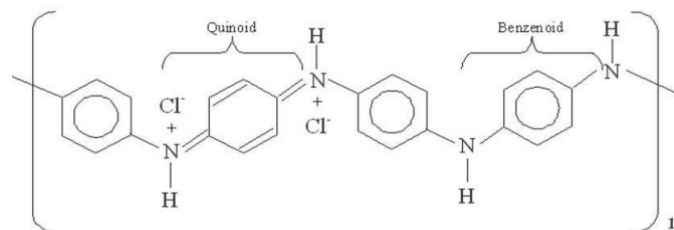
L'intérêt principal des polymères conducteurs électroniques (PCEs) dopés p et n réside dans leur complémentarité en termes d'électroactivité. En effet, chaque famille de PCE présente une plage de potentiel d'activité distincte :

- PCEs dopés p: Fonctionnent dans une plage de potentiel positive.
- PCEs dopés n: Fonctionnent dans une plage de potentiel négative.

Cette complémentarité permet de les associer au sein de supercondensateurs asymétriques hybrides. Ce qui conduit à élargir la plage de potentiel, améliorer la densité énergétique et optimiser les performances du système de stockage.

#### IV.4.1. Exemple de dopage : PANI

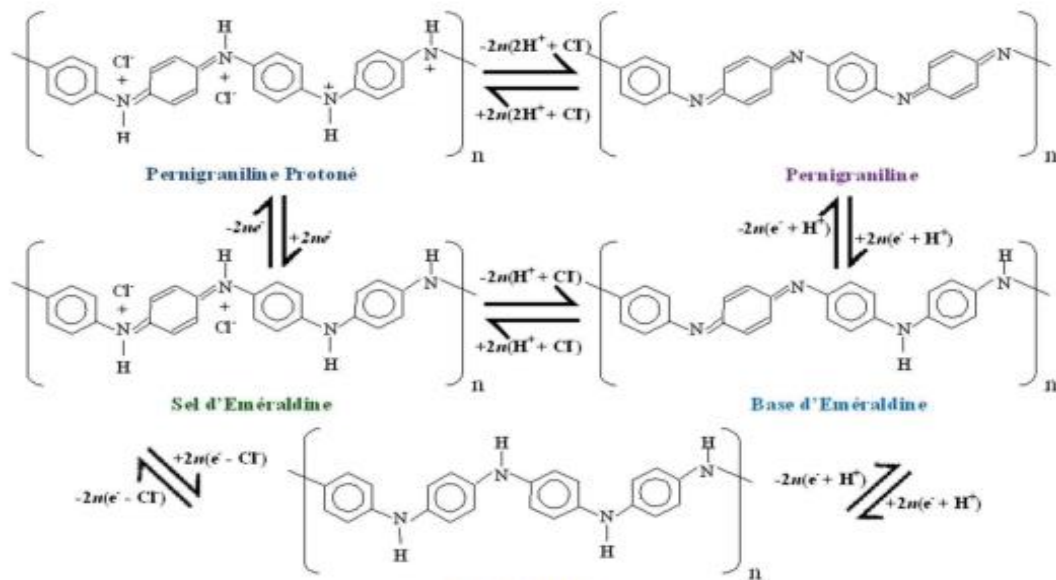
La forme générale de la molécule de la PANI a été proposée pour la première fois par MacDiarmid. La molécule de la PANI dopée avec l'acide chlorhydrique (HCl) (figure I.20) est formée de trois anneaux de benzène et d'un anneau quinoïde.



**Figure I.20.** Structure moléculaire du sel d'émeraldine de la PANI dopée HCl [118].

Lorsque la polyaniline (PANI) subit une réaction d'oxydoréduction, elle change son état d'oxydation et donc ses propriétés électriques. Ce changement est accompagné d'une variation réversible de la couleur de la PANI [118]. D'où, la PANI est considérée comme un matériau polychromique. Le sel d'émeraldine de la PANI est le matériau conducteur verdâtre. Les états d'oxydation de la PANI varient entre l'état complètement réduit, la leucoéméraldine, qui se

caractérisé par sa couleur jaune pâle et sa faible conductivité électrique, l'état mi-oxydé, la base d'émeraaldine bleue, et l'état complètement oxydé connu sous le nom de pernigraniline, qui se caractérise par sa couleur violette foncée ou noire et son isolation électrique. Il existe également des états intermédiaires où les états d'oxydation de la PANI peuvent subir le dédopage ou la déprotonation, ce qui entraîne une perte de leurs propriétés électriques. Les différents états d'oxydation de la PANI sont illustrés sur la figure I.21.



**Figure I.21.** Les différents états d'oxydation de la PANI subits par les réactions redox ou par la déprotonation du sel d'émeraaldine de la PANI [132].

Le dopage protonique de la polyaniline (PANI) implique la protonation de la base d'émeraaldine de la PANI avec un acide protonique, tel que 1 M HCl, pour produire une forme dopée de la base d'émeraaldine (sel d'émeraaldine) avec une haute conductivité électrique (pouvant atteindre 300 S/cm avec un dopage secondaire). Contrairement au dopage redox, le dopage protonique n'implique pas un changement du nombre d'électrons associés au squelette du polymère pendant le dopage. En effet, la protonation ne s'effectue que sur les groupes imine (groupes fonctionnels contenant une liaison covalente double C=N) présents sur la chaîne polymérique de la PANI pour former les sels d'émeraaldine [132].

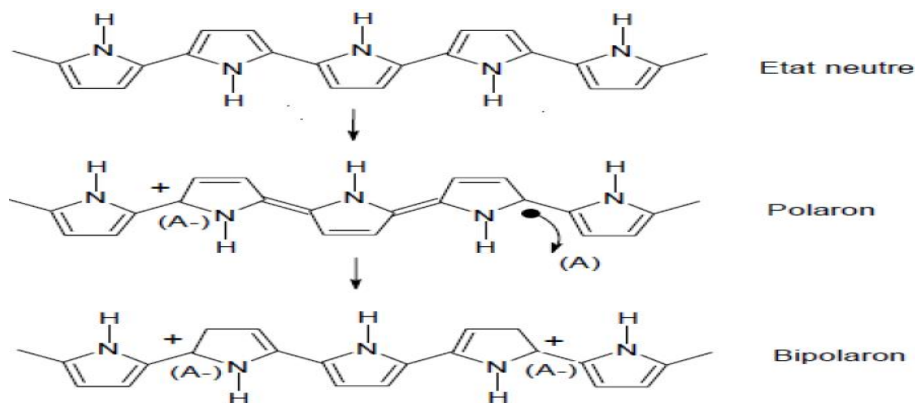
#### IV.5. Théorie de la conduction dans les polymères organiques conducteurs

Il existe des différences entre la conductivité des polymères conducteurs et celle des semi-conducteurs inorganiques. Dans les semi-conducteurs, bien que le dopage soit faible, les porteurs de charges présentent une haute mobilité en raison du degré élevé de cristallinité et de pureté de ces matériaux. En revanche, dans les polymères conducteurs, malgré un grand

nombre de porteurs de charges, la mobilité est limitée en raison de la nature amorphe des polymères et des défauts présents le long de leurs chaînes moléculaires.

Les porteurs de charges diffèrent également entre les semi-conducteurs et les polymères. Dans les semi-conducteurs, les électrons (de type n) et les trous (de type p) sont les porteurs de charges. Leur transport dépend de la largeur de la bande interdite, définie par la différence d'énergie entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC).

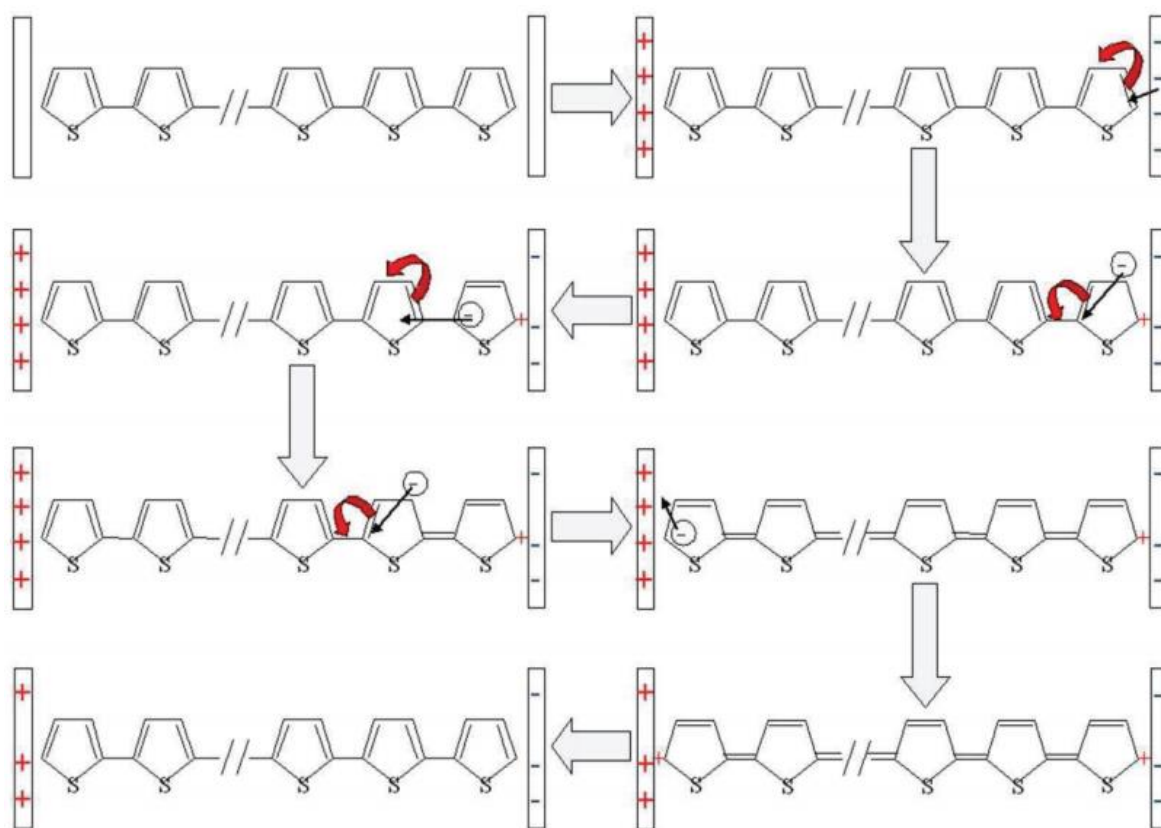
Dans les polymères conducteurs conjugués, suite au dopage protonique, une transition de l'état d'isolation électrique à un régime métallique se produit grâce à la formation de polarons et de bipolarons. Un polaron est une quasi-particule composée d'une charge couplée à un champ de polarisation, se formant lorsque la présence d'une charge dans une chaîne moléculaire influence sa géométrie nucléaire, entraînant une modification des liaisons voisines. Les polarons possèdent un spin, et deux polarons voisins sans spin se combinent pour former un bipolaron. Les polarons et bipolarons sont mobiles et peuvent se déplacer le long de la chaîne polymérique par réarrangement des liaisons doubles et simples dans le système conjugué. Le mécanisme de transport des charges dans les polymères conducteurs conjugués est donc la conduction par polarons et bipolarons. La figure I.22 présente le mécanisme d'apparition d'un polaron et un bipolaron dans le polypyrrole. Le polaron peut être mis en évidence par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) ou par mesures optiques. Pour le bipolaron, deux charges (valeur  $\pm e$ ) sont associées dans la même déformation locale de la chaîne mais le spin total est nul, il ne peut donc pas être détecté par RPE.



**Figure I.22.** Polaron et Bipolaron dans le polypyrrole [133].

Thermodynamiquement, un polaron est plus stable qu'un bipolaire, en raison de la répulsion électronique entre deux charges confinées dans le même site, entraînant des distorsions dans le réseau solide [133].

Le dopage d'un polymère conducteur peut conduire à la création d'un polaron négatif (dopage de type n) ou positif (dopage de type p). La formation et la conduction d'un polaron négatif à travers les chaînes de polythiophène sont illustrées dans la figure I.23. Initialement, en l'absence de différence de potentiel, aucune charge ne se déplace dans le polymère. Cependant, lorsqu'une tension est appliquée entre les bornes du polymère et grâce au dopage de type n, un électron est injecté de l'électrode négative vers le polythiophène, formant ainsi un radical anionique ou un polaron négatif. Ce polaron commence alors à se déplacer le long de la chaîne en utilisant les liaisons conjuguées- $\pi$ . Son déplacement se poursuit jusqu'à ce qu'il atteigne l'électrode positive. Finalement, les charges se neutralisent, formant un bi-radical avec les deux charges positives aux extrémités du polymère, qui se recombinent pour restaurer l'état initial de la molécule [133].



**Figure I.23.** Mécanisme de la transformation d'un électron en radical anionique suivi de son transport le long de la chaîne de polythiophène. Les flèches épaisses indiquent la séquence du transport d'un polaron négatif [133].

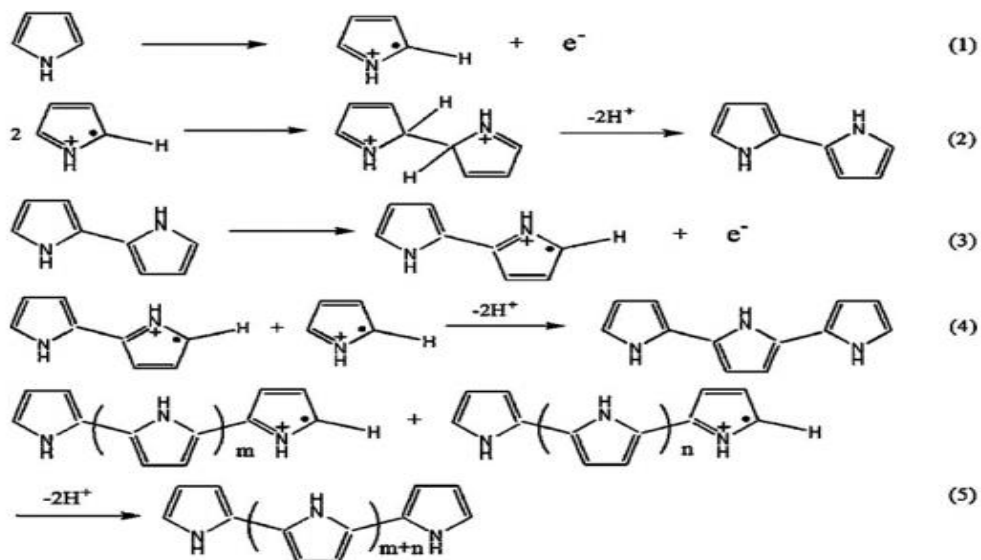
#### IV.6. Synthèse des Polymères Conducteurs

La synthèse des polymères conducteurs peut être réalisée de deux manières principales : chimiquement ou électrochimiquement. La synthèse chimique implique généralement la



réaction de polymérisation de monomère en présence d'un oxydant chimique. Cependant, cette méthode peut souvent conduire à l'obtention d'un polymère poudreux, peu conducteur et peu soluble dans les solvants courants. En revanche, la polymérisation électrochimique est une méthode plus contrôlée et permet d'obtenir des films d'épaisseur variable, allant de quelques dizaines de nanomètres à quelques millimètres [134].

Dans la polymérisation oxydative chimique (Figure I.24), le monomère est dissous dans une solution d'acide dopant, et un oxydant chimique (tel que le chlorure ferrique ou le persulfate d'ammonium) est ajouté goutte à goutte au mélange avec agitation continue pendant 4 à 5 heures. Le précipité obtenu est ensuite filtré, lavé et séché. Pour des polymères conducteurs plus complexes comme le polyacétylène, différentes méthodes telles que la polymérisation catalytique, la polymérisation non catalytique, l'isomérisation, la méthode de Durham, la déshydrochloration et la déshydratation sont utilisées. La synthèse chimique offre plusieurs voies pour la synthèse de différents polymères conducteurs et permet une production à grande échelle, une capacité difficilement réalisable avec la synthèse électrochimique [135, 136].

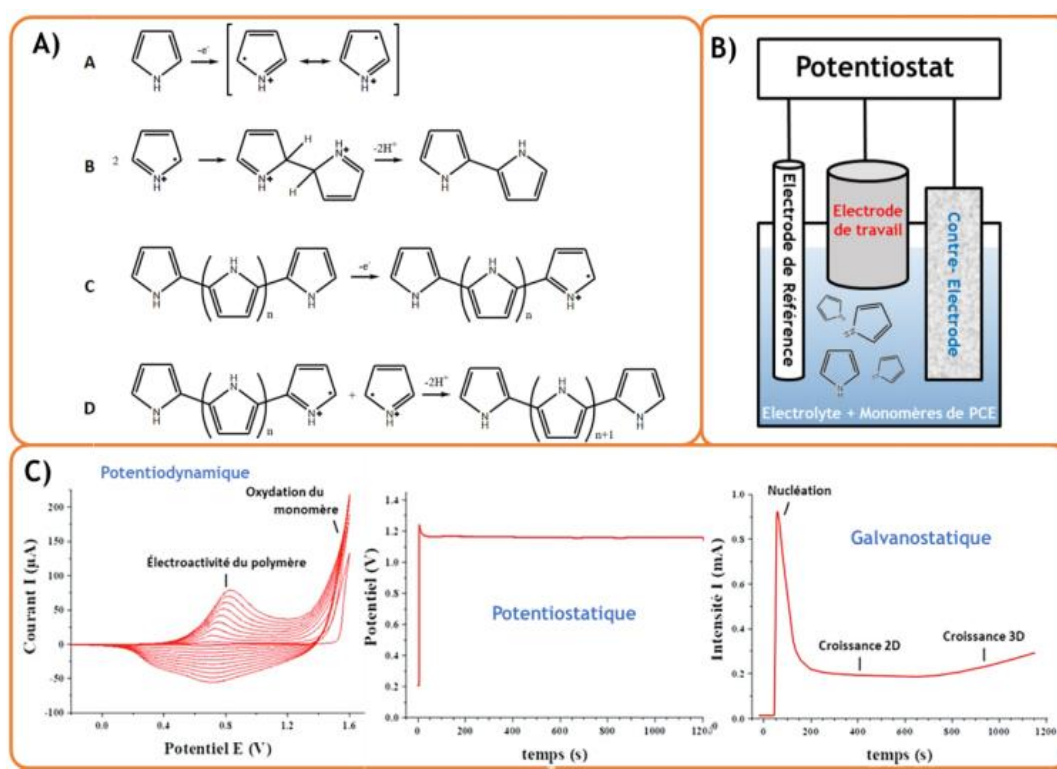


**Figure I.24.** Mécanisme de la polymérisation oxydative chimique du Polypyrrole.

On autre, la polymérisation électrochimique peut être réalisée en utilisant soit un courant constant, soit un potentiel constant, soit des techniques potentiodynamiques. Il s'agit d'une méthode synthétique relativement simple pour fabriquer des polymères conducteurs. Les polymères conducteurs peuvent être électrochimiquement polymérisés en raison de leurs propriétés de conductivité. En général, la polymérisation électrochimique est réalisée à l'aide d'un système à trois électrodes (électrode de travail, électrode de contre-électrode et électrode de référence) dans une solution comprenant un monomère, un électrolyte et des additifs appropriés (Figure I.25). Un certain nombre de facteurs doivent être pris en compte,



notamment l'électrolyte, le temps/méthode de dépôt et le potentiel appliqué. Tous ces paramètres influent sur la morphologie du film, la conductivité, ainsi que les propriétés mécaniques, qui influent directement sur l'utilité du matériau pour de nombreuses applications [127]. Comparée à l'oxydation chimique, l'oxydation électrochimique offre plusieurs avantages : la capacité à incorporer divers dopants, le contrôle facile des microstructures, le dépôt séquentiel pour produire des structures stratifiées et la capacité à former des copolymères. Le monomère est dissous dans un solvant contenant un dopant et est oxydé à la surface de l'électrode en appliquant un potentiel anodique. Le solvant et l'électrolyte doivent être stables au potentiel d'oxydation. Des solvants organiques, tels que l'acétonitrile, qui ont de larges fenêtres de potentiel, sont généralement employés [138].



**Figure I.25.** A) mécanisme d'électropolymérisation du Polypyrrole, formation d'un premier dimère (nucléation) puis polymérisations successives pour l'élongation de la chaîne. B) Montage électrochimique pour la caractérisation des PCEs C) Différentes techniques d'électropolymérisation des PCEs, Potentiodynamique, Potentiostatique et Galvanostatique dans un montage à 3 électrodes [139].

Les différences significatives entre les méthodes chimiques et électrochimiques ont été étudiées par de nombreux chercheurs. Dans le cas des méthodes électrochimiques, des films de CP très minces d'environ 20 nm peuvent être produits, tandis que des poudres ou des films très épais peuvent être produits en utilisant la technique chimique [140]. Beaucoup d'efforts

ont consacré dans la recherche expérimentale pour surmonter cette différence- Actuellement, la méthode chimique peut produire des films minces en modifiant la nature et la concentration de l'agent oxydant. Bien que la polymérisation oxydative chimique puisse également être utilisée, la méthode électrochimique reste la méthode préférée pour l'obtention des films minces car l'utilisation d'un potentiel électrique approprié permet la production de films de haute qualité avec l'épaisseur souhaitée [141].

Ces dernières années, les travaux de recherche ont mis en évidence que les polymères conducteurs nanostructurés améliorent les performances des applications technologiques grâce à leurs propriétés uniques résultant de leur structuration à l'échelle nanométrique [142]. Dans le cadre de cette étude, nous nous concentrerons sur l'examen des polymères conducteurs nanostructurés utilisés dans le domaine du stockage de l'énergie.

#### **IV.7. Synthèse des polymères conducteurs nanostructurés**

La synthèse des polymères conducteurs nanostructurés est un domaine crucial dans le développement des dispositifs de stockage d'énergie. Ces matériaux présentent plusieurs avantages lorsqu'ils sont utilisés comme électrodes dans ces dispositifs, notamment une conductivité électrique élevée [143], une grande surface spécifique, ce qui conduit à des taux élevés de charge/décharge [144], une grande surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte, ce qui améliore le transport d'électrons et des ions. Parmi les techniques utilisées pour la synthèse de ces polymères, on trouve la lithographie, la polymérisation diluée et la méthode dite gabarit, également connue sous le nom de méthode « template ». Cette dernière offre une voie facile, efficace et hautement contrôlable pour concevoir et synthétiser de nouveaux polymères conducteurs nanostructurés et des nanocomposites. Nous nous concentrerons dans ce qui suit sur la description de cette méthode, qui est utilisée dans notre approche expérimentale.

##### **IV.7.1. Méthode avec gabarit (ou « Template »)**

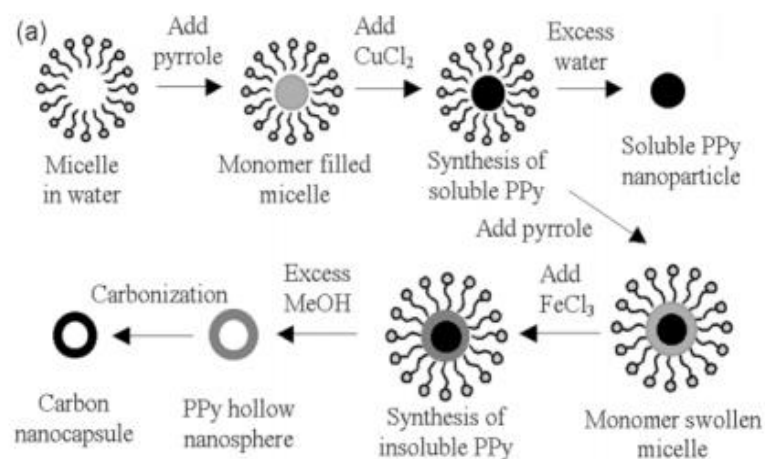
La méthode dite "template" utilise soit des "templates" souples [145], également connus sous le nom de "soft templates", soit des "templates" durs [146, 147], appelés couramment "hard templates".

###### **IV.7.1.1. Méthode « Soft template »**

La synthèse par template souple, également appelée méthode d'auto-assemblage, utilise des micelles formées par des tensioactifs pour confiner la polymérisation des monomères en nanomatériaux de faibles dimensions. Cette méthode de synthèse englobe la polymérisation

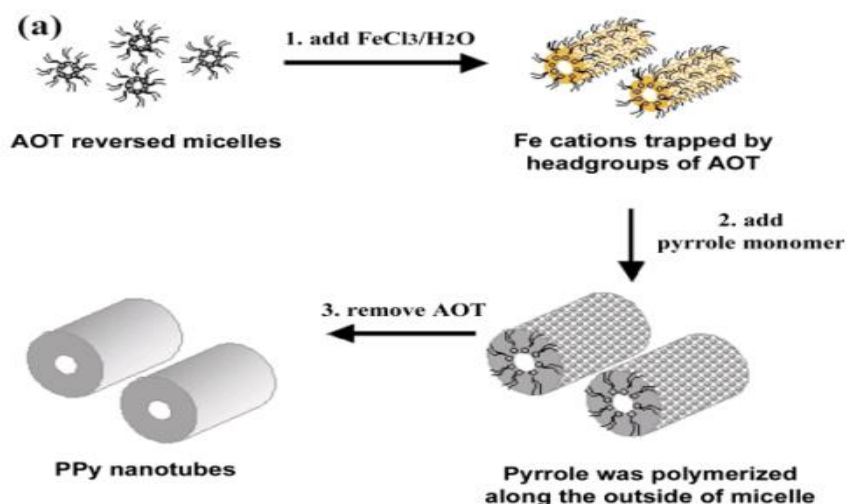
en microémulsion et la polymérisation en microémulsion inversée [148], dans lesquelles des tensioactifs sont impliqués, ainsi que la synthèse auto-temple, dans laquelle le monomère ou son sel forme lui-même des micelles.

a) La polymérisation en microémulsion (huile-dans-eau) produit des nanoparticules de polymère conducteur avec un bon contrôle de la taille des nanoparticules. La structure et la concentration des tensioactifs et des monomères sont des facteurs critiques pour contrôler la morphologie des produits. Jang et al. ont synthétisé du polypyrrole avec une taille monodispersée par microémulsion en utilisant des tensioactifs cationiques au bromure d'alkyl-triméthylammonium [149]. La taille des nanoparticules de polypyrrole pouvait être bien contrôlée pour être inférieure à 5 nm. Ils ont constaté que les tensioactifs les plus adaptés à la polymérisation en microémulsion devraient avoir des longueurs d'alkyle entre C6 et C16 car les chaînes d'alkyle plus courtes que C6 ont des interactions hydrophobes faibles, tandis que les chaînes d'alkyle plus longues que C16 ont une viscosité trop élevée pour former des nanostructures auto-assemblées. La Figure I.26 montre un diagramme schématique de la synthèse de nanosphères creuses de polypyrrole par microémulsion et sa conversion en carbone réalisée par [150]. Guo et al. ont utilisé du dodécyl sulfate de sodium (SDS, un tensioactif anionique) et une solution d'HCl pour contrôler la morphologie de la polyaniline [151, 152]. Ils ont constaté que la valeur du pH de la solution influençait considérablement la morphologie de l'auto-assemblage des produits. La polyaniline sous forme de granules, de nanofibres, de nanofeuilles, de nanotubes rectangulaires et d'agrégats en forme de fleur a été obtenue en utilisant différentes concentrations de SDS et d'HCl.



**Figure I.26.** Schéma de fabrication en microémulsion des nanosphères creuses de polypyrrole et sa conversion en carbone [150].

**b)** La polymérisation en microémulsion inversée (eau-dans-huile) génère des nanostructures de polymères conducteurs sous forme de nanoparticules monodispersées et des nanotubes/tiges, avec une morphologie contrôlée par l'interaction entre les ions et le tensioactif. Jang et al. [153, 154] ont fabriqué des nanotubes de polypyrrole par polymérisation d'oxydation dans des émulsions inversées de sodium bis (2-éthylhexyl) sulfosuccinate (AOT) dans un solvant apolaire, comme illustré à la Figure I.27. Des micelles cylindriques inversées ont été formées par une interaction coopérative entre une solution aqueuse de  $\text{FeCl}_3$  et AOT, où le  $\text{FeCl}_3$  aidait à la formation de micelles en forme de tige en diminuant la valeur de CMC (concentration micellaire critique) et en augmentant la force ionique du solvant. Les monomères introduits dans la phase de micelle cylindrique inverse ont ensuite été rapidement polymérisés par les cations de fer, ce qui a abouti à la formation de nanotubes de polypyrrole. De manière similaire, Manohar et al. ont obtenu des nanotubes de PEDOT [155]. Jang et al. ont obtenu des nanotiges de PEDOT par polymérisation d'oxydation chimique du monomère sur la surface de la micelle en utilisant différentes concentrations de réactifs [156]. Ces recherches ont indiqué que la morphologie dépendait fortement de la concentration du tensioactif et de la quantité d'agent oxydant.



**Figure I.27.** Diagramme schématique représentant la fabrication du polypyrrole en utilisant la polymérisation par microémulsion inverse [154].

**c)** Certaines morphologies nanostructurales de polyaniline peuvent être préparées par la méthode auto-template. Dans cette synthèse « auto-template » [157], le monomère des polymères conducteurs ou ses sels forment eux-mêmes des micelles, qui agissent comme des templates pour la formation de nanostructures. Wan et al. ont mené des recherches approfondies sur le mécanisme d'auto-assemblage en modifiant la longueur de la chaîne polymère, la méthode de polymérisation, la structure du dopant et les conditions de réaction.

Ils ont synthétisé une variété de nanostructures telles que des micro/nanotubes [158-160], nanofibres et des microsphères creuses [161]. Guo et al. ont mis au point une méthode efficace pour synthétiser des sphères creuses en poly(o-toluidine) de taille contrôlable [162, 163]. Les recherches de ces groupes montrent que la méthode auto-template peut constituer une approche simple et universelle pour synthétiser des micro/nanostructures de polyaniline [164].

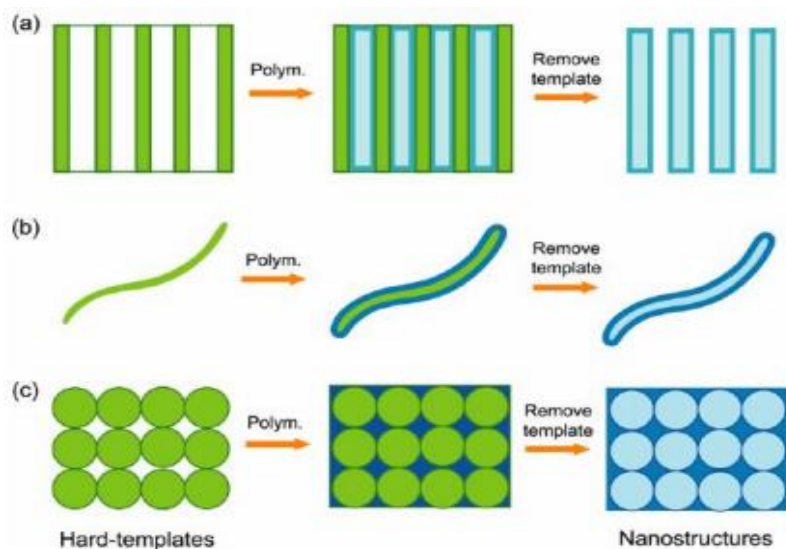
La méthode « soft-template » présente des avantages en termes de faible coût et de rendement élevé, ce qui la rend adaptée à la production en grande quantité en une seule étape. La microémulsion et la microémulsion inverse ont un grand potentiel pour synthétiser des nanocomposites inorganique/polymère conducteurs par des réactions interfaciales. Cependant, le principal inconvénient de cette méthode réside dans la faible efficacité, l'instabilité et le manque d'adaptabilité pour un monomère fixe.

#### **IV.7.1.2. Méthode « Hard template »**

Cette méthode utilise des templates physiques tels que, les particules colloïdales, des templates forme de tunnels nanométriques comme l'oxyde d'alumine anodisé (AAO), et les templates mésoporeux silice/carbone sur lesquels les polymères conducteurs sont déposés (Figure I.28) [165, 166].

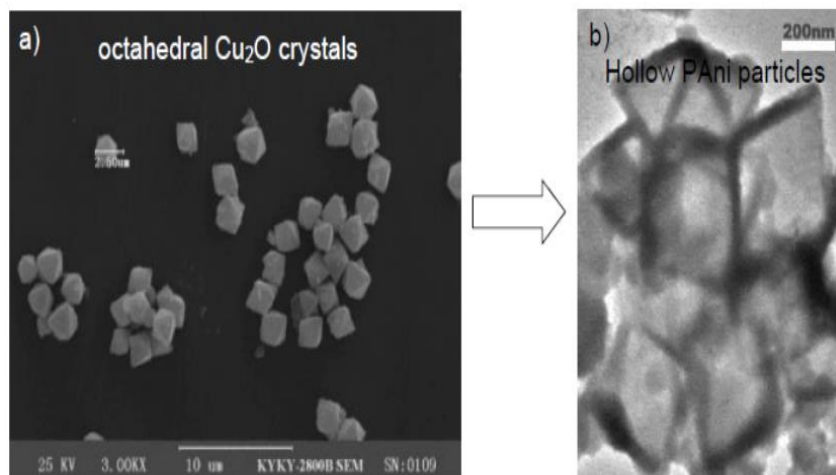
Pour une synthèse utilisant des micro/nanoparticules comme templates, le monomère est polymérisé à la surface du template [167], ce qui conduit à une structure cœur/coquille « core/shell » [168, 169]. Après l'enlèvement du « template », des nanocapsules peuvent être obtenues [170-172]. Les templates durs les plus communément utilisés comprennent les nanoparticules d'oxydes inorganiques monodispersées [147] et les microsphères polymériques [173].

Pour une synthèse utilisant des tunnels nanométriques comme templates, les polymères conducteurs synthétisés ont prennent la forme de nanofils/nanotubes [174]. Dans cette approche, les polymères conducteurs nanostructurés enrobent les templates grâce à un mécanisme physique ou électrochimique. Les templates durs les plus utilisés sont les zéolites [175], la membrane d'oxyde d'alumine anodisé (AAO) [176], le carbone mésoporeux et, la membrane de polycarbonate (PC) [177, 178]. Cependant, l'enlèvement de ces templates après polymérisation affecte souvent les structures creuses et les propriétés des matériaux obtenus.



**Figure I.28.** Diagramme schématique représentant les différentes formes de « templates durs » utilisés pour la synthèse des polymères conducteurs nanostructurés. (a) membrane poreuse, (b) nanofibres, (c) particules colloïdales [165].

**Wan et al.** ont développé un procédé pour produire des structures creuses de polyaniline (PANI) en utilisant l'oxyde de cuivre octaédrique ( $\text{CuO}$ ) comme template, qui a été spontanément éliminé par réaction avec l'oxydant peroxydisulfate d'ammonium [179] (figure I.29).



**Figure I.29.** Structure creuse de polyaniline fabriquée par la méthode « template dur ». a) Microscopie électronique à balayage (MEB) de  $\text{Cu}_2\text{O}$  octaédrique ; b) Structure creuses de polyaniline [179].

#### IV.7.2. Utilisation simultanée d'agents oxydants et de templates « template réactive ».

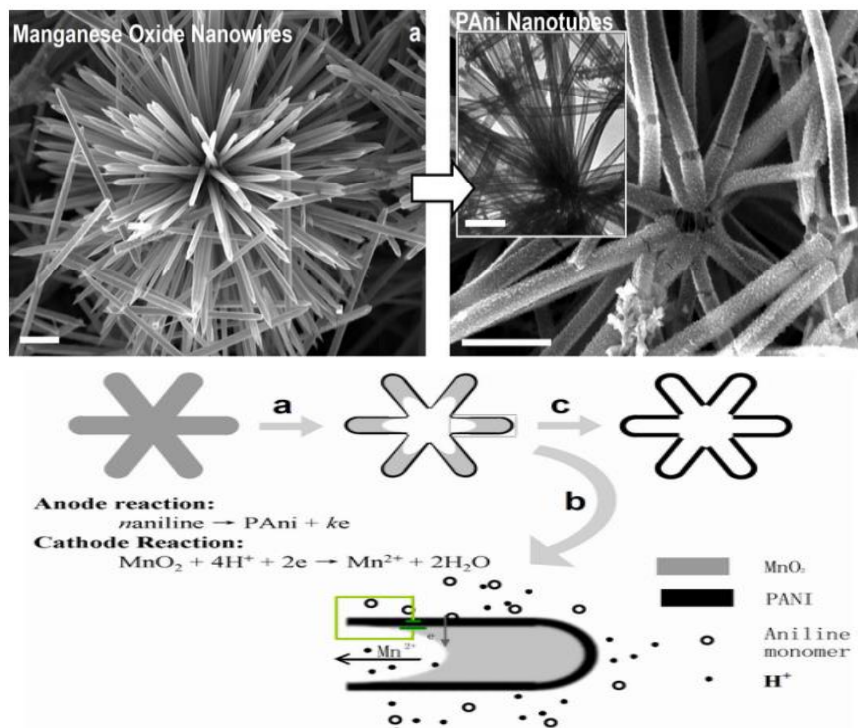
Les oxydants nanostructurés, telles que les nanofils/fibres de  $\text{V}_2\text{O}_5$  ou de  $\text{MnO}_2$ , constituent l'un des templates durs les plus prometteurs pour la synthèse de polymères conducteurs. Ce



type de template peut initier la polymérisation des monomères par des réactions d'oxydation, puis transférer leur morphologie au polymère conducteur [180]. En modifiant simplement la morphologie du template, différentes tailles et formes de polymères conducteurs sont possibles. Cette méthode est simple et réalisée en une seule étape, car les templates peuvent être convertis en ions solubles en solution lors d'une réaction d'oxydo-réduction. Par conséquent, aucune étape de purification spéciale n'est nécessaire pour obtenir le polymère pur.

Lu et al. [181] ont obtenu des nanotubes de polypyrrole en utilisant un complexe  $\text{FeCl}_3$ /méthyle orange. Le complexe pouvait initier la polymérisation du monomère et diriger la croissance du polypyrrole en nanotubes, qui se dégradait spontanément après la réaction et laissaient des nanotubes de polypyrrole pur.

Pan et al. [146] ont utilisé des nanofils d'oxyde de manganèse pour produire des nanotubes de polyaniline, comme illustré dans la Figure I.30. Le potentiel d'oxydation du  $\text{MnO}_2$  était suffisant pour initier la polymérisation de l'aniline, et des films de polyaniline se produisent à la surface des nanofils de  $\text{MnO}_2$  au fur et à mesure que la polymérisation progressait. La réduction de  $\text{MnO}_2$  en ions solubles ( $\text{Mn}^{2+}$ ) en solution a conduit à l'obtention de nanotubes de polyaniline pure, avec une taille et une forme externes similaires à celles du  $\text{MnO}_2$ .



**Figure IV.17.** Schéma illustre la méthode « template réactive » utilisée pour la synthèse des nanotubes de polyaniline [146].

Li et al. [182] ont réussi à préparer des structures creuses sphériques et cubiques de polyaniline et de polypyrrole en utilisant de  $\text{MnO}_2$  nanostructuré comme template.

Ces dernières années, la synthèse par template réactive a suscité un intérêt croissant pour les dispositifs de stockage d'énergie, et ce pour plusieurs raisons. Tout d'abord, cette méthode offre un outil efficace pour produire différentes formes de polymères conducteurs, telles que des nanofils, des nanotubes, des nanofibres, etc. Ces nanostructures améliorent l'échange ionique et le transport électronique des matériaux actifs, ce qui est essentiel pour améliorer les performances des dispositifs de stockage d'énergie. De plus, la méthode « template réactive » permet de produire facilement des nanostructures composites inorganiques/organiques, qui présentent souvent de hautes performances dans les supercondensateurs.

**Dans la suite de cette étude, nous avons utilisé la méthode "template réactive" dans notre approche expérimentale pour la synthèse du polypyrrole (PPy), de la polyaniline (PANI), ainsi que de leurs nanocomposites PPy/ZnO et PANI/TiO<sub>2</sub> respectivement.**

#### **IV.8. Utilisation du polypyrrole et polyaniline nanostructuré dans les supercondensateurs**

##### **a) PANI**

La polyaniline (PANI) est un polymère conducteur intrinsèquement conducteur qui peut être obtenu par oxydation du monomère d'aniline à travers différentes méthodes. Il présente plusieurs propriétés uniques, telles que la présence de divers états redox, une facilité de synthèse et une capacité spécifique théorique élevée (2000 F/g) [183], ce qui en fait l'un des matériaux actifs les plus prometteurs pour les électrodes de supercondensateurs. Récemment, différentes morphologies de PANI, telles que les nanosphères, les nanotubes, les nanofils et les nanofibres, ont été largement étudiées. Parmi ces morphologies, les nanofibres de PANI ont suscité un grand intérêt en raison de leur structure poreuse unique qui offre une grande surface spécifique, améliorant ainsi les performances capacitatives [184].

Des études menées par Yoon et al. [185] ont montré que les performances capacitatives du PANI dépendent de sa morphologie, et que les électrodes en nanofibres présentent de meilleures performances que celles en nanotiges ou en nanosphères. Des recherches menées par Zhang et al. [186] ont également montré que les nanofibres de PANI peuvent offrir une capacité spécifique élevée, atteignant jusqu'à  $1210 \text{ F.g}^{-1}$ . Il est possible de polymériser l'aniline en utilisant une template nanofibre, puis de retirer cette template pour former des nanotubes de PANI, qui présentent également une capacité spécifique élevée, atteignant jusqu'à  $601 \text{ F.g}^{-1}$  [187]. D'autres études, comme celles menées par Sivakkumar et al. [188] ont



synthétisé des nanofibres de PANI par polymérisation interfaciale et ont évalué leurs propriétés électrochimiques. Les résultats montrent une capacité spécifique élevée (554 F/g à un courant de 1,0 A/g), tandis que sa stabilité cyclique était très faible car la valeur de capacité spécifique initiale diminuait rapidement. Li et al. [189] ont étudié la capacité spécifique théorique et expérimentale du PANI nanofibre dans l'acide sulfurique. La capacité spécifique maximale théorique du PANI est de 2000 F/g, tandis que les valeurs expérimentales évaluées de différentes manières sont légèrement inférieures à la valeur théorique, attribuée aux limitations de la conductivité et de la diffusion des contre-anions.

#### **b) PPy**

Le polypyrrole (PPy) est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés en raison de ses propriétés électriques, de ses performances capacitatives élevées, de sa stabilité mécanique et de ses propriétés redox intéressantes. Différentes méthodes ont été utilisées pour sa synthèse, permettant de contrôler ses dimensions et sa morphologie, que ce soit par des méthodes électrochimiques ou chimiques [190, 191].

Yang et al. [192] ont synthétisé des films de PPy par polymérisation interfaciale, avec ou sans surfactant. Les films préparés avec un surfactant ont présenté une structure nano-poreuse et ont montré des performances électrochimiques supérieures, avec une capacité spécifique maximale de 261 F/g et une rétention de 75% de la valeur initiale après 1000 cycles.

Li et Yang [193] ont préparé un film flexible de PPy intrinsèque par une méthode d'oxydation chimique utilisant un complexe méthylorange/ $\text{FeCl}_3$  comme template. Après réaction, le complexe se dégrade et quitte le polypyrrole, ce qui conduit à la synthèse d'un polymère pur. Lorsque le rapport molaire de  $\text{FeCl}_3$ /monomère est de 0,5, le film obtenu se composait de nanotubes d'une longueur de 5 à 6  $\mu\text{m}$  et d'un diamètre d'environ 50 à 60 nm. Ce film a présenté une capacité spécifique de 576 F/g et a conservé 82% de sa capacité initiale après 1000 cycles.

Xu et al. [194] ont utilisé un complexe  $\text{FeCl}_3$ /méthylorange comme template pour la croissance de nanotubes de PPy, obtenant ainsi une capacité spécifique et une densité d'énergie supérieures (325 F/g et 24,7 W.h/kg à une densité de courant de 0,6  $\text{mA/cm}^2$ ), bien qu'une rétention de 63% de la valeur initiale ait été obtenue après 500 cycles.

Rajesh et al. [195] ont préparé un film de PPy par électropolymérisation en utilisant l'acide phytique comme agent dopant. Ce film a montré une capacité spécifique maximale de 343 F/g à une vitesse de balayage de 5 mV/s, avec une rétention de capacité spécifique de 91% à 10 A/g après 4000 cycles.

#### **IV.9. Utilisation des polymères conducteurs nanocomposites dans les supercondensateurs**

La PANI et le PPy, utilisés dans les supercondensateurs a fait l'objet de nombreuses études, mais ses performances électrochimiques, en particulier la stabilité du cycle, ne répondent toujours pas aux exigences des applications pratiques. Une mauvaise stabilité cyclique entraîne une diminution rapide de sa capacité spécifique, ce qui se traduit par une courte durée de vie. Pour cela, les chercheurs ont essayé de préparer divers composites à base de ses polymères conducteurs et des oxydes de métaux de transition/ou matériaux carbonés dans le but d'améliorer les performances de supercondensateurs, en particulier les propriétés électrochimiques [196, 197]. La synergie entre les polymères conducteurs et les oxydes métalliques de transition/ou les matériaux carbonés conduit à l'obtention de nanocomposites avec de nouvelles fonctionnalités permettant leur utilisation dans les supercondensateurs. Différents oxydes de métaux de transition ont été utilisés pour améliorer les performances électrochimiques des nanocomposite tels que  $\text{RuO}_2$  [198],  $\text{MnO}_2$  [199, 200],  $\text{NiO}$  [201, 202],  $\text{V}_2\text{O}_5$  [203-205],  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [206],  $\text{TiO}_2$  [207-209], et  $\text{ZnO}$  [210].

Dans le travail de J. Li et H. Xie [211], une étude des performances électrochimiques de l'oxyde de graphite, du polypyrrole et du nanocomposite d'oxyde de graphite/polypyrrole a été réalisée dans une solution de  $\text{KCl}$  1 mol/L. Les résultats ont révélé un comportement capacitif, avec des capacités spécifiques de 17, 210 et 612 F/g respectivement pour l'oxyde de graphite, le polypyrrole et le composite.

Jinbo et al. [210] ont préparé un nanocomposite poreux PPy/ $\text{ZnO}$  par électrodéposition. Ce matériau montre une capacité spécifique maximale de 164,02 F/g à  $0.5 \text{ A.g}^{-1}$ , avec une rétention de capacité spécifique de 70.71% à 10 A/g après 5000 cycles.

La méthode dite « auto-assemblage » est une technique simple qui a été utilisée pour la synthèse de nanocomposites. Dans cette méthode, les oxydes de métaux de transition sont dispersés dans une solution contenant un tensioactif. Les micelles sont composées de l'oxyde de métaux qui constitue le cœur et du monomère/sel du tensioactif qui l'entoure et qui constitue la coquille. Après l'ajout d'un oxydant pour initier la polymérisation du monomère, les micelles contenant l'oxyde métallique de transition se transforment en larges sphères ou en tubes/fibres par élongation. Des études microscopiques ont montré que les nanotubes/nanofibres de PANI/ $\text{TiO}_2$  se forment à de faibles concentrations en oxyde métallique, tandis que l'augmentation de cette concentration conduit à la synthèse de composites granulaires. Afin d'assurer une bonne dispersion des oxydes métalliques dans la

matrice du polymère conducteur, des chercheurs ont introduit l'irradiation ultrasonique/et ou micro-onde au processus d'auto-assemblage [213].

La polymérisation en phase vapeur représente une autre méthode de synthèse. Des nanocâbles de PPy/TiO<sub>2</sub> peuvent ainsi être synthétisés par la polymérisation du pyrrole à la surface de nanofibres de TiO<sub>2</sub> en présence de l'oxydant FeCl<sub>3</sub>. Les nanofibres de TiO<sub>2</sub> présentent une surface rugueuse avec des vides, favorables au dépôt de l'oxydant FeCl<sub>3</sub>. Ainsi, le monomère pyrrole en contact avec l'oxydant se polymérise à la surface des nanofibres de TiO<sub>2</sub> [214], conduisant à la formation de nanocâbles.

Comme rapporté précédemment, les oxydes V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et MnO<sub>2</sub> agissent à la fois comme agents d'oxydation et comme « templates ». Ces matériaux oxydent le monomère et se réduisent en ions solubles en solution, ce qui conduit à l'obtention d'un polymère conducteur pur. Cependant, des travaux ont montré la synthèse de nanocomposites à base de ces oxydes de métaux de transition et de polymères conducteurs. Par exemple, la synthèse du nanocomposite PANI/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été réalisée dans une solution de HCl à 0,1 mol/L, permettant la dissolution partielle du V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pour former de l'acide vanadique, qui agit comme agent d'oxydation de l'aniline [215]. Les résultats ont montré la synthèse d'un nanocomposite PANI/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dont la morphologie dépend du pH du milieu de synthèse et de l'initiateur ajouté. Des nanocomposites à base de polypyrrole/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ont également été synthétisés par voie chimique [216, 217]. Dans le cas du MnO<sub>2</sub>, diverses méthodes de synthèse ont été employées. Par exemple, J. Zang et X. Li. [218] ont synthétisé le nanocomposite PPy/MnO<sub>2</sub> en ajoutant l'oxydant KMnO<sub>4</sub>, dissous dans de l'eau, à une solution acide contenant le monomère pyrrole. La polymérisation du pyrrole a été amorcée par l'oxydant KMnO<sub>4</sub>, qui s'est réduit en MnO<sub>2</sub>. Les résultats ont démontré la synthèse du nanocomposite PPy/MnO<sub>2</sub> sous forme de nanobaguettes de MnO<sub>2</sub> recouvertes d'une fine couche de polypyrrole. De plus, l'oxydant KMnO<sub>4</sub> a été utilisé pour la synthèse du nanocomposite ternaire à base de nanotubes de carbone, polypyrrole et bioxyde de manganèse (NTC/PPy/MnO<sub>2</sub>) pour une utilisation dans les supercondensateurs [219]. Par ailleurs, J. Li et al. [220] ont synthétisé le nanocomposite PPy/ MnO<sub>2</sub> en présence du complexe FeCl<sub>3</sub>/méthyle orange. Ils ont préalablement synthétisé du MnO<sub>2</sub> nanostructuré par voie chimique, puis l'ont ajouté à une solution contenant le complexe FeCl<sub>3</sub>/méthyle orange. Pendant l'agitation de la solution, le monomère pyrrole a été ajouté progressivement. L'agitation a été maintenue pendant 24 heures à une température basse (-5 à 0°C). Les résultats ont révélé qu'une partie de la poudre de MnO<sub>2</sub> a participé à l'oxydation du monomère, aboutissant à la synthèse du nanocomposite PPy/ MnO<sub>2</sub>.

J. Li et al. [120] ont étudié les performances électrochimiques du nanocomposite  $\text{MnO}_2/\text{PPy}$  dans une solution de  $\text{KCl}$  à 1 mol/L. Leurs résultats ont montré que la capacité spécifique du nanocomposite  $\text{MnO}_2/\text{PPy}$  est supérieure à celle des électrodes pures de  $\text{PPy}$  et de  $\text{MnO}_2$ , ce qui est attribué à l'effet synergétique de ces composants. De manière similaire, M. Mallouki et al. [121] ont synthétisé le nanocomposite  $\text{PPy}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  pour étudier ses performances électrochimiques dans des liquides ioniques. Ils ont observé que la synthèse du polypyrrole dans un milieu colloïdal de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  modifie la morphologie du polymère formé en augmentant sa surface spécifique et en modifiant la distribution de la taille de ses pores. Les interactions entre les nanoparticules inorganiques  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et le polymère entraînent une augmentation de la température de décomposition du polypyrrole et une augmentation de la longueur de la chaîne conjuguée. Ces modifications structurales conduisent à l'amélioration du comportement électrochimique du nanocomposite par rapport au polypyrrole seul, en doublant sa capacité de stockage de charge. J.-G. Wang et al. [222] ont décrit la synthèse d'un nanocomposite ternaire  $\text{MnO}_2/\text{PPy}/\text{nanofibres de carbone}$  afin de comparer ses performances capacitives à celles du  $\text{MnO}_2/\text{C}$  et du  $\text{PPy}/\text{C}$  dans une solution de  $\text{KCl}$  à 2 mol/L. Leurs résultats ont montré que l'effet synergétique entre le  $\text{PPy}$ , le  $\text{MnO}_2$  et le carbone conduit à une augmentation de la capacité spécifique du nanocomposite ternaire. En effet, les valeurs de la capacité spécifique suivent l'ordre  $\text{MnO}_2/\text{PPy}/\text{C} > \text{MnO}_2/\text{C} > \text{PPy}/\text{C}$  à 2 mV/s et  $\text{MnO}_2/\text{PPy}/\text{C} > \text{PPy}/\text{C} > \text{MnO}_2/\text{C}$  à 100 mV/s. Selon ces auteurs, les valeurs élevées de la capacité spécifique du nanocomposite ternaire sont attribuables à l'effet synergétique entre les composants et à la structure nanométrique du polypyrrole et du  $\text{MnO}_2$ . L'introduction du  $\text{MnO}_2$  dans la matrice de polypyrrole ( $\text{PPy}$ ) réduit les obstacles au déplacement des électrons le long de la chaîne polymérique. Cela améliore la conductivité globale du composite  $\text{MnO}_2/\text{PPy}$  en reliant les chaînes de  $\text{PPy}$  et en minimisant les sauts d'électrons entre elles, comme dans le polypyrrole pur. De plus, ce mécanisme facilite le transport des électrons vers les nanofibres de carbone, qui forment un réseau conducteur continu, assurant ainsi une collecte et un transfert rapides des charges à travers l'électrode. Par ailleurs, S.R. Sivakkumar et al. [223] ont préparé un nanocomposite ternaire à base de  $\text{MnO}_2/\text{PPy}/\text{nanotubes de carbone}$  et ont étudié ses performances électrochimiques dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 1 mol/L. Ils ont constaté que le nanocomposite ternaire présente une capacité spécifique supérieure à celles des nanocomposites binaires  $\text{MnO}_2/\text{NTC}$  et  $\text{MnO}_2/\text{PPy}$ . Selon ces auteurs, les faibles valeurs de la capacité dans les nanocomposites  $\text{MnO}_2/\text{NTC}$  et  $\text{MnO}_2/\text{PPy}$  sont dues à la faible dispersion du  $\text{MnO}_2$  dans les nanotubes de carbone ( $\text{MnO}_2/\text{NTC}$ ) et à la faible conductivité électrique du composite  $\text{MnO}_2/\text{PPy}$ , respectivement.

## Références Bibliographiques

- [1] E. Zhou, et al, “Valuing variable renewable energy for peak demand requirements,” *Journal of Energy*, 165, (2018), 499-511.
- [2] Z. Abada, et M. Bouharkat, “Study of management strategy of energy resources in Algeria,” *J. Energy Reports*, 4, (2018), 1-7.
- [3] C. Ngo, “Stockage de l’énergie,” *Techniques de l’ingénieur Stockage de l’énergie*, 2016.
- [4] Z. Zhou *et al.*, “A review of energy storage technologies for marine current energy systems,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 18, pp. 390 – 400, 2013.
- [5] M. Vangari, T. Pryor, et L. Jiang, “Supercapacitors: review of materials and fabrication methods,” *J. Energy Eng.* 139 (2012) 72–79.
- [6] B. Multon *et al.*, “Systèmes de stockage d’énergie électrique,” *Techniques de l’ingénieur Stockage de l’énergie*, 2013.
- [7] C. Courtot, “*Manuel de Physique, Electricité statique et voltaïque, thermo-électricité, magnétisme, électro-magnétisme, inducton, etc.*,” R. M. Osgood, Jr., Ed., Paris, 1878.
- [8] B. Trémillon, “L’évolution de l’électrochimie : De la pile de volta aux nanotechnologies,” *L’actualité chimique*, 2009.
- [9] H. Becker, “Low voltage electrolytic capacitor, US Pat.” 2800616 (1957).
- [10] R.A. Rightmire, “Electrical energy storage apparatus, US Pat.” 3288641 (1966).
- [11] J.G. Schindall, The change of the Ultra-capacitors, *IEEE Spectr.* (2007).
- [12] IEA, Report on the first phase of the IEA implementing agreement for hybrid electric vehicle technology and programmes, *Int. Energy Agency.* (1999).
- [13] C. H. TRAN, "Conception d'oxydes fonctionnels de métaux de transition présentant des méso- ou des nanostructures pour le stockage électrochimique de l'énergie", *thèse de doctorat, université François – Rabelais de Tours; 2017.*
- [14] T. Christen, et M.W. Carlen, “Theory of Ragone plots,” *J. Power Sources.* 91 (2000) 210–216. doi:10.1016/S0378-7753(00)00474-2.
- [15] Module de démarrage moteur maxwell esm,” <http://www.supercondensateur.com/bluetram-tramway-a-supercondensateur-made-in-france> ”.
- [16] La technologie i-loop, mazda,” <https://www.mazda.ca/fr/innovation/i-loop/> ”.
- [17] B. Maher, “Ultracapacitors provide cost and energy savings for public transportation application,” *Battery Power Products & Technology*, vol. 10, 2006.

- [18] B. E. Conway, "Similarities and differences between supercapacitors and batteries for storing electrical energy. Boston, MA," *Springer US*, 1999, pp. 259–297.
- [19] D. Cericola et R. Kötz, "Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors : Principles and limits," *Electrochimica Acta*, vol. 72, pp. 1 – 17, 2012.
- [20] L. L. Zhang et X. S. Zhao, "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 9, pp. 2520–2531, 2009.
- [21] H. Helmholtz, "Studien über elektrische Grenzschichten". *Annalen der Physik*, 1879, vol. 243(7), p 337-382.
- [22] M. Gouy, "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte," *Journal de physique théorique et appliquée*, vol. 9, no. 1, pp. 457–468, 1910.
- [23] O. Stern, "Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht," *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 30, no. 21-22, pp. 508–516, 1924.
- [24] B. E. Conway, "Transition from "Supercapacitor" to "Battery" Behavior in Electrochemical Energy Storage". *J. Electrochem. Soc.* 1991, 138, 1539, doi:10.1149/1.2085829.
- [25] J. A. Fernández *et al.*, "Performance of mesoporous carbons derived from poly(vinyl alcohol) in electrochemical capacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 175, no. 1, pp. 675–679, 2008.
- [26] L. Permann *et al.*, "Electrical double layer characteristics of nanoporous carbon derived from titanium carbide," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 7, pp. 1274– 1281, 2006.
- [27] S. Shiraishi *et al.*, "Electric double layer capacitance of highly pure single-walled carbon nanotubes (HiPco™ Buckytubes™) in propylene carbonate electrolytes," *Electrochemistry Communications*, vol. 4, no. 7, pp. 593–598, 2002.
- [28] E. Frackowiak *et al.*, "Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation," *Chemical Physics Letters*, vol. 361, no. 1–2, pp. 35–41, 2002.
- [29] T. Morishita *et al.*, "Preparation of porous carbons from thermoplastic precursors and their performance for electric double layer capacitors," *Carbon*, vol. 44, no. 12, pp. 2360–2367, 2006.
- [30] E. Frackowiak *et al.*, "Carbon/carbon supercapacitors," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 22, no. 2, pp. 226–240, 2013.
- [31] K. Jurewicz *et al.*, "Capacitance properties of ordered porous carbon materials prepared by a templating procedure," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 65, no. 2–3, pp. 287–293, 2004.

- [32] M. J. Bleda-Martínez *et al.*, “Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials,” *Carbon*, vol. 43, no. 13, pp. 2677–2684, 2005.
- [33] A. Erdemir *et al.*, “Effects of high-temperature hydrogenation treatment on sliding friction and wear behavior of carbide-derived carbon films,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 188-189, no. 1-3, pp. 588–593, 2004.
- [34] M. Hughes *et al.*, “Electrochemical capacitance of nanocomposite films formed by coating aligned arrays of carbon nanotubes with polypyrrole,” *Advanced Materials*, vol. 14, no. 5, pp. 382–385, 2002.
- [35] E. Frackowiak *et al.*, “Nanotubular materials as electrodes for supercapacitors,” *Fuel Processing Technology*, vol. 77–78, pp. 213–219, 2002.
- [36] S. R. C. Vivekchand *et al.*, “Graphene-based electrochemical supercapacitors,” *Journal of Chemical Sciences*, vol. 120, no. 1, pp. 9–13, 2008.
- [37] M. D. Stoller *et al.*, “Graphene-based ultracapacitors,” *Nano Letters*, vol. 8, no. 10, pp. 3498–3502, 2008.
- [38] H. Wang *et al.*, “ $Ni(OH)_2$  nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 21, pp. 7472–7477, 2010.
- [39] S. Hou *et al.*, “Nitrogen-doped carbon spheres : A new high-energy-density and long-life pseudo-capacitive electrode material for electrochemical flow capacitor,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 491, pp. 161–166, 2017.
- [40] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, “Graphene-based ultracapacitors,” *Nano Lett.* 8 (2008) 3498–3502.
- [41] M. Seredych, M. Koscinski, M. Sliwinska-Bartkowiak, et T.J. Bandoz, “Active pore spaceutilization in nanoporous carbon-based supercapacitors: effects of conductivity and pore accessibility,” *J. Power Sources.* 220 (2012) 243–252.
- [42] X. Cui, R. Lv, R.U.R. Sagar, C. Liu, et Z. Zhang, “Reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid film as high performance negative electrode for supercapacitor,” *Electrochimica Acta.* 169 (2015) 342–350.
- [43] J. Chmiola, C. Largeot, P. L. Taberna, P. Simon, et Y. Gogotsi ,” Desolvation of Ions in Subnanometer Pores and Its Effect on Capacitance and Double-Layer Theory, “ *Angewandte Chemie*, Mars 2008 .
- [44] G. Wang, L. Zhang, et J. Zhang, “A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors,” *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 797–828.



- [45] J. Zheng, et Y. Xin, "Characterization of  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  with various water contents," *J. Power Sources*. 110 (2002) 86–90.
- [46] Y. Liu, W. Zhao, et X. Zhang, "Soft template synthesis of mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  composites for electrochemical capacitors," *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 3296–3304.
- [47] X. Wang, Y. Yin, X. Li, et Z. You, "Fabrication of a symmetric micro supercapacitor based on tubular ruthenium oxide on silicon 3D microstructures," *J. Power Sources*. 252 (2014) 64–72.
- [48] Y. Zhang, H. Li, L. Pan, T. Lu, et Z. Sun, "Capacitive behavior of graphene–ZnO composite film for supercapacitors," *J. Electroanal. Chem.* 634 (2009) 68–71.
- [49] C. Yuan, X. Zhang, L. Su, B. Gao, et L. Shen, "Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors," *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 5772–5777.
- [50] Q. Qu, P. Zhang, B. Wang, Y. Chen, S. Tian, Y. Wu, et R. Holze, "Electrochemical performance of  $\text{MnO}_2$  nanorods in neutral aqueous electrolytes as a cathode for asymmetric supercapacitors," *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 14020–14027.
- [51] O. Ghodbane, J. L. Pascal, et F. Favier, "Microstructural effects on charge-storage properties in  $\text{MnO}_2$ -based electrochemical supercapacitors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 1 (2009) 1130–1139.
- [52] R. Ramya, R. Sivasubramanian, et M.V. Sangaranarayanan, "Conducting polymers-based electrochemical supercapacitors-Progress and prospects," *Electrochim. Acta*. 101 (2013) 109–129. doi:10.1016/j.electacta.2012.09.116.
- [53] S.R. Sivakkumar, et R. Saraswathi, "Performance evaluation of poly(N-methylaniline) and polyisothianaphthene in charge-storage devices," *J. Power Sources*. 137 (2004) 322–328.
- [54] G. a. Snook, P. Kao, et A.S. Best, "Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes," *J. Power Sources*. 196 (2011) 1–12.
- [55] C. Farahmandi *et al.*, "Multi-electrode double layer capacitor having single electrolyte seal and aluminum-impregnated carbon cloth electrodes," 1999.
- [56] P. Kurzweil, "Capacitors Electrochemical double-layer capacitors : Carbon materials," in *Encyclopedia of electrochemical power sources*, J. Garche, Ed. Amsterdam : Elsevier, 2009, pp. 634–648.
- [57] H. Atkin et I. Nickson, "Électrolytes et condensateurs," 2008.



- [58] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak., *Electrochim Acta*. 51 (26) (2006) 5567.
- [59] E. Frackowiak, “Carbon materials for supercapacitor application,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1774–1785.
- [60] C. Lokhande, D. Dubal, et O.-S. Joo,” Metal oxide thin film based supercapacitors,” *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 255–270.
- [61] W. Wei *et al.*, “Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes,” *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 3, pp. 1697–1721, 2011.
- [62] W. Wei, X. Cui, W. Chen, D.G. Ivey, Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 1697–1721.
- [63] C. Julien, M. Massot, C. Poinignon,” Lattice vibrations of manganese oxides”. Part I. Periodic structures., *Spectrochim Acta*, A **2004**, 60, 689–700.
- [64] O. Ghodbane *et al.*, “Structural in situ study of the thermal behavior of manganese dioxide materials: Toward selected electrode materials for supercapacitors,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 2, no. 12, pp. 3493–3505, 2010.
- [65] D. Bélanger, L. Brousse, et J. W. Long, “Manganese oxides: battery materials make the leap to electrochemical capacitors,” *Electrochem. Soc. Interface*. 17 (2008) 49.
- [66] H. J. Cui, H-Z. Huang, M. L. Fu, B. L. Yuan, et W. Pearl; *Catal. Commun.* 12 (2011) 1339.
- [67] G. H. Yue, P. X. Yan, D. Yan, D. M. Qu, X. Y. Fan, M. X. et Wang, H. T. Sheng; *J. Cryst. Growth* 294 (2006) 385.
- [68] W. Xiao, H. Xia, Jerry Y.H. Fuh, et L. Lu; *J. Power Sources*. 193 (2009) 935.
- [69] Y. Li, J. Wang, Y. Zhang, M. N. Banis, J. Liu, D. Geng, R. Li, et X. Sun; *J. Colloid Interface Sci.* 369 (2012) 123.
- [70] H. Y. Lee, et J. B. Goodenough, “Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte,” *J. Solid State Chem.* 144 (1999) 220–223.
- [71] M. Toupin, T. Brousse, et D. Bélanger,”Influence of microstructure on the charge storage properties of chemically synthesized manganese dioxide,” *Chem. Mater.* 14 (2002) 3946–3952.
- [72] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Charge storage mechanism of MnO<sub>2</sub> electrode used in aqueous electrochemical capacitor, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3184–3190.
- [73] S. Pang *et al.*, “Novel electrode materials for thin-film ultracapacitors : Comparison of electrochemical properties of sol-gel-derived and electrodeposited manganese dioxide,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, no. 2, pp. 444–450, 2000.

- [74] Y. Jeong, et A. Manthiram, "Nanocrystalline manganese oxides for electrochemical capacitors with neutral electrolytes," *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1419–A1422.
- [75] P. Ragupathy, H. Vasan, et N. Munichandraiah, "Synthesis and characterization of nano-MnO<sub>2</sub> for electrochemical supercapacitor studies," *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A34–A40.
- [76] P. Ragupathy, D.H. Park, G. Campet, H. Vasan, S.-J. Hwang, J.-H. Choy, et N. Munichandraiah, "Remarkable capacity retention of nanostructured manganese oxide upon cycling as an electrode material for supercapacitor," *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 6303–6309.
- [77] J. Cao, Y. Wang, Y. Zhou, J. H. Ouyang, D. Jia, et L. Guo, "High voltage asymmetric supercapacitor based on MnO<sub>2</sub> and graphene electrodes," *J. Electroanal. Chem.* 689 (2013) 201–206.
- [78] Subramanian, H. Zhu, et B. Wei," Alcohol-assisted room temperature synthesis of different nanostructured manganese oxides and their pseudocapacitance properties in neutral electrolyte," *Chem. Phys. Lett.* 453 (2008) 242–249.
- [79] S. Devaraj, et N. Munichandraiah," Electrochemical supercapacitor studies of nanostructured  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> synthesized by microemulsion method and the effect of annealing," *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A80–A88.
- [80] P. Yang, Y. Li, Z. Lin, Y. Ding, S. Yue, C.P. Wong, X. Cai, S. Tan, W. Mai, Worm-like amorphous MnO<sub>2</sub> nanowires grown on textiles for high-performance flexible supercapacitors, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 595–599.
- [81] K. Bazzi, A. Kumar, O. Jayakumar, G. Nazri, V. Naik, et R. Naik, "Porous MnO<sub>2</sub> prepared by sol-gel method for electrochemical supercapacitor," 2015: p. 1253.
- [82] W. Mai, Developing MnO<sub>2</sub>-based High-performance Flexible Supercapacitors, *in: Optical Society of America*, 2015: p. PT4B-2.
- [83] A. Sarkar, A. Kumar Satpati, V. Kumar, et S. Kumar," Sol-gel synthesis of manganese oxide films and their predominant electrochemical properties," *Electrochimica Acta.* 167 (2015) 126–131.
- [84] T. Brousse *et al.*, "Crystalline MnO<sub>2</sub> as possible alternatives to amorphous compounds in electrochemical supercapacitors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 12, pp. A2171–A2180, 2006.
- [85] A. Boisset, L. Athouel, J. Jacquemin, P. Porion, T. Brousse, etv M. Anouti," Comparative performances of birnessite and cryptomelane MnO<sub>2</sub> as electrode material

- in neutral aqueous lithium salt for supercapacitor application,” *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 7408–7422
- [86] O. Ghodbane *et al.*, “Microstructural effects on charge-storage properties in  $MnO_2$ -based electrochemical supercapacitors,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 1, no. 5, pp. 1130–1139, 2009.
- [87] S. L. Chou, J.-Z. Wang, S.-Y. Chew, H.-K. Liu, et S. X. Dou, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1724.
- [88] J. Zhang, W. Chu, J. Jiang, et X.S. Zhao; *Nanotechnology* 22 (2011) 125703.
- [89] X. Zhang, W. Yang, J. Yang, et D.G. Evans; *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 716.
- [90] H. E. Wang, Z. Lu, D. Qian, S. Fang, et J. Zhang, *J. Alloys Compd.* 466 (2008) 250.
- [91] Y. Li, J. Wang, Y. Zhang, M.N. Banis, J. Liu, D. Geng, R. Li, et X. Sun; *J. Colloid Interface Sci.* 369 (2012) 123.
- [92] X. Wang, X. Wang, W. Huang, P. Sebastian, et S. Gamboa, “Sol–gel template synthesis of highly ordered  $MnO_2$  nanowire arrays,” *J. Power Sources*. 140 (2005) 211–215.
- [93] Y. Sun, L. Wang, Y. Liu, et Y. Ren, “ $MnO_2$  Nanosheets: Birnessite-Type  $MnO_2$  Nanosheets with Layered Structures Under High Pressure: Elimination of Crystalline Stacking Faults and Oriented Laminar Assembly (Small 3/2015),” *Small*. 11 (2015) 384–384.
- [94] J. Ni, W. Lu, L. Zhang, B. Yue, X. Shang, et Y. Lv,” Low-temperature synthesis of monodisperse 3D manganese oxide nanoflowers and their pseudocapacitance properties,” *J. Phys. Chem. C*. 113 (2008) 54–60.
- [95] P. Wang, Y.-J. Zhao, L.-X. Wen, J.-F. Chen, et Z.-G. Lei, “Ultrasound–Microwave-Assisted Synthesis of  $MnO_2$  Supercapacitor Electrode Materials,” *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 20116–20123.
- [96] H. Guan, G. Chen, S. Zhang, Y. Wang; *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 639.
- [97] X. Zhang, W. Yang, J. Yang, D.G. Evans; *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 716.
- [98] Y. Zhou, M. Toupin, D. Bélanger, T. Brousse, F. Favier, Electrochemical preparation and characterization of Birnessite-type layered manganese oxide films, *J. Phys. Chem. Solids*. 67 (2006) 1351–1354.
- [99] V. Subramanian, H. Zhu, R. Vajtai, P. Ajayan, B. Wei, Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of  $MnO_2$  nanostructures, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 20207–20214.

- [100] V. Subramanian, H. Zhu, et B. Wei, "Nanostructured MnO<sub>2</sub>: hydrothermal synthesis and electrochemical properties as a supercapacitor electrode material," *J. Power Sources*. 159 (2006) 361–364.
- [101] M. Xu, L. Kong, W. Zhou, et H. Li, "Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> hollow spheres and hollow urchins," *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 19141–19147.
- [102] J. Yan, T. Wei, J. Cheng, Z. Fan, et M. Zhang, "Preparation and electrochemical properties of lamellar MnO<sub>2</sub> for supercapacitors," *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 210–215.
- [103] N. Tang, X. Tian, C. Yang, Z. Pi, "Facile synthesis of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanostructures for supercapacitors," *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 2062–2067.
- [104] C. C. Hu, Y. T. Wu, K. H. Chang, "Low-temperature hydrothermal synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and MnOOH single crystals: determinant influence of oxidants," *Chem. Mater.* 20 (2008) 2890–2894.
- [105] E. Beaudrouet, et D. Guyomard, "Nanostructured manganese dioxides: Synthesis and properties as supercapacitor electrode materials," *Electrochimica Acta*. 54 (2009) 1240–1248.
- [106] X. Wang, A. Yuan, et Y. Wang, "Supercapacitive behaviors and their temperature dependence of sol–gel synthesized nanostructured manganese dioxide in lithium hydroxide electrolyte," *J. Power Sources*. 172 (2007) 1007–1011.
- [107] P. Yu, X. Zhang, Y. Chen, Y. Ma, et Z. Qi, "Preparation and pseudo-capacitance of birnessite-type MnO<sub>2</sub> nanostructures via microwave-assisted emulsion method," *Mater. Chem. Phys.* 118 (2009) 303–307.
- [108] P. Yu, X. Zhang, Y. Chen, et Y. Ma, "Solution-combustion synthesis of  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub> for supercapacitors," *Mater. Lett.* 64 (2010) 61–64.
- [109] H. M. H. Kingston, S. J. Haswell, H. M. Kingston, "Microwave-Enhanced Chemistry," ACS, Washington DC, 1997.
- [110] Q. H. Zhang, J. Luo, E. Vileno, et S. L. Suib, *Chem. Mater.* 1997, 9, 2090–2095.
- [111] Q. H. Zhang, et S. L. Suib, *Chem. Mater.* 1999, 11, 1306–1311.
- [112] S. Ching, et S. L. Suib, *Comments Inorg. Chem.* 1997, 19, 263–282.
- [113] E. Vileno, H. Zhou, Q. H. Zhang, S. L. Suib, D. R. Corbin, et T. A. Koch, *J. Catal.* 1999, 187, 285–297.
- [114] S. A. Hashmi, R. J. Latham, R. G. Linford, et W. S. Schlindwein, "Conducting

- Polymer-Based Electrochemical Redox Supercapacitors Using Proton and Lithium Ion Conducting Polymer Electrolytes.” *Polymer International* **1998**, *47*, 28–33, doi:10.1002/(SICI)1097-0126(199809)47:1<28::AID-PI3>3.0.CO;2-C.
- [115] L. Pan, H. Qiu, C. Dou, Y. Li, L. Pu, J. Xu, Y. Shi ; *Int. J. Mol. Sci.* **11** (2010) 2636.
- [116] G. Odian, “Principles of polymerization.” 4ème Ed. Wiley Interscience, New York (2004).
- [117] V. V. Walatka, M. M. Labes, et J. H. Perlstein; *Phys. Rev. Lett.* **31** (1973) 1131.
- [118] A. G. MacDiarmid, “A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture),” *Synthetic Metals, Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2581–2590, doi:10.1002/1521-3773(20010716)40.
- [119] L. S. Tan, S. R. Simko, S. J. Bai, R. A. Vaia, B. E. Taylor, M. D. Houtz, M. D. Jr Alexander, et R. J. Spry., *J. Polym. Sci. B* **39** (2001) 2539.
- [120] M. Kurian, M. E. Galvin, P. E. Trapa, D. R. Sadoway, et A. M. Mayes, *Electrochim. Acta*, **2005**, *50*(10), 2125.
- [121] P. Renaud; "Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs". *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier, France (2004).
- [122] J. C. Lassègues, *Supercondensateurs ; Techniques de l'Ingénieur ;* (2001).
- [123] M. Mastragostino, C. Arbizzani, et F. Soavi, *Solid State Ionics ;* **148** (2002) 493- 498.
- [124] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C.K. Chiang, et A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, (16), 578.
- [125] S. FABIANO, "Immobilisation d'enzymes dans des films de polymères conducteur : Le PEDT". *Thèse de Doctorat*, Université Claude Bernard; 2002.
- [126] A. G. MACDIARMID, et A. J. HEEGER, "Organic metals and semiconductors: the chemistry of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>, and its derivatives". *Synthetic Metals*; **1979/80**.
- [127] H. RMILI, "Etude, réalisation et caractérisation d'une antenne plaquée en Polyaniline fonctionnant à 10 GHz" *Thèse de Doctorat*, Université Bordeaux I; 2004.
- [128] E. NAUDIN, "Caractérisation Physico-Chimique des Composants d'une Supercapacité Electrochimique à Base de Polymères Conducteurs"; *Thèse de Doctorat*, Université de Montréal; 2001.
- [129] M. BOUHADID, "Conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques", *Thèse de Doctorat*, Université de PAU et des Pays de l'Adour; 2008.

- [130] J. BALLETT, "Contribution à la réalisation de composants électroniques organiques à base de poly (3-octylthiophene) ", *Thèse de Doctorat*, Université Paul Sabatier; 2006.
- [131] A. Adhikari; "Conducting Polyaniline and Polypyrrole: Studies of their catalytic properties"; *Thèse de Doctorat*, Université de Pune, India (2004).
- [132] A. Epstein, J. Ginder, F Zuo, R. Bigelow, H. Woo, D. Tanner, A. Richter, W. Huang et A. "MacDiarmid, Insulator to metal transition in polyaniline," *Synthetic Metals*, 18, 303 (1987).
- [133] M. Wan, "Conducting polymers with micro or nanometer structure," Chapitre 1, *Springer*, 2008.
- [134] D. N. Nguyen, et H. Yoon, "Recent advances in nanostructured conducting polymers: from synthesis to practical applications." 2016, *Polymers*, 8(4), 118.
- [135] L. Zhang, W. Du, A. Nautiyal, Z. Liu, et X. Zhang, "Recent progress on nanostructured conducting polymers and composites: synthesis, application and future aspects". 2018, *Science China Materials*, 1-50.
- [136] M. Amrithesh, et S. Jayalekshmi," Investigations on some selected conducting polymers and polymer composites for possible optoelectronic applications," 2009, *Doctoral dissertation*, Cochin University of Science & Technology.
- [137] C. Zhao, "Development of conducting polymer based wearable supercapacitors", 2016.
- [138] N. K. Guimard, N. Gomez, et C. E. Schmidt, "Conducting polymers in biomedical engineering". 2007, *Progress in polymer science*, 32(8-9), 876-921.
- [139] M. Porcher, "Matériaux Nanostructurés Polymères Conjugués/Nanotubes de Carbone Verticalement Alignés Pour La Réalisation de Supercondensateurs". *These de doctorat*, Tours, 2016.
- [140] S. K. Shukla, C. S. Kushwaha, et N. B. Singh," Recent developments in conducting polymer based composites for sensing devices". 2017, *Materials Today: Proceedings*, 4(4), 5672-5681.
- [141] K. F. Babu, R. Senthilkumar, M. Noel, et M. A. Kulandainathan,"Polypyrrole microstructure deposited by chemical and electrochemical methods on cotton fabrics". 2009, *Synthetic metals*, 159(13), 1353-1358.
- [142] L. Pan, H. Qiu, C. Dou, Y. Li, L. Pu, J. Xu, et Y. Shi ; *Int. J. Mol. Sci.* 11 (2010) 2636.
- [143] Z. H. Yin, Y. Z. Long, C. Z. Gu, M. X. Wan, et J. L. Duvail, "Current-Voltage Characteristics in Individual Polypyrrole Nanotube, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

- Nanowire, Polyaniline Nanotube, and CdS Nanorope". *Nanoscale Res. Lett.* **2009**, *4*, 63-69.
- [144] R. M. Penner, C. R. Martin, "Microporous membrane-modified electrodes for preparation of chemical microstructures on electrode surfaces". *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, C504-C504.
- [145] M. X. Wan, "A template-free method towards conducting polymer nanostructures". *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2926-2932.
- [146] L. J. Pan, L. Pu, Y. Shi, S. Y. Song, Z. Xu, R. Zhang, et Y. D. Zheng, "Synthesis of polyaniline nanotubes with a reactive template of manganese oxide". *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 461-464. 28.
- [147] M. Yang, J. Ma, C. L. Zhang, Z. Z. Yang, et Y. F. Lu, "General synthetic route toward functional hollow spheres with double-shelled structures". *Angew. Chem.: Int. Edit.* **2005**, *44*, 6727-6730.
- [148] B. Wessling, "Dissipative structure formation in colloidal systems". *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 300-305.
- [149] J. Jang, J. H. Oh, et G. D. Stucky, "Fabrication of ultrafine conducting polymer and graphite nanoparticles". *Angew. Chem.: Int. Edit.* **2002**, *41*, 4016-4019.
- [150] J. Jang, X. L. Li, et J. H. Oh, "Facile fabrication of polymer and carbon nanocapsules using polypyrrole core/shell nanomaterials". *Chem. Commun.* **2004**, *7*, 794-795.
- [151] C. Q. Zhou, J. Han, et R. Guo, "Polyaniline Fan-Like Architectures of Rectangular Sub-Microtubes Synthesized in Dilute Inorganic Acid Solution". *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 182-187.
- [152] C. Q. Zhou, J. Han, et R. Guo, "Dilute anionic surfactant solution route to polyaniline rectangular sub-microtubes as a novel nanostructure". *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 5014-5019.
- [153] J. Jang, et H. Yoon, "Formation mechanism of conducting polypyrrole nanotubes in reverse micelle systems". *Langmuir* **2005**, *21*, 11484-11489.
- [154] J. Jang, et H. Yoon, "Facile fabrication of polypyrrole nanotubes using reverse microemulsion polymerization". *Chem. Commun.* **2003**, *6*, 720-721.
- [155] Y. Y. Zhang, J. S. Lee, G. S. Lee, D. K. Cha, M. J. Kim, D. J. Yang, et S. k. Manohar, "Chemical synthesis of PEDOT nanotubes". *Macromolecules* **2006**, *39*, 470-472. 54.
- [156] H. Yoon, J. Y. Hong, et J. Jang, "Charge-transport behavior in shape-controlled poly(3,4- ethylenedioxythiophene) nanomaterials: Intrinsic and extrinsic factors".



- Small* **2007**, *3*, 1774-1783.
- [157] M. X. Wan, "Some Issues Related to Polyaniline Micro-/Nanostructures". *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 963-975.
- [158] Z. M. Zhang, M. X. Wan, et Y. Wei, "Highly crystalline polyaniline nanostructures doped with dicarboxylic acids". *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1100-1104. 58.
- [159] L. J. Zhang, et M. X. Wan, "Self-assembly of polyaniline - From nanotubes to hollow microspheres". *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 815-820. 59.
- [160] H. J. Qiu, M. X. Wan, B. Matthews, et L. M. Dai, "Conducting polyaniline nanotubes by template free polymerization". *Macromolecules* **2001**, *34*, 675-677.
- [161] Y. Zhu, D. Hu, M. X. Wan, L. Jiang, et Y. Wei, "Conducting and superhydrophobic rambutan-like hollow spheres of polyaniline". *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2092-2096.
- [162] J. Han, G. P. Song, et R. Guo, "A facile solution route for polymeric hollow spheres with controllable size". *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3140-3144.
- [163] J. Han, G. P. Song, R. Guo, "Synthesis of polymer hollow spheres with holes in their surfaces". *Chem. Mat.* **2007**, *19*, 973-975.
- [164] L. J. Zhang, Z. A. Zujovic, H. Peng, G. A. Bowmaker, P. A. Kilmartin, et J. Travas-Sejdic, "Structural characteristics of polyaniline nanotubes synthesized from different buffer solutions". *Macromolecules* **2008**, *41*, 8877-8884.
- [165] Z. H. Cai, et C. R. Martin, "Electronically conductive polymer fibers with mesoscopic diameters show enhanced electronic conductivities". *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4138-4139.
- [166] C. R. Martin, L. S. Vandyke, Z. H. Cai, et W.B. Liang, "Template synthesis of organic microtubules". *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8976-8977.
- [167] P. Beadle, S. P. Armes, S. Gottesfeld, C. Mombourquette, R. Houlton, W. D. Andrews, et S. F. Agnew, "Electrically conductive polyaniline copolymer latex composites". *Macromolecules* **1992**, *25*, 2526-2530.
- [168] Z. Niu, J. Liu, L. A. Lee, M.A. Bruckman, D. Zhao, G. Koley, et Q. Wang, "Biological templated synthesis of water-soluble conductive polymeric nanowires". *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3729-3733.
- [169] Z. W. Niu, M. A. Bruckman, S. Q. Li, L. A. Lee, B. Lee, S. V. Pingali, P. Thiyagarajan, et Q. Wang, "Assembly of tobacco mosaic virus into fibrous and macroscopic bundled arrays mediated by surface aniline polymerization". *Langmuir* **2007**, *23*, 6719-6724.



- [170] L. Shyh-Chyang, Y. Hsiao-hua, A. Wan, H. Yu, et J. A. Ying, "A general synthesis for PEDOT coated nonconductive materials and PEDOT hollow particles by aqueous chemical polymerization". *Small* **2008**, *4*, 2051-2058.
- [171] S. C. Luo, H. H. Yu, A. C. A. Wan, Y. Han, et J. Y. Ying, "A general synthesis for PEDOT-coated nonconductive materials and PEDOT hollow particles by aqueous chemical polymerization". *Small* **2008**, *4*, 2051-2058.
- [172] G. D. Fu, J. P. Zhao, Y. M. Sun, E. T. Kang, et K. G. Neoh, "Conductive hollow nanospheres of polyaniline via surface-initiated atom transfer radical polymerization of 4-vinylaniline and oxidative graft copolymerization of aniline". *Macromolecules* **2007**, *40*, 2271-2275.
- [173] Z. W. Niu, Z. H. Yang, Z. B. Hu, Y. F. Lu, et C. C. Han, "Polyaniline-silica composite conductive capsules and hollow spheres". *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 949-954.
- [174] Z. H. Cai, J. T. Lei, W. B. Liang, V. Menon, et C. R. Martin, "Molecular and supermolecular origins of enhanced electronic conductivity in template-synthesized polyheterocyclic fibrils. 1. supermolecular effects". *Chem. Mat.* **1991**, *3*, 960-967.
- [175] C. G. Wu, et T. Bein, "Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host". *Science* **1994**, *264*, 1757-1759.
- [176] J. Joo, B. H. Kim, D. H. Park, H. S. Kim, D. S. Seo, J. H. Shim, S. J. Lee, K. S. Ryu, K. Kim, J. I. Jin, T. J. Lee, et C. J. Lee "Fabrication and applications of conducting polymer nanotube, nanowire, nanohole, and double wall nanotube". *Synth. Met.* **2005**, *153*, 313-316.
- [177] M. Granstrom, J. C. Carlberg, et O. Inganas, "Electrically conductive polymer fibers with mesoscopic diameters. Studies of polymerization behavior". *Polymer* **1995**, *36*, 3191-3196.
- [178] S. Kuwabata, et C. R. Martin, "Mechanism of the amperometric response of a proposed glucose sensor-based on a polypyrrole-tubule-impregnated membrane". *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 2757-2762.
- [179] Z. M. Zhang, J. Sui, L. J. Zhang, M. X. Wan, Y. Wei, et L. M. Yu, "Synthesis of polyaniline with a hollow, octahedral morphology by using a cuprous oxide template". *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2854-2857.
- [180] M. Lahav, E. A. Weiss, Q. B. Xu, et G. M. Whitesides, "Core-shell and segmented polymer-metal composite nanostructures". *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2166-2171.4
- [181] T. Y. Dai, et Y. Lu, "Water-soluble methyl orange fibrils as versatile templates for the

- fabrication of conducting polymer microtubules”. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 629-633.
- [182] J. B. Fei, Y. Cui, X. H. Yan, Y. Yang, K. W. Wang, et J. B. Li,” Controlled Fabrication of polyaniline spherical and cubic shells with hierarchical nanostructures”. *ACS Nano* **2009**, 3, 3714-3718.
- [183] D. Li, J.X. Huang, et R.B. Kaner, *Acc. Chem. Res.* 42 (2008) 135–145.
- [184] J.X. Huang, et R.B. Kaner, *Angew. Chem.* 116 (2004) 5941–5945.
- [185] H.W. Park, T. Kim, J. Huh, M. Kang, J.E. Lee, et H. Yoon,” Anisotropic growth control of polyaniline nanostructures and their morphology-dependent electrochemical characteristics”, *ACS Nano*, 6 (2012) 7624–7633.
- [186] H. Zhang, H. Li, F. Zhang, J. Wang, Z. Wang, S. Wang, “Polyaniline nanofibers prepared by a facile electrochemical approach and their supercapacitor performance”, *J. Mater. Res.* 23 (2011) 2326e2332, <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2008.0304>.
- [187] Y. Miao, W. Fan, D. Chen, et T. Liu, “High-performance supercapacitors based on hollow polyaniline nanofibers by electrospinning,” *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 4423e4428, <http://dx.doi.org/10.1021/am4008352>.
- [188] S. Sivakkumar, W.J. Kim, J.A. Choi, D.R. Macfarlane, M. Forsyth, et D.W. Kim, *J. Power Sources*, 171 (2007) 1062–1068.
- [189] H. L. Li, J. X. Wang, Q. X. Chu, Z. Wang, F. B. Zhang, et S. C. Wang, *J. Power Sources*, 190 (2009) 578–586.
- [190] G. Lu, C. Li, et G. Shi; *Polym. J.* 47 (2006) 1778.
- [191] X. Yang, T. Dai, Z. Zhu, et Y. Lu; *Polym. J.* 48 (2007) 4021.
- [192] Q. H. Yang, Z. Z. Hou, et T. Z. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 41615–(1-5).
- [193] M. Li, et L. L. Yang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 4875–4879.
- [194] J. Xu, D. X. Wang, L. L. Fan, Y. Yuan, W. Wei, R. N. Liu, S. J. Gu, et W. L. Xu, *Org. Electron.* 26 (2015) 292–299.
- [195] M. Rajesh, C. J. Raj, B. C. Kim, B. B. Cho, J. M. Ko, et K. H. Yu, *Electrochim. Acta*, 220 (2016) 373–383.
- [196] J. J. Xu, K. Wang, S. Z. Zu, B. H. Han, et Z. X. Wei, *ACS Nano*, 4 (2010) 5019–5026.
- [197] C. Z. Meng, C. H. Liu, L. Z. Chen, C. H. Hu, et S. S. Fan, *Nano Lett.* 10 (2010) 4025–4031.
- [198] P. Deshmukh, S. Patil, R. Bulakhe, S. Sartale, et C. Lokhande, “Inexpensive synthesis route of porous Polyaniline Ruthenium oxide composite for supercapacitor

- application”, *Chem. Eng. J.* 257 (2014) 82e89, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.038>.
- [199] W. Ni, D. Wang, Z. Huang, J. Zhao, et G. Cui, “Fabrication of nanocomposite electrode with MnO<sub>2</sub> nanoparticles distributed in polyaniline for electrochemical capacitors”, *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 1151e1154, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.08.050>.
- [200] J. Ji, X. Zhang, J. Liu, L. Peng, C. Chen, Z. Huang, L. Li, X. Yu, S. Shang, *Mat. Sci. Eng. B – Solid* 198 (2015) 51–56.
- [201] B. Sun, X. He, X. Leng, Y. Jiang, Y. Zhao, H. Suo, et C. Zhao, “Flower-like polyaniline/NiO structures: a high specific capacity supercapacitor electrode material with remarkable cycling stability”, *RSC Adv.* 6 (2016) 43959e43963, <http://dx.doi.org/10.1039/c6ra02534j>.
- [202] W.J. Ji, J. Y. Ji, X. H. Cui, J. J. Chen, D. J. Liu, H. Deng, et Q. Fu, *Chem. Commun.* 51 (2015) 7669–7672.
- [203] L. Shao, J. Jeon, et J. L. Lutkenhaus, “Polyaniline/vanadium pentoxide layer-by-layer electrodes for energy storage”, *Chem. Mater.* 24 (2012) 181e189, <http://dx.doi.org/10.1021/cm202774n>.
- [204] M. Bai, T. Liu, F. Luan, Y. Li, et X. Liu, “Electrodeposition of vanadium oxide/polyaniline composite nanowire electrodes for high energy density supercapacitors”, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 10882e10888, <http://dx.doi.org/10.1039/c3ta15391f>.
- [205] X. Sun, Q. Li, et Y. B. Mao, *Electrochim. Acta*, 174 (2015) 563–573.
- [206] S. Radhakrishnan, C. R. K. Rao, et M. Vijayan, “Performance of conducting polyaniline-DBSA and polyaniline-DBSA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites as electrode materials for aqueous redox supercapacitors”, *J. Appl. Polym. Sci.* 122 (2011) 1510e1518, <http://dx.doi.org/10.1002/app.34236>.
- [207] S. H. Mujawar, S. B. Ambade, T. Battumur, R. B. Ambade, et S. Lee, “Electropolymerization of polyaniline on titanium oxide nanotubes for supercapacitor application”, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 4462e4466, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.043>.
- [208] J. Chen, Z. Xia, H. Li, Q. Li, et Y. Zhang, “Preparation of highly capacitive polyaniline/black TiO<sub>2</sub> nanotubes as supercapacitor electrode by hydrogenation and electrochemical deposition”, *Electrochim. Acta*, 166 (2015) 174e182,

- <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.058>.
- [209] H. Su, T. Wang, S. Zhang, J. Song, C. Mao, H. Niu, B. Jin, J. Wu, et Y. Tian, “Facile synthesis of polyaniline/TiO<sub>2</sub>/graphene oxide composite for high performance supercapacitors”, *Solid State Sci.* 14 (2012) 677e681, <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.03.020>.
- [210] K. Pandiselvi, et S. Thambidurai, “Chitosan-ZnO/polyaniline ternary nanocomposite for high-performance supercapacitor”, *Ionics*, 20 (2013) 551e561, <http://dx.doi.org/10.1007/s11581-013-1020-0>.
- [211] J. Li and H. Xie; *Mater. Lett.* 78 (2012) 106.
- [212] J. Xue, Q. Yang, R. Guan, Q. Shen, and X. Liu, “High-performance ordered porous Polypyrrole / ZnO films with improved specific capacitance for supercapacitors,” vol. 256, no. August, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123591.
- [213] X. Lu, H. Mao, D. Chao, W. Zhang, et Y. Wei; *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 2609.
- [214] X. Lu, Q. Zhao, X. Liu, D. Wang, W. Zhang, C. Wang, Y. Wei; *Macromol. Rapid Commun.* 27 (2006) 430.
- [215] G. Li, C. Zhang, H. Peng, et K. Chen; *Macromol. Rapid Commun.* 30 (2009) 1841.
- [216] F. Huguerin, E. M. Giroto, R. M. Torresi, et D. A. Buttry; *J. Electroanal. Chem.* 536 (2002) 37.
- [217] X. Ren, C. Shi, P. Zhang, Y. Jiang, J. Liu, et Q. Zhang; *Mater. Sci. Eng., B* 177 (12) (2012) 929.
- [218] J. Zang et X. Li ; *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 10965.
- [219] S. R. Sivakkumar, J. M. Ko, D. Y. Kim, B. C. Kim, et G. G. Wallace; *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 7377.
- [220] J. Li, L. Cui, et X. Zhang; *Appl. Surface Sci.* 256 (2010) 4339.
- [221] M. Mallouki, F. Tran-Van, C. Sarrazin, C. Chevrot, et J. F. Fauvarque; *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 2992.
- [222] J. G. Wang, Y. Yang, Z-H. Huang, et F. Kang; *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 16943.
- [223] S. R. Sivakkumar, J. M. Ko, D. Y. Kim, B. C. Kim, et G. G. Wallace; *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 7377.

## *CHAPITRE II*

---

### *Techniques de caractérisation*

*Dans ce chapitre, nous allons présenter en détail les techniques de caractérisation physiques utilisées au cours de travaux de thèse qui ont permis des caractérisations morphologiques, structurales et chimiques de nos poudres. Celles-ci sont indispensables pour interpréter les résultats issus des analyses électrochimiques.*

*Les méthodes de caractérisation pratiquées dans ce manuscrit sont :*

- *La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR);*
- *La diffraction des rayons X (DRX) ;*
- *La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS) ;*
- *La surface spécifique (BET) et la distribution des pores (BJH) ont été déterminées à l'aide des isothermes d'adsorption/désorption du diazote à 77 K ;*
- *La voltampérométrie cyclique (CV) ;*
- *La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).*

## **I. Techniques de caractérisation physico-chimiques**

### **I.1. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique précieuse pour l'analyse physico-chimique des matériaux, car elle offre des informations détaillées sur les liaisons moléculaires et leur organisation. Cette méthode permet d'identifier les groupements fonctionnels présents dans les échantillons, ainsi que leur configuration et leur structure.

Lorsque les échantillons sont exposés à des rayonnements infrarouges, les molécules subissent des vibrations moléculaires caractéristiques à des fréquences spécifiques. Ces fréquences de vibration sont directement liées aux liaisons chimiques présentes dans les molécules. Par conséquent, en mesurant les nombres d'onde (exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'absorption d'énergie de la radiation par l'échantillon, on peut déduire les types de liaisons chimiques présents.

La méthode FTIR est non destructive, ce qui signifie qu'elle n'altère pas les échantillons, et elle peut être utilisée de manière qualitative ou quantitative. Les spectres obtenus sont généralement interprétés en comparant les bandes de fréquence observées avec des données de référence disponibles dans la littérature ou dans des bases de données spectroscopiques.

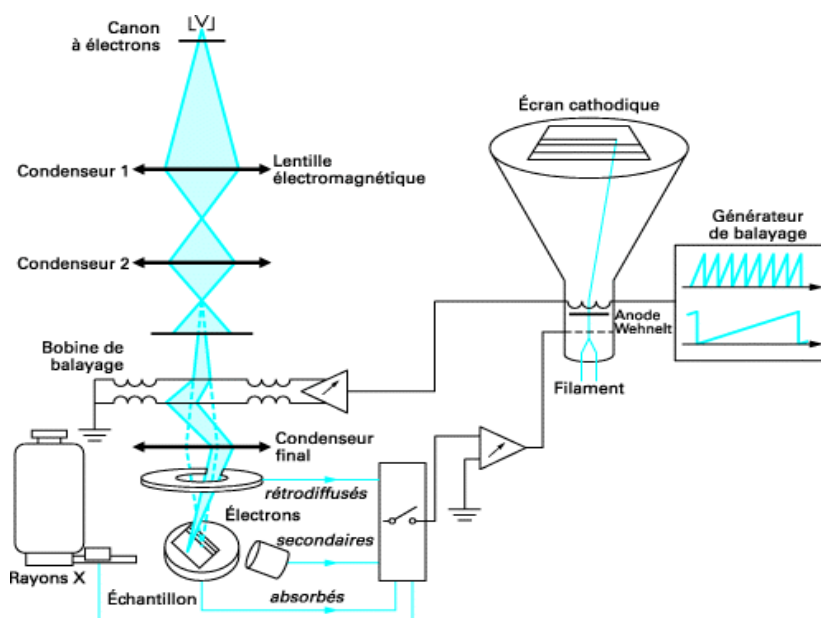
Pour réaliser une analyse FTIR, il est courant de préparer des pastilles de KBr (bromure de potassium) contenant à la fois un échantillon à analyser et un étalon de référence. Cette pastille de KBr sert de référence pour calibrer le spectromètre et d'établir une base pour l'analyse des échantillons.

En utilisant un spectromètre FTIR, les échantillons peuvent être analysés de manière précise et fiable, fournissant des informations importantes sur leur composition chimique et leur structure [1, 2].

## **I.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'imagerie microscopique qui repose sur les interactions entre les électrons et la matière. Elle consiste à balayer la surface de l'échantillon point par point à l'aide d'un faisceau électronique. Le faisceau électronique est généré en chauffant un filament de tungstène en forme de pointe, ce qui provoque l'émission d'électrons. Ces électrons sont ensuite focalisés sur la surface de l'échantillon à l'aide de lentilles électrostatiques et magnétiques, permettant un balayage précis. Lorsque les électrons primaires interagissent avec la matière de l'échantillon, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires sont émis. Ces électrons sont détectés et transmettent un signal à un écran cathodique, permettant la visualisation de l'échantillon.

Comme schématisé sur la Figure II.1, un microscope électronique à balayage est constitué d'une colonne maintenue sous un vide suffisant (secondaire et éventuellement ionique au niveau du canon), d'une source d'électrons, d'un dispositif de haute tension, d'un accélérateur d'électrons, d'un ensemble de lentilles électroniques (les condenseurs) destiné à former un faisceau fin et intense, d'un condenseur final (appelé généralement « objectif ») et d'un diaphragme de petit diamètre qui permet de focaliser sur la surface à examiner un fin pinceau d'électrons presque parallèle ; d'un dispositif de déflexion piloté par un générateur de balayage ; d'une platine porte-objet mobile ; d'un détecteur d'électrons (principalement secondaires) et d'un dispositif d'amplification du signal, rapide et à faible bruit ; un système de visualisation d'image couplé de manière synchrone au même générateur de balayage [3, 4].



**Figure II.1.** Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).

### I.3. Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS)

Le microscope électronique à balayage est souvent associé à la spectroscopie par dispersion d'énergie (EDS). Grâce à cette méthode, nous pouvons obtenir à la fois une image de la topographie de la surface de l'échantillon analysé et la distribution simultanée des différents éléments qui le composent.

Les échantillons peuvent être massifs ou minces, à condition qu'ils supportent le vide et le faisceau d'électrons. Lorsque les électrons interagissent avec l'échantillon, cela génère un spectre d'émission X caractéristique des éléments chimiques présents [4].

### I.4. Diffraction des Rayons X (DRX)

La découverte des rayons X par W. Röntgen à Würzburg, en Allemagne, en 1895, a ouvert la voie à de nombreuses applications, notamment dans l'étude des cristaux pour déterminer les atomes constitutifs des molécules et confirmer le nombre d'Avogadro. En 1912, le physicien Max von Laüe a démontré que les substances cristallines agissent comme des réseaux de diffraction tridimensionnels pour des longueurs d'onde de rayons X similaires à l'espacement des plans dans un réseau cristallin [5].

La diffraction des rayons X (XRD) est aujourd'hui une technique couramment utilisée pour étudier la composition chimique, la structure cristalline et la taille des particules des échantillons. Cette technique repose sur l'interférence constructive des rayons X monochromatiques avec un échantillon cristallin. Dans le domaine de la diffraction des rayons X, on distingue généralement les applications monocristallines et polycristallines ou en



poudre. Les rayons X présentent plusieurs avantages pour l'étude de la matière, notamment leurs longueurs d'onde sont du même ordre de grandeur que les distances interatomiques.

### **Principe**

La technique de diffraction des rayons X repose sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde. Cette interaction peut être expliquée par les équations de Maxwell, qui décrivent le couplage entre les champs électrique et magnétique de l'onde incidente et les charges des électrons et du noyau de l'atome. Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques avec des énergies photoniques typiques comprises entre 100 eV et 100 keV. Pour la diffraction, seuls des rayons X à courte longueur d'onde (rayons X durs) de quelques angströms à 0,1 angström (de 1 keV à 120 keV) sont utilisés. Leur longueur d'onde étant similaire à la taille des atomes, ils conviennent parfaitement à l'étude de la structure atomique et moléculaire d'une variété de matériaux. De plus, les rayons X énergétiques peuvent pénétrer profondément dans les matériaux et fournir des informations sur la structure globale.

Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, ils peuvent soit interagir avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, soit traverser sans obstacle et atteindre le plan suivant. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent du matériau analysé (distances inter-réticulaires). Le faisceau de rayons X est appliqué sur l'échantillon à différents angles ( $\theta$ ) avec une longueur d'onde ( $\lambda$ ). Les directions où les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg (Figure II.2). Cette loi relie la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique à l'angle de diffraction et à l'espacement du réseau dans un échantillon cristallin.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \qquad \text{Eq II. 1}$$

Où

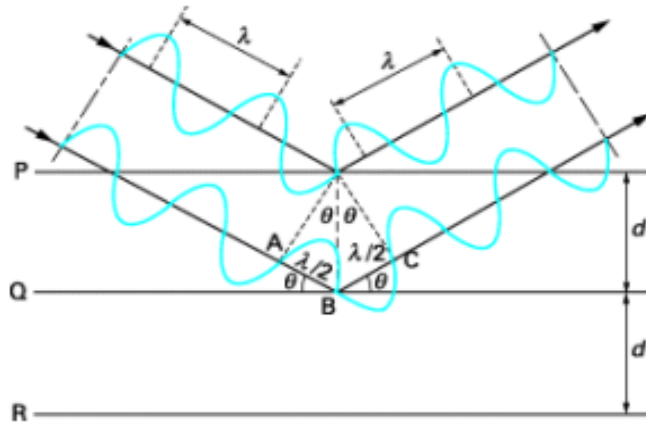
$d$  : est la distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l) ;

$n$  : l'ordre de la diffraction ;

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau de rayons X ;

$\theta$  : l'angle d'incidence des rayons X ;

Les directions des faisceaux diffractés dépendent des dimensions du réseau cristallin.

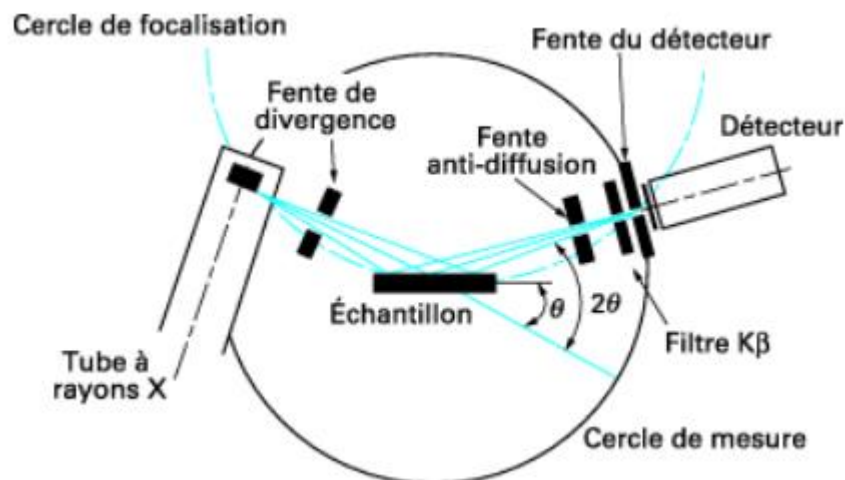


**Figure II.2.** Schéma expliquant la loi de Bragg.

Donc, si nous connaissons la longueur d'onde du faisceau de rayons X, nous allons pouvoir, à partir de la mesure de l'angle  $\theta$ , déterminer les distances inter-réticulaires ( $d$ ) caractéristiques du matériau [5, 6].

### Appareillage

Le diffractomètre de poudres à focalisation Bragg-Brentano est l'appareil le plus couramment utilisé pour l'analyse de diffraction des rayons X. Il permet d'obtenir des raies de diffraction très nettes et une intensité diffractée élevée. Ce diffractomètre se compose généralement d'un tube à rayons X, d'un goniomètre, d'un système de fentes, d'un détecteur et de l'échantillon (Figure II. 3).

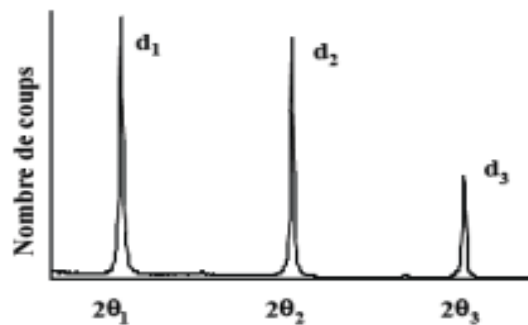


**Figure II.3.** Schéma d'un diffractomètre.

Le faisceau divergent provenant du tube à rayons X est focalisé par l'échantillon si des plans inter-réticulaires d'espacement ( $d$ ) correspondent à l'angle ( $\theta$ ) formé par le faisceau incident et l'échantillon. Ce rayonnement diffracté converge en un point sur le cercle de focalisation. Un balayage de l'angle de diffraction est réalisé à l'aide d'un goniomètre ( $\theta$ - $2\theta$ ), où l'échantillon

subit une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire ( $\theta$ ), tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse ( $2\theta$ ).

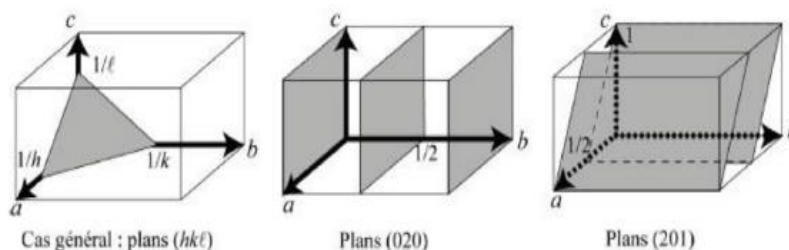
L'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence, appelé diffractogramme X, se présente sous la forme d'une série de maxima pour les positions angulaires ( $2\theta$ ) (**Figure II.4**). Ces positions sont liées à des distances caractéristiques dans le cristal, conformément à la loi de Bragg.



**Figure II.4.** *Diffractogramme des rayons X sur une poudre.*

Les plans réticulaires, qui traversent trois nœuds non alignés du réseau cristallin, sont décrits par l'équation  $hx + ky + lz = t$ , où  $h$ ,  $k$ , et  $l$  sont trois nombres entiers premiers entre eux, appelés indices de Miller. Ces plans coupent les trois axes  $a$ ,  $b$ , et  $c$  en  $x = t/h$ ,  $y = t/k$ , et  $z = t/l$ , respectivement.

La première étape dans l'analyse des données de diffraction est l'identification des réflexions, ce processus étant appelé "indexation" des pics de diffraction à l'aide des indices de Miller  $hkl$ . Cela consiste d'associer chaque pic de diffraction à une famille de plans cristallins. Pour un cristal caractérisé par une maille ( $abc$ ), ces plans avec des indices ( $hkl$ ), distants les uns des autres de ( $d_{(hkl)}$ ), coupent les axes  $a$ ,  $b$ , et  $c$  en  $x = t/h$ ,  $y = t/k$ , et  $z = t/l$ , respectivement. La Figure II.5 illustre, à titre d'exemple, les plans 201 et 020 définis dans une maille orthorhombique ( $abc$ ).



**Figure II.5.** *Définition des familles de plans ( $hkl$ ), correspondant aux réflexions de diffraction de mêmes indices  $hkl$ .*

## **I.5. Adsorption/désorption de l'azote**

### **I.5.1. Matériaux pulvérulents : poudre**

D'une manière générale, une poudre se compose de particules distinctes, relativement petites et plus ou moins indépendantes, dont la plus grande dimension ne dépasse pas 1 mm. Lorsque cette dimension est inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , on parle de poudre fine. La surface de séparation entre le matériau et la phase avec laquelle il est en contact est désignée comme l'interface. Si l'une des phases est un liquide ou un gaz, on se réfère simplement à la surface d'un solide. Cette surface, généralement appelée "aire", est souvent mesurée par gramme de matériau solide et notée "a". Elle est habituellement exprimée en mètre carré par gramme ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ), conformément aux normes françaises, il s'agit de l'aire massique.

Le terme "spécifique" est utilisé de manière internationale en remplacement du terme "massique", et il est courant de traduire l'expression anglaise "specific surface area" par "surface spécifique" ou "aire spécifique". Il est important de noter que toutes ces expressions sont strictement équivalentes.

Les matériaux poreux possèdent des cavités ou des canaux, appelés pores, dont les parois contribuent à une augmentation de l'aire spécifique. Par définition, un pore est une cavité plus profonde que large existant à l'intérieur d'un grain de matière : on parle également de pore intragranulaire.

La Figure II. 6 (a) schématise un grain poreux :

- Les irrégularités se trouvant à la surface du grain (a) sont caractéristiques de sa rugosité ;
- Les pores ouverts qui débouchent à la surface du grain (b,c,d, et e) ou fermés (f) ; dans ce dernier cas sont inaccessibles aux fluides mais décelables par diffraction des rayons X aux petits angles ;
- Les pores borgnes, c'est-à-dire ouverts à une seule extrémité (b et e) ;
- Les pores en intracommunication (c et d)

Dans tous les cas, l'accessibilité des pores ouverts à un fluide (gazeux ou liquide) dépend du rapport entre la taille de la molécule et l'ouverture du pore (Figure II. 6 (b)).

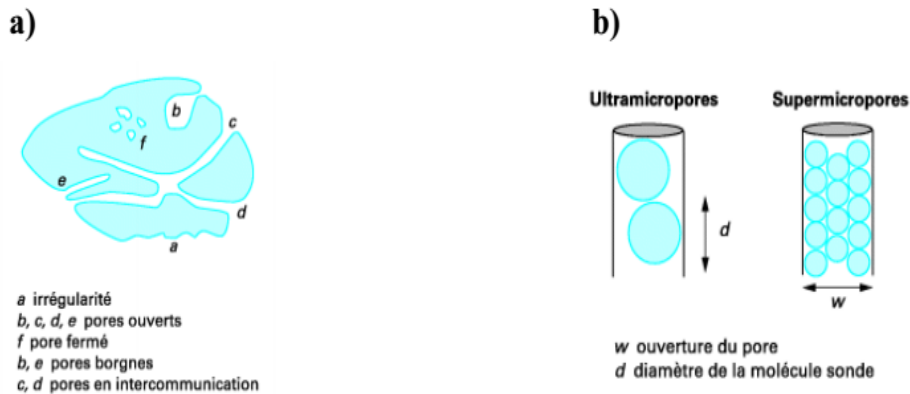
L'étendue de l'interface entre un solide poreux et une phase fluide prend en compte l'aire latérale de tous les pores ; celle-ci est appelée surface interne, par opposition à la surface externe qui est, par définition, l'enveloppe des particules. La somme de ces deux surfaces constitue la surface totale.

Un solide poreux peut être caractérisé en fonction du volume de substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Il est

habituellement exprimé en  $\text{cm}^3$  par gramme de solide. Ce volume poreux ne caractérise que la porosité ouverte.

Les propriétés d'un solide poreux dépendent principalement de la géométrie et de la taille des pores, ainsi que de leur distribution. On distingue trois types de pores :

- Les macropores, dont la largeur est supérieure à 50 nm ;
- Les mésopores, dont la largeur est comprise entre 2 et 50 nm ;
- Les micropores, dont la largeur est inférieure à 2 nm.



**Figure II.6. a)** Schéma d'un grain poreux. **b)** Distinction de deux catégories de micropores à partir du rapport  $(w/d)$ .

## II.5.2. Adsorption d'un gaz par un solide [7]

### II.5.2.1. Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène général qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide entre en contact avec un solide ; il est retenu par des atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Le terme "adsorption" désigne un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le terme "absorption", qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide.

Le solide est appelé « adsorbant » et le fluide susceptible d'être retenu à sa surface est « l'adsorbable ». La désorption est la libération des gaz ou des vapeurs retenues par adsorption à la surface d'un solide.

Deux types de forces sont responsables des interactions entre le solide adsorbant et le fluide adsorbable, conduisant traditionnellement à distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou chimisorption).

L'adsorption chimique, qui implique un échange d'électrons entre la surface du solide et les molécules adsorbées, modifie les propriétés du solide et ne peut donc pas être utilisée pour caractériser la texture des matériaux divisés et poreux. Dans cette étude, nous ne parlerons que de l'adsorption physique, qui ne met en jeu que les forces responsables des interactions

entre les molécules des gaz réels, et de la condensation des vapeurs, qui ne modifie pas les propriétés du matériau étudié.

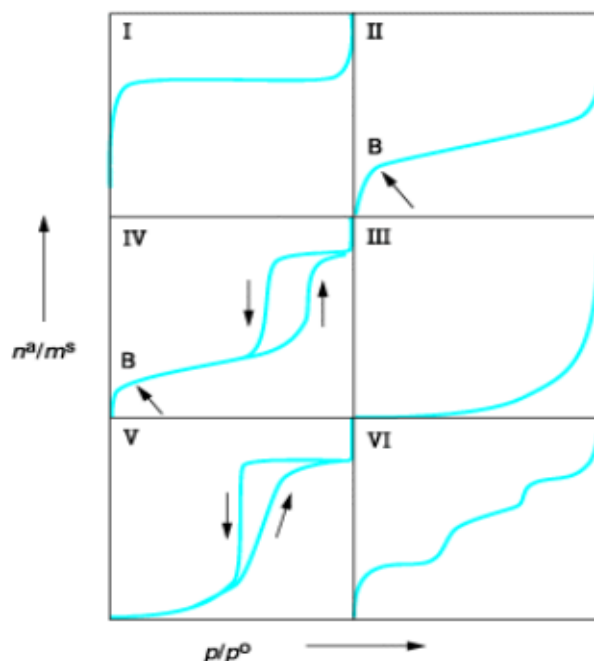
En pratique, la caractérisation de la texture des matériaux divisés repose principalement sur l'adsorption du diazote à sa température normale de liquéfaction (77 K). L'expérience montre que la quantité de gaz retenue à la surface d'un adsorbant (quantité adsorbée) dépend de l'étendue de l'interface, de la pression de gaz et de la température.

Par analogie avec l'équilibre qui s'établit entre un liquide et sa vapeur, on peut dire que la substance adsorbable est en équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée. À une température donnée, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante de la substance adsorbable est appelé « isotherme d'adsorption ».

L'isotherme d'adsorption obtenue expérimentalement est généralement représentée graphiquement en fonction de la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, en relation avec le rapport entre la pression d'équilibre du gaz adsorbable et la pression de vapeur saturante, à la température considérée. Ce rapport entre ces deux pressions, noté  $(P/P_0)$ , est appelé « pression relative d'équilibre ».

#### **II.5.2.2. Classification des isothermes d'adsorption**

L'allure des isothermes d'adsorption physique offre le meilleur moyen de révéler les caractéristiques texturales du matériau étudié, permettant des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant. Ces isothermes peuvent être classées en six types distincts (Figure II.7), comme décrit par Brunauer, Deming et Teller, et adopté par l'IUPAC « International Union of Pure and Applied Chemistry » en 1985.



**Figure II.7.** Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC.

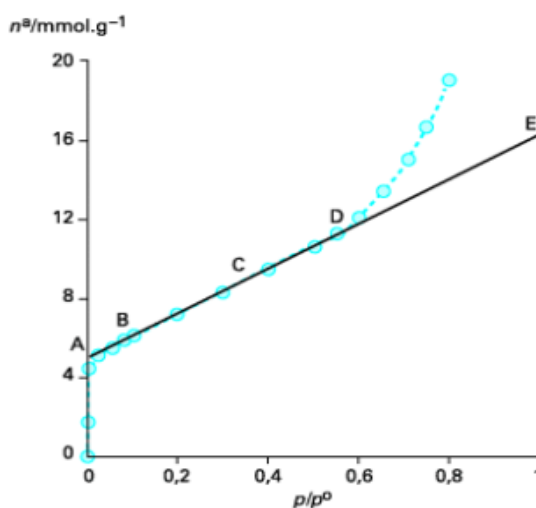
- Type I: Cette isotherme est caractérisée par une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant malgré l'augmentation de la pression. Elle est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores, se remplissant à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.
- Type II : Cette isotherme se caractérise par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. Elle est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux, où la couche adsorbée s'épaissit progressivement, caractérisant une adsorption multimoléculaire.
- Type IV : Cette isotherme présente une allure similaire à celle du type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0,42 dans le cas de l'adsorption du diazote à 77 K), mais elle est caractérisée par un palier de saturation pour les pressions relatives les plus élevées. Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux, où se produit une condensation capillaire. L'hystérésis observée entre l'adsorption et la désorption est due à la non-réversibilité de la désorption du diazote condensé par capillarité dans les mésopores.
- Type III et V : Ces isothermes sont beaucoup plus rares et se distinguent des isothermes de type II et IV par un changement de courbure aux pressions les plus faibles, indiquant des interactions adsorbant/adsorbable faibles. Ce changement est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.

- Type VI : Cette isotherme à marches est observée lors de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes, où les couches adsorbées se forment successivement.

### II.5.2.3. Théories de l'adsorption

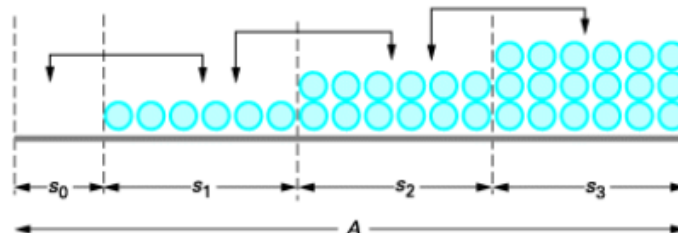
#### III.5.2.3.a. Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T.) [7]

En 1937, Emmett et Brunauer ont observé que l'isotherme d'adsorption du diazote à 77 K sur un catalyseur contenant du fer supporté par de l'alumine présentait une partie presque linéaire à partir du point B, qui correspond à la fin du recouvrement de la surface de l'adsorbant par une couche monomoléculaire (Figure II.8).



**Figure II.8.** Adsorption du diazote à 77K sur un oxyde de fer déposé sur de l'alumine.

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller ont utilisé la théorie de Langmuir pour tenter de décrire de manière quantitative les isothermes d'adsorption physique du type II, qui caractérisent l'adsorption multimoléculaire. Ils ont considéré que la surface (A) de l'adsorbant pouvait être représentée par un ensemble de surfaces  $S_0, S_1, S_2, S_3$ , etc., sur lesquelles étaient adsorbées respectivement 0, 1, 2, 3, etc., couches de molécules (Figure II.9). Les molécules adsorbées dans une couche étaient supposées constituer des sites d'adsorption pour une nouvelle couche, ce qui a permis de considérer l'existence d'un très grand nombre de couches adsorbées, introduisant ainsi une notion statistique de la couche monomoléculaire.



**Figure II.9.** Représentation schématique d'un film adsorbé à la surface d'un solide.



Brunauer, Emmett et Teller ont accepté les hypothèses de base de Langmuir (l'existence d'un seul type de site d'adsorption indépendant et l'absence d'interactions entre les molécules adsorbées). Ils ont considéré que, pour chaque pression d'équilibre (p), la théorie de Langmuir s'appliquait entre la fraction de surface non recouverte ( $S_0/A$ ) et la fraction de surface recouverte ( $S_1/A$ ), entre la fraction ( $S_1/A$ ) et la fraction ( $S_2/A$ ), etc. Enfin, ils ont supposé que, à partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption ( $E_2$ ) était égale à l'énergie de liquéfaction ( $E_1$ ), établissant ainsi une équation liant la quantité adsorbée ( $n^a$ ) à la pression relative d'équilibre ( $x = P/P_0$ ).

L'équation transformée BET, plus couramment utilisée sous une forme linéaire, est représentée comme suit :

$$\frac{p}{v_a (p_0 - p)} = \frac{1}{v_m \cdot C} + \left[ \frac{C - 1}{v_m \cdot C} \right] \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad \text{Eq II. 2}$$

Où :

- P : La pression à l'équilibre ;
- $P_0$  : La pression de saturation ;
- $V_a$  : La quantité de gaz adsorbée ;
- $V_m$  : La quantité de substance adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche mono-moléculaire ;
- C : Constante et indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide. Elle est liée à l'énergie d'adsorption de la première couche ( $E_2$ ), à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable ( $E_1$ ), à la température (T) de l'adsorption et à la constante molaire des gaz (R), selon la relation suivante :

$$C = \exp \left[ \frac{E_2 - E_1}{RT} \right] \quad \text{Eq II. 3}$$

L'équation (3) est en général valable dans la partie linéaire de l'isotherme. Les paramètres (C) et ( $V_m$ ) peuvent se déduire en traçant  $[P / (V_a \cdot (P_0 - P)) = f (P / P_0)]$ . La surface spécifique est calculée suivant l'équation (Eq II.4) :

$$S_{BET} = \sigma \frac{V_m \cdot N}{V_M} \quad \text{Eq II. 4}$$

Avec :

- $\sigma$ : Surface occupée par une molécule de vapeur ;
- N : Nombre d'Avogadro ( $6,025 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) ;

- $V_m$  : Volume molaire ( $22.4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour le gaz parfait) ; Si le gaz utilisé est le diazote, à  $77 \text{ K}$ ,  $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$  et  $V_m = 22\,414 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### III.5.2.3.b. Loi de Kelvin : condensation capillaire

Dans le modèle de condensation capillaire, les pores sont envisagés comme une série d'éléments cylindriques ouverts où des multicouches de gaz adsorbé peuvent se former sur leurs parois jusqu'à ce que le film adsorbé développe une tension superficielle. Cette tension superficielle est le résultat d'un plus grand nombre d'interactions de « Van der Waals » entre les molécules de la phase vapeur à l'intérieur de l'espace restreint du capillaire. Ce phénomène se produit généralement dans les mésopores qui ont un diamètre approprié pour permettre à la molécule de gaz d'entrer. L'équation de Kelvin peut être employée pour décrire le phénomène de la condensation capillaire.

Dans un tube capillaire contenant un liquide en présence de sa vapeur, les forces dues à la tension interfaciale entre les différentes interfaces (solide/liquide, solide/gaz, et liquide/gaz) ont une résultante non nulle, ce qui conduit à la formation d'un ménisque de part et d'autre duquel il existe une différence de pression. Lorsque le liquide mouille les parois du capillaire, c'est-à-dire lorsque l'angle de contact ( $\theta$ ) formé entre le liquide et le solide est inférieur à  $90$  degrés, un gaz se condense à une pression de vapeur ( $P$ ) inférieure à sa pression de vapeur saturante ( $P_0$ ). C'est ce qu'on appelle le phénomène de « condensation capillaire » (Figure II.10).

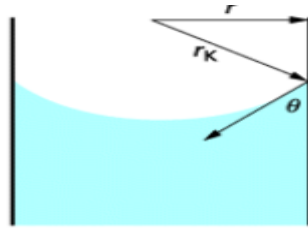
La loi de Kelvin (Eq II.5) donne la relation permettant de calculer la valeur de cette pression de vapeur ( $P$ ) en fonction du rayon de courbure du ménisque liquide, noté ( $r_k$ ).

$$\ln \left[ \frac{P}{P_0} \right] = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot V_l}{r_k \cdot R \cdot T} \quad \text{Eq II.5}$$

Avec :

- $\gamma$  : tension superficielle ;
- $V_l$  : volume molaire de l'adsorbable liquide, à la température d'adsorption  $T$ .

Dans le cas où le mouillage du tube capillaire par le liquide est parfait ( $\theta = 0$ ), le rayon du ménisque ( $r_k$ ) est égal au rayon ( $r$ ) du tube capillaire supposé cylindrique. C'est cette relation qui permet le calcul de la distribution de taille des mésopores.

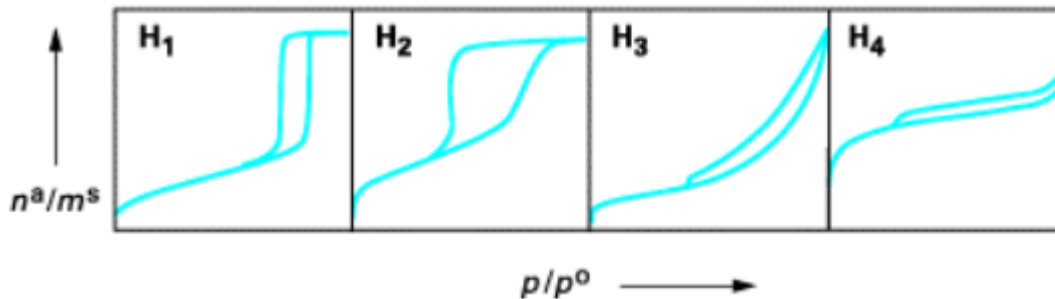


**Figure II.10.** *Equilibre gaz/liquide dans un tube capillaire.*

### III.5.2.4. Distribution de la taille des mésopores [7]

Les isothermes d'adsorption du diazote à 77 K de type IV, caractérisées par l'existence d'un palier de saturation, sont obtenues avec des adsorbants mésoporeux. Ce palier de saturation se produit à des pressions relatives d'autant plus élevées que les mésopores sont plus larges et peut être simplement réduit à un point d'inflexion.

Il est courant d'observer une hystérésis de la courbe de désorption par rapport à la courbe d'adsorption. Les différentes formes de la boucle d'hystérésis ont été schématisées et classées par l'IUPAC (Figure II.11).



**Figure II.11.** *Classification par l'IUPAC des différentes boucles d'hystérésis observées pour une isotherme d'adsorption du diazote à 77 K de type IV.*

Les deux boucles d'hystérésis notées H<sub>1</sub> et H<sub>2</sub> apparaissent sur des isothermes du type IV, caractérisées par un palier de saturation, et sont vraiment représentatives des adsorbants mésoporeux.

- La boucle d'hystérésis H<sub>1</sub> présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales. Elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de mésopores.
- La boucle d'hystérésis H<sub>2</sub> est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication.

Les deux boucles d'hystérésis notées H<sub>3</sub> et H<sub>4</sub> apparaissent sur des isothermes de type II qui ne présente pas de palier de saturation. Dans ces conditions, la branche de désorption n'est pas

toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisines de 1.

- La boucle d'hystérésis  $H_3$ , observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie.
- La boucle d'hystérésis  $H_4$  est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuilletés liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

La méthode la plus utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores est la méthode de « Barrett, Joyner et Halenda », souvent appelée méthode « BJH ». Cette méthode consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption de type IV du diazote à 77 K dont le palier de saturation est caractéristique d'un adsorbant mésoporeux présentant une boucle d'hystérésis. L'isotherme définit le volume de gaz adsorbé par le solide à chaque pression (P). Ainsi, on peut obtenir une relation entre le volume adsorbé à la pression (P) et le rayon des pores, ce qui permet d'accéder à la distribution poreuse du matériau [7].

## **I.6. Techniques de caractérisation électrochimique**

### **I.6.1. Voltampérométrie cyclique (VC)**

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement avec le temps entre les limites  $E_1$  et  $E_2$  choisis par l'expérimentateur et à enregistrer la réponse en courant qui en résulte. Le balayage allé suivi d'un balayage retour à la même vitesse s'appelle un cycle. La variation de potentiel imposée est linéaire en fonction de temps :

$$E = E_i + \vartheta t \quad \text{eq II. 10}$$

où  $E_i$  représente le potentiel initial (V), on choisit souvent le potentiel d'équilibre du système, et  $\vartheta$  indique la vitesse de balayage de potentiel ( $V.s^{-1}$ ) ; t : Temps en (s)

$$\vartheta = \frac{dE}{dt} \quad \text{eq II. 11}$$

La voltampérométrie cyclique est une méthode rapide et facile à utiliser, qui permet d'obtenir rapidement des informations cinétiques concernant le système étudié. On peut ainsi distinguer des systèmes réversible ou irréversible, ou on peut différencier si le système est contrôlé par diffusion ou par adsorption. Dans le cas d'un contrôle par diffusion, une réaction de transfert de charge est caractérisée par l'apparition d'un pic de courant dont

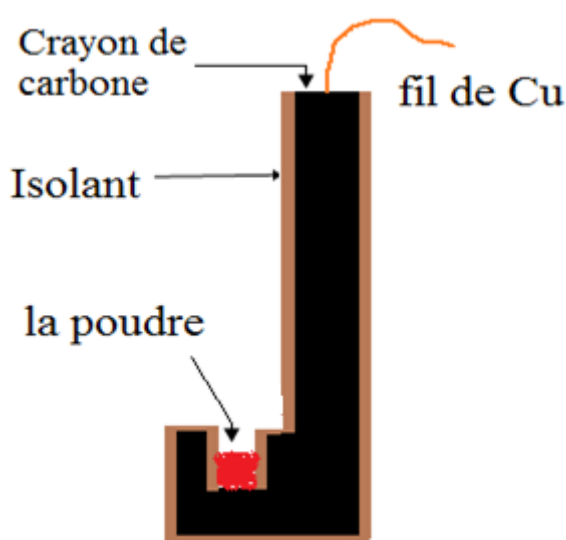
l'intensité maximale ( $I_p$ ) varie selon la racine carrée de la vitesse de balayage. Une réaction rédox impliquant des espèces adsorbées à la surface donne également lieu à l'apparition d'un pic de courant, dont l'intensité maximale ( $I_p$ ) varie linéairement avec la vitesse de balayage [8].

Le dispositif nécessite trois électrodes, une électrode de référence, une électrode auxiliaire ou contre électrode (fil de platine) et enfin une électrode de travail (Figure II.12) que nous avons réalisé au laboratoire. C'est grâce à cette électrode que nous avons pu faire cette étude.

L'électrode de travail est celle sur laquelle se déroulent les réactions étudiées. Son potentiel est enregistré par rapport à l'électrode de référence.

L'électrode de référence a un potentiel connu et constant. Elle permet d'imposer un potentiel connu à l'électrode de travail. Son rôle est essentiel car le potentiel ne peut être mesuré que par rapport à une référence stable. Dans la plupart des cas, le potentiel de l'électrode de référence est donné par rapport à l'Electrode Standard à Hydrogène (ESH), qui sert de référence absolue avec un potentiel défini comme 0 V. Dans cette thèse, une électrode de référence au chlorure d'argent saturé (Ag/AgCl) est utilisée, dont le potentiel par rapport à l'ESH de +1,05 V.

La contre-électrode, quant à elle, assure le passage du courant dans le système à trois électrodes. Elle est généralement constituée d'un matériau chimiquement inerte, tel que le platine ou le carbone vitreux, et possède une surface suffisamment grande pour ne pas limiter le passage du courant.

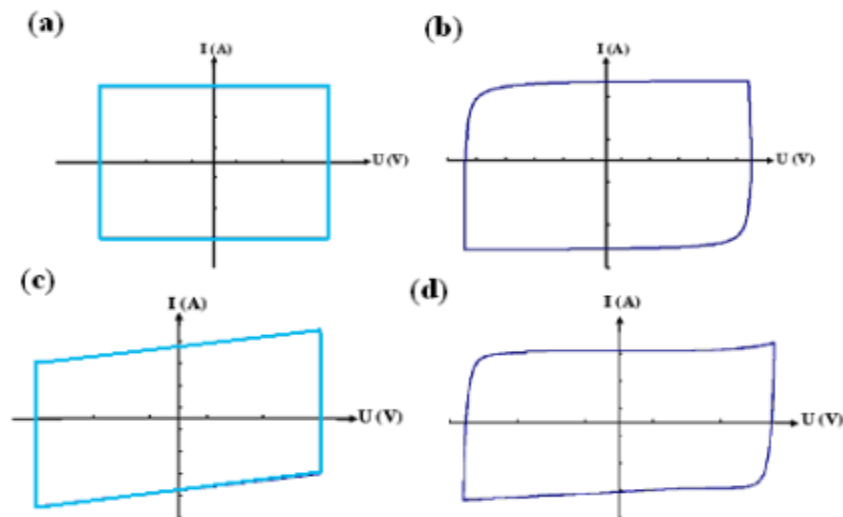


**Figure II.12.** Schéma représentatif de l'électrode de travail

Dans le cas des supercondensateurs, cette technique permet principalement de vérifier qu'une matière active a bien un comportement capacitif, c'est-à-dire qu'aucune réaction faradique n'a lieu dans la fenêtre de potentiels choisie et de contrôler la fenêtre de stabilité en potentiel d'un supercondensateur lorsque l'on modifie les matériaux qui le compose (électrolyte, matière active...). Elle permet également de mesurer la capacité de la matière active.

La voltampérométrie cyclique est une technique qui implique l'inversion du sens de balayage en potentiel à un certain potentiel, permettant ainsi d'observer la réponse de retour et d'obtenir des informations sur la réversibilité des phénomènes. La réponse en courant en fonction du potentiel est enregistrée pendant le cycle de charge/décharge.

La Figure II.13 illustre les différentes formes des voltampérogrammes des supercondensateurs. Dans le cas d'un supercondensateur idéal, le voltampérogramme est rectangulaire en raison de l'absence de réactions faradiques, et les phénomènes de charge et de décharge sont réversibles (Figure II.13 (a)). Les écarts par rapport à cette forme idéale (Figure II.13 (b) et II.13 (c)) sont expliqués par la présence de résistances en série ou en parallèle (résistances de contact et résistance de l'électrolyte dans les pores). De plus, la présence de pics d'oxydation ou de réduction peut mettre en évidence des réactions faradiques parasites. L'allure du voltampérogramme d'un supercondensateur réel est représentée par la Figure II.13 (d). Ainsi, un supercondensateur peut être modélisé par une série de condensateurs et de résistances en série et en parallèle, comme proposé par De Levie [9].



**Figure II.13.** (a) Voltampérogramme d'un supercondensateur idéal, (b) d'un condensateur et d'une résistance montés en série, (c) ou en parallèle et (d) d'un supercondensateur réel [9].

L'intensité du courant  $i$  est liée à la capacité  $C$  et à la vitesse de balayage  $\vartheta$  par la relation  $i = C.V$ . La capacité massique en fonction du potentiel est donnée par la relation suivante [10]:

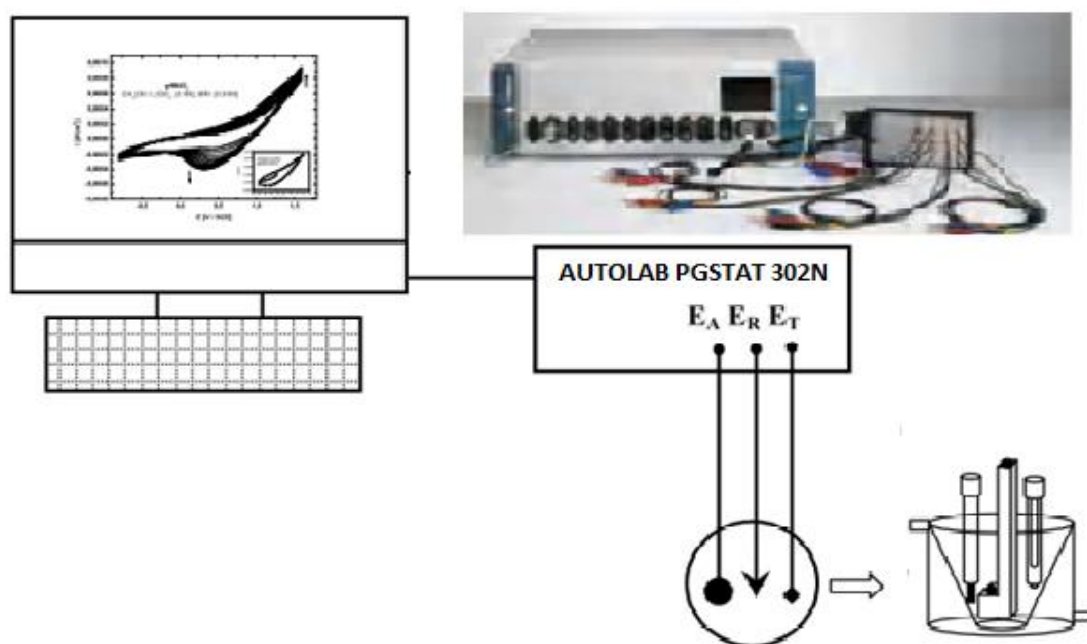
$$C(u) = \frac{2 \times i(u)}{\vartheta m} \quad \text{eq II.12}$$

$m$  : la masse de la matière active pour une électrode (g).

Le facteur 2 provient du fait que la capacité du supercondensateur résulte de la capacité des deux électrodes en série. Cependant la capacité spécifique de la matière active est la valeur qui permet la comparaison des différentes matières actives. La capacité spécifique est donnée par la relation (Eq II. 13), On se Basant sur l'intégration de la courbe de voltampérométrie cyclique:

$$C_{sp} = \frac{1}{mv(V_2-V_1)} \int_{v_1}^{v_2} I(V)dV \quad \text{Eq II.13}$$

Les tests électrochimiques ont été effectués en utilisant le dispositif indiqué dans la figure II.14, et consiste en une cellule électrochimique à trois électrodes connectée à un potentiostat/galvanostat Autolab de type PGSTAT302N assisté par ordinateur. Le choix de la méthode, le traitement des données et le tracé des courbes sont effectuées à l'aide d'un logiciel NOVAMASTER.



**Figure II.14.** Montage expérimental pour la caractérisation électrochimique.

### I.6.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal électrique alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude et étudier la façon avec laquelle le système électrochimique répond à cette perturbation autour de l'état stationnaire [11].

Le signal d'entrée est donné par:

$$e = E \sin \omega t \quad \text{eq II.14}$$

Le signal de sortie est donné par:

$$i = I \sin(\omega t + \phi) \quad \text{eq II.15}$$

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée transformé dans le plan de Laplace, définit la fonction de transfert qui est l'impédance ( $Z=e/i$ ), cette impédance est une grandeur complexe pouvant être représentée dans le plan complexe par ses composantes, partie imaginaire ( $-Z_{img}$ ) en fonction de la partie réelle ( $Z_{réel}$ ) paramétrées en fonction de  $\omega$ .

Avec ;  $\omega$  la pulsation liée à la fréquence de modulation  $f$  par la relation suivante ;

$$(\omega = 2\pi f) \text{ ou } f \text{ en Hz.}$$

$$Z = Z_{réel} - jZ_{img} \quad \text{eq II.16}$$

Où  $j$  le nombre imaginaire  $= \sqrt{-1}$


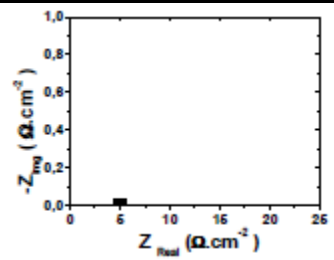
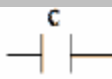
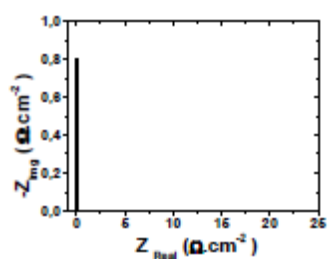
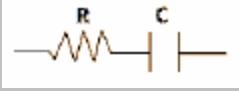
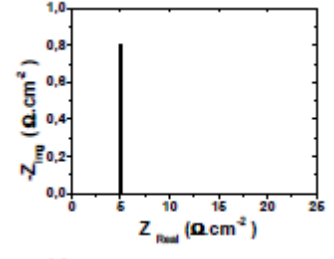
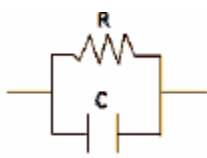
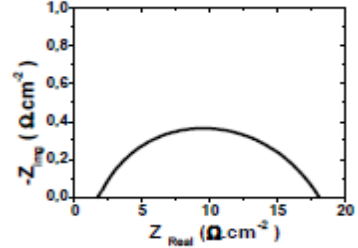
Le module de l'impédance est la longueur du vecteur donné par :

$$|Z| = \sqrt{(Z_{réel})^2 + (Z_{img})^2} \quad \text{eq II.17}$$

L'impédance peut être représentée dans le plan complexe par un vecteur dont les coordonnées cartésiennes (x) et (y) sont respectivement  $Z_{réel}$  et  $Z_{img}$ . Cette représentation est appelée diagramme de *Nyquist*. Il est important de noter les fréquences où l'impédance est définie dans cette présentation. Les Figures suivantes présentent un exemple de diagrammes d'impédance correspondant à des systèmes électrochimiques simples :



**Tableau II.1.** Spectres d'impédance complexe de quelques circuits électriques simples [12].

| Élément                                      | Impédance                                       | Circuit équivalent  | Diagramme d'impédance   |
|--|---|---|---|
| Résistance                                   | $Z = Z_{réel} = R$                              |    |    |
| Condensateur                                 | $Z = Z_{img} = 1/jC\omega$                      |    |    |
| Résistance +<br>Condensateur en<br>Série     | $Z = Z_{réel} + Z_{img} = R + 1/jC\omega$       |    |   |
| Résistance +<br>Condensateur en<br>Parallèle | $1/Z = 1/Z_{réel} + 1/Z_{img} = 1/R + jC\omega$ |  |  |

L'angle (déphasage) entre l'axe des  $x$  et le vecteur définit la phase  $\theta$  qui est donné par :

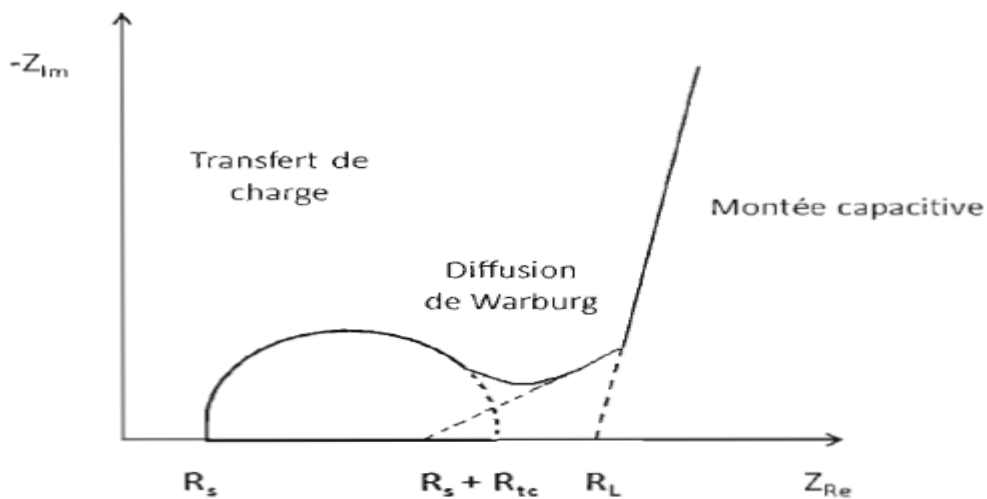
$$\tan\theta = \frac{Z_{réel}}{Z_{img}} \quad \text{eq II. 18}$$

La spectroscopie d'impédance permet de différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leurs constantes de temps respectives. En pratique, il s'agit de se placer à un potentiel stationnaire et d'appliquer une surimposition sinusoïdale (de faible amplitude et de pulsation). Le Tableau II.1 résume quelques exemples de simulations électriques de différentes associations de composants classiques [11].

Dans le cas d'un matériau pseudocapacitif comme les polymères conducteurs ou les oxydes de métaux de transition. Aux hautes fréquences, la réponse comprend uniquement les mouvements purement électroniques. La résistance interne (la partie imaginaire est nulle) englobe donc la résistance de l'électrolyte, la résistance de contact à l'interface

collecteur de courant par rapport à la matière active et la résistance intrinsèque de la matière active. Lorsque la fréquence diminue, on distingue deux phénomènes : le transfert de charge lié au passage des électrons lors de la réaction redox, qui se caractérise par un demi-cercle, et la diffusion des ions dans l'électrolyte au sein de l'électrode, qui se traduit par une droite d'angle  $45^\circ$  dite de Warburg. Aux basses fréquences, on observe une droite presque verticale, représentative de la capacité du système [13, 14].

La Figure II.15, présente le diagramme de Nyquist schématisant un matériau pseudocapacitif.  $R_s$  correspond à la résistance de la solution et  $R_{tc}$ , à la résistance de transfert de charge. À partir de la remontée capacitive, il est possible d'évaluer la résistance interne ( $R_L$ ) ou ( $R_p$ ) à basse fréquence par l'extrapolation de celle-ci à l'axe des abscisses. Idéalement, un système capacitif efficace possédera une valeur de  $R_L$  faible afin de minimiser les pertes d'énergie par effet Joule lorsque la cellule est déchargée. Une conductivité de film élevée diminuera ainsi la valeur de la résistance.



**Figure II.14.** Diagramme de Nyquist schématisant un matériau pseudocapacitif.

### I.6.3. Exploitation des résultats par un circuit électrique équivalent

La modélisation des différents processus se produisant à l'interface électrode/électrolyte peut être réalisée en construisant un circuit électrique équivalent. Chaque composant du circuit, qu'il soit branché en série ou en parallèle, représente un phénomène physique spécifique. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes d'impédance expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Lors de la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont analogues à de véritables composants électriques, tels que la résistance  $R$ , la capacité  $C$ , etc.

Dans cette étude, l'ajustement des diagrammes expérimentaux a été réalisé à l'aide d'un logiciel ZView et NOVAMASTER.

## Références Chapitre II

- [1] C. Aimé, "A Combination of Characterization Techniques, Bionanocomposites: Integrating Biological Processes for Bioinspired Nanotechnologies," *John Wiley & Sons*, 2017.
- [2] V. Sablinskas, "Applications, Handbook of Spectroscopy," *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2003, ISBN:9783527297825.
- [3] K. Akhtar, "Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization," *Handbook of Materials Characterization*, Springer, 2012.
- [4] A. Macková, "Surface Analysis Techniques, Handbook of Spectroscopy," *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2003, ISBN:9783527297825.
- [5] A. Andrei et al, "X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications," *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45, (2015),289-299.
- [6] F. Serna, "La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques," *Chimie Nouvelle*, 116, (2014), 1-12.
- [7] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denovel et J. Rouquerol, "Texture des matériaux pulvérulents ou poreux," *Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation*, Référence P 1 050, 1-24 (2003).
- [8] A. J. Bard, et L. R. Faulkner, "Electrochimie : principes, méthodes et applications," *Ed. Masson*, Paris (1983).
- [9] R. De Levis ; *Electrochim. Acta*, 8 (1963) 751.
- [10] Md. Moniruzzaman, et C.K. Das, "Preparation and characterization of in situ polymerized nanocomposites based on polyaniline in presence of MWCNTs," *Macromol. Symp.* 298 (2010) 34–42.
- [11] E. Barsoukov, et J. R. Macdonald, "Impedance spectroscopy theory experiment and applications," *2ème Edition, Wiley Interscience*, New York (2005).
- [12] A. BAHLOUL, "Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC + MnO<sub>2</sub> comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn-MnO<sub>2</sub>," *Thèse de Doctorat*, Université Ferhat Abbas-SETIF ; 2011.
- [13] M. H. Lechasseur, "Développement d'électrodes à base d'oxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub>) pour applications dans une supercapacité électrochimique," *Mémoire de maîtrise en chimie*, Montréal (2010).
- [14] J. Li, L. Cui, X. Zhang; *Appl. Surface Sci.* 256 (2010) 4339.

### *CHAPITRE III*

---

*Synthèse et caractérisation d'oxyde de manganèse et de polymères conducteurs nanocomposites pour leur utilisation comme matière active de supercondensateurs*

## I. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats de la caractérisation des poudres de  $MnO_2$  synthétisées par différentes méthodes, notamment la synthèse hydrothermale et la méthode par micro-ondes. Après des analyses physico-chimiques approfondies, ces matériaux ont été soumis à une étude électrochimique en configuration à trois électrodes, afin d'évaluer leur potentiel en tant que matériaux d'électrode pour supercondensateurs.

Nous présentons également les résultats des caractérisations des poudres de Polypyrrole (PPy) et de Polyaniline (PANI) obtenues par synthèse chimique, utilisant le  $MnO_2$  comme agent oxydant. Les polymères conducteurs ainsi produits, avec leurs structures nanométriques, ont permis la fabrication d'électrodes composites, notamment PPy/ZnO et PANI/TiO<sub>2</sub>. Les propriétés morphologiques et structurales de ces composites ont été étudiées en détail pour vérifier la qualité des interactions entre leurs différents constituants.

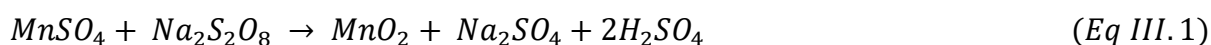
Enfin, une caractérisation électrochimique des matériaux composites a été réalisée, accompagnée d'une optimisation de leurs performances en tant que matériaux d'électrodes pour supercondensateurs.

## II. Synthèse et caractérisation du $MnO_2$

### II.1. Protocole expérimental

Les réactifs utilisés pour la synthèse des poudres de  $MnO_2$  sont le sulfate de manganèse monohydraté ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ ) de marque Prolabo et les agents persulfate de sodium  $Na_2S_2O_8$  de marque VWR International.

La synthèse de  $MnO_2$  nanostructuré a été effectuée sous conditions Hydrothermales ou micro-onde, par une réaction redox entre  $MnSO_4 \cdot H_2O$  et  $Na_2S_2O_8$  selon la relation suivante (Eq III.1) :



La méthode micro-onde (MO) consiste à dissoudre des quantités stœchiométriques de  $MnSO_4$  et  $Na_2S_2O_8$  dans 150 ml d'eau distillée. Après agitation magnétique pendant 10 minutes à température ambiante, le mélange réactionnel a été transféré dans un réacteur micro-onde (SINEO UWave-1000) (voir Figure III.1), et a subi un chauffage sous irradiation micro-onde pendant une heure (1 h) à 90 °C. Le produit obtenu a été filtré, rincé abondamment avec l'eau distillée pour éliminer les impuretés, et enfin séché dans une étuve à 70 °C pendant 24 h.



**Figure III.1.** *Micro-onde (SINEO UWave-1000).*

Pour la synthèse hydrothermale, une procédure similaire à celle de la synthèse par micro-onde a été mise en œuvre. Cependant, le mélange réactionnel a été transféré dans un erlenmeyer bien fermé et chauffé à une température de 90°C à l'aide d'un four électrique pendant 24 h. Enfin, le précipité obtenu a été filtré, soigneusement lavé à l'eau distillée et séché à une température de 60 °C pendant 24 h [1].

## **II.2. Techniques de caractérisations**

Afin d'approfondir notre compréhension du comportement électrochimique des matériaux synthétisés et, par conséquent, de leurs performances en tant que matière active pour les supercondensateurs, un ensemble d'analyses a été effectué. La morphologie et la composition chimique des échantillons ont été caractérisées à l'aide de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à la Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS) du type **Helios G4CX FEI Deutschland GmdH**. La préparation des échantillons consisté à déposer une quantité appropriée de poudre sur un porte-échantillon en aluminium à l'aide de ruban adhésif conducteur en carbone. Les structures cristallographiques ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX) sur un diffractomètre **PANalytical X'Pert Pro MPD** (DRX, source de rayon X produit par une anticathode de cuivre Cu  $\alpha$ , ayant une longueur d'onde ( $\lambda = 1.5418$ ), avec une puissance du générateur de RX de 45 kV et une intensité du courant de 40 mA). Les diffractogrammes ont été enregistrés pour des angles  $2\theta$  allant de 10 à 80°. L'analyse qualitative des phases a été réalisée à l'aide du logiciel HighScore Plus basé sur la base de données JCPDS PDF-2.

Une autre information que l'on peut obtenir des diagrammes de diffraction de RX, est la taille moyenne des cristallites. Il existe plusieurs méthodes pour l'évaluer, La plus connue est

La méthode de Scherrer. La taille moyenne des cristallites a été évaluée en appliquant la relation suivante :

$$D_{Scherrer} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq III. 2}$$

Avec :

$\lambda$  : la longueur d'onde de la radiation ( $\lambda = 0.154056$  nm) ;

$K$  : la constante de Scherrer ( $K = 0.9$ ) ;

$\theta$  : l'angle de la diffraction ;

$\beta$  : la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense.

Les échantillons sont étuvés à 70°C pour éliminer l'humidité pendant 1 heure avant d'être passé pour l'analyse qui sera non destructive (l'échantillon est récupérable).

L'analyse des isothermes d'adsorption/désorption de diazote, des surfaces spécifiques et de la distribution des pores a été réalisée à l'aide d'un appareil de type **Coulter modèle 3100 SA**. Avant chaque analyse, les molécules d'eau et de gaz présentes dans la structure poreuse de la poudre ont été éliminées par dégazage sous vide à 80 °C dans une enceinte fermée, et l'analyse a été menée à la température de l'azote liquide (77 K). À cette température, les interactions entre l'adsorbant (la poudre) et l'adsorbat (le diazote) sont exclusivement dues à des forces de physisorption.

L'isotherme d'adsorption a été obtenue en introduisant séquentiellement dans la poudre des quantités connues de diazote à la température de 77 K et sous pression atmosphérique. L'adsorption devient significative uniquement pour des températures proches du point d'ébullition de l'adsorbat. À chaque étape, l'adsorption du diazote par l'échantillon se produit, et la pression dans le volume isolé diminue jusqu'à ce que l'adsorbat et le gaz restant soient en équilibre. Plusieurs pressions ont été imposées, ce qui a permis de tracer l'isotherme d'adsorption en présentant la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression d'équilibre.

La caractérisation des liaisons moléculaires a été réalisée par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (**FTIR, SHIMADZU type 8400**) sur la plage de 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Techniques de caractérisation électrochimique**

Les performances électrochimiques des poudres de  $\text{MnO}_2$  ont été évaluées par voltampérométrie cyclique (CV) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) à température ambiante dans une configuration à trois électrodes (voir Figure II.2) connectée à un potentiostat/galvanostat Autolab de type **PGSTAT302N** contrôlée par le logiciel

NOVAMASTER. Une électrode en Ag/AgCl et un fil de platine, ont été utilisés comme électrode de référence et contre électrode respectivement. L'électrode de travail était un graphite à cavité fabriqué au laboratoire, permettant d'utiliser la poudre sans ajout de liant et de travailler avec des quantités de matière de l'ordre d'un gramme. L'électrolyte utilisé était une solution aqueuse de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M. Les tests de voltampérométrie cyclique ont été enregistrés avec une vitesse de balayage de 5 à 100 mV.s<sup>-1</sup>, dans la gamme de potentiels allant de -0.1 à 0.9 V/Ag/AgCl. Basée sur l'intégration de la courbe de voltampérométrie cyclique, la capacité spécifique est donnée par la relation suivante (Eq III.3) [2] :

$$C_{sp} = \frac{1}{2mv(V_2-V_1)} \int_{v_1}^{v_2} I(V)dV \quad \text{Eq III.3}$$

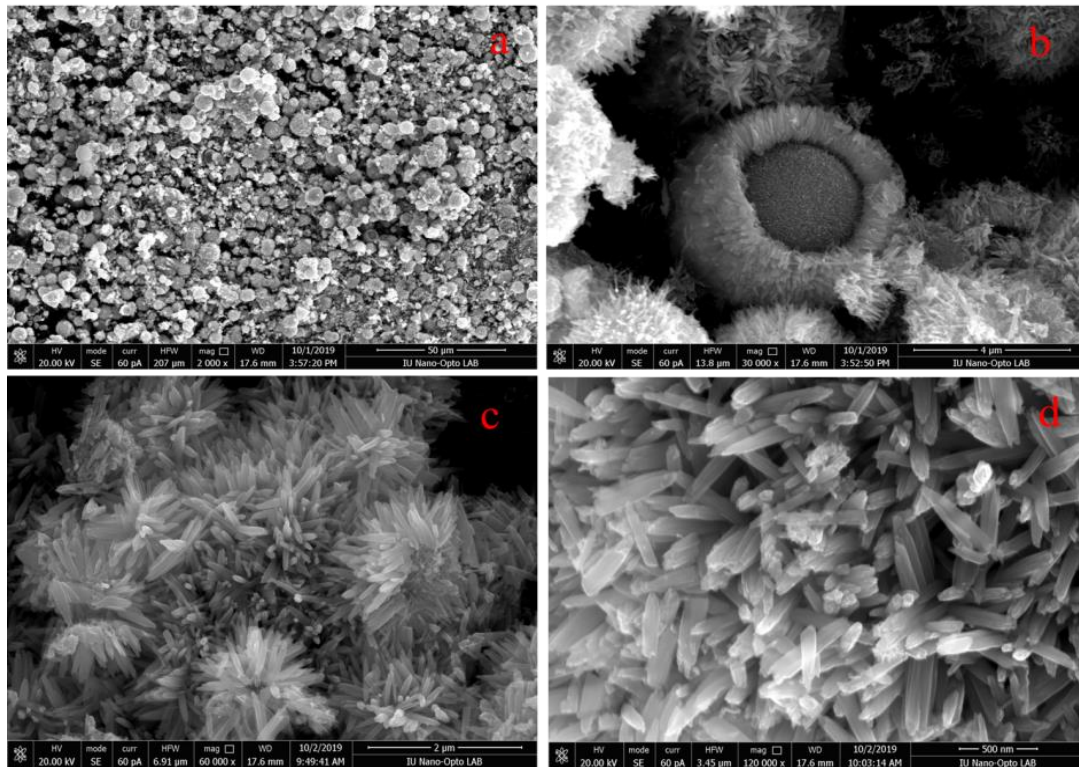
Dans cette équation,  $C_{sp}$  est la capacité spécifique,  $I$  l'intensité du courant,  $v$  la vitesse de balayage,  $m$  la masse de la matière active et  $V$  le potentiel.

Les mesures d'impédances électrochimiques ont été réalisées dans le domaine de fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz à raison de 10 points par décade et les résultats sont présentés dans le plan de Nyquist. Afin d'obtenir des informations quantitatives sur les propriétés électrochimiques, un circuit équivalent a été utilisé pour simuler les données d'impédances électrochimiques.

### II.3. Caractérisation morphologique et structurale

Une comparaison des caractéristiques structurales entre le MnO<sub>2</sub>-HT et MnO<sub>2</sub>-MO a été effectuée par MEB-EDS, et montre la structure nanométrique des matériaux formés. **La Figure III.2 (a-d)** présente l'image MEB de MnO<sub>2</sub>-HT. A faible grossissement, on remarque que le MnO<sub>2</sub>-HT se présente sous forme de microsphère d'oursins de mer, avec un diamètre compris entre 4-6 μm. En augmentant le grossissement, il est révélé que ces microsphères sont recouvertes de nombreuses aiguilles présentant un diamètre compris entre 80 et 150 nm, et des longueurs de quelques centaines de nanomètres.

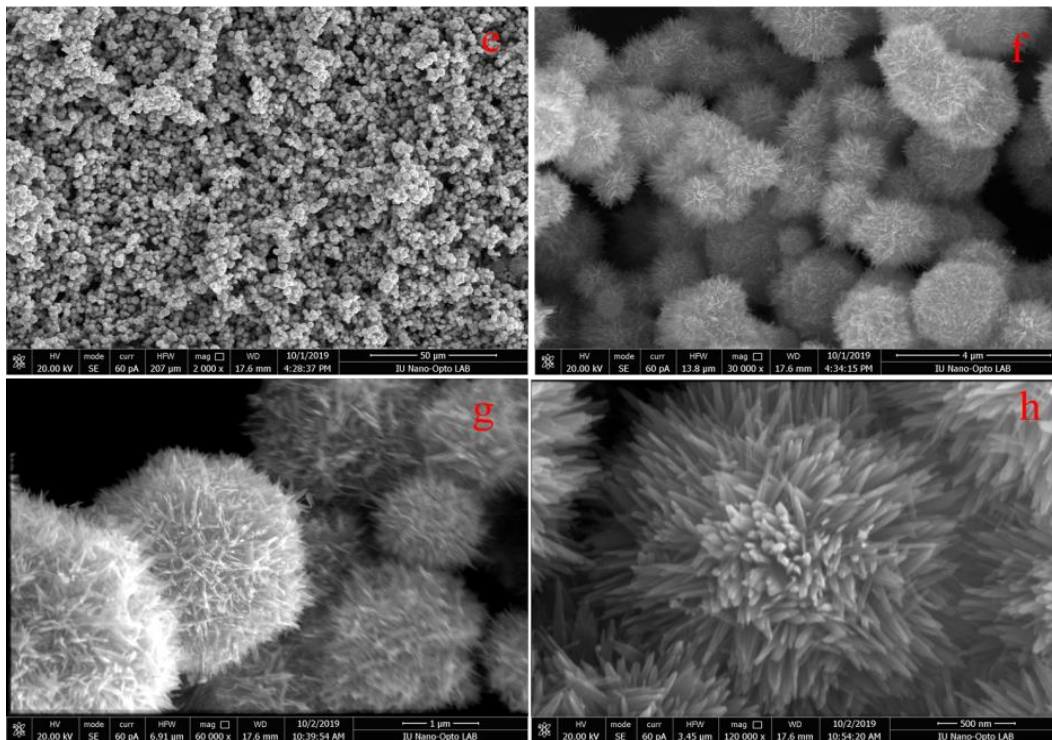




**Figure III.2. (a-d) Images MEB des poudres de  $MnO_2$ -HT**

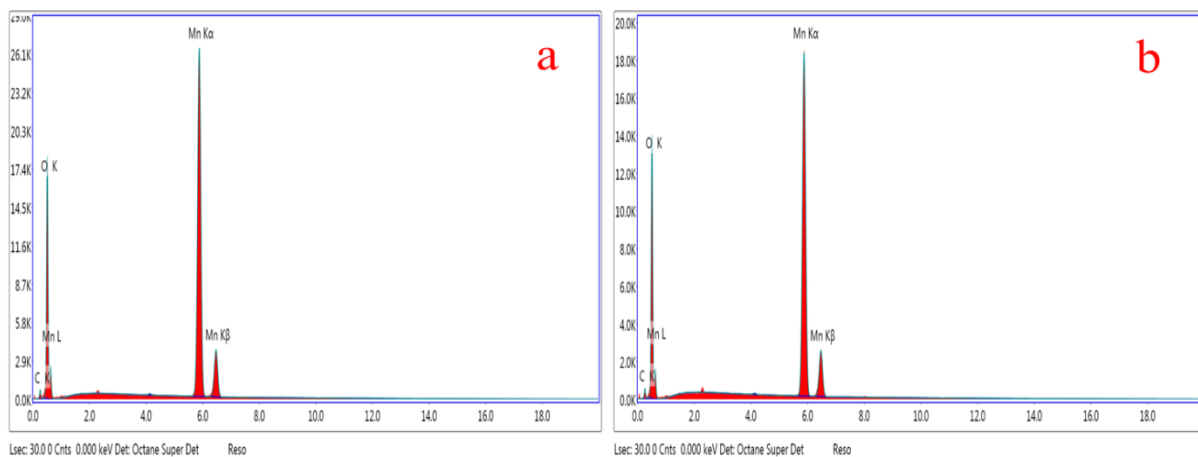
La Figure III.2. (e-h) présente les images MEB du  $MnO_2$ -MO. Les microsphères sont de forme homogène et de plus petite en taille que celles obtenues par la méthode hydrothermale. Nous estimons la taille des microsphères entre 1 et 4  $\mu m$ , composées de nombreuses aiguilles avec un diamètre comprises entre 40 et 80 nm. Les clichés de MEB montrent une différence de porosité entre les matériaux  $MnO_2$  synthétisés par différentes méthodes. Le  $MnO_2$ -HT contient des particules qui s'agglomèrent de façon très dense, créant une macroporosité, tandis que  $MnO_2$ -MO montre des nanoparticules qui offrent une plus grande porosité. Ces observations suggèrent que la méthode micro-onde influence la morphologie des poudres synthétisées. En conséquence, les propriétés électrochimiques du matériau, telles que la capacité, la puissance et la cyclabilité, sont améliorées.

Au cours du processus de réaction, l'irradiation micro-onde provoque la vibration du réseau cristallin de  $MnO_2$ , ce qui entraîne à une répulsion mutuelle entre les particules. Cela limite la l'agglomération des microsphères de  $MnO_2$ , favorisant ainsi une croissance homogène en peu de temps. On autre, Les ions  $MnO^{4-}$  et  $Mn^{2+}$  sont chauffés sélectivement par l'irradiation micro-ondes en raison de leurs grands moments dipolaires, ce qui permet un chauffage plus rapide et plus uniforme [3, 4].



**Figure III.2.** (e-h) Images MEB des poudres de  $MnO_2$ -MO.

L'analyse EDS des deux poudres de  $MnO_2$  synthétisées par hydrothermale et micro-onde est présentée dans la Figure III.3. Le spectre révèle l'apparition de pics caractéristiques du manganèse (Mn) à 5.9 keV et 6.5 keV, ainsi qu'un pic attribué à l'oxygène (O) à 0.55 keV. Ces résultats confirment l'obtention du  $MnO_2$  pure par les deux méthodes de synthèses.



**Figure III.3.** Spectres EDS des poudres de  $MnO_2$ , hydrothermale (a) et micro-onde(b)

La mesure de diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour identifier la phase cristalline des poudres de  $MnO_2$ . Les résultats sont présentés dans la Figure III.4. Le diffractogramme (a) du  $MnO_2$ -HT présente des pics caractéristiques aux angles  $2\theta$  suivants :  $23.6^\circ$ ,  $33.4^\circ$ ,  $37.3^\circ$ ,  $38.3^\circ$ ,  $42.4^\circ$ ,  $44.4^\circ$ ,  $56.5^\circ$ ,  $61.6^\circ$ ,  $65.4^\circ$ , et  $69.7^\circ$ . Ces pics correspondent aux plans hkl 120, 031, 131, 230, 300, 002, 160, 401, 421, et 003 de la structure cristallographique  $\gamma$ - $MnO_2$

(Nsutite) orthorhombique selon la carte (JCPDS Card N° 14-0644) [5]. Les paramètres de maille de la phase  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> sont  $a = 6.36 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.15 \text{ \AA}$ , et  $c = 4.09 \text{ \AA}$ . M. Zhou *et al.* [6] ont synthétisé le MnO<sub>2</sub> par réaction entre (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> et MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O à une température de 90°C pour une durée de 24 h. le spectre DRX montre la présence des pics aux valeurs hkl 120, 131, 300, 160 et 421 de variété cristallographique ( $\gamma$ -nsutite), ce qui corrobore nos résultats.

Le diffractogramme (b) relatif au MnO<sub>2</sub>-MO présente des pics intenses aux angles  $2\theta$  suivants : 22.5°, 34.3°, 36.3°, 38.3°, 42.4°, 56.2°, 61.2°, 65.4°, et 69.7°. Ces pics sont attribués respectivement aux valeurs hkl 120, 031, 131, 230, 300, 160, 401, 421, et 003, correspondant à la variété  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> (nsutite) selon la carte (JCPDS Card N° 14-0644).

On outre, la présence de pics larges et intenses indique une cristallinité relativement élevée et une taille des cristallites nanométrique. Ces pics sont légèrement décalés par rapport à ceux du MnO<sub>2</sub>-HT, en raison de l'apparition de pic supplémentaire à  $2\theta : 11.6^\circ$  attribué à la diffraction de plan 110 de la phase cristallographique  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> tétragonale (I4/m) selon la carte (JCPDS NO. 44-0141). Les paramètres de maille de la phase  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> sont  $a = b = 9.78 \text{ \AA}$  et  $c = 2.86 \text{ \AA}$  [7]. La présence de la phase  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> témoigne d'une transformation partielle de la phase  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>.

X. Zhang *et al.* [8] ont synthétisé par voie hydrothermale assisté par microonde à partir de KMnO<sub>4</sub> et HCl la variété  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> à 100°C pendant 20 min. L'augmentation de la température à 140°C provoque la transformation de la variété  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> en variété  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>.

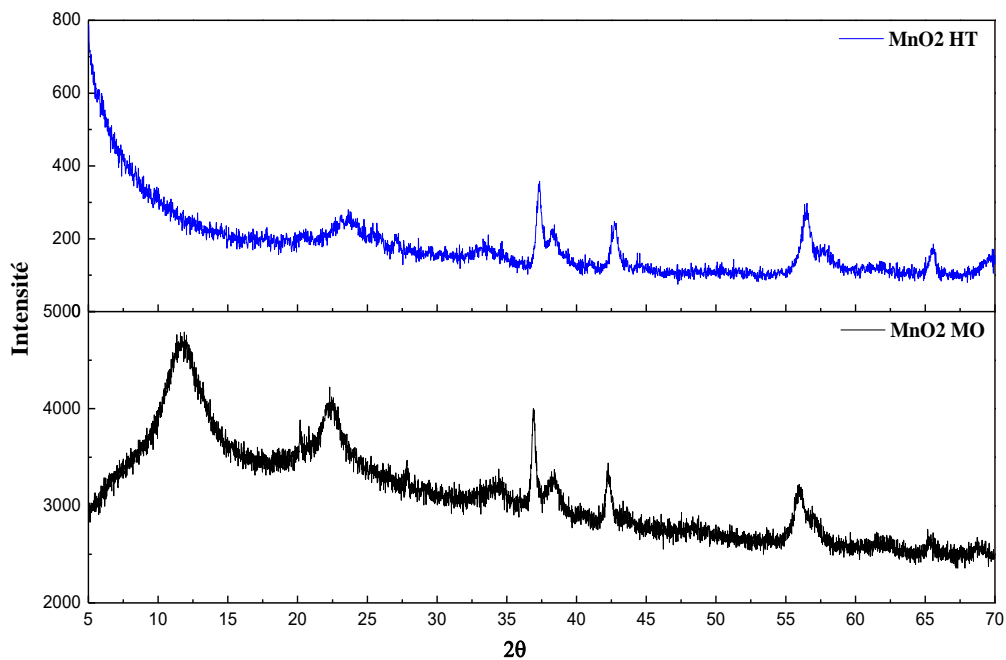
Y. Wang *et al.* [9] ont rapporté la synthèse par voie hydrothermale de la variété  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> par réaction entre KMnO<sub>4</sub> et MnSO<sub>4</sub> à 140°C pendant 12 h. M. Wei *et al.* [10] ont observé la transformation de la phase -  $\gamma$ - en phase -  $\alpha$ - à une température 140°C.

Ces études montrent que la variété - $\gamma$ - peut être synthétisée par voie hydrothermale à des faibles températures (inférieures à 100°C), mais l'augmentation de la température conduit à sa transformation en phase -  $\alpha$ -.

A partir de nos résultats, nous pouvons suggérer que l'irradiation micro-onde peut accélérer l'apparition de la variété  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, même à des températures plus basses (<100°C) et en temps plus court. Ainsi, la synthèse micro-onde influence significativement la morphologie et la structure des poudres de MnO<sub>2</sub>.

La taille moyenne des cristallites a été estimée par la méthode de Scherrer en utilisant la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction X le plus intense (plan 120). La taille moyenne des cristallites est significativement plus petite pour le MnO<sub>2</sub>-MO (24.6 nm) que pour le MnO<sub>2</sub>-HT (61.4 nm), ce qui indique que la croissance cristalline est contrôlée par le processus

micro-ondes. Effet, l'utilisation de micro-onde permet d'accélérer la cinétique de nucléation dans un temps de réaction court [11].



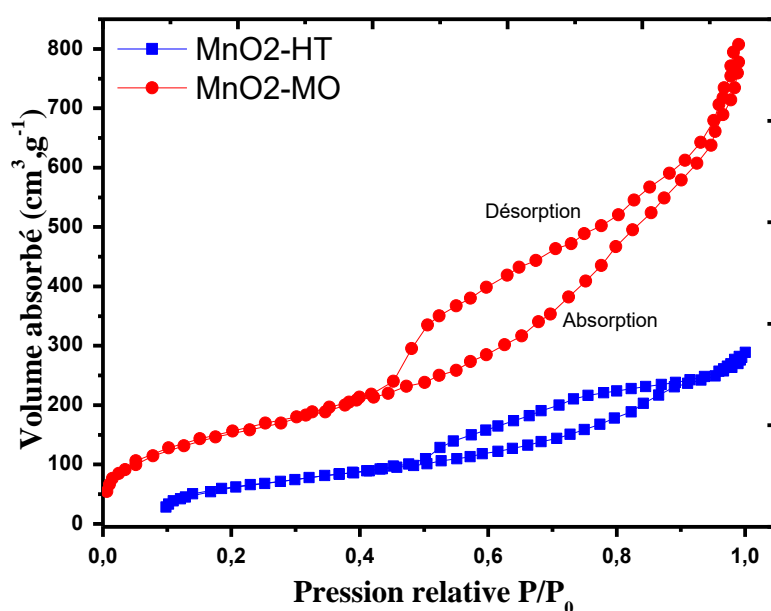
**Figure III.4.** *Superposition des spectres DRX des poudres de MnO<sub>2</sub>.*

## II.4. Caractérisation texturale

### II.4.1. Isothermes d'adsorption/désorption

Les isothermes d'adsorption/désorption du diazote enregistrées pour les poudres de MnO<sub>2</sub> sont présentées dans la Figure III.5. Ces isothermes se caractérisent par une augmentation progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre relative, suivie d'un point d'inflexion. Généralement, les isothermes caractérisées par un palier de saturation sont caractéristiques des mésoporeux de type IV, dans lesquels il y a eu une condensation capillaire dans les pores. Le palier de saturation indique qu'aucune adsorption supplémentaire n'a lieu malgré l'augmentation de la pression relative, ce qui suggère que les mésopores ne sont plus disponibles pour l'adsorption. Les isothermes montrent que le processus de désorption dans ce cas n'est pas réversible, caractérisé par la présence d'une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption. Cette boucle d'hystérésis est attribuée aux phénomènes de condensation (pendant l'adsorption) et d'évaporation (pendant la désorption) capillaire à basse pression relative dans le centre des pores. Les hystérésis peuvent être classifiées en quatre catégories, H1, H2, H3 et H4 selon leur profil [12]. L'échantillon MnO<sub>2</sub>-MO correspond au type H2, selon la classification de l'IUPAC (les branches d'adsorption et de désorption ne sont pas parallèles) suggère une distribution homogène des tailles de pores.

Le  $\text{MnO}_2$ -HT quant à lui semblerait plus proche du type H3 (il n'y a pas de palier en fin d'adsorption), observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats. Ce changement de profil de l'isotherme induit un changement de la forme des pores. La pression relative à laquelle la boucle d'hystérésis apparaît varie selon la méthode de synthèse, avec la valeur la plus basse enregistrée pour le  $\text{MnO}_2$ -MO (0.37), ce qui indique une mésoporosité plus importante par rapport à l'autre échantillon (0.45). Pour confirmer ces résultats, une étude de la distribution de la taille des pores dans les deux échantillons de  $\text{MnO}_2$  par la méthode BJH sera réalisée.



**Figure III.5.** Isothermes d'adsorption/désorption du  $\text{N}_2$  des poudres de  $\text{MnO}_2$  synthétisée : micro-onde (rouge) et hydrothermale (bleu).

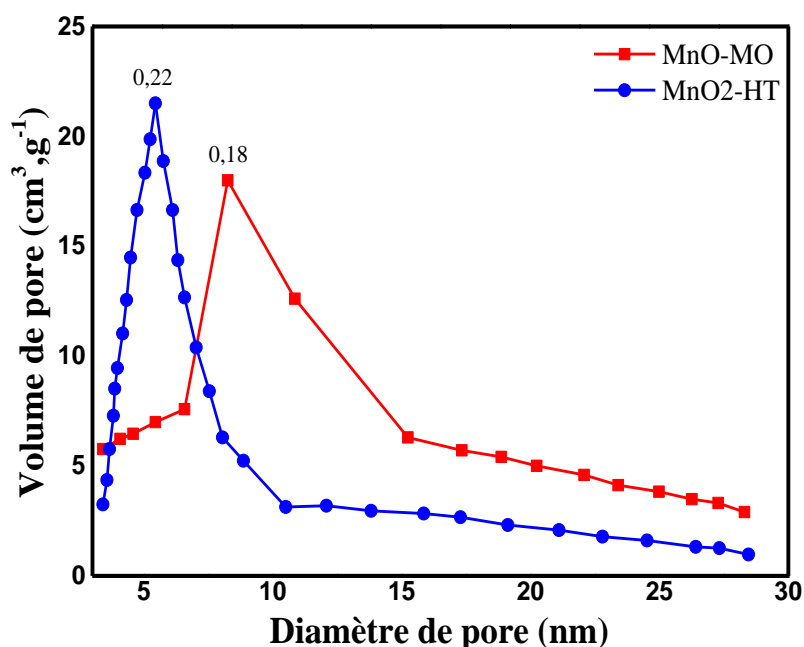
#### II.4.2. Distribution de la taille des pores (B.J.H.)

La distribution de la taille des pores des poudres de  $\text{MnO}_2$  synthétisées est présentée dans les **Figures III.6**. La poudre synthétisée à l'aide de la méthode micro-onde présente une large distribution de mésopores, avec des diamètres compris entre 2 et 20 nm. Le maximum de cette courbe de distribution est atteint pour un diamètre de 8.5 nm, correspondant à un volume de  $0,18 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ . Il y a une présence étroite de macropores et un volume faible de micropores dans cette poudre. En revanche, pour la poudre synthétisée par la méthode hydrothermale, on remarque une distribution plus étroite de mésopores, dont le diamètre varie de 2 à 10 nm avec un maximum aux environs de 5.5 nm, et qui correspond à un volume de pores de l'ordre de



0,22  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Un petit volume de micropores a été enregistré. Ces résultats corroborent les conclusions tirées des isothermes d'adsorption/désorption du  $\text{N}_2$ .

Nous pouvons conclure qu'à avec la méthode hydrothermale, les mésopores de diamètre compris entre 2 et 10 nm sont formés avec la présence d'un petit volume de micropores. L'utilisation de micro-onde conduit à l'élargissement des mésopores qui atteignent alors des diamètres qui varient entre 2 et 20 nm, ainsi qu'à l'augmentation de leur volume. Ces résultats montrent que la méthode de synthèse affecte la texture des poudres de  $\text{MnO}_2$  en provoquant un changement dans la distribution de ses pores.



**Figure III.6.** Distribution de la taille des pores dans les poudres de  $\text{MnO}_2$  : hydrothermale (bleu) et micro-onde (rouge).

#### II.4.3. Surface spécifique (B.E.T.)

Les résultats du calcul de la surface spécifique des poudres synthétisées par ces deux méthodes sont présentés dans le **Tableau III.1**. On observe que la poudre synthétisée par micro-onde présente une surface spécifique plus importante que celle de la poudre synthétisée par la voie hydrothermale. Ces résultats soulignent l'influence significative de la méthode de synthèse sur la texture de la poudre synthétisée.

**Tableau III.1.** Valeurs des surfaces spécifiques des poudres de  $MnO_2$  synthétisées avec différents méthodes.

| Méthode de synthèse          | hydrothermale | Micro-onde |
|------------------------------|---------------|------------|
| Surface BET ( $m^2.g^{-1}$ ) | 263           | 398        |

La combinaison d'une surface spécifique élevée et d'une structure mésoporeuse peut optimiser la conductivité électronique/ionique pour minimiser la résistance totale, fournir la structure appropriée pour un bon mouillage des électrolytes et un mouvement ionique rapide, et maximiser ainsi les performances électrochimiques.

## II.5. Caractérisations électrochimiques

### II.5.1. Voltampérométrie cyclique

Nous allons étudier l'influence des conditions de synthèse des poudres synthétisées sur ses propriétés électrochimiques dans un milieu de  $Na_2SO_4$  1 mol.L<sup>-1</sup>. La réactivité de ces poudres sera évaluée d'une part, par voltampérométrie cyclique (CV), et d'autre part par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), en utilisant de petites quantités de la poudre synthétisée, de l'ordre de 1 milligramme.

Deux mécanismes sont proposés pour le stockage de charge dans le  $MnO_2$  [13, 14]. Le premier mécanisme implique l'intercalation/extraction de protons ( $H_3O^+$ ) ou de cations alcalins tels que ( $Li^+$ ), ( $Na^+$ ), ( $K^+$ ), etc., dans la matrice du  $MnO_2$  avec des réactions redox rapides entre les états d'oxydation III et IV (Eq III.4 et Eq III.5).



Ou



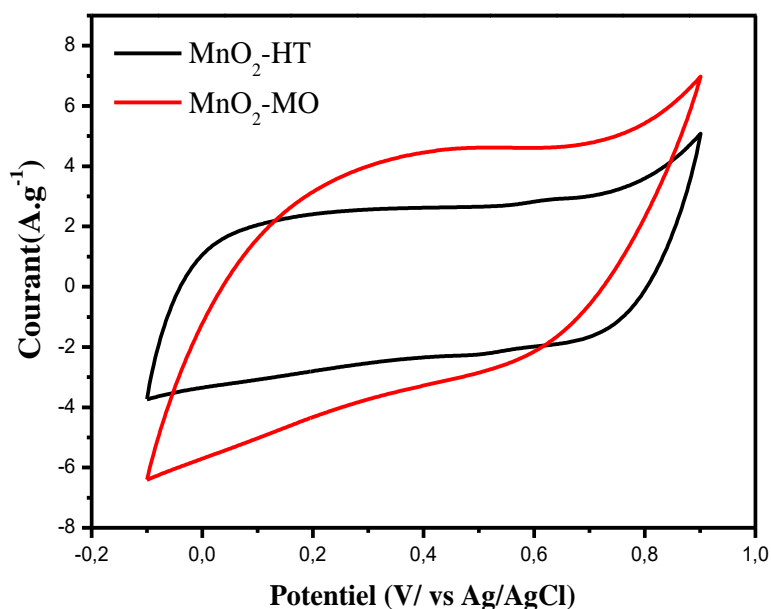
Le deuxième mécanisme (Eq III.) est un processus de surface qui implique l'adsorption/désorption de cations alcalins proviennent de l'électrolyte.



Le mécanisme d'intercalation/extraction permet de stocker une quantité significative de charge, tandis que le mécanisme d'adsorption/désorption permet un stockage de charge rapide et réversible. Ces mécanismes soulignent l'importance de la grande surface spécifique et de la porosité appropriée pour le  $MnO_2$  en tant que matériau d'électrode pour les supercondensateurs.

La Figure III.7 montre les voltammogrammes cycliques enregistrés dans la plage de potentiel de -0.1 et 0.9 V à une vitesse de balayage de 5 mV s<sup>-1</sup> pour les deux matériaux  $MnO_2$ . La

forme quasi-rectangulaire et hautement symétrique des voltammogrammes est caractéristique d'un comportement capacitif, attribuable à des réactions faradiques rapides qui se produisant à la surface de la matière active. Cette allure ressemble fortement à celle des électrodes à base de  $\text{MnO}_2$  étudiées par Brousse et al [15]. L'absence de pics redox significatifs indique que l'électrode se charge et se décharge à un rythme constant sur toute la plage de potentiel, ce qui est en accord avec des études antérieures [16, 17]. On autre, il est possible de constater que le  $\text{MnO}_2$ -MO se distingue par une surface du voltampérogramme supérieure, témoignant de sa capacité spécifique plus élevée. La capacité spécifique calculée par l'intégration de l'aire sous la courbe de voltampérogramme cyclique, à l'aide de la relation (Eq II.13) est de :  $445 \text{ F.g}^{-1}$  pour le  $\text{MnO}_2$ -HT et de  $577 \text{ F.g}^{-1}$  pour  $\text{MnO}_2$ -MO. Cette performance est liée à sa grande surface spécifique ( $389 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et à sa porosité favorable pour l'insertion et la désinsertion des protons/cations alcalins dans la matrice du  $\text{MnO}_2$ -MO [18], ce qui permet un stockage de charge plus important.



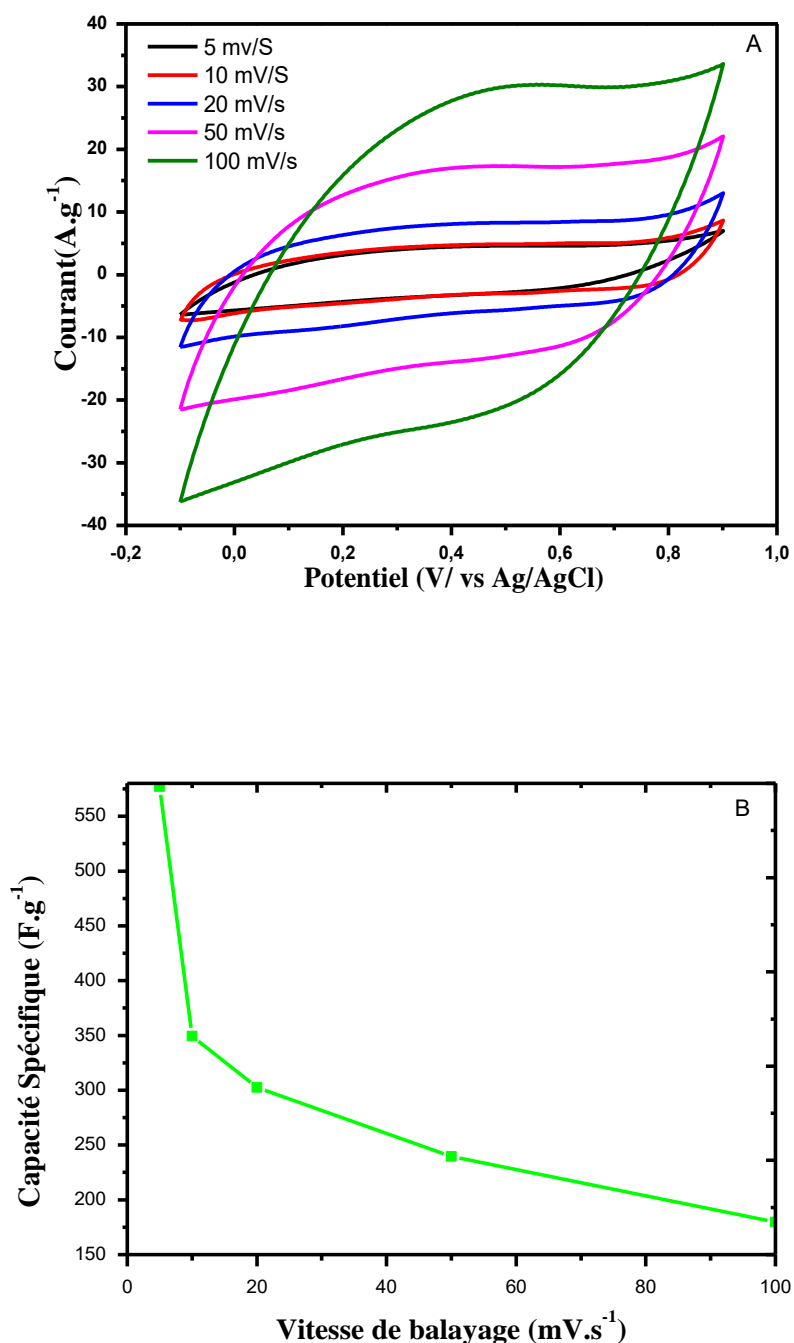
**Figure III.7.** Voltampérogrammes cycliques des électrodes de  $\text{MnO}_2$ -HT et  $\text{MnO}_2$ -MO à  $5 \text{ mV.s}^{-1}$

Wei et al. [19] ont réalisé une étude approfondie de l'influence de la morphologie du  $\text{MnO}_2$  sur ses propriétés électrochimiques en contrôlant les conditions de synthèse. Ils ont montré que la capacité de stockage du  $\text{MnO}_2$  est étroitement liée à sa morphologie, à ses nanostructures et à sa surface spécifique. Rappelons que L'irradiation micro-onde s'est avérée être une méthode efficace pour obtenir une dispersion homogène de microsphères de  $\text{MnO}_2$



avec des nano-aiguilles à leur surface, ce qui confère au matériau une mésoporosité et une large surface spécifique. Le caractère mésoporeux du MnO<sub>2</sub>-MO présente plusieurs avantages pour les applications électrochimiques. En effet, il permet d'améliorer la conductivité électrique du matériau en offrant des chemins de conduction plus courts et plus directs pour les ions. De plus, la structure mésoporeuse facilite la diffusion rapide des ions à travers les pores, réduisant ainsi la résistance de transfert de charge [20]. Plusieurs travaux ont rapporté une performance électrochimique supérieure pour des structures mésoporeuses [21]. Xu et al. [22] ont préparé de MnO<sub>2</sub> mésoporeux présente une capacité spécifique de 201 F.g<sup>-1</sup>. Une bonne performance électrochimique de birnessite-MnO<sub>2</sub> mésoporeuse synthétisé par la méthode hydrothermale assistée par micro-onde a été observée dans l'électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1 M, avec une capacité spécifique de 165 F.g<sup>-1</sup> à 1,6 A.g<sup>-1</sup> [23].

La Figure III.8 présente l'effet de vitesse de balayage (5-100 mV.s<sup>-1</sup>) sur la réponse de voltampérométrie cyclique (a), et sur l'évolution de la capacité spécifique (b) de la poudre de MnO<sub>2</sub>-MO. La figure III.8 montre que l'augmentation de la vitesse de balayage conduit à une augmentation progressive du courant anodique et cathodique, ainsi qu'à une distorsion progressive de la forme rectangulaire du voltammogramme. Une diminution de la capacité spécifique est aussi observée. A faible vitesse de balayage, les ions Na<sup>+</sup> de l'électrolyte ont suffisamment de temps pour diffuser vers toute la surface les de la matière active, ce qui conduit à une réaction redox complète et une capacité spécifique élevée. En revanche, à mesure que la vitesse de balayage augmente, le temps nécessaire à l'intercalation/extraction est réduit. Par conséquent, les ions Na<sup>+</sup> ne peuvent atteindre que la surface externe de l'électrode et la surface interne contribue peu aux processus de charge-décharge. Cela se traduit par une déformation de la forme rectangulaire de voltammogramme et une baisse de la capacité spécifique [24].

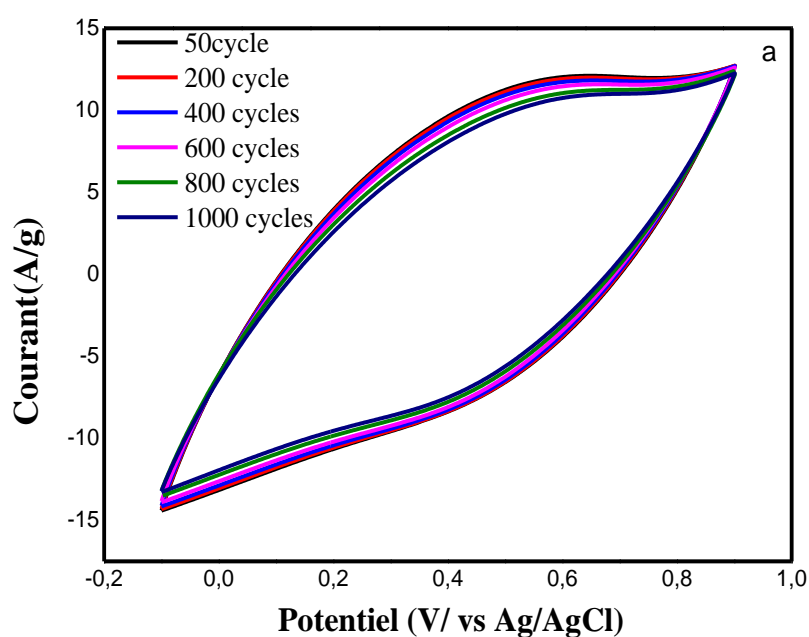


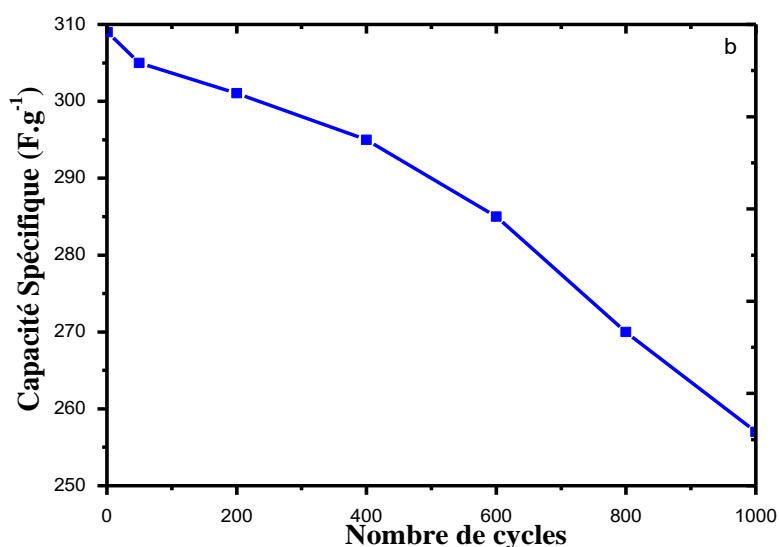
**Figure III.8.** (a) Voltammogrammes cycliques de MnO<sub>2</sub>-MO dans l'électrolyte de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) à des différentes vitesses de balayage, (b) La variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage

En plus de la haute capacité spécifique, la stabilité cyclique est une caractéristique cruciale des matériaux présentant une performance électrochimique élevée.

L'étude de la stabilité cyclique de la poudre de MnO<sub>2</sub>-MO a été réalisée à une vitesse de balayage de 10 mV.s<sup>-1</sup> pour 1000 cycles, et les résultats sont présentés dans la Figure III.9 (a, b). Nous observons une légère diminution du courant anodique et cathodique au cours du

cyclage en potentiel, indiquant une bonne stabilité électrochimique du matériau. L'évolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles (Figure III.9. b) révèle une légère diminution de la capacité spécifique au cours des premiers cycles, puis elle se stabilise. En effet, La rétention de la capacité spécifique diminue d'environ 4.5% par rapport à la valeur initiale, soit presque  $295 \text{ F.g}^{-1}$  après environ 400 cycles. Au cours des 600 derniers cycles, la capacité spécifique reste relativement stable et diminue très peu. Après 1000 cycles de charge/décharge, la capacité atteint environ  $257 \text{ F/g}$ , soit une perte de 15.7 % par rapport à la capacité initiale. Cela témoigne de la bonne stabilité électrochimique de la poudre de  $\text{MnO}_2$  synthétisée par micro-onde.





**Figure III.9.** (a) Stabilité cyclique de la poudre  $MnO_2-MO$ , (b) Capacité spécifique en fonction du nombre de cycles

Wei et al. [19] ont observé que de nombreuses petites régions défectueuses ou "désordonnées" se forment sur certaines parties du  $MnO_2$  après les tests de cyclage, ce qui a conduit à une diminution de la capacité. La formation de régions défectueuses au sein des nanoparticules de  $MnO_2$  lors du cyclage est attribuée à l'insertion/extraction répétée des ions électrolytiques dans/hors de matériau d'électrode en  $MnO_2$ . Les ions  $Na^+$  de l'électrolyte devraient interagir avec le  $MnO_2$  sur certains sites actifs de la surface par physisorption ou par des réactions redox rapides et réversibles, comme le montre l'équation suivante :

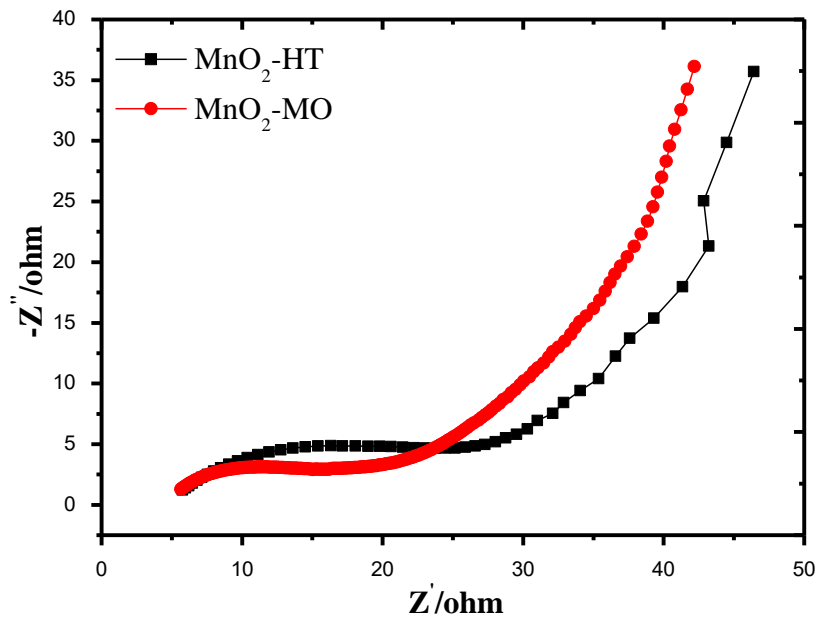


En raison des différentes morphologies et structures du  $MnO_2$ , la formation de régions défectueuses/désordonnées induite par le cyclage diffère d'un échantillon à l'autre. Ce phénomène se traduit par des degrés variables de dégradation de la capacité après le cyclage.

### II.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'étude par Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été réalisée pour mieux comprendre les performances électrochimiques des poudres de  $MnO_2$ . L'analyse a été effectuée dans une gamme de fréquence allant de 100 KHz à 10 mHz avec une amplitude de tension sinusoïdale de 5 mV. Les diagrammes de Nyquist, représentant l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance ( $-Im(Z)$ ) en fonction de la partie réelle ( $Re(Z)$ ), associés aux deux

poudres sont présentés dans la Figure III.10, montrent la même allure, semblable à ceux rapportés dans la littérature pour des électrodes à base d'oxydes de manganèse. C'est-à-dire un demi-cercle dans la région des hautes fréquences, suivi par une ligne droite de pente positive à basse fréquences. Le diamètre réduit du demi-cercle et la ligne presque verticale, indique que le système est en comportement capacitif.



**Figure III.10.** Diagrammes d'impédances des électrodes de  $MnO_2$ -HT et  $MnO_2$ -MO.

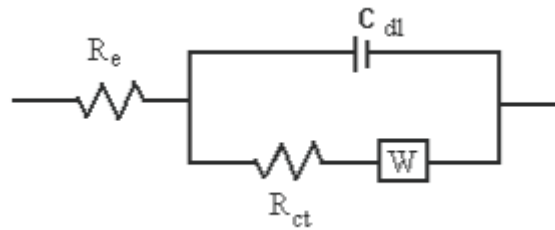
Dans la région des hautes fréquences, l'intersection de la première (1<sup>ère</sup>) point de la courbe avec l'axe des abscisses (x : partie réelle de l'impédance) permet de déterminer la résistance de l'électrolyte  $R_e$ . La taille de demi-cercle donne des informations sur la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$ . Plus le diamètre est petit, plus la résistance est faible. L'intersection de la dixième (2<sup>ème</sup>) point de la courbe avec l'axe (x), permet de déterminer la résistance interne de l'électrode  $R_L$  ( $R_L = R_e + R_{ct}$ ) (voir Figure II.14). Une faible valeur de  $R_L$  est caractéristique d'une conductivité électronique élevée. Dans la région moyenne fréquences, une ligne avec un angle proche de  $45^\circ$ , définissant l'impédance de Warburg W, reflète la diffusion des ions à travers l'épaisseur de la matière active. Aux basses fréquences, le diagramme de Nyquist devient presque vertical, caractérisant la diffusion des ions dans les pores de la matière active [25].

Il est clair que le diamètre de demi-cercle est plus faible pour le  $MnO_2$ -MO que pour le  $MnO_2$ -HT, ce qui indique une conductivité électronique plus élevée pour  $MnO_2$ -MO et un chemin de conduction plus efficace pour le transport des charges. Cette observation confirme

l'hypothèse énoncée précédemment concernant la conductivité électrique plus élevée pour le MnO<sub>2</sub>-MO.

Dans le domaine des moyennes fréquences, le MnO<sub>2</sub>-MO montre la courbe de Warburg la plus courte, Ceci est dû à sa forme poreuse et sa dispersion homogène des particules favorables à la diffusion des ions de l'électrolyte au niveau de l'interface. En revanche, le MnO<sub>2</sub>-HT présente une courbe de transition assez longue, principalement dû à sa structure dense et agrégée défavorable à la diffusion des ions.

On autre, le MnO<sub>2</sub>-MO présente une ligne presque verticale dans le domaine des basses fréquences, indiquant un comportement capacitif, caractéristiques des phénomènes de diffusion des charges dans les pores des matériaux et du transfert aux interfaces électrode/électrolyte. Ces performances sont liés à la présence de la variété cristallographique  $\alpha$ - MnO<sub>2</sub>-MO, qui possède une structure 1D avec des tunnels (2 x 2) et (1 x 1), permettant l'intercalation/extraction des cations alcalins (Na<sup>+</sup>) dans les larges tunnels (2 x 2) (~4.6 Å) [26]. En revanche, La présence de tunnels étroite (1 x 1) dans le  $\gamma$ - MnO<sub>2</sub>-HT empêche l'insertion/extraction des ions, augmente ainsi la résistance de transfert de charge [27]. Devaraj et al. [28] ; Cheng et al. [29] montrent que la forme cristalline de MnO<sub>2</sub> influence ses performances électrochimiques. Les petits tunnels de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> limitent le stockage de cations, tandis que les grands tunnels de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> le favorisent. D'autres recherches menées par Xu et al. [30] ; Lee et al. [31] ont même révélé que les anions de liquides ioniques aprotiques, bien plus larges que les ions alcalins, peuvent également être stockés dans les tunnels de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>. Ces résultats corroborent les observations précédemment obtenues avec la voltampérométrie cyclique (CV). On peut conclure que le MnO<sub>2</sub>-MO présente une conductivité électrique améliorée, un transfert de charge plus rapide et une diffusion des ions de l'électrolyte plus facile au sien de l'électrode, ce qui explique leurs meilleures performances électrochimiques. Afin d'obtenir des informations quantitatives sur les propriétés électrochimiques, un circuit équivalent a été utilisé pour simuler les données d'EIC. Le circuit électrique équivalent qui donne le meilleur ajustement avec les courbes expérimentales est représenté sur la Figure III.11 qui est appelé aussi circuit de « Randles » [32]. Ce circuit est composé d'une résistance de l'électrolyte  $R_e$ , de la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$ , de la capacité de la double couche à la surface électrolyte/matière active  $Cdl$ , de l'impédance de Warburg  $W$ . les valeurs de différentes variables sont indiquées dans le Tableau III.2. Ces valeurs sont obtenues à l'aide du logiciel d'ajustement de paramètres ZView.



**Figure III.11.** Circuit équivalent de Randles utilisés pour simuler dans tout le domaine de fréquences

**Tableau III.2.** Valeurs des composantes du circuit électrique équivalent

|                           | $R_e$ ( $\Omega$ ) | $R_{ct}$ ( $\Omega$ ) | $C_{PE}$ (mF) | W    |
|---------------------------|--------------------|-----------------------|---------------|------|
| <b>MnO<sub>2</sub>-HT</b> | 7,23               | 155,6                 | 0,145         | 0,34 |
| <b>MnO<sub>2</sub>-MO</b> | 6,226              | 98,7                  | 0,265         | 0,45 |

A partir des résultats exposés dans le Tableau III.2, nous remarquons la diminution des résistances  $R_e$ ,  $R_{ct}$  en parallèle avec l'augmentation de la capacité de double couche. Ces valeurs montrent que la conductivité électrique augmente d'une manière significative pour le MnO<sub>2</sub>-MO. Ce qui concerne l'impédance de Warburg, W, une valeur élevée pour le MnO<sub>2</sub>-MO (0.45) traduit une augmentation du mouvement ionique à l'interface matière active/électrolyte. Ces résultats sont en accord avec les courbes expérimentales d'impédance.

### III. Synthèse et caractérisation du polypyrrole nanocomposite

#### III.1. Protocole expérimental

La synthèse du nanocomposite PPy/ZnO a été réalisée par une simple polymérisation in situ du monomère pyrrole. Une solution contenant 0.2 M de monomère pyrrole ainsi qu'une quantité optimale de ZnO (3 wt% par rapport au poids de l'aniline) a été préparée en dispersant ces composants dans 100 ml d'une solution acide (HCl, 1 mol.L<sup>-1</sup>), puis soumise à une agitation magnétique pendant 30 minutes. Par la suite, 0.2 M de l'oxydant MnO<sub>2</sub> a été ajouté à la solution sous agitation vigoureuse pendant 1 heure, à température ambiante. L'apparition d'une coloration noire dans la solution de polymérisation a indiqué la formation du matériau. Le produit obtenu a ensuite été filtré, lavé à plusieurs reprises avec de l'eau et de l'éthanol, puis séché à 60 °C pendant 24 heures. Un nettoyage de la poudre avec HCl et l'acétone enlève toutes les impuretés indésirables telles que les monomères et l'oxydant MnO<sub>2</sub>. Le même protocole a été suivi pour la synthèse de PPy nanostructuré, cependant, sans l'ajout de ZnO dans le mélange réactionnel.

#### III.2. Techniques de caractérisations

Afin de mieux comprendre le comportement électrochimique des matériaux synthétisés et, par conséquent, d'évaluer leurs performances en tant que matière active pour les supercondensateurs, un ensemble d'analyses a été effectuées. La morphologie, la taille des particules ainsi que la composition ont été examinées à l'aide de la Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectroscopie Dispersive en Energie (MEB-EDS, instrument **Helios G4CX de FEI** Deutschland GmdH). Les phases cristallines ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre **PANalytical X'Pert Pro MPD**, avec une source de rayonnement Cu  $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), sur un intervalle d'angles  $2\theta$  allant de 10 à 80°, et fonctionnant à 45 kV et 30 mA. L'estimation qualitative des phases a été effectuée à l'aide du logiciel High Score Plus, basé sur les fichiers JCPDS PDF-2. L'équation de Scherrer a été utilisée pour déterminer la taille moyenne des cristallites.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), réalisée avec un spectromètre **SHIMADZU de type 8400**, a été utilisée pour identifier les liaisons chimiques et les interactions entre les constituants du composite, sur une plage de nombres d'onde allant de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>.

Les performances électrochimiques des poudres synthétisées ont été évaluées par voltampérométrie cyclique (CV) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) à l'aide d'un potentiostat/galvanostat Autolab de type PGSTAT302N contrôlé par le logiciel



NOVAMASTER. Les expériences ont été menées dans une cellule électrochimique comprenant trois électrodes : une électrode de platine comme contre-électrode, une électrode de référence Ag/AgCl conditionnée en milieu KCl (3 mol.L<sup>-1</sup>), et un graphite à cavité fabriqué au laboratoire comme électrode de travail. Une petite quantité de la poudre, de l'ordre de 1 mg, a été introduite dans la cavité de l'électrode de travail. Les tests ont été réalisés dans une solution aqueuse de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 mol.L<sup>-1</sup>). Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été enregistrées avec une vitesse de balayage de 5 à 100 mV.s<sup>-1</sup>, dans la gamme de potentiels allant de -0.3 à 0.7 V/Ag/AgCl de manière à vérifier le comportement capacitif et la rétention de capacité au cours de 1000 cycles. En se basant sur la courbe de voltampérométrie cyclique, la capacité spécifique peut être estimée par la relation (Eq II. 13). Les mesures d'impédances électrochimiques ont été enregistrées dans un domaine de fréquences de 100 kHz à 10 mHz avec une amplitude de tension sinusoïdale de 5 mV et à raison de 10 points par décade. Les résultats sont présentés dans le plan de Nyquist. Afin d'obtenir des informations quantitatives sur les propriétés électrochimiques, un circuit équivalent a été utilisé pour simuler les données d'impédances électrochimiques.

### **III.3. Résultats et discussion**

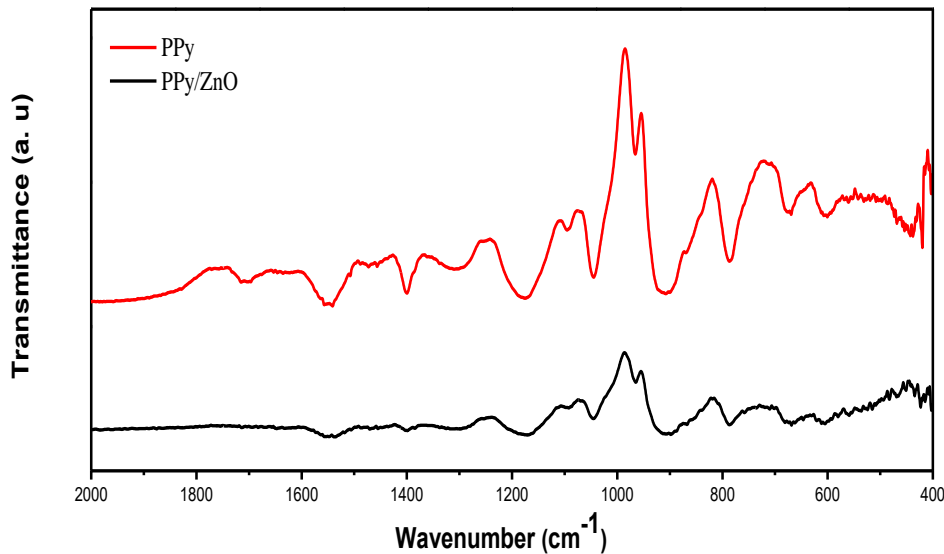
#### **III.3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)**

La spectroscopie FTIR a été réalisée pour identifier les groupes fonctionnels et leurs interactions dans PPy et PPy/ZnO. Les principaux pics caractéristiques de la structure du PPy et de son nanocomposite PPy/ZnO sont illustrés dans la Figure III.12.

Les pics à 1549 et 1400 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations antisymétrique et symétrique des liaisons C-C/C-N dans l'anneau de pyrrole. Les bandes à 1306 et 1044 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibrations de déformation dans le plan des liaisons =C-H et N-H, respectivement. La vibration d'élongation des liaisons C-N à 1173 cm<sup>-1</sup> et la vibration de déformation hors du plan de =C-H à 967 cm<sup>-1</sup> indiquent l'état dopé du PPy [33]. Le pic centré à 1094 a été attribué aux vibrations de déformation des liaisons N-H dans le cycle pyrrolique [34]. La bande enregistrée à 906 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration de déformation dans le plan des liaisons C=C dans le cycle de pyrrolique. Par ailleurs, le pic à la valeur de 782 cm<sup>-1</sup> est causé par les vibrations de déformation hors de plan des liaisons C-H [35].

Le composite PPy/ZnO présente des vibrations caractéristiques identiques à celles du PPy, mais l'incorporation de ZnO a conduit à certaines différences d'intensité et de position des pics du PPy/ZnO. Cette différence indique une forte interaction entre les deux constituants. De

plus, la disparition du pic caractéristique du ZnO révèle son enrobage par le PPy [35]. Cette hypothèse reste à confirmer par d'autres caractérisations.



**Figure III.12.** Spectre FTIR de PPy et PPy/ZnO.

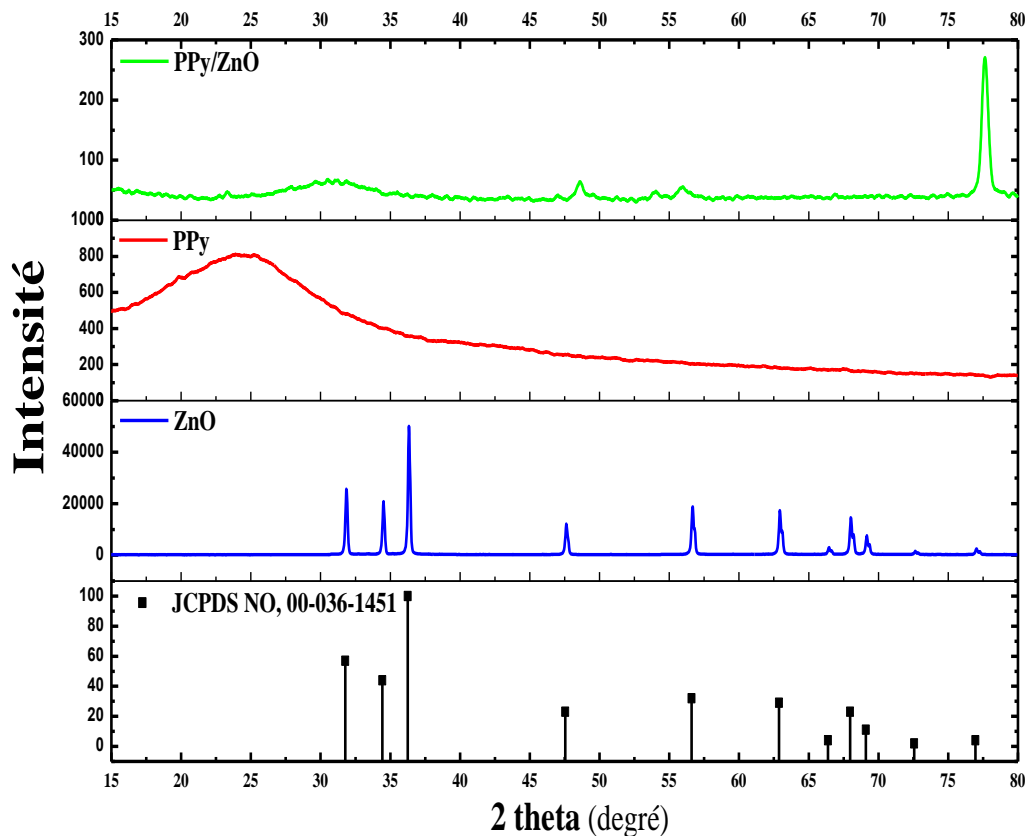
Les principales bandes de déformation et de vibration de l'infrarouge permettant l'identification du polypyrrole nanocomposite ont été observées, ce qui confirme le bon déroulement de la réaction de polymérisation.

### III.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les propriétés cristallographiques de ZnO, PPy et PPy/ZnO ont été étudiées en détail par diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes obtenus sont présentés dans la Figure III.13. En examinant le diffractogramme relatif au ZnO, des pics de diffraction ont été observés aux valeurs de  $2\theta$  de  $31.7^\circ$ ,  $34.4^\circ$ ,  $36.3^\circ$ ,  $47.5^\circ$ ,  $56.6^\circ$ ,  $62.8^\circ$ ,  $66.4^\circ$ ,  $68^\circ$ ,  $69.1^\circ$ ,  $72.6^\circ$  et  $77^\circ$ , correspondant aux plans cristallins (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) et (202), respectivement. Tous les pics de diffraction sont indexés et en bon accord avec la structure cristallographique hexagonale wurtzite selon la carte (JCPDS Carte N° 36-1451), avec des constantes de réseau  $a=3.2 \text{ \AA}$  et  $c=5.2 \text{ \AA}$ , et le groupe d'espace (P63mc). Ces résultats concordent avec plusieurs travaux antérieurs [37].

Le diffractogramme du PPy se traduit par un large pic, caractéristique de matériaux amorphes, dont le maximum se situe aux alentours de  $20\text{-}25^\circ$  correspondant à la poudre de polypyrrole [38, 39]. Dans le cas du nanocomposite, le diagramme DRX combine les pics significatifs caractéristiques, confirmant la présence de ZnO hexagonal wurtzite, ainsi que le large pic caractéristique des matériaux amorphes du PPy, dont le maximum se situe aux alentours de  $30^\circ$ . La disparition de quelques pics de DRX du ZnO indique son enrobage par le PPy, ce qui

confirme les résultats des analyses précédentes. De plus, la forte interaction entre les particules de ZnO et de la PPy conduit à la diminution de l'intensité des pics de ZnO [36].



**Figure III.13.** *Diffractogrammes de Rayons X des ZnO, PPy, et PPy/ZnO.*

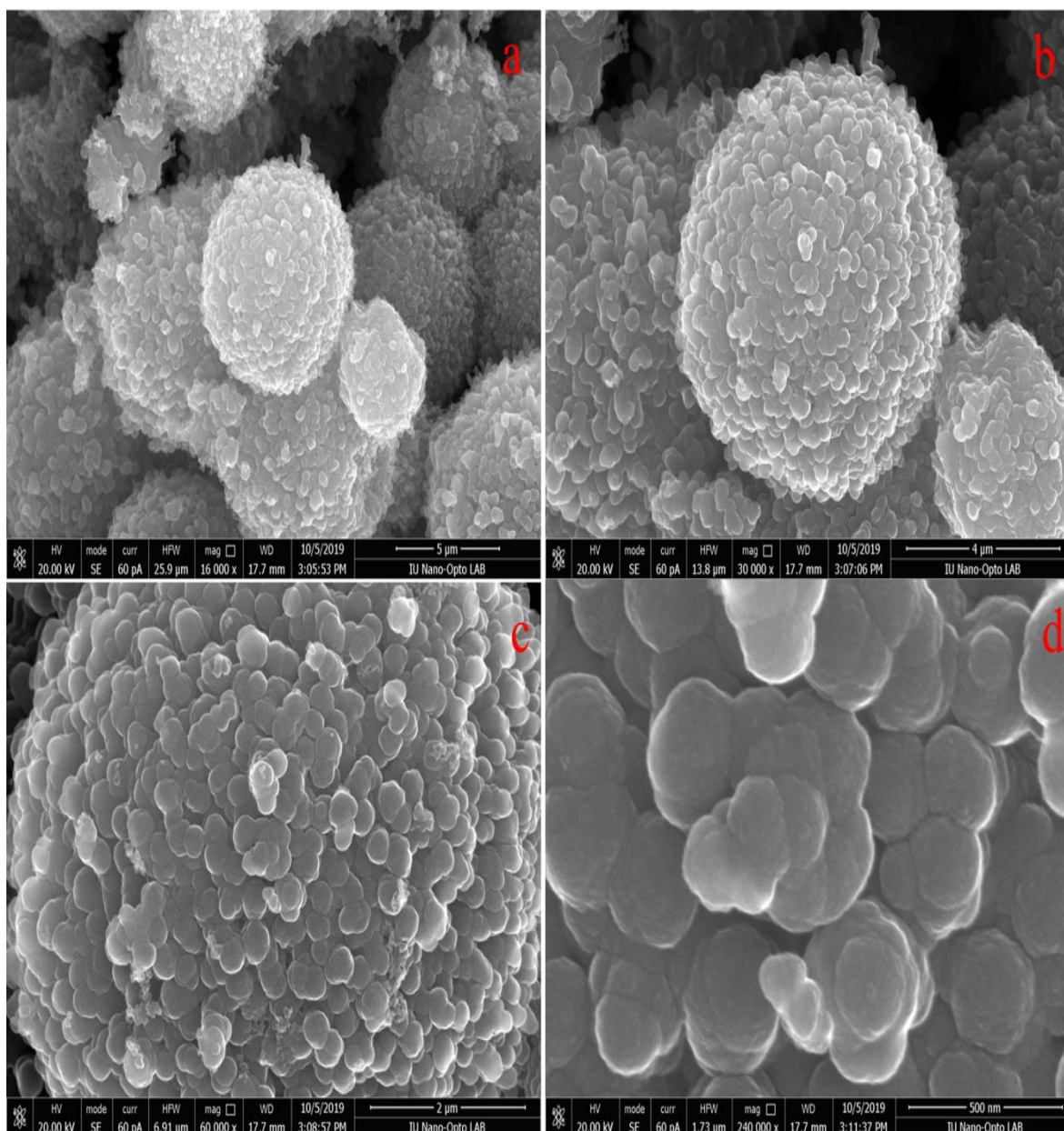
La taille moyenne des cristallites peut être estimée en utilisant la relation de Scherrer, en se basant sur la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction X le plus intense (FWHM). Selon cette relation, on trouve que la taille moyenne des particules est de 48.4 nm pour le ZnO, et 72.7 nm pour le PPy/ZnO. L'enrobage des particules de ZnO par la matrice PPy pourrait être responsable de cette augmentation de la taille moyenne des particules PPy/ZnO.

L'étude cristallographique par DRX a confirmé que le ZnO utilisé n'a pas changé de structure durant la réaction de polymérisation, et que les tailles des poudres synthétisées sont à l'échelle nanométrique.

### III.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB-EDS)

Les résultats de la caractérisation par MEB de la poudre de polypyrrole obtenue par la méthode template réactive sont présentés à la Figure III.14. À faible grossissement, on remarque un agglomérat des particules de forme sphérique, avec une taille entre 4 et 6  $\mu\text{m}$ . Nous remarquons également l'absence de noyau, ce qui montre que nous avons une structure

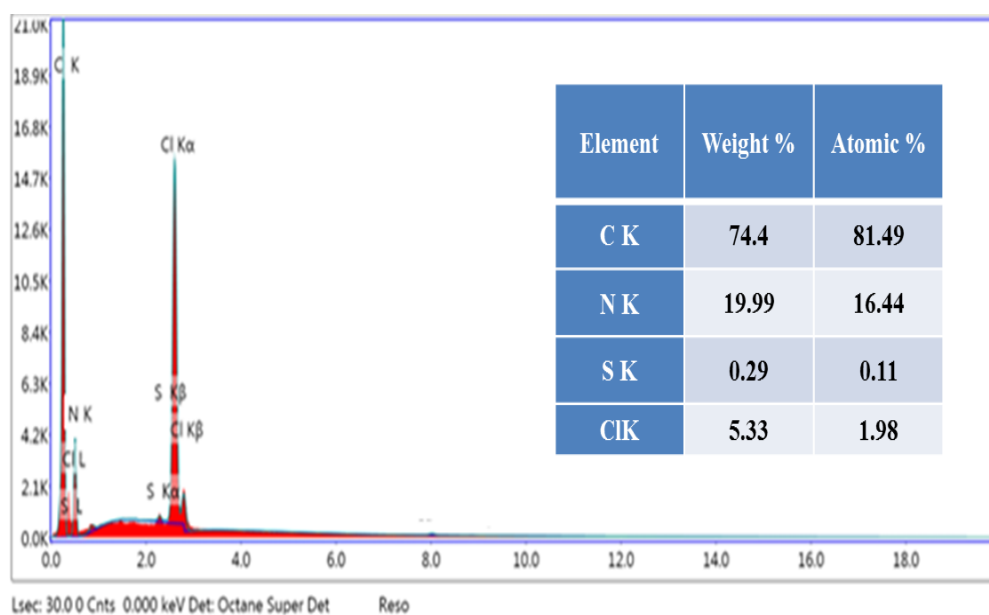
de microsphères creuses. Le fort grossissement permet une description plus précise de ces particules. Il apparaît que ces microsphères sont composées d'aiguilles à la surface, formant des sphères semblables à des oursins de mer. Ces aiguilles ont un diamètre compris entre 150 et 300 nm. On peut voir que le polypyrrole synthétisé a pris la même forme de la poudre de  $MnO_2$  semblable à un oursin de mer utilisée en tant qu'agent oxydant, ce qui confirme que le  $MnO_2$  a joué le rôle d'une template sacrificielle.



**Figure III.14.** Images MEB de faible et forte résolution de la poudre de polypyrrole synthétisée par  $MnO_2$ .

Le résultat de l'analyse élémentaire EDS couplée à la technique MEB-FEG est présenté dans la Figure III.15. L'analyse montre l'apparition des pics aux valeurs de 0.3 et 0.4 keV

correspondant aux éléments carbone "C" et azote "N", respectivement, qui sont les principaux éléments constitutifs du polypyrrole. Ceci confirme le bon déroulement du processus de synthèse de ce polymère conducteur. La présence de l'élément Cl<sup>-</sup> montre que le polypyrrole formé est dopé par ces ions, et par conséquent, dans son état oxydé (conducteur). L'absence des bandes caractéristiques de l'élément manganèse "Mn" confirme leur consommation totale pendant la réaction redox. En effet, le MnO<sub>2</sub> possédant un potentiel électrochimique atteignant 1.23 V dans un milieu acide. Cette valeur est largement suffisante pour oxyder les monomères de pyrrole, dont le potentiel d'oxydation ne dépasse pas 0.7 V. Deux réactions se produisent : la réduction de Mn<sup>4+</sup> en Mn<sup>2+</sup> soluble en solution et l'oxydation de pyrrole en polypyrrole [40]. Ces particules de MnO<sub>2</sub> n'agissent pas seulement comme agent oxydant, mais également comme templates sacrificiels imposant leur forme aux particules de PPy.

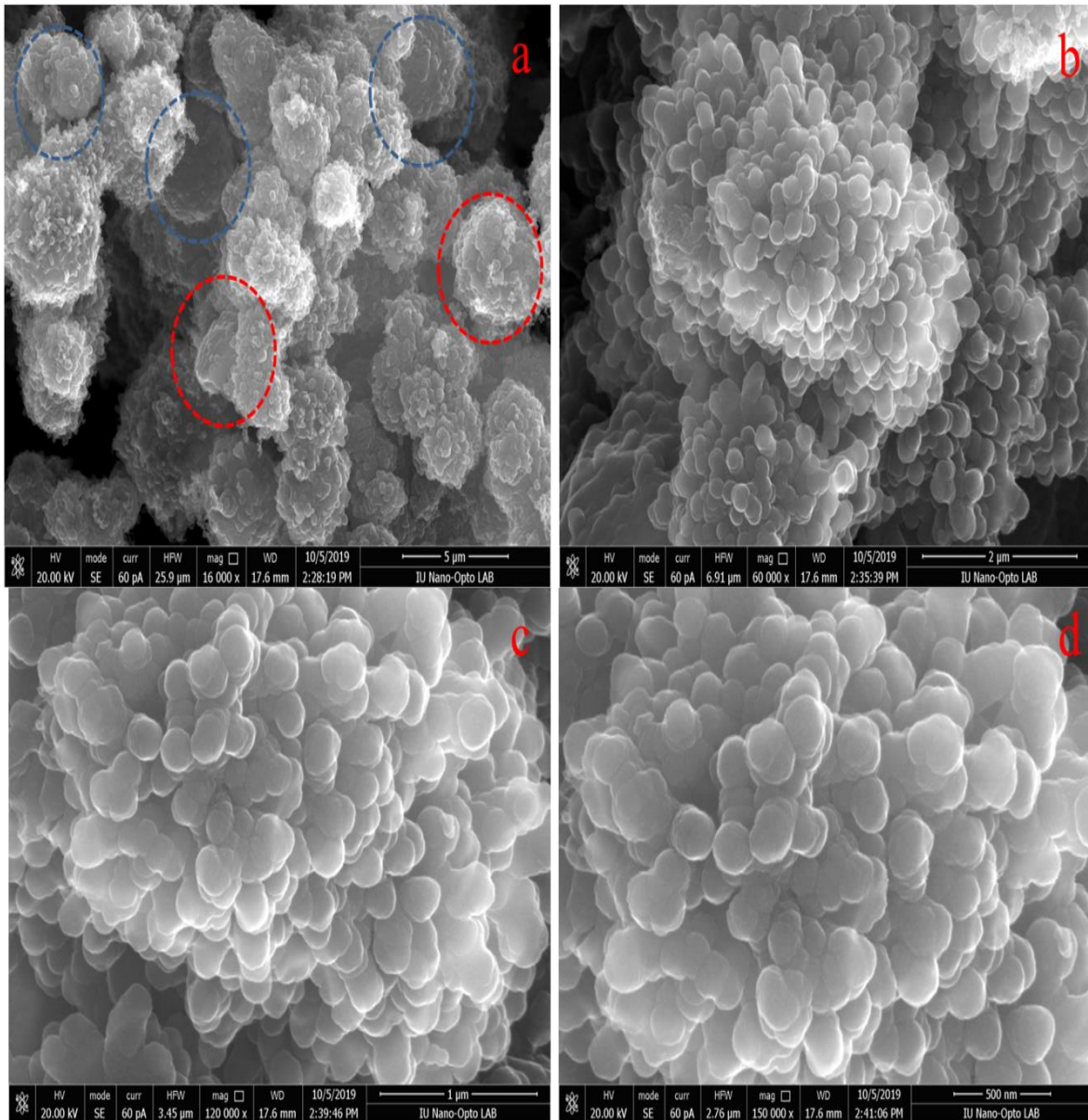


**Figure III.15.** Spectre EDS de la poudre de polypyrrole.

L'examen de la Figure III.16 révèle une morphologie homogène du nanocomposite PPy/ZnO. En effet, on observe la coexistence de particules microsphérique conservant leur forme initiale (cercle bleu) et de particules à morphologie irrégulière (cercle rouge). De plus, une diminution significative de la taille des microsphères (entre 2 et 4 µm) et des aiguilles (diamètre de 60 à 150 nm) est notable. Cette observation met en évidence l'influence de l'incorporation de particules de ZnO sur la morphologie du produit final.

L'absence de ZnO dispersées dans la matrice de PPy confirme leur enrobage et la formation d'une structure « cœur/coquille » ou « core/shell », où le polypyrrole (PPy) forme une coquille autour du cœur de ZnO. Ces résultats corroborent celles obtenus par FTIR et DRX.



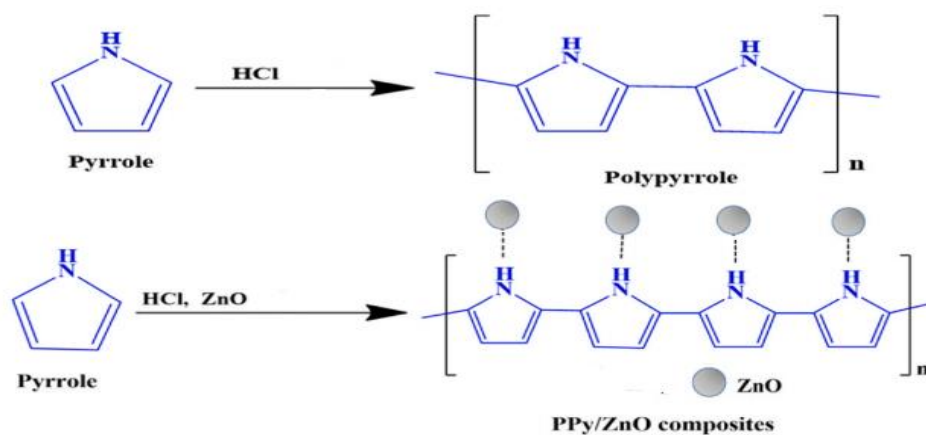


**Figure III.16.** Images MEB de faible et forte résolution de la poudre de *PPy/ZnO*.

### Mécanisme de la Polymérisation.

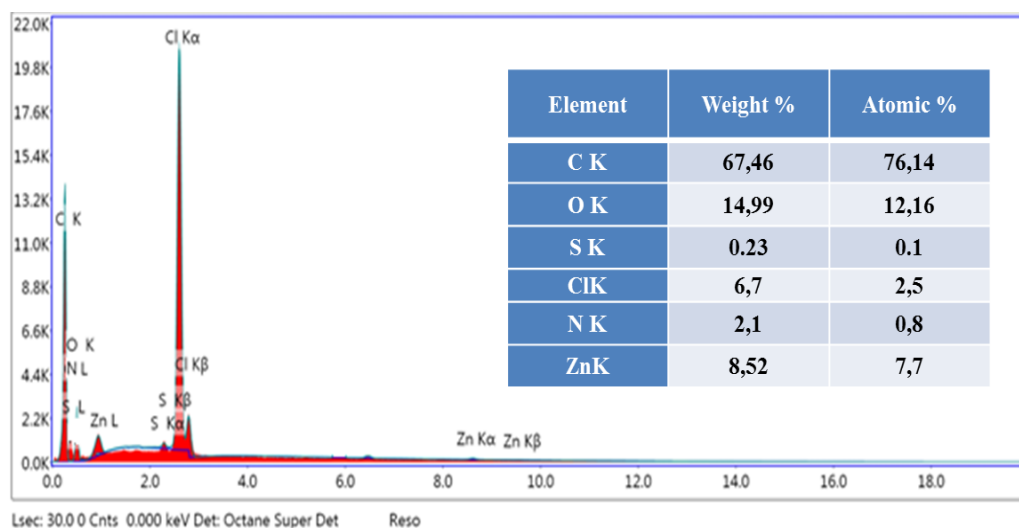
La formation des composites *PPy/ZnO* implique la polymérisation in-situ de pyrrole au sein de solutions de *ZnO*. Ce processus permet une forte interaction entre les deux constituants, aboutissant à la création d'une structure « core/shell ». Les nanoparticules de *ZnO* agissent comme sites de nucléation, favorisant la formation d'une couche de Polypyrrole autour de l'oxyde de zinc. Pour faciliter cette interaction, les particules de *ZnO* peuvent être protonées par un échange d'ions avec l'acide chlorhydrique (HCl). Ensuite, suite à l'addition de Pyrrole-HCl, des ions d'amino se forment et peuvent être greffés sur la surface du dioxyde de zinc par l'intermédiaire des liaisons hydrogènes (H-bonding) entre le proton de groupement N-H et

l'oxygène de ZnO [41]. Cette modification de surface assure la formation de liaisons physiques et/ ou chimiques, conduisant à la formation de nanocomposites stable. Le pyrrole adsorbé sous forme de cations amino réagit ensuite avec l'oxydant  $MnO_2$  pour subir une polymérisation et former la structure "core/shell". Donc, le dopage de Pyrrole avec de l'acide chlorhydrique (HCl) en présence de particules de ZnO conduit à la formation de microsphères PPy/ZnO, où les microsphères creuses de Polypyrrole sont remplies de nanoparticules de ZnO. La Figure III.17 représente le schéma simplifié pour la fabrication de nanocomposites PPy/ZnO.



**La Figure III.17.** Schéma simplifié pour la fabrication de nanocomposites PPy/ZnO.

L'analyse EDS présentée dans la Figure III.18 permet de confirmer la composition du nanocomposite PPy/ZnO. Les deux éléments détectés, C, et N, correspondent aux éléments constitutifs du polypyrrole. L'élément Cl<sup>-</sup> détecté provient du HCl dans l'électrolyte, ce qui indique que le polypyrrole est bien dopé par les ions Cl<sup>-</sup> [42]. La détection de l'élément Zn à 1 KeV et O à 0.5 KeV, confirme l'intégration réussie des nanoparticules de ZnO dans la matrice PPy [43].



**Figure III.18.** Spectre EDS de la poudre de PPy/ZnO.

### III.3.4. Caractérisation texturale

#### III.3.4.1. Isothermes d'adsorption/désorption

Les isothermes d'adsorption/désorption du  $N_2$ , enregistrées pour les poudres PPy et PPy/ZnO sont présentées à la Figure III.19. L'isotherme correspondante à la poudre de PPy/ZnO présentée à la Figure III.19 (noire) est du type IV et de forme H2. Cette isotherme est caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre relative pour des valeurs de  $(P/P_0)$  inférieures à 0,6 et une boucle d'hystérésis à une pression partielle relative élevée. Une telle hystérésis peut être due à la présence de pores polydispersés. Elle est en général observée dans le cas de matériaux ayant une intercommunication mésoporeuse. Les branches d'adsorption et de désorption de l'isotherme relative au PPy sont parallèles et presque verticales caractéristiques de la forme H1 selon l'IUPAC (Figure III.19 (rouge)). Cette forme est observée dans le cas de matériaux ayant une distribution très étroite de mésopores. Une légère augmentation de l'adsorption à faible pression relative indique la présence de micropores dans le matériau PPy. Nous remarquons que la boucle d'hystérésis s'étale sur une gamme de pressions assez large dans le cas de la poudre de PPy/ZnO, ce qui montre que la mésoporosité de cette poudre est plus importante que celle enregistrée dans le cas de la poudre PPy.

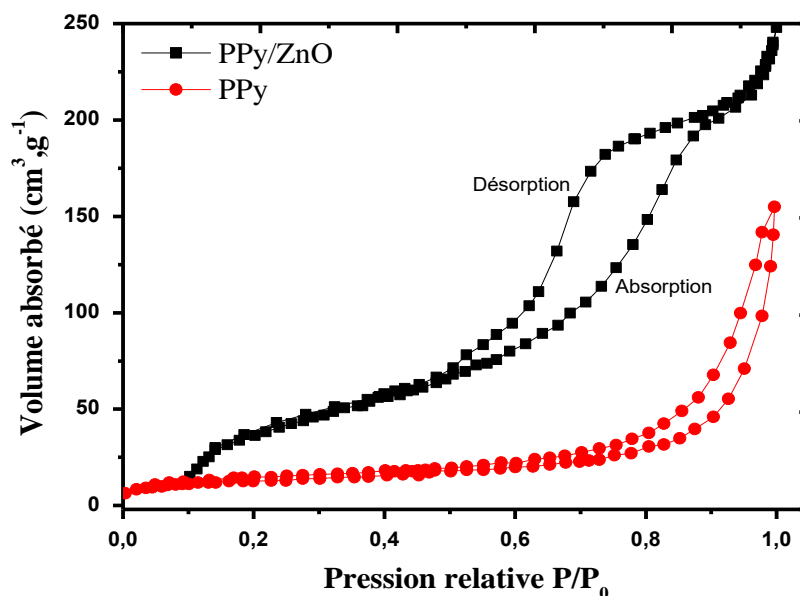


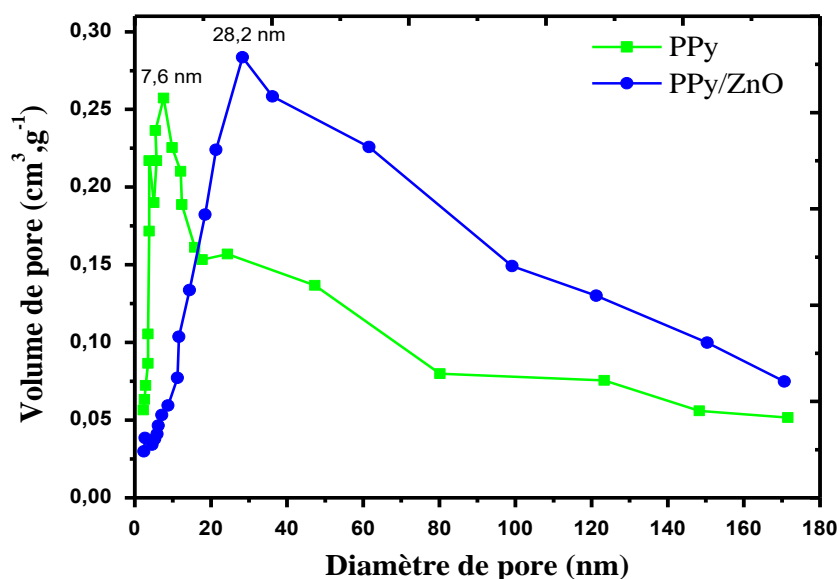
Figure III.19. Isothermes d'adsorption/désorption du  $N_2$  de PPy et PPy/ZnO

#### III.3.4.2. Distribution de la taille des pores (B.J.H.)

La méthode utilisée pour étudier la distribution de la taille des pores des poudres de PPy et PPy/ZnO est la méthode de Barret, Joyner et Halenda, plus connue sous les initiales B.J.H.



Cette méthode consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption/désorption de N<sub>2</sub> à 77 K de type IV. La distribution de la taille des pores dans les deux poudres est illustrée à la Figure III.20. La poudre de PPy/ZnO présente une large distribution de mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm. Le maximum de cette courbe de distribution est atteint pour une valeur de 28.2 nm correspondant à un volume de 0,284 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> (voir Figure III.20). Une présence étroite de macropores et un volume faible de micropores avaient été enregistrés. Dans le cas de la poudre PPy, nous remarquons une distribution plus étroite de mésopores dont le diamètre est compris entre 2 et 17 nm avec une population faible de mésopores dont le volume maximal est atteint à 0,257 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> à 7.6 nm. Nous enregistrons aussi la présence d'un petit volume de micropores. Ces résultats confirment les conclusions issues des isothermes d'adsorption/désorption du N<sub>2</sub>.



**Figure III.20.** Distribution de la taille des pores dans le PPy et le nanocomposite PPy/ZnO.

### III.3.4.3. Surface spécifique (B.E.T.)

La surface spécifique des poudres a été déterminée à l'aide de la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T.) et les résultats sont présentés dans le Tableau III.3.

**Tableau III.3.** Valeurs des surfaces spécifiques de PPy et de nanocomposite PPy/ZnO.

|  | PPy | PPy/ZnO |
|--|-----|---------|
| Surface BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | 44  | 175     |

A partir de ces résultats, nous constatons que l'incorporation de nanoparticule ZnO dans la matrix de PPy engendre l'augmentation de la taille des mésopores et de leurs volumes, et

l'apparition de macropores, ce qui conduit à la synthèse de matériaux présentant une mésoporosité importante. Il est connu qu'une surface spécifique et une porosité élevées favorisent d'autant plus le transport des ions à travers la matière active, ce qui améliore leurs performances électrochimiques.

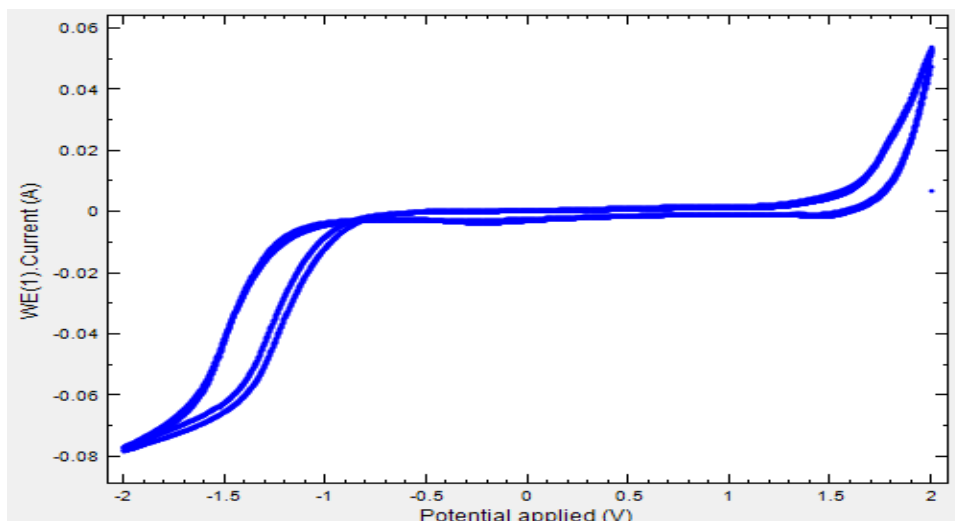
Ces échantillons sont ensuite soumis à des tests électrochimiques afin d'évaluer leurs performances. Cette étude est présentée dans la section suivante, où l'on cherche à établir une corrélation entre les performances électrochimiques des matériaux et leurs caractéristiques physico-chimiques.

### **III.3.5. Caractérisations électrochimiques**

#### **III.3.5.1 Domaine de stabilité électrochimique d'électrolyte**

Une des plus importantes applications de la voltampérométrie cyclique est la détermination du domaine de stabilité électrochimique, c'est-à-dire, l'établissement de la limite de stabilité oxydative et réductive, des solutions électrolytiques. Cette détermination est effectuée en balayant vers des potentiels positifs et négatifs jusqu'à ce qu'une augmentation rapide et subite du courant soit obtenue. Ainsi, en balayant d'abord vers des potentiels positifs une augmentation constante du courant anodique est obtenue à partir d'un potentiel donné (Figure III.21) ce qui suggère l'oxydation d'une des composantes constituant l'électrolyte en question. De même, en balayant vers des potentiels négatifs, il est possible d'évaluer la présence de la réduction d'un des composants de l'électrolyte. Donc, la plage de potentiel comprise entre les deux pics (limites) de courants mentionnés ci-dessus est le domaine de stabilité de l'électrolyte en étude. Il faut noter que le domaine de stabilité d'un électrolyte donné sera différent en fonction de l'électrode de travail utilisée.

La Figure III. 21 présente un voltampérogramme cyclique enregistré lorsque l'électrode de travail vide (absence de matériau actif) est en contact d'une solution aqueuse  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol.L<sup>-1</sup>. L'exploration en potentiel est réalisée dans le domaine compris entre - 2 et 2 V avec une vitesse de balayage,  $V_b = 10$  mV/s. Notons, sur ce voltampérogramme, le domaine de stabilité de notre solution de -0.5 à +1 V/Ag/AgCl. Ce qui nous permet d'effectuer l'étude électrochimique dans cette plage de potentiel pour vérifier que la matière active a bien un comportement capacitif, c'est-à-dire qu'aucune réaction faradique n'a lieu dans la fenêtre de potentiels choisie. Après plusieurs mesures, nous avons choisi la fenêtre de potentiel compris entre -0,3 et 0,7 V/Ag/AgCl qui est proche de la forme idéal rectangulaire de voltampérogramme d'un supercondensateur.



**Figure III.21.** Voltampérogramme cyclique à 10 mV/s montrant la fenêtre de potentiel de stabilité de l'électrolyte  $H_2SO_4$  1 mol.L<sup>-1</sup>.

### III.3.5.2. Voltampérométrie cyclique

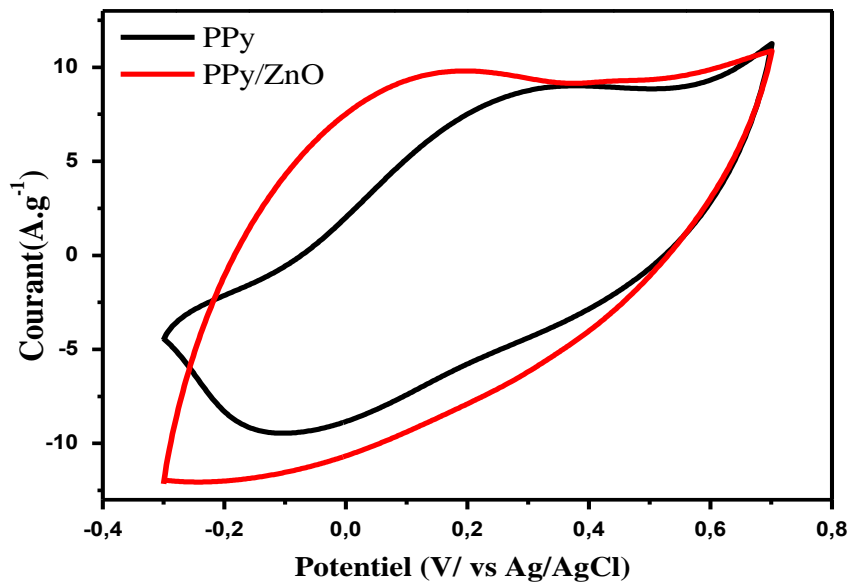
Le caractère capacitif des poudres synthétisées a été évalué par voltampérométrie cyclique dans le domaine de potentiel entre -0.3 et 0.7 V/Ag/AgCl à la vitesse de 5 mV.s<sup>-1</sup>. Dans cette étude comparative, il convient de noter que les valeurs de l'intensité du courant sont exprimées en A.g<sup>-1</sup>, c'est-à-dire rapportées à la masse de la matière active (poudre).

La Figure III.22 montre la courbe représentative du 2<sup>ème</sup> cycle voltamétrique pour le PPy et PPy/ZnO. La forme quasi-rectangulaire des courbes voltampérométrie développée par les matériaux synthétisés révèle leurs caractères pseudocapacitifs. La courbe de PPy montre une faible distorsion provenant de résistance équivalente en série de l'électrode. Selon Lechasseur [44], cette résistance est induite par une distribution hétérogène des tailles de pores, ce qui conduit à de réactions faradiques parasites enregistrées à des potentiels plus cathodiques et/ou plus anodiques illustrée par l'augmentation de la valeur absolue du courant. Ces phénomènes réduisent la capacité spécifique des électrodes en limitant l'accès des porteurs de charge aux interfaces. Un autre facteur qui provoque la distorsion de voltampérogramme est la présence des phénomènes thermiques [45, 46]. D'une manière générale, les effets thermiques sont liés au transport des électrons et des ions dans les conducteurs électroniques et ioniques, ainsi qu'à l'interface électrode-électrolyte. Ces effets varient en fonction des processus de stockage mis en jeu, qu'ils soient faradiques ou non faradiques, et sont induits par différents processus, qu'ils soient irréversibles ou réversibles. Voici quelques-uns de ces phénomènes thermiques :

- Les pertes par effet Joule se produisent dans tout matériau conducteur électriquement. Dans un supercondensateur, ces pertes correspondent à la génération de chaleur liée au

transport des électrons dans les phases solides (électrodes, collecteurs de courant) et aux ions dans les phases liquides (électrolyte, y compris l'électrolyte présent dans les pores des électrodes). L'effet Joule est un processus irréversible lié à la présence des atomes ou des molécules constituant la matière traversée, qui agissent comme un frein au déplacement des porteurs de charge. Les interactions entre les porteurs de charge et ces atomes entraînent des dissipations de l'énergie électrique sous forme d'énergie thermique. Ces dissipations dégradent le rendement électrique des dispositifs de stockage de l'énergie en général.

- Les pertes de polarisation proviennent de la génération de chaleur liée au transfert de charge entre les ions et les électrons à l'interface électrode-électrolyte. Ce phénomène peut être considéré comme un "effet Joule dans une réaction d'oxydo-réduction" car les causes sont identiques à l'effet Joule, mais elles ne concernent que les transferts de charge à l'interface électrode-électrolyte. Seuls les dispositifs employant des électrodes faradiques ou pseudo-capacitives sont concernés par ce phénomène.



**Figure III.22.** Voltampérogrammes cycliques des électrodes de PPy et PPy/ZnO à  $5 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Dans une étude menée par Mi et al. [45], des réactions redox ont été observées pour le polypyrrole pur dans un milieu de  $\text{KCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$  entre  $-0,2$  et  $0,8 \text{ V}$ , mais elles ont disparu dans le cas du composite PPy/PANI. En revanche, dans un milieu d'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ , aucune réaction d'oxydo-réduction n'a été observée pour le PPy pur, tandis qu'elles étaient présentes dans le cas du composite PPy/PANI. Des recherches menées par Li et al. [46] ont

étudié le comportement électrochimique des composites  $\text{MnO}_2/\text{PPy}$  dans un milieu de  $\text{KCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$  à trois plages de potentiel différentes : (de  $-0,8$  à  $0,5 \text{ V}$ ), (de  $-0,3$  à  $0,7 \text{ V}$ ) et (de  $-0,2$  à  $0,8 \text{ V}$ ). Ils ont observé des réactions redox dans les domaines de  $-0,8$  à  $0,5 \text{ V}$  et de  $-0,2$  à  $0,8 \text{ V}$ . En revanche, dans la plage de potentiel entre  $-0,3$  et  $0,7 \text{ V}$ , les voltampérogrammes présentent une forme rectangulaire, ce qui indique une bonne réversibilité électrochimique. Ces travaux révèlent que la restriction du domaine de potentiel entre  $-0,3$  et  $0,7 \text{ V}$  permet d'éviter les réactions faradiques, ce qui induit un comportement capacitif idéal. Il est à noter que le domaine de potentiels influence le comportement électrochimique des matériaux d'électrodes, et donc leur stabilité et leur capacité spécifique.

Nous remarquons que la surface de voltampérogramme correspondant au nanocomposite  $\text{PPy}/\text{ZnO}$  est supérieure à celles enregistrées pour le  $\text{PPy}$  seul, ce qui peut signifier des performances capacitives plus élevées pour le couple  $\text{PPy}/\text{ZnO}$ . Les capacités spécifiques de chaque matériau ont été calculées par intégration des courbes de CV, suivant la formule présentée dans le chapitre II (Eq II.13). Les capacités spécifiques développées pour ces deux matériaux sont  $945 \text{ F/g}$  pour le  $\text{PPy}$  et  $1299 \text{ F/g}$  pour le nanocomposite  $\text{PPy}/\text{ZnO}$ . A partir de ces résultats, nous concluons que la présence du  $\text{ZnO}$  dans le nanocomposite augmente la capacité spécifique par rapport à celle mesurée pour  $\text{PPy}$  seul. Plusieurs chercheurs ont remarqué l'amélioration des performances du supercondensateur en utilisant des électrodes à base du nanocomposite  $\text{PPy}/\text{ZnO}$  [49, 52], ce qui corrobore nos résultats.

Les performances électrochimiques supérieures de  $\text{PPy}/\text{ZnO}$  peuvent être attribuées aux aspects suivants :

- (i) Le  $\text{ZnO}$  et le  $\text{PPy}$  présentent tous deux un comportement pseudo-capacitif excellent, la synergie entre les deux constituants contribuant significativement à la capacité totale.
- (ii) la polymérisation in situ du  $\text{PPy}$  en présence de  $\text{ZnO}$  entraîne la formation de nanocomposite ayant une bonne propriété texturale et morphologique à savoir, structure poreuse, grande surface spécifique ( $175 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), homogène dispersion des particules, et une homogène distribution des tailles de pores, ce qui peut améliorer l'interface entre l'électrolyte et la matière active. En outre, ces avantages fournissent aux ions de l'électrolyte un chemin de transport plus court et plus rapide, en diminuant la résistance de transfert de charge.
- (iii) Le cœur de  $\text{ZnO}$  est en connexion électrique intime avec la coquille de  $\text{PPy}$ , créant un réseau conducteur pour un transport rapide des électrons au sein du matériau « bulk », conduisant à une accélération de processus charge-décharge.

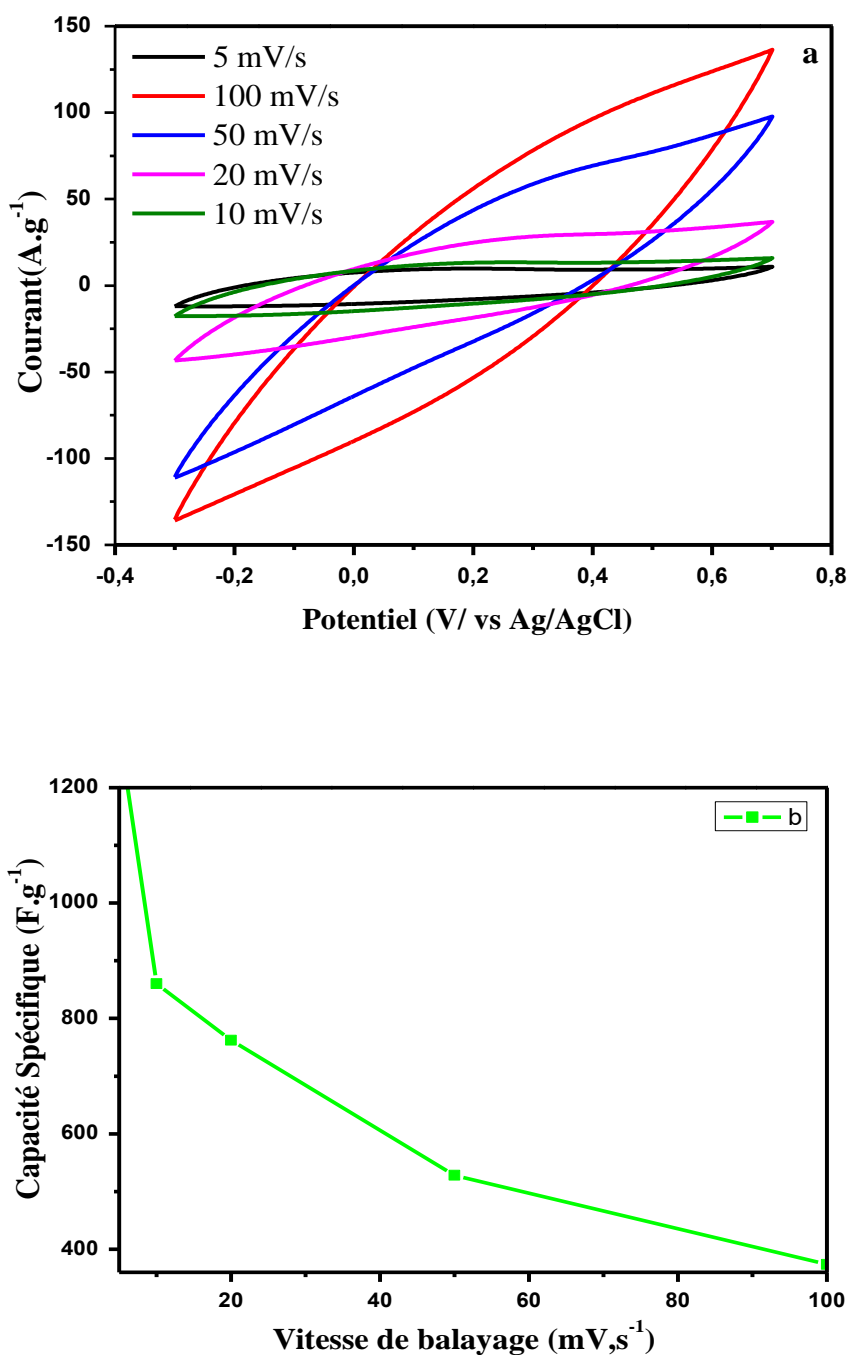
M. Mallouki et al. ont synthétisé le nanocomposite PPy/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour étudier ses performances électrochimiques dans des liquides ioniques. Ils ont remarqué que la synthèse du polypyrrole en présence des particules de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifie la morphologie de composite formé en augmentant sa surface spécifique et en modifiant la distribution de la taille de ses pores. Les interactions entre les nanoparticules inorganiques Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le polymère engendrent l'augmentation de la température de décomposition du polypyrrole et l'augmentation de la longueur de la chaîne conjuguée. Ces modifications structurales conduisent à l'amélioration du comportement électrochimique du nanocomposite par rapport au polypyrrole seul en doublant sa capacité de stockage de charge [53].

#### **III.3.5.2.1. Etude de l'influence de la vitesse de balayage**

La figure III.23. (a) présente l'effet des vitesses de balayage (10, 20, 50, et 100 mV.s<sup>-1</sup>) sur les performances électrochimiques de nanocomposite PPy/ZnO. Lorsque la vitesse de balayage augmente jusqu'au 100 mV.s<sup>-1</sup> les voltampérogramme perdent légèrement leurs forme, mais gardent toujours la forme quasi-rectangulaire, indiquant ainsi des résistances de contact faible et de bon comportement capacitif. De plus, l'augmentation évidente du courant anodique et cathodique avec les vitesses de balayage révèle une bonne capacité de vitesse « good rate capacity » pour l'électrode PPy/ZnO.

La Figure III.23. (b) montre l'évolution de la capacité spécifique de l'électrode PPy/ZnO en fonction de la vitesse de balayage. Le graphe indique une diminution de la capacité spécifique avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Cette dégradation de la capacité peut être expliqué par la cinétique des réactions faradiques lentes, limitant le transport de charges électronique et ioniques ente l'électrode et l'électrolyte. En effet, à des vitesses élevées, une partie des sites actifs devient inaccessible aux ions de l'électrolyte, limitant la surface active disponible pour les réactions électrochimiques. En conséquence, une déformation de la forme quasi-rectangulaire de la courbe voltamétrique, et une chute de la capacité spécifique sont observées. Les mêmes conclusions ont été enregistrées par Yang et Liu. [54], Zhang et al. [55], et Wang et al. [56].

En général, les études sur des électrodes de supercondensateurs à base de polypyrrole ou du nanocomposite sont restreintes à des vitesses de balayage faibles. Ces conditions sont suffisantes pour des systèmes industriels qui nécessitent des performances limitées au domaine du portable [57].



**Figure III.23.** (a) Voltammogrammes cycliques de PPy/ZnO dans l'électrolyte de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) à des différentes vitesses de balayage, (b) La variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage.

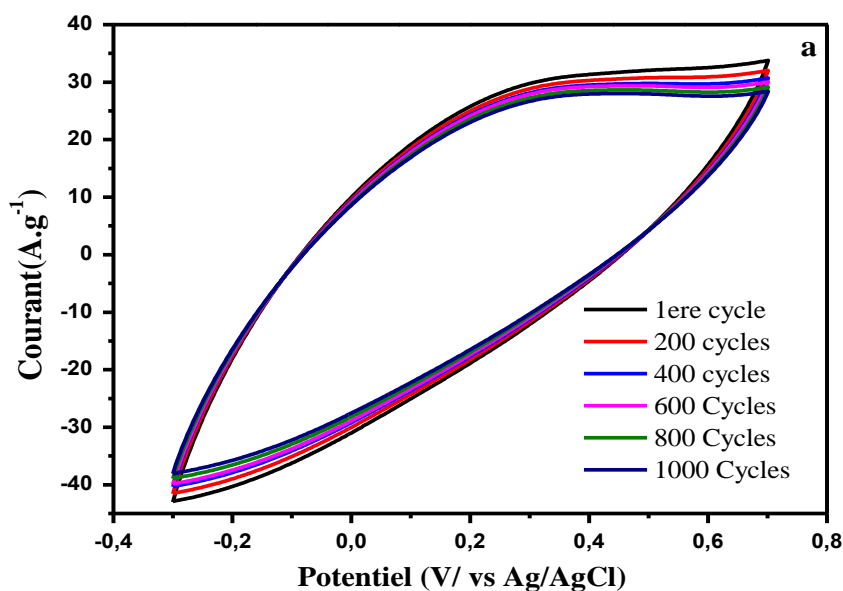
### III.3.5.2.2. Effet du cyclage en potentiels

L'analyse des voltampérogrammes au cours du cyclage permet de mieux comprendre les mécanismes de dégradation des électrodes PPy/ZnO et d'évaluer leur durabilité. Cette analyse est essentielle pour l'optimisation des performances des électrodes et le développement de

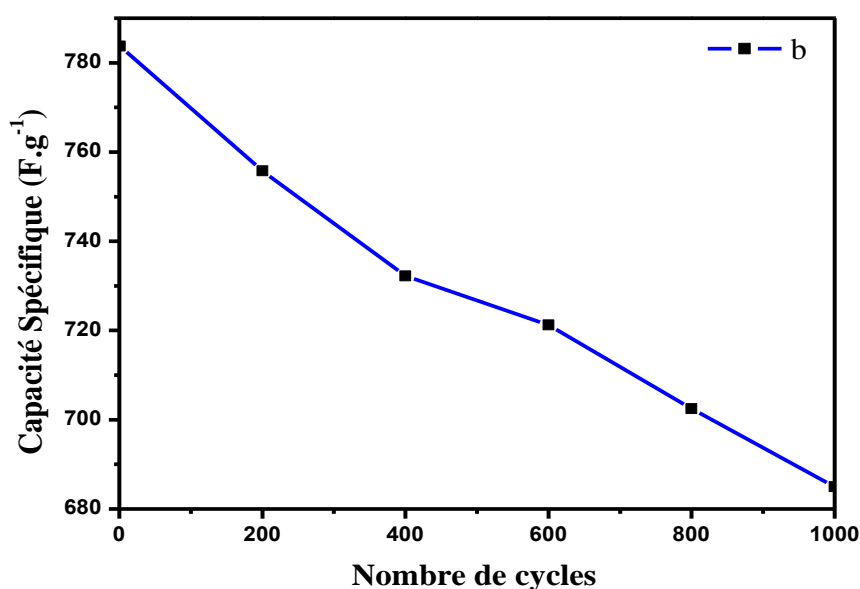
supercondensateurs à haute performance. La stabilité électrochimique du nanocomposite PPy/ZnO a été étudiée par CV à une vitesse de balayage de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ , pour 1000 cycles et les résultats sont présentés à la Figures III.24. (a).

Une faible diminution du courant anodique et cathodique et une déviation de la forme rectangulaire a été enregistrée après 1000 cycles, indiquant la présence d'une résistance interne au sien de la cellule. En effet, Les mécanismes de vieillissement sont principalement attribués aux réarrangements des chaînes polymères au cours du cyclage. Ces réarrangements conduisent à la formation de clusters isolants qui perdent leurs propriétés électrochimiques. Cette perte de performance est liée à la diminution de la conductivité ionique et électronique du matériau.

Le graphique de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles de la poudre PPy/ZnO a été illustré à la Figure III.24 (b). Une légère diminution de la capacité observée au cours des premiers cycles, passant de  $783.75 \text{ F.g}^{-1}$  pour diminuer de 6.5% au 400<sup>e</sup> cycle, avec une capacité de  $732.25 \text{ F.g}^{-1}$ . Après cette légère décroissance, la rétention de la capacité se stabilise jusqu'à atteindre  $685 \text{ F.g}^{-1}$  au 1000<sup>e</sup> cycle, soit une perte totale de 12.5 % de la capacité initiale. Cela démontre que l'ajout des nanoparticules ZnO améliore la reproductibilité et la stabilité au cyclage du nanocomposite PPy/ZnO.







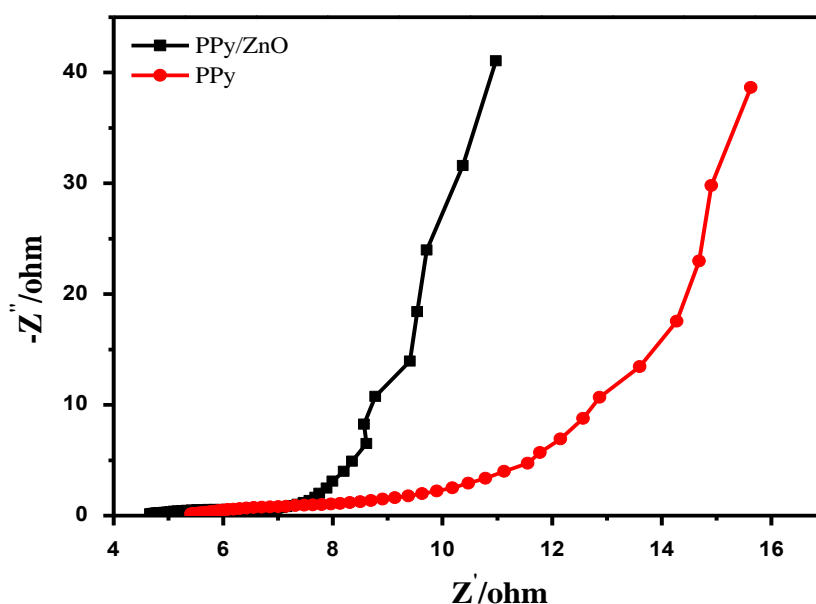
**Figure III.24.** (a) *Stabilité cyclique de la poudre PPy/ZnO*, (b) *Capacité spécifique en fonction du nombre de cycles.*

### III.3.5.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été utilisée pour évaluer l'impact de la morphologie et la structure des poudres synthétisées sur la cinétique des réactions et le mécanisme de stockage de charges. La spectroscopie d'impédance électrochimique a été réalisée à potentiel de circuit ouvert dans la plage de fréquence de 100 kHz à 10 mHz avec une amplitude de tension alternative de 5 mV, et les diagrammes de Nyquist obtenus sont présentés dans la Figure III.25. Les deux diagrammes de Nyquist montrent une allure similaire, avec un demi-cercle dans la région des hautes fréquences, suivi d'une ligne droite de pente positive (proche de 45°) dans la région des basses fréquences et qui se termine par une ligne presque droite parallèle à la partie imaginaire de l'impédance, caractéristiques des matériaux capacitifs. Dans le cas idéal, la remontée capacitive devrait être une droite perpendiculaire à l'axe des abscisses. Cependant, l'observation expérimentale révèle une déviation par rapport à ce comportement idéal. Cette déviation est due à la présence des phénomènes thermiques. Dans le domaine des hautes fréquences, l'interception du premier (1<sup>ère</sup>) point de la courbe coupant l'axe de la partie réelle de l'impédance renseigne sur la résistance de l'électrolyte. Il est évident de constater que cette résistance demeure constante, étant utilisée la même solution. La taille du demi-cercle dans cette région de fréquences permet de vérifier la résistance de transfert de charge. De plus, à partir de la 2<sup>ème</sup> intersection de la courbe de haute fréquence avec de l'axe des abscisses, la résistance interne ( $R_L$ ) peut être observée, qui

comprend la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ), la résistance intrinsèque de la matière active ( $R_i$ ), et la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) [58, 59]. Le demi-cercle présentant le plus petit diamètre, correspondant à l'électrode avec la résistance  $R_L$  la plus faible, est attribué à PPy/ZnO. Cela indique que ce matériau présente un meilleur transfert de charges électroniques. La plus grande valeur de  $R_L$  est associée à la poudre du PPy, caractéristique de la faible conductivité électronique de ce matériau, limitant la percolation au sein de l'électrode. Cette observation confirme l'hypothèse énoncée précédemment concernant la conductivité électronique plus faible du PPy. Dans la région de fréquence intermédiaire, la ligne à  $45^\circ$  est la caractéristique de la diffusion de Warburg  $W$  peut aussi être utilisée pour évaluer les comportements capacitifs des matériaux d'électrodes élaborés dans cette étude. Le nanocomposite PPy/ZnO montre la courbe de Warburg la plus courte avec une pente supérieure à  $45^\circ$  associée à une diffusion et un transport très rapide des ions au sein de la matière active. En revanche, la plus grande valeur de Warburg est trouvée pour le PPy. Cette valeur, correspondant à une pente de  $45^\circ$ , indique une difficulté pour les ions de l'électrolyte à diffuser et pénétrer au sein de la matière active, que ce soit en raison d'un accès limité aux pores ou d'un chemin de diffusion plus long [60]. A basses fréquences, une ligne presque verticale (pente proche de l'infinie) observée pour le PPy/ZnO montre un caractère réversible des processus charge-décharge.

Donc, Le synergique effet entre le PPy et le ZnO confère au nanocomposite un comportement capacitif et des performances électrochimiques attractives [61, 62].



**Figure III.25.** Diagrammes d'impédances des électrodes de PPy et PPy/ZnO.

La modélisation des diagrammes de Nyquist par un circuit électrique équivalent est un outil précieux pour l'interprétation des données électrochimiques. Cette approche permet d'extraire des informations quantitatives sur les différentes contributions correspondant aux différentes plages de fréquence et de caractériser les propriétés électrochimiques des matériaux étudiés.

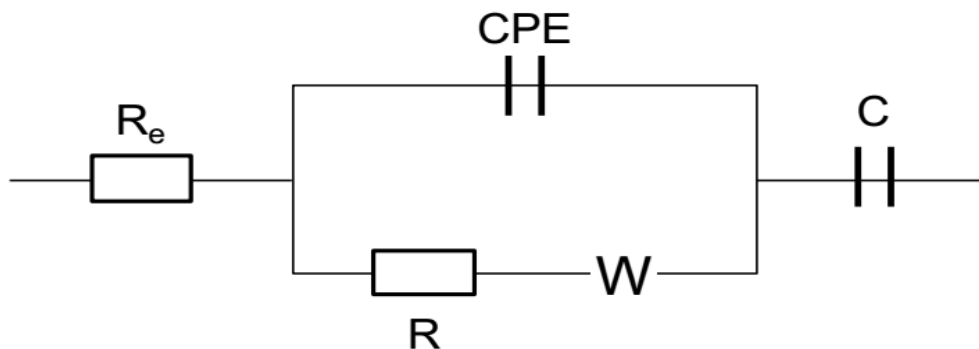
Il est important de noter que plusieurs modèles mathématiques, basés sur des circuits équivalents distincts, peuvent décrire les courbes d'impédance mesurées. Le choix du modèle le plus pertinent dépend de la nature des phénomènes électrochimiques en jeu et de la précision souhaitée dans l'interprétation des données.

Dans cette étude, nous avons choisi d'utiliser le circuit équivalent proposé par Wei et al. [63] pour modéliser les diagrammes de Nyquist obtenus. Ce circuit, représenté dans la Figure III.26, est une extension du circuit de Randles-Ershler (Figure III.11) auquel une capacité  $C$  est ajoutée en série et prend en compte les phénomènes capacitifs et faradiques.

Le circuit de Wei et al. est composé des éléments suivants :

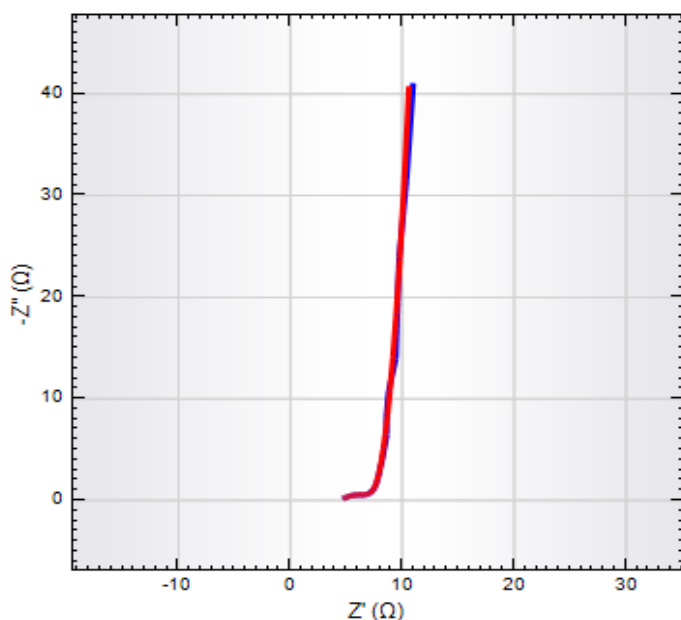
- Une résistance  $R_e$ , représentant la résistance ohmique de l'électrolyte.
- Une capacité CPE, représentant la capacité de la double couche électrique.
- Une résistance  $R_{ct}$ , représentant la résistance de transfert de charge.
- Une impédance de Warburg  $W$ , représentant les limitations de diffusion des ions.
- Une capacité  $C$  ajouté pour prendre en compte les contributions capacitives supplémentaires.

Le circuit équivalent attribué à ces échantillons est le suivant :



**Figure III.26.** Circuit équivalent utilisé pour la modélisation des diagrammes d'impédance.

La Figure III.27 présente les digrammes de Nyquist expérimentales et simulés issu du circuit équivalent proposé par l'interface NOVA. La similitude entre les deux diagrammes confirme la validité du circuit équivalent proposé.



**Figure III.27.** Diagrammes de Nyquist expérimentales (Bleu) et simulés (rouge) correspondants au PPy/ZnO.

Les différentes variables déterminées par modélisation des diagrammes précédents sont représentés dans le tableau. III.4 et 5

**Tableau III.4.** Variables obtenues par modélisation de diagramme d'impédance de PPy.

| Elément    | Paramètre      | Value   | Estimation d'erreur (%) |
|------------|----------------|---------|-------------------------|
| $R_e$      | $\Omega$ (ohm) | 3.215   | 1.863                   |
| $R_{ct}$   | $\Omega$       | 5.926   | 2.501                   |
| $W, Y_0$   | S (siemence)   | 0.01017 | 7.604                   |
| CPE, $Y_0$ | S              | 0.43039 | 2.890                   |
|            | N              | 0.49359 | 3.159                   |
| C          | F (Farad)      | 0.73752 | 2.494                   |

**Tableau III.5.** Variables obtenues par modélisation de diagramme d'impédance de PPy/ZnO.

| Elément    | Paramètre | Value    | Estimation d'erreur (%) |
|------------|-----------|----------|-------------------------|
| $R_s$      | $\Omega$  | 4.7859   | 2.294                   |
| $R_{ct}$   | $\Omega$  | 2.9941   | 4.839                   |
| $W, Y_0$   | S         | 1.0023   | 5.690                   |
| CPE, $Y_0$ | S         | 0.022726 | 8.211                   |
|            | N         | 0.34616  | 4.511                   |
| C          | F         | 0.88413  | 3.130                   |

*Nous présentons dans ce qui suit le protocole expérimental utilisé pour la synthèse du PANI et du nanocomposite PANI/TiO<sub>2</sub>, en utilisant le MnO<sub>2</sub> comme agent oxydant, ainsi que les différentes techniques physiques-chimiques et électrochimiques d'analyse et les résultats obtenus.*

#### **IV. Synthèse et caractérisation du Polyaniline nanocomposite.**

##### **IV.1. Réactifs**

Toutes les solutions ont été préparées à l'aide de l'eau distillée. Le sulfate de manganèse (MnSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O) et le persulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) sont de marque Prolabo. Ces deux produits ont été utilisés pour la synthèse de la poudre de MnO<sub>2</sub>. Les réactifs utilisés pour la synthèse des poudres de Polyaniline et le nanocomposite PANI/TiO<sub>2</sub> sont de marques Fluka pour le monomère Aniline (pureté 97%), Biochem pour le TiO<sub>2</sub> et Merck pour l'acide chlorhydrique (HCl). Les performances électrochimiques des poudres ont été étudiées dans le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (marque Sigma-Aldrich) de concentration égale à 1 mol.L<sup>-1</sup>.

##### **IV.2. Protocole expérimental**

Dans cette étude, le Polyaniline a été préparée par polymérisation chimique oxydative « template réactive », en utilisation de MnO<sub>2</sub> nanostructuré comme agent oxydant. Le nanocomposite PANI/TiO<sub>2</sub> a été élaboré en effectuant une polymérisation d'oxydation in situ de l'aniline-HCl dans une suspension de nanoparticules de l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>). Pour la préparation de nanocomposite, une quantité de 0,2 M de MnO<sub>2</sub> et une quantité optimale de TiO<sub>2</sub> (10 wt% par rapport au poids de l'aniline) ont été ajoutées à 100 mL de solution d'acide chlorhydrique (HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>) sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Ensuite, une quantité de 0,2 M de monomère aniline a été introduite dans la solution, et la polymérisation a été réalisée à température ambiante pendant 1 heure. La formation du nanocomposite PANI/TiO<sub>2</sub> a été indiquée par un changement de couleur en noir verdâtre. La solution obtenue a été filtrée, puis lavée à l'eau distillée et au méthanol afin d'éliminer tout excès d'acide et d'oxydant, avant d'être séchée à 60 °C pendant 24 heures. A titre de comparaison, du PANI pur a été synthétisé en utilisant le même protocole expérimentale, mais sans l'ajout de TiO<sub>2</sub>.

##### **IV.3. Techniques de caractérisations**

Dans cette étude, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées :

1. Microscopie électronique à balayage (MEB) avec analyse de dispersion d'énergie par rayons X (EDX) : Cette technique a été employée pour examiner la morphologie et la taille des particules de PANI et de nanocomposites PANI/TiO<sub>2</sub>. L'instrument Helios G4 CX de FEI

Deutschland GmbH a été utilisé pour cette analyse. La morphologie de surface du TiO<sub>2</sub> a été étudiée à l'aide d'un microscope électronique Leica Stereoscan S-440.

2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) : Cette technique a permis d'identifier les groupes fonctionnels présents dans le PANI, le nanocomposite PANI/TiO<sub>2</sub> et leurs interactions. Les mesures FTIR ont été effectuées sur un spectromètre FTIR SHIMADZU de type 8400, dans la plage de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>.

3. Diffraction des rayons X (XRD) : Cette technique a été utilisée pour analyser la structure cristalline des échantillons à l'aide d'un diffractomètre Phillips X'PERT Pro. La longueur d'onde utilisée était Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), dans l'intervalle d'angle ( $2\theta$ ) situé entre 10° et 80°. Les fiches JCPDS ont été consultées pour identifier les structures cristallines présentes.

4. Performance électrochimique : Les poudres synthétisées ont été évaluées par voltampérométrie cyclique (CV) et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT302N MBA. Ce matériel est piloté par un ordinateur avec l'interface graphique NOVAMaster de la société Metrovt qui permet le suivi de l'acquisition et la modification des paramètres expérimentaux en temps réel. Un montage expérimental composé d'une cellule classique à trois électrodes a été utilisé, avec une cavité en graphite comme électrode de travail [64], une électrode saturée Ag/AgCl comme électrode de référence, et un fil de platine (Pt) comme contre-électrode. L'électrode de référence est choisie selon sa stabilité électrochimique dans l'électrolyte utilisé (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup>), et doit présenter un potentiel constant tout au long de la mesure. De cette façon, ce montage permet de suivre l'évolution des potentiels des électrodes positives et négatives de façon séparée et de déterminer l'intensité générée par la polarisation des électrodes et en obtenir la valeur de capacité. Les électrodes ont été testées en voltampérométrie cyclique dans une plage de potentiel de -0,3 à 0,7 V/Ag/AgCl avec des vitesses de balayage allant de 5 à 100 mV.s<sup>-1</sup>. La capacitance spécifique (F g<sup>-1</sup>) a été calculée en utilisant l'équation (Eq II.13) [64]. EIS a été mesurée dans la plage de fréquence de 100 kHz à 10 mHz avec 5 mV d'amplitude à 5 points/décade.

#### **IV.4. Résultats et discussion**

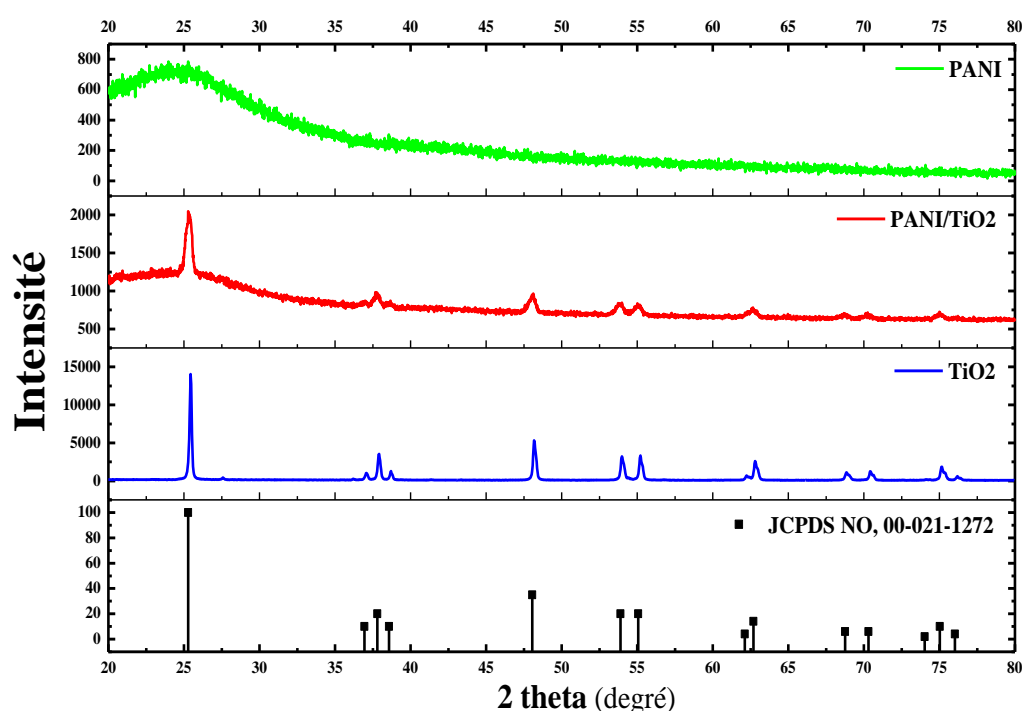
##### **IV.4.1. Caractérisation par diffraction des rayons X**

La Figure III.28 présente les diffractogrammes des rayons X du TiO<sub>2</sub>, du PANI pur et du nanocomposite PANI/TiO<sub>2</sub>. Les pics de diffraction observés pour le TiO<sub>2</sub> correspondent à des valeurs de  $2\theta$  : 25,3°, 37,8°, 48,1°, 54,0°, 55,2°, 62,8°, 70,4° et 75,1°, qui peuvent être attribués aux plans hkl 101, 004, 200, 105, 211, 204, 116, 220 et 215, respectivement. Ces

valeurs indiquent la présence de la structure anatase tétragonale, en accord avec la référence (JCPDS. 21-1272) ayant des constantes de réseau  $a=3.2 \text{ \AA}$  et  $c=5.2 \text{ \AA}$ , et un groupe spatial P63mc. Ces résultats sont cohérents avec plusieurs travaux antérieurs [65, 66].

Le diffractogramme de la poudre de Polyaniline se traduit par un large pic, caractéristique des matériaux amorphes, avec un maximum situé aux alentours de  $20\text{-}30^\circ$ , ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [67].

Le spectre du nanocomposite PANI/TiO<sub>2</sub> confirme la présence de pics caractéristiques correspondant au TiO<sub>2</sub> anatase, indiquant que le processus de polymérisation n'a pas altéré la structure cristalline du TiO<sub>2</sub> dans le matériau nanocomposite. En revanche, la position des pics ne sont pas décalés, mais deviennent plus larges que ceux du TiO<sub>2</sub> seul. Cet élargissement peut être attribué à la taille nanométrique des particules du PANI/TiO<sub>2</sub> obtenues [68].



**Figure III.28.** *Diffractogrammes de Rayons X des TiO<sub>2</sub>, PANI, et PANI/TiO<sub>2</sub>.*

La taille moyenne des particules a été évaluée à partir de la formule de Scherrer, en se basant sur la raie la plus intense à un angle de  $25,3^\circ$ . Les calculs ont abouti à des tailles moyennes de cristallites de  $89.5 \text{ \AA}$  pour le TiO<sub>2</sub> et de  $28.8 \text{ \AA}$  pour le nanocomposite PANI/TiO<sub>2</sub> (voir Tableau III.6).

La réduction de la taille des cristallites de TiO<sub>2</sub> dans le composite PANI/TiO<sub>2</sub> peut être attribuée à l'influence des forces électrostatiques entre les particules électronégatives de TiO<sub>2</sub> en solution aqueuse et les cations anilinium pendant le processus de synthèse. En outre, une interaction de type liaison hydrogène (pont hydrogène) se produit entre l'oxygène de TiO<sub>2</sub> et

les atomes d'azote de PANI dans les groupes fonctionnels -NH-, contribuant également à cette diminution. Ces interactions pourraient induire un arrangement contrôlé des particules de TiO<sub>2</sub> dans la matrice PANI [69].

**Tableau III.6.** La taille moyenne des cristallites estimée par la relation de Scherrer.

| <b>Détermination de la taille moyenne des cristallites</b> |                        |                             |
|--|------------------------|-----------------------------|
| Constante de Scherrer, $k$                                 | 0.9                    |                             |
| X-ray wavelength, $\lambda$ ( $A^\circ$ )                  | 1.5406                 |                             |
| <b>Sample</b>  | <b>TiO<sub>2</sub></b> | <b>PANI/TiO<sub>2</sub></b> |
| FWHM, $\beta$ ( <i>radians</i> )                           | 0.158                  | 0.48                        |
| Angle de Bragg, $\theta$ ( <i>radians</i> )                | 0.1993                 | 0.198514                    |
| Taille moyenne des particules, $D$ ( $A^\circ$ )           | 8.95                   | 2.89                        |

#### IV.4.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)

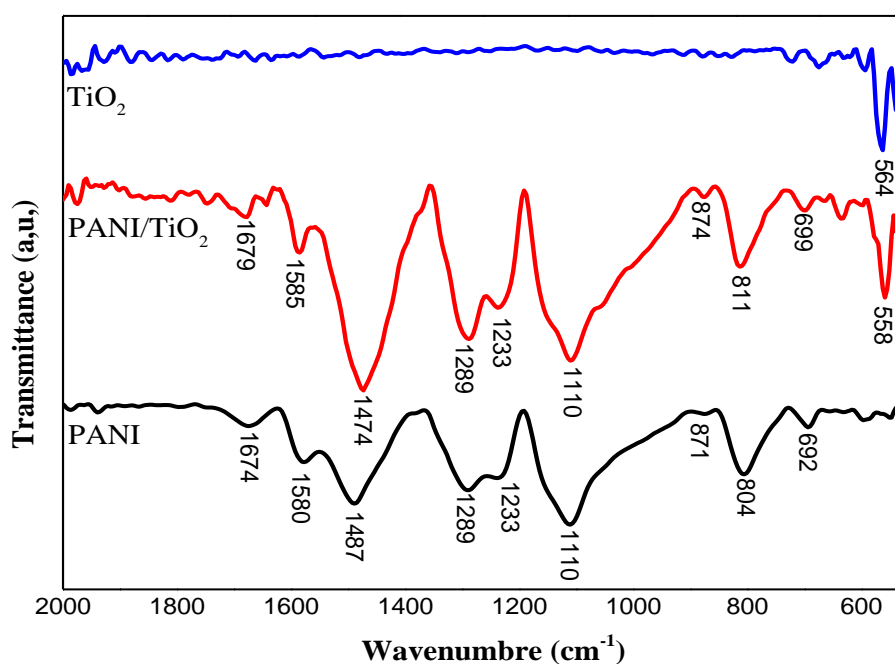
La Figure III.29 présente les spectres (FTIR) des poudres TiO<sub>2</sub>, PANI et PANI/TiO<sub>2</sub> dans une plage de nombres d'onde exploités compris entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup>. Le TiO<sub>2</sub> exhibe un pic caractéristique à environ 564 cm<sup>-1</sup>, assigné à la vibration d'élongation des liaisons Ti-O-Ti [70]. Pour le spectre IR de la PANI, le pic enregistré à la valeur de 1674 cm<sup>-1</sup>, est attribué à la vibration d'élongation des liaisons C=N des anneaux quinoïdes. Les pics observés à environ ~1580 et ~1487 cm<sup>-1</sup> correspondant respectivement à la vibration d'élongation des liaisons C=C des anneaux quinoïdes et benzenoïdes. Les bandes à 1289 et 1233 cm<sup>-1</sup> proviennent du mode d'élongation du C-N des anneaux benzenoïdes. En outre, les pics observés à 1110 et 804 cm<sup>-1</sup> correspondent respectivement à la vibration de déformation dans le plan et hors du plan des liaisons C-H des anneaux quinoïdes, confirmant la formation du sel d'éméraldine (état dopé du PANI). Ces pics sont également attribués au degré de dopage ou de délocalisation des électrons. La bande observée à 871 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à la vibration de déformation des liaisons C-H des anneaux aromatiques 1,4-disubstitués [71, 72]. De plus, le pic observé à 692 cm<sup>-1</sup> indique la présence d'anions dopants (Cl<sup>-</sup>) dans le matériau [73]. Il est noté que l'intensité du pic caractérisant les anneaux de benzène est plus grande que celui des anneaux de quinoïde, ce qui est attendu car la molécule de PANI est formée de trois groupes amines (benzène) et un groupe imine (quinoïde) (voir Figure I.20) et que c'est le sel d'éméraldine qui est formé.

Le spectre FTIR du nanocomposite PANI/TiO<sub>2</sub> est presque similaire à celui du PANI pur, mais la présence de faible quantité de TiO<sub>2</sub> dans le nanocomposite a entraîné le décalage de la



plupart des pics par rapport aux spectres du  $\text{TiO}_2$  et de la PANI pure, aussi qu'un changement dans les intensités relatives. Par exemple, la bande du  $\text{TiO}_2$  à  $564\text{ cm}^{-1}$  s'est décalé vers  $558\text{ cm}^{-1}$  pour le nanocomposite, en raison de la formation de forte interaction entre les particules du  $\text{TiO}_2$  et de la PANI [64]. En outre, les intensités des pics du PANI sont plus fortes que celles du nanocomposite. Cette différence d'intensité est due à l'adsorption des chaînes du PANI pendant le processus de polymérisation par les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ . Cette adsorption affaiblit les modes d'élongation des liaisons C-N dans les chaînes de la PANI, ce qui conduit à une diminution de l'intensité des bandes infrarouge [74, 75].

Ces résultats suggèrent que les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  et de PANI sont bien incorporées dans le matériau nanocomposite et peuvent contribuer à ses propriétés uniques et à ses applications potentielles dans divers domaines tels que le stockage d'énergie.

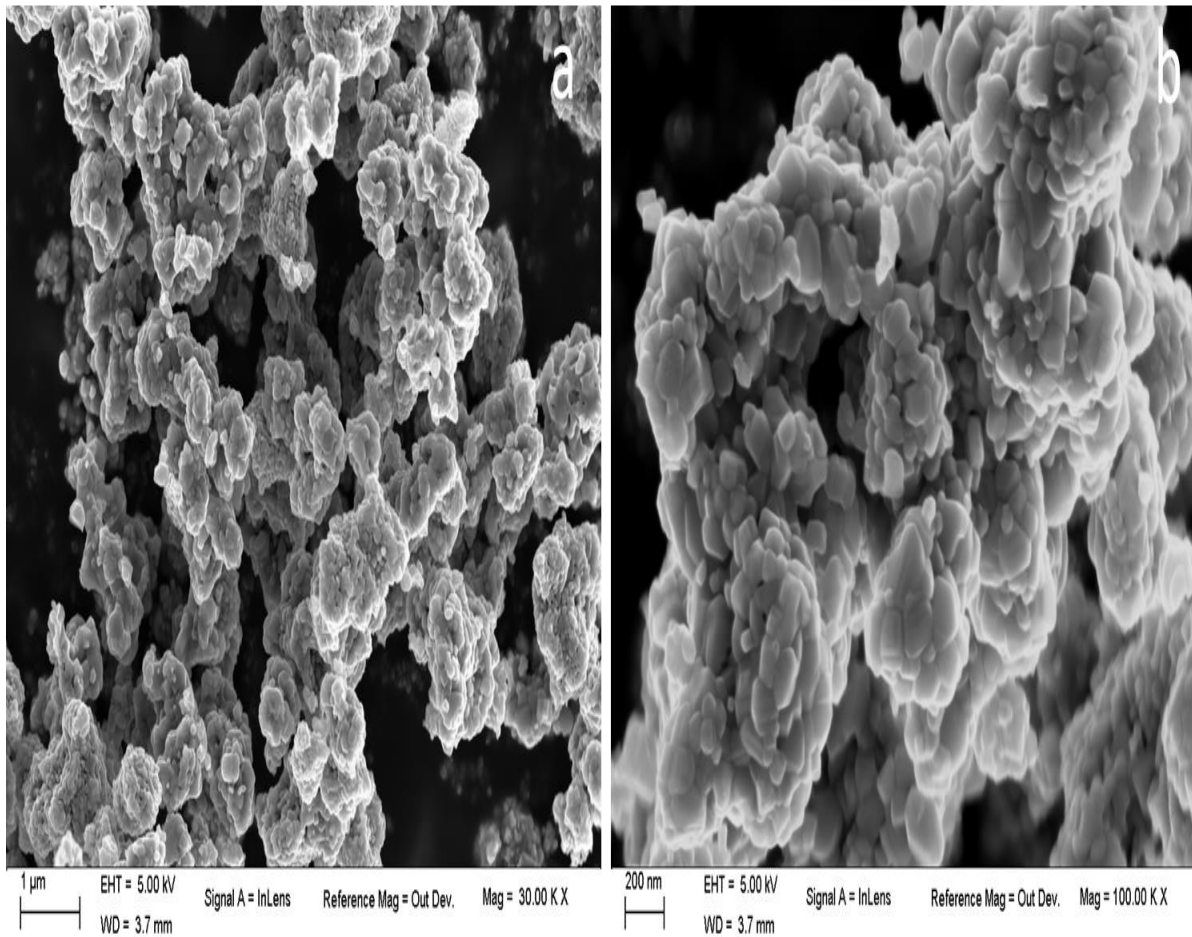


**Figure III.29.** Spectre FTIR de  $\text{TiO}_2$ , PANI, et PANI/ $\text{TiO}_2$ .

#### IV.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB-EDS)

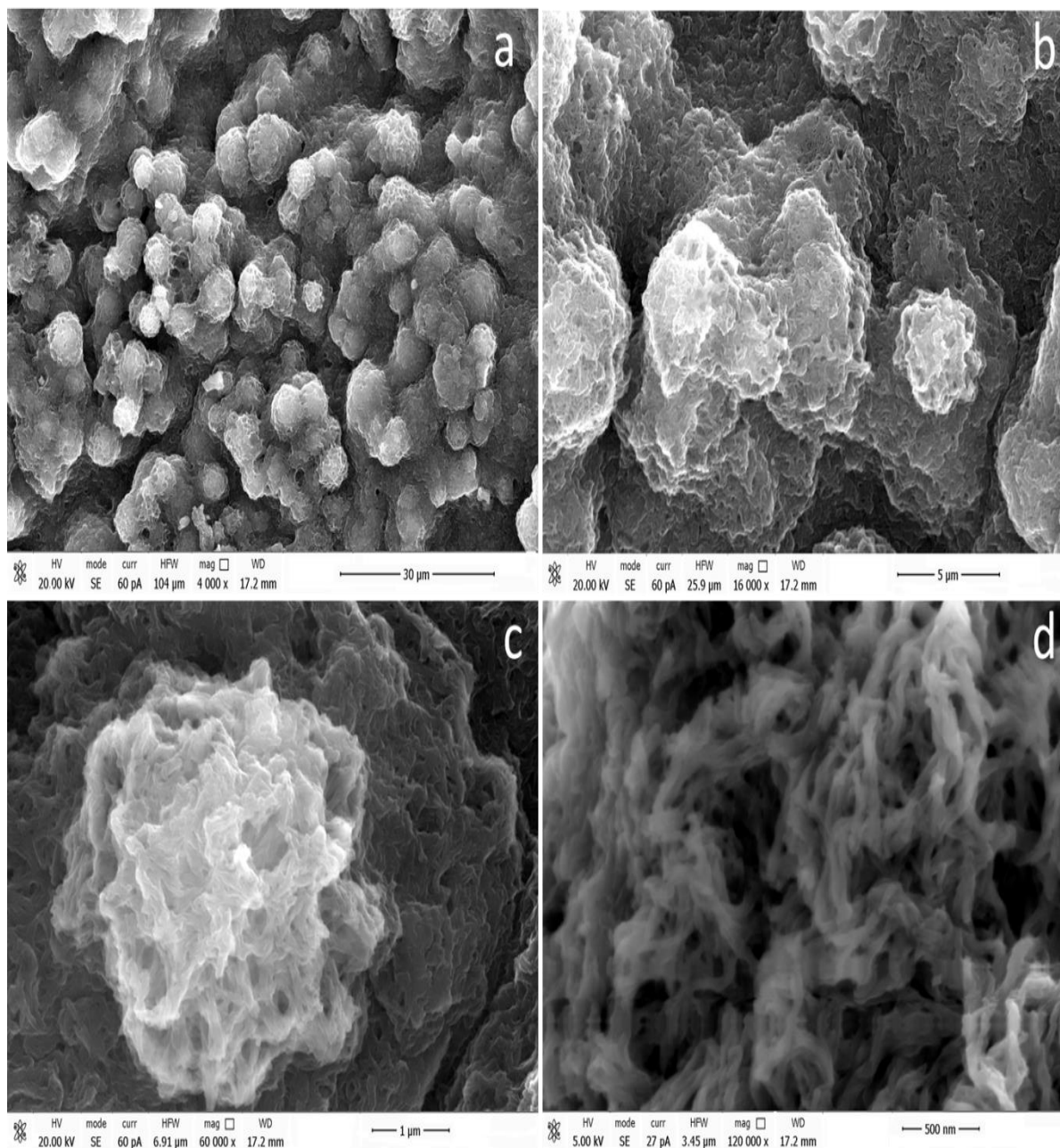
Les poudres de  $\text{TiO}_2$ , de PANI pur et de PANI/ $\text{TiO}_2$  ont été caractérisées par la technique MEB-EDS.

La Figure III.30. (a, b) présente une image MEB de  $\text{TiO}_2$ . On observe que les particules de  $\text{TiO}_2$  se présentent sous forme d'agrégats sphériques dont les tailles varient approximativement entre 50 et 100 nanomètre de diamètre. Ces dimensions sont en bon accord avec les données de diffraction des rayons X (89.5 nm).



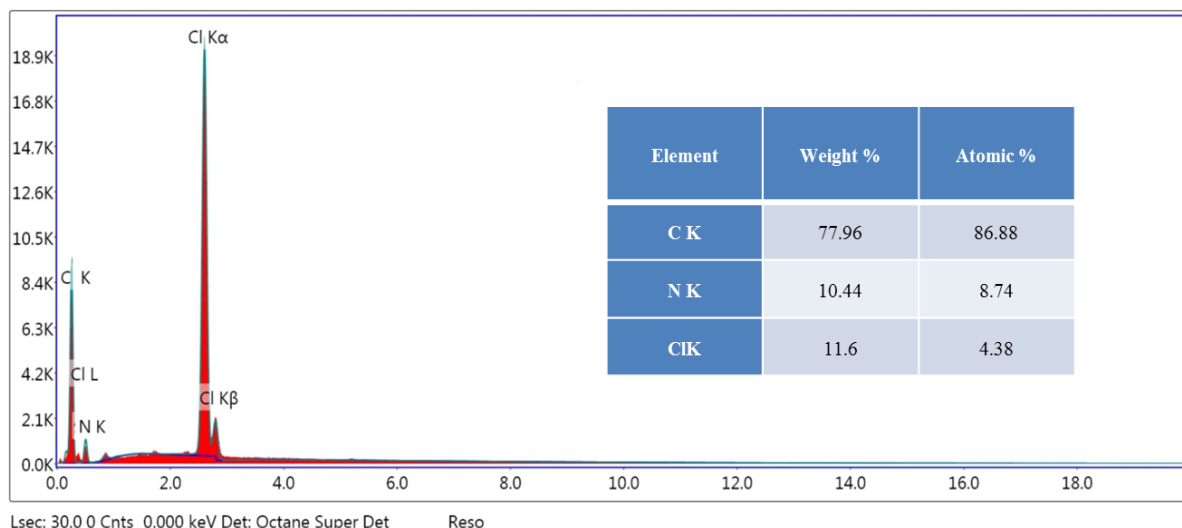
**Figure III.30. (a, b) Images MEB de  $TiO_2$ .**

Les images MEB à basse et haute résolution du PANI pur sont présentées dans les Figures III.31 (a-d). Les résultats révèlent qu'à basse résolution, le PANI pur présente une structure poreuse avec des amas d'agrégats de morphologie en forme de rouleau de coton, composés de nanofibres avec un diamètre variant entre 80 à 200 nm et une longueur de quelque microns. Après un examen plus approfondi en haute résolution, on peut observer que ces fibres sont composées de sous-structures plus petites d'un diamètre de 10 à 50 nm. Ces sous-structures semblent être interconnectées et forment un réseau à l'intérieur des fibres. Cette observation suggère que la morphologie fibreuse du PANI pur est le résultat d'un l'auto-assemblage de sous-structures plus petites plutôt que d'un processus de croissance homogène.



**Figure III.31.** Images MEB de faible et forte résolution de la poudre de PANI synthétisée par  $MnO_2$  [64].

Le résultat de l'analyse élémentaire EDS est présenté à la Figure III.32. Le tableau inséré présente la proportion atomique des éléments (en % poids et en % atomique). Nous remarquons la présence des bandes caractéristiques du Carbone « C » et de l'Azote « N » respectivement à 0.3 keV et à 0.4 keV, principaux éléments constitutifs de la PANI, ce qui confirme la synthèse de ce polymère conducteur. Nous remarquons aussi la présence du Chlore, ce qui montre que la polyaniline formé est dopée par les ions  $Cl^-$  [76, 77]. Nous constatons l'absence totale de l'élément manganèse (Mn) dans la structure de cette poudre.



**Figure III.32.** Spectres EDX relatif au PANI [64].

L'absence de pics de manganèse (Mn) dans le spectre EDX du PANI peut être attribuée à la réaction d'oxydoréduction suivante :



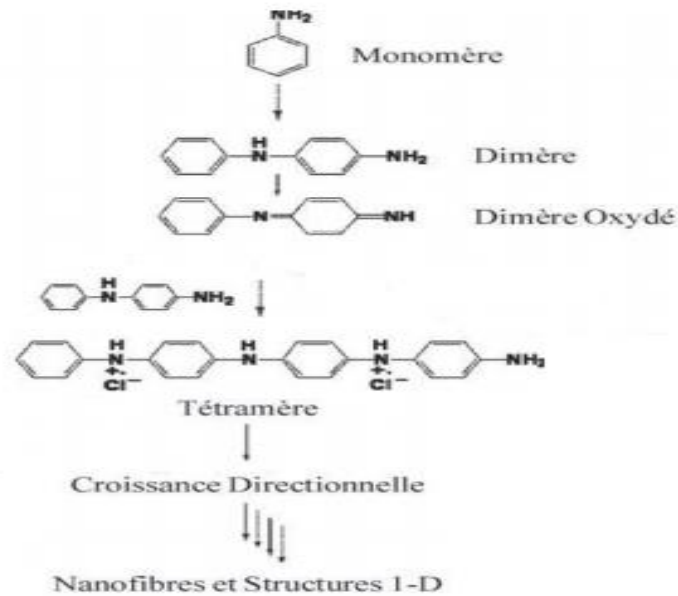
Dans cette réaction, le  $\text{MnO}_2$  agit comme un agent oxydant pour les monomères d'aniline, les transformant en polyaniline (PANI). Le  $\text{MnO}_2$  est lui-même réduit en ions  $\text{Mn}^{2+}$  solubles dans la solution de polymérisation. Cette réaction est corroborée par plusieurs études publiées [78, 79].

### Mécanisme de la Polymérisation.

Selon la littérature, le polypyrrole synthétisé par la méthode « template réactive », prend la forme de poudre de  $\text{MnO}_2$  ressemblant à un oursin de mer [80]. En revanche, la polymérisation oxydative de l'aniline dans cette étude a donné des nanofibres de polyaniline [64]. Diverses théories ont été proposées pour expliquer la formation des différentes nanostructures de la PANI. La formation de nanofibres de PANI peut être interprétée par l'anisotropie du taux de croissance [81]. En effet, au début de la réaction, deux monomères s'oxydent pour former un dimère d'aniline. Le dimère s'oxyde ensuite et se couple avec un dimère réduit pour former un tétramère. Cette réaction exothermique favorise l'oxydation d'autres dimères présents dans la solution. De longs nanofibres d'aniline sont ensuite obtenues à partir des tétramères, favorisant la croissance de la PANI sur leur surface et la formation de structures 1-D (voir figure III.33). Dans le cas de PPy, la réaction entre les dimères et les



monomères conduit à la formation de trimères. Ces trimères favorisent la formation de nanostructures 0-D, comme les nanosphères.

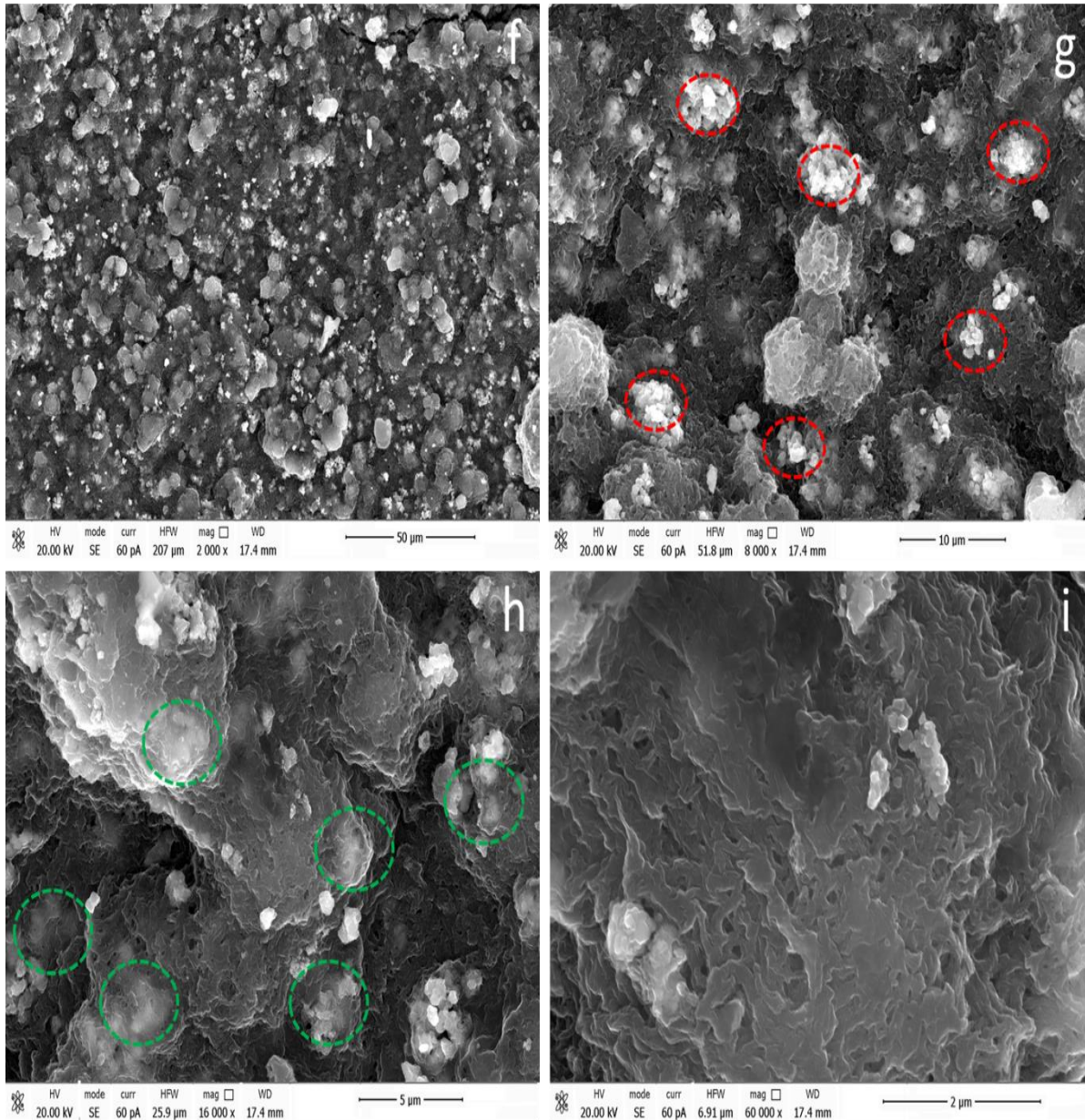


**Figure III.33.** La formation des tétramères et leur rôle dans la synthèse des morphologies unidirectionnelles (1-D).

De plus, les conditions de réaction, telles que la concentration des réactifs, la température, le pH et la vitesse de mélange, peuvent également affecter la morphologie finale du polymère [82]. Par exemple, Selon le pH de la solution, différentes structures sont obtenue. Dans le milieu acide fort ( $\text{pH} < 2.5$ ), les chaînes polymériques de la PANI deviennent insolubles et se repoussent mutuellement. Cette répulsion intrachaîne, combinée à l'insolubilisation, conduit à l'agglomération des nanoparticules. Lorsque le pH augmente légèrement, les interactions interchaînes s'affaiblissent et la répulsion intrachaîne diminue. Cela favorise la formation de structures nanofibrillaires, constituées de nanofibres fines et bien ordonnées. Dans les milieux basiques, les groupes amine de la PANI se déprotonent et les liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyle et amine se renforcent. Cette neutralisation de l'aniline et la formation de liaisons inter-chaînes favorisent la création de gouttelettes séparées. La polymérisation se déroule ensuite à la surface de ces gouttelettes, conduisant à la formation de microsphères. [83].

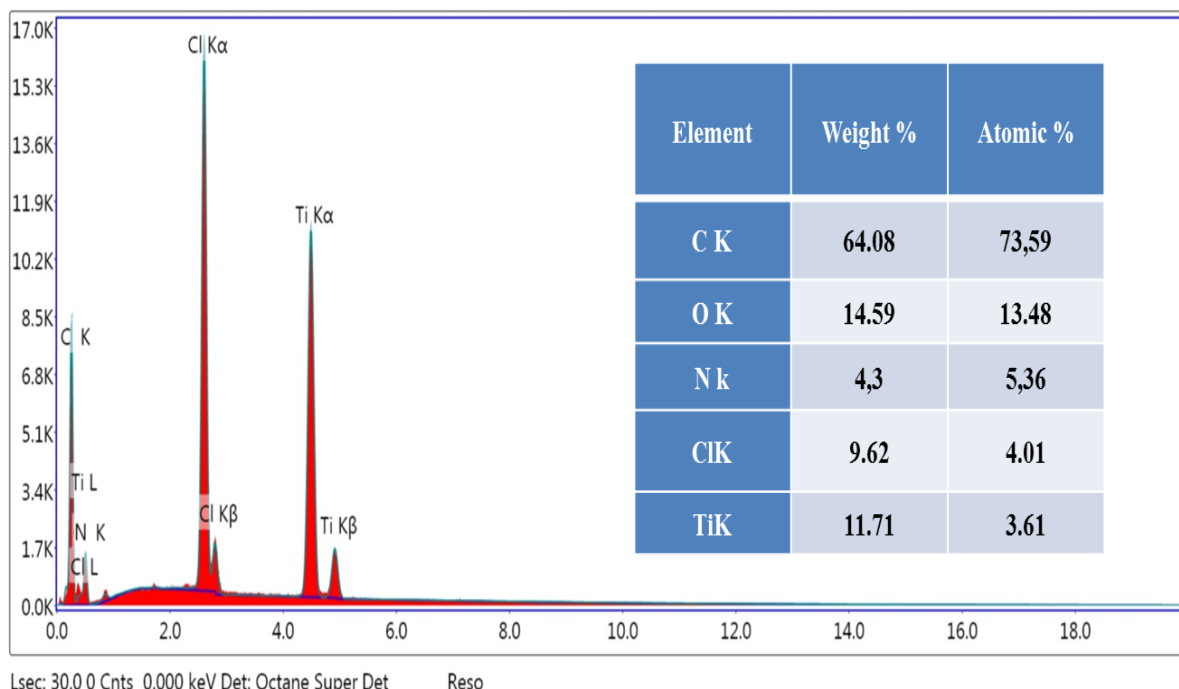
Pour le nanocomposite PANI/TiO<sub>2</sub>. Les images MEB (Figure III.34) montrent une surface rugueuse avec une structure poreuse, indiquant l'incorporation réussie de TiO<sub>2</sub> dans la matrice de PANI. En effet, certaines particules de TiO<sub>2</sub> sont encapsulées dans la matrice polymère (cercle vert), tandis que d'autres sont uniformément réparties dans la matrice de nanofibres PANI (cercle rouge). Les images MEB montrent également que les nanofibres sont bien

définies et ont une largeur uniforme, variant de 80 à 300 nm. L'augmentation significative de la largeur des nanofibres peut être attribuée au rôle joué par le  $\text{TiO}_2$  pendant le processus de synthèse, où il agit comme un site de nucléation pour les molécules de PANI [64].



**Figure III.34.** Images MEB de faible et forte résolution de la poudre de  $\text{PANI/TiO}_2$ .

La Figure III.35 représentant les spectres EDX de  $\text{PANI/TiO}_2$  avec les teneurs atomiques élémentaires correspondants. Les spectres obtenus ont révélé la présence des éléments C, N (provenant de l'aniline), Ti et O (dérivés du  $\text{TiO}_2$ ), et  $\text{Cl}^-$  (anions dopants provenant de HCl). Ces résultats confirment la présence de  $\text{TiO}_2$  dans la matrice de polymères organiques, ce qui indique le bon déroulement de processus de polymérisation [84].



**Figure III.35.** Spectre EDS de la poudre de PANI/TiO<sub>2</sub>.

#### IV.4.4. Caractérisations électrochimiques

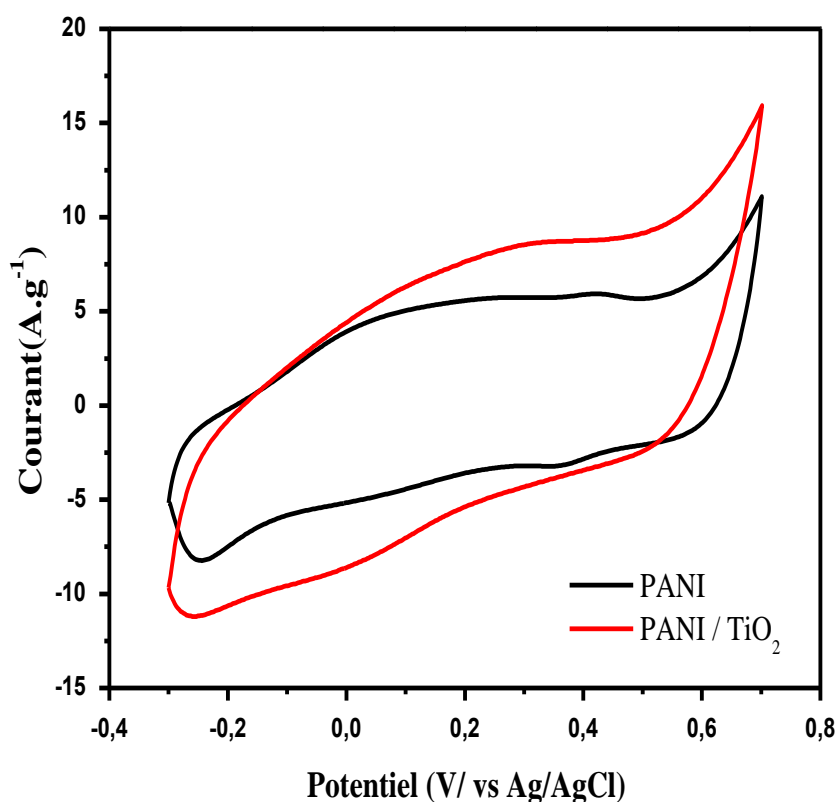
Après avoir terminé l'analyse des propriétés morphologiques et structurales des électrodes PANI et PANI/TiO<sub>2</sub>, nous passons dans cette partie à l'analyse électrochimique par voltampérométrie cyclique suivie de l'impédance électrochimique.

##### IV.4.4.1. Voltampérométrie cyclique

Les voltammogrammes cycliques (CV) présentés à la Figure III.36 ont été enregistrés à travers une fenêtre de potentiel allant du -0,3 à 0,7 V/Ag/AgCl, pour 10 cycles à 5 mV.s<sup>-1</sup>. Ces courbes sont obtenues lors du deuxième cycle du balayage, et les valeurs de l'intensité de courant sont données en A.g<sup>-1</sup>, c'est-à-dire rapportée à la masse de la poudre utilisée.

La forme quasi-rectangulaire et symétrique des courbes CV indique un comportement pseudo-capacitif qui peut être attribué à la transition redox réversible et rapide du PANI entre ses états d'oxydation (dopage/dédopage) de leucoéméraldine à éméraldine et d'éméraldine à pernigraniline [85]. L'absence de pics d'oxydation et de réduction montre que l'électrode se charge et se décharge à un régime constant sur toute la fenêtre de potentiel. Nous remarquons que l'aire sous la courbe CV relatifs à la poudre PANI/TiO<sub>2</sub> s'est révélée plus grande que celle du PANI pur, ce qui suggère un comportement capacitif supérieur. En effet, nous avons déterminé les valeurs de la capacité spécifique des électrodes PANI et PANI/TiO<sub>2</sub> suivant la méthode présentée dans le chapitre II (Eq II.13), basée sur l'intégration des courbes de chaque échantillon. Les capacités développées pour ces deux matériaux sont respectivement 800,25 et

1110 F.g<sup>-1</sup>. Ces valeurs dépassent certaines de celles rapportées dans la littérature (voir Tableau III.7) et peuvent être attribuées à la morphologie nanofibrillaire interconnectées et à la structure poreuse des poudres synthétisés, qui fournisse une grande surface spécifique. Ces caractéristiques facilitent le transfert des ions d'électrolyte et réduisent leurs chemins de diffusion, ce qui conduit à l'amélioration du comportement capacitif [86, 87]. De plus, la  $C_{sp}$  améliorée du nanocomposite PANI/TiO<sub>2</sub> peut être attribuée à plusieurs facteurs. Tout d'abord, la dispersion uniforme des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dans la matrice de PANI, qui peut garantir une plus grande surface interfaciales entre les deux composants, permettant de créer les ponts conducteurs pour le transfert électronique pour un stockage de charge plus efficace. En outre, l'effet synergique entre le PANI et le TiO<sub>2</sub> améliore la conductivité ionique, ce qui permet un transfert de charges facile et rapide à l'interface électrode/électrolyte. L'incorporation de TiO<sub>2</sub> dans la matrice de PANI est donc très avantageuse pour obtenir un comportement capacitif de haute performance [64][88].



**Figure III.36.** Voltampérogrammes cycliques des électrodes PANI et PANI/TiO<sub>2</sub>  
à 5 mV.s<sup>-1</sup>



**Tableau III.7.** Valeurs des capacités spécifiques de PANI et PANI/TiO<sub>2</sub> rapportées dans la littérature [64].

| Matériau /méthode de synthèse | Plage de Potentiel | Electrolyte                           | Cs (F.g <sup>-1</sup> ) à différents vitesses de balayages (mV.s <sup>-1</sup> ) |          |               |              |               | Référence       |
|-------------------------------|--------------------|---------------------------------------|--|----------|---------------|--------------|---------------|-----------------|
|                               |                    |                                       | 5  | 10       | 20            | 50           | 100           |                 |
| PANI/ECP                      | -0.1 - 0.8V        | 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     |  | 861      | 702           | 653          | 496           | [89]            |
| PANI/ECP                      | -0.2 - 0.8V        | 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     |  | 839      | 830           | 615          | 470           | [90]            |
| PANI/ CP                      | -0.1- 0.8V         | 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     |  | 503      | 380           | 270          | 200           | [91]            |
| PANI/ECP                      | 0.25 -0.75         | 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     | 846  | 760      | 735           | 675          | 610           | [92]            |
| PANI/CP                       | 0 - 0.5V           | 2M KOH                                | -  | 113      | -             | -            | -             | [67]            |
| PANI/ECP                      | -0.2 - 0.8V        | 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     | 670  | 640      | 620           | 550          | 515           | [93]            |
| PANI/CP                       | -0.2 – 0.8V        | 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     | -  | 418.2    | 360           | 270          | 148.2         | [94]            |
| PANI/CP                       | 0 - 0.8V           | 0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | -  | 669.6    | -             | 344.3        | 237.5         | [75]            |
| PANI/CP                       | <b>-0.3 - 0.7V</b> | <b>1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> | <b>800.25</b>  | <b>-</b> | <b>552.7</b>  | <b>489</b>   | <b>272.5</b>  | Ce travail [64] |
| PANI/TiO <sub>2</sub> /ECP    | -0.2 - 0.8V        | 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     | 740  | 725      | 690           | 670          | 640           | [95]            |
| PANI/TiO <sub>2</sub> /CP     | 0 - 0.6V           | 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     | 330  | 300      | 250           | 210          | 200           | [96]            |
| PANI/TiO <sub>2</sub> /CP     | -0.2 - 0.8V        | 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     | 180  | 170      | 158           | 95           | 89            | [97]            |
| SPANI/TiO <sub>2</sub> /CP    | -0.2 - 0.8V        | 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     | 356  | 300      | 221           | 138          | 100           | [97]            |
| PANI/TiO <sub>2</sub> /CP     | -0.2 - 0.8V        | 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     | 783  | 591      | -             | 100          | 36            | [98]            |
| PANI/TiO <sub>2</sub> /ECP    | -0.35-0.75         | 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     | -  | -        | 306.5         | -            | -             | [99]            |
| PANI/TiO <sub>2</sub> /CP     | 0 - 0.8V           | 0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | -  | 995.9    | -             | 415.06       | 182.47        | [75]            |
| PANI/TiO <sub>2</sub> /CP     | <b>-0.2 - 0.8V</b> | <b>1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> | <b>1110</b>  |          | <b>954.75</b> | <b>605.6</b> | <b>347.35</b> | Ce travail [64] |

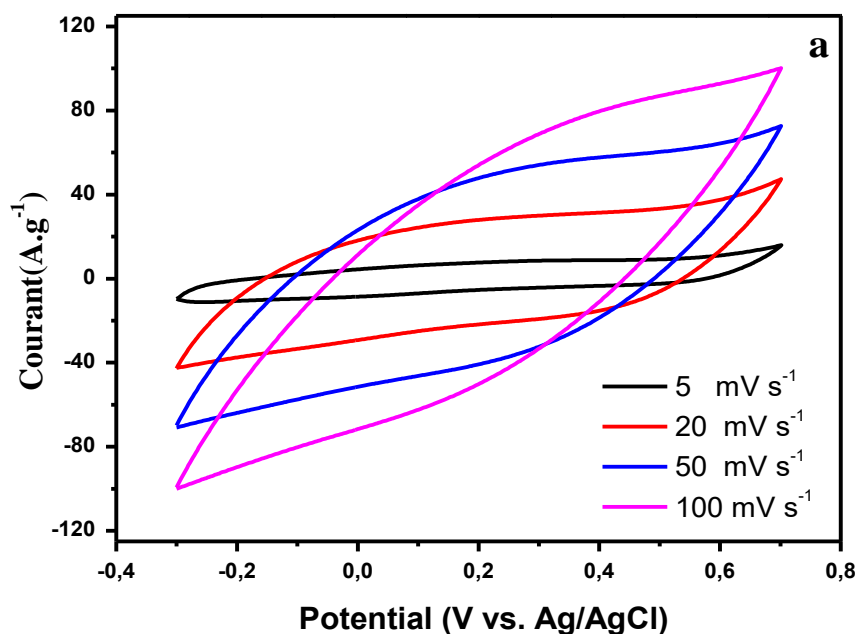
CP: Polymérisation chimique, ECP: Polymérisation Electrochimiquement, SPANI: Synthèse avec surfactant.

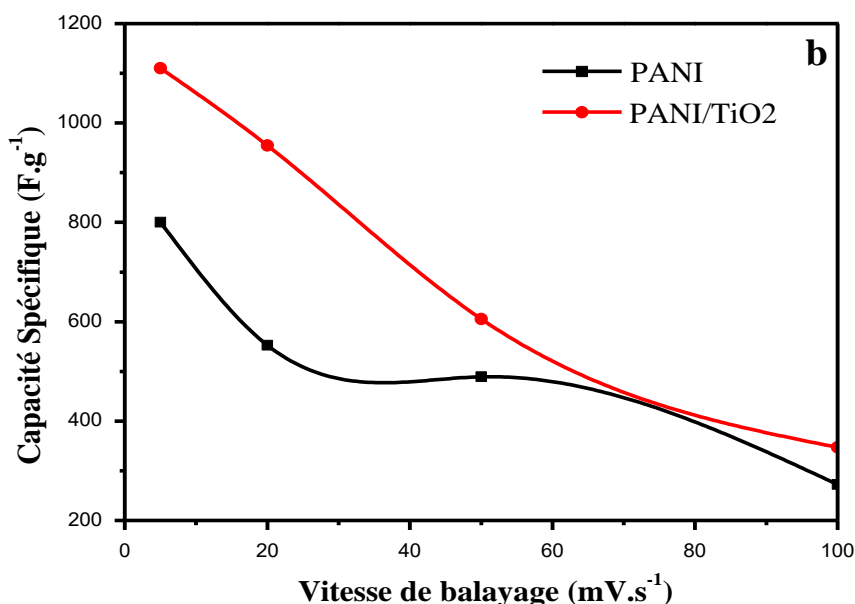
#### IV.4.4.1.1. Etude de l'influence de la vitesse de balayage

L'influence de la vitesse de balayage adoptée au cours de la mesure électrochimique sur l'intensité d'oxydation et réduction apporte des informations sur les phénomènes impliqués lors de la réaction redox. La Figure III.36 (a) montre les voltampérogramme cycliques obtenus avec les électrodes PANI et PANI/TiO<sub>2</sub> dans une solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) à des vitesses de balayage comprises entre 5 et 100 mV/s. La disparition progressive des pics redox avec une augmentation de la vitesse de balayage suggère que le composite présente un bon

comportement en termes de capacité [100]. On autre, l'augmentation progressive des courants anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage indique que le composite a une excellente capacité de stockage de charge dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Conway [101] a rapporté que l'augmentation des courants anodiques et cathodiques avec l'augmentation de la vitesse de balayage est connue sous le nom d'effet de "montée du courant" et est un autre signe distinctif du comportement pseudocapacitif. Il est généralement attribué à la cinétique de transfert de charge plus rapide à l'interface électrode/électrolyte.

L'évolution de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage est présentée à titre d'exemple dans la Figure III.37. (b). Au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente, les valeurs de  $C_{sp}$  diminuent. Cette tendance peut être attribuée à l'effet de la vitesse de balayage sur la diffusion des ions de l'électrolyte vers la surface du matériau de l'électrode. À faible vitesse de balayage, les ions de l'électrolyte peuvent diffuser efficacement et couvrir toute la surface du matériau de l'électrode. En conséquence, la forme de la courbe voltamétrique devient rectangulaire. En revanche, des vitesses de balayage élevées limitent l'interaction entre les ions d'électrolyte et la surface de l'électrode, ce qui entraîne des processus redox se produisant uniquement sur la surface extérieur de l'interface électrode/électrolyte. Par conséquent, la capacité est réduite. Plusieurs études ont rapporté des tendances similaires de diminution des valeurs de  $C_{sp}$  avec l'augmentation des vitesses de balayage, soulignant l'importance du contrôle des vitesses de balayage pour optimiser les performances des supercondensateurs [90].





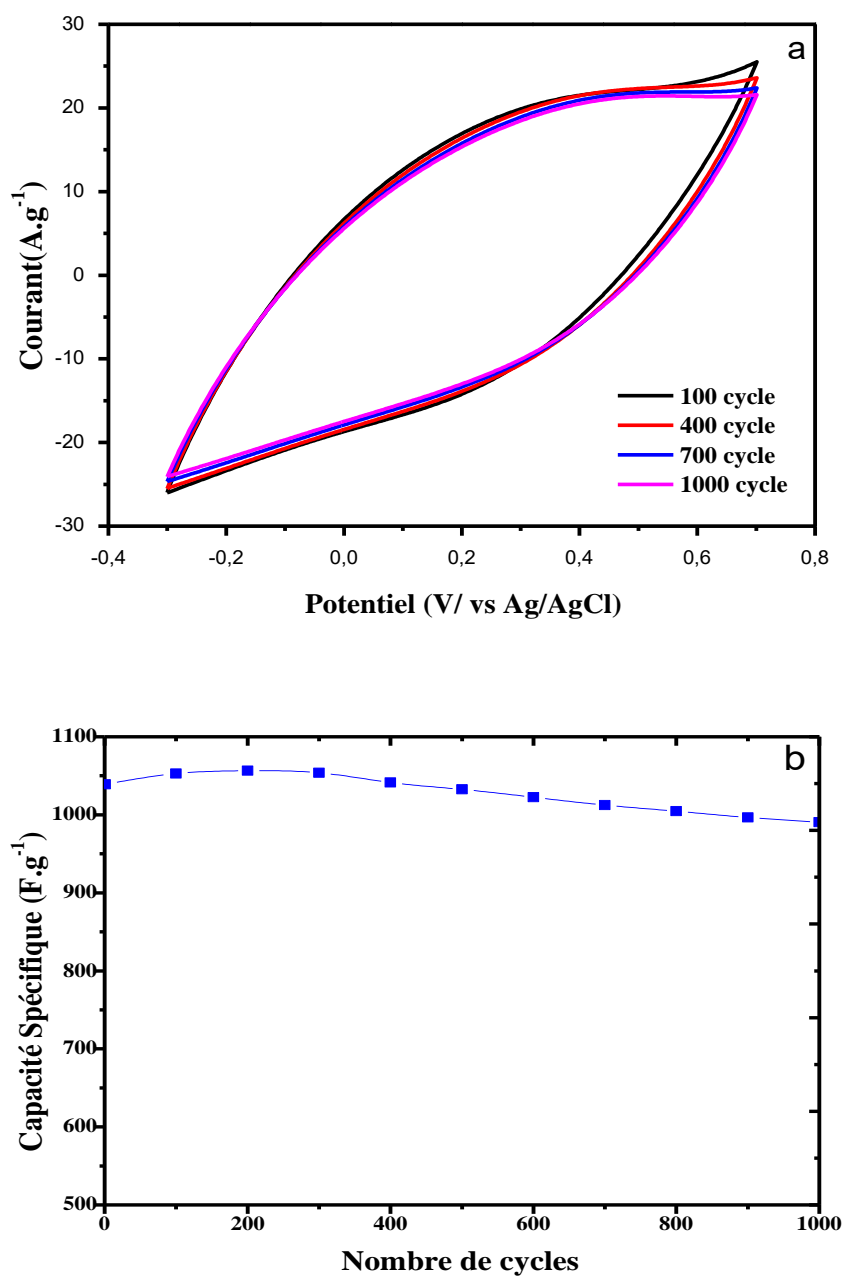
**Figure III.37.** (a) Voltammogrammes cycliques de PANI/TiO<sub>2</sub> dans l'électrolyte de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) à des différentes vitesses de balayage, (b) La variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage

#### IV.4.4.1.2. Effet du cyclage en potentiels

Après tous les balayages effectués, l'électrode PANI/TiO<sub>2</sub> est testée en cyclage à 20 mV.s<sup>-1</sup> pour vérifier la stabilité du matériau après des régimes de cyclage importants. La Figure III.38. (a) présente les CV obtenues après 1000 cycles de balayage. Nous remarquons que les voltampérogrammes enregistrés en début du balayage ont une forme rectangulaire correspondante à un comportement capacitif. Cependant, après 1000 cycles consécutifs, une déviation de ces voltampérogrammes loin de la forme rectangulaire idéale a été remarquée. Cette déviation montre la présence d'une certaine résistance au sein de la cellule.

La variation de la capacité spécifique (Csp) en fonction de nombre de cycles est présentée à la Figure III.38. (b). Celle-ci montre une légère augmentation de la capacité spécifique durant les 200 premiers cycles. Une telle augmentation de la capacité durant les premiers cycles est généralement attribuée à une imprégnation progressive de l'électrolyte au sein du matériau d'électrode. Ceci conduit donc à une augmentation de la quantité de matériau actif sollicité pour la dopage/dédopage, correspondant à une augmentation de la capacité. Par la suite, une légère diminution de Csp est observée, résultant en un taux de rétention de 95,3 % après 1000 cycles. L'excellente stabilité à long terme obtenue dans cette étude peut être attribuée à la formation d'un réseau solide entre les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et les nanofibres de PANI. Ce

réseau minimise non seulement la dégradation de composite mais améliore également la capacité de charge/décharge [75].



**Figure III.38.** (a) *Stabilité cyclique de la poudre PANI/TiO<sub>2</sub>*, (b) *Capacité spécifique en fonction du nombre de cycles.*

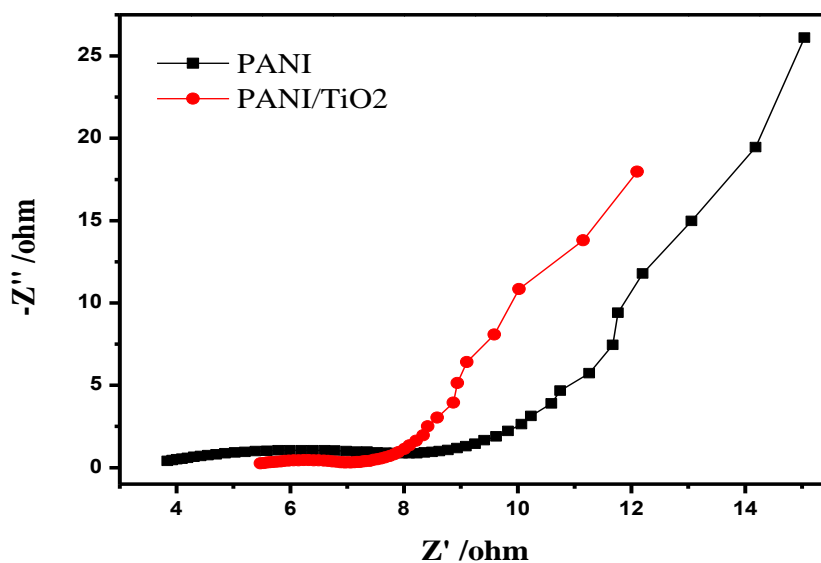
#### III.4.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été utilisée également pour évaluer les performances électrochimiques des électrodes PANI et PANI/TiO<sub>2</sub>. Les mesures d'impédance

ont été réalisées sur une gamme de fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz à raison de 5 points par décade et les résultats sont présentés dans le plan de Nyquist à la Figure III.39.

Les diagrammes de Nyquist présentent plusieurs composantes distinctes:

- **Hautes fréquences:** La résistance de l'électrolyte domine la réponse.
- **Fréquences moyennes:** Un demi-cercle est observé, correspondant à la résistance au transfert de charges ( $R_{ct}$ ) à l'interface électrolyte/électrode.
- **Fréquences intermédiaires:** Une droite avec un angle proche de  $45^\circ$  apparait, caractérisant l'impédance de Warburg liée à la diffusion des ions dans l'électrolyte.
- **Basses fréquences:** Une droite quasi-verticale caractérise l'insertion/diffusion des ions dans la porosité du matériau, en lien avec la capacitance totale du matériau.

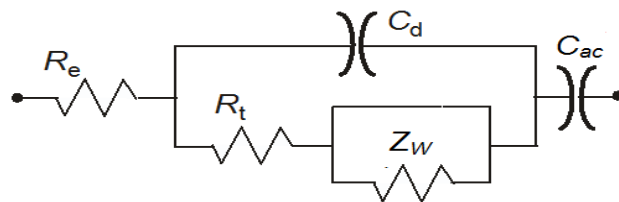


**Figure III.39.** Diagrammes de Nyquist de PANI et PANI/TiO<sub>2</sub>.

Or, nous remarquons que le diamètre du demi-cercle est significativement plus petit pour le composite que pour la PANI pur. Cela indique que la structure de composite facilite la pénétration des ions de l'électrolyte dans l'électrode, réduisant ainsi la résistance interne globale  $R_L$ . Une conductivité ou une diffusivité de l'électrode élevée diminuera la valeur de cette résistance. En effet, La diminution de la partie réelle pour une fréquence donnée correspond à une moindre perte énergétique par effet Joule lors du cycle de charge et décharge [102]. Dans la partie des basses fréquences, des changements sont aussi observés. En effet, la pente de la courbe de PANI/TiO<sub>2</sub> a augmenté. Cette augmentation traduit un transfert de charges et une conductivité ionique optimisés caractérisés par une valeur de Warburg plus basse, avec de courbe presque verticale. L'analyse des diagrammes de Nyquist confirme que

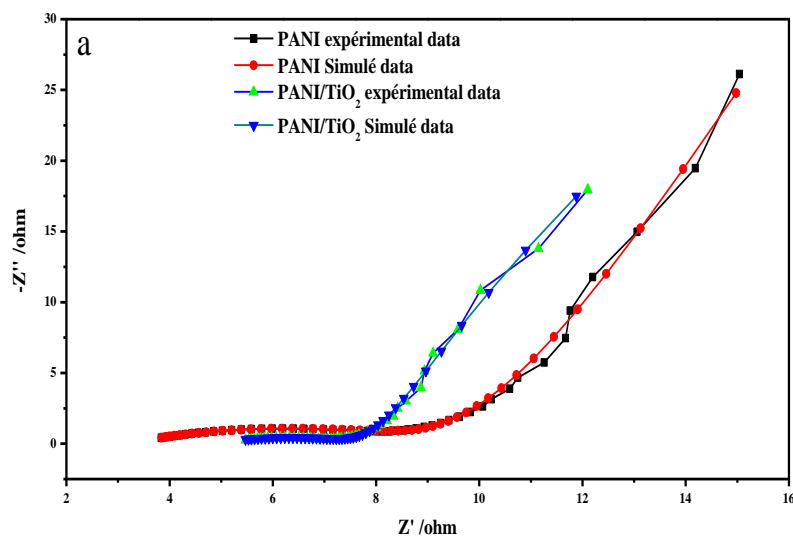
le nanocomposite PANI/TiO<sub>2</sub> présent des propriétés électrochimiques supérieures à celles du polymère seul. La structure en fibre et la présence de TiO<sub>2</sub> dans la matrice polymérique diminue la résistance de transfert de charges, la résistance diffusionnelle des ions et la résistivité du milieu poreux, contribuant à une meilleure performance en tant que matériau d'électrode pour la supercondensation.

Ces spectres d'impédance peuvent être représentés par un circuit électrique équivalent présenté dans la Figure III.40. Dans ce circuit :  $R_e$  représente la résistance de l'électrolyte entre l'électrode référence et l'électrode de travail ;  $R_{ct}$  et  $C_d$  sont attribués, respectivement, à la résistance de transfert de charge en parallèle avec la capacitance de double couche ;  $Z_w$  représente l'impédance de Warburg ; et  $C_{ac}$  caractérise la capacitance associée au stockage de charge sous forme chimique, c'est-à-dire correspondant au processus d'intercalation/d'interdiction des ions [103].



**Figure III.40.** Circuit équivalent utilisé pour la modélisation des diagrammes d'impédance

Dans la Figure III.41, nous présentons les diagrammes de Nyquist expérimentales et simulés issu du circuit équivalent proposé. La similitude entre les deux diagrammes confirme la validité du circuit équivalent proposé.



**Figure III.41.** Diagrammes de Nyquist expérimentales et simulés correspondants aux :  
PANI et PANI/TiO<sub>2</sub>.

### Références Chapitre III

- [1] L. Benhaddad, L. Makhloufi, B. Messaoudi, K. Rahmouni, et H. Takenouti, "Reactivity of Nanostructured MnO<sub>2</sub> in Alkaline Medium Studied with a Microcavity Electrode: Effect of Oxidizing Agent," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 7, pp. 585–593, 2011, doi: 10.1016/S1005-0302(11)60112-6.
- [2] F. N. Sari, P. R. So, et J. M. Ting, "MnO<sub>2</sub> with controlled phase for use in supercapacitors," *Journal of the American Ceramic Society.*, vol. 100, pp. 1642-1652, 2017, doi 10.1111/jace.14636.
- [3] B. Ming, J. Li, F. Kang et al., *J. Power Sources* 198, 428 (2012) 13.
- [4] C. Leonelli, T.J. Mason, *Chem. Eng. Prog.* 49 (2010) 886.
- [5] L. Benhaddad, "Les Nanomatériaux : Synthèse chimique et électrochimique du bioxyde de manganèse en présence du pyrrole," *Mémoire de Magister*, Université de Béjaia (2007).
- [6] M. Zhou, X. Zhang, L. Wang, J. Wei, L. Wang, K. Zhu, et B. Feng; *Mater. Chem. Phys.* 130 (3) (2011) 1191.
- [7] J. Luo, H. T. Zhu, H. M. Fan, J. K. Liang, H. L. Shi, G. H. Rao, J. B. Li, Z. M. Du, et Z. X. Shen, "Synthesis of Single-Crystal Tetragonal  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Nanotubes". *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 12594-12598.
- [8] X. Zhang, X. Liu, B. Li, Q. Chu, Y. Wang, X. Zhao, et X. Wang, "Rapid microwave synthesis of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> microspheres and their electrochemical property", 2013, vol. 24, p. 2189-2196. Doi 10.1007/s10854-013-1078-5.
- [9] X. Wang and Y. Li; *Chem. Eur. J.* 9 (1) (2003) 300.
- [10] M. Wei, Y. Konishi, H. Zhou, H. Sugihara, et H. Arakawa; *Nanotechnology* 16 (2005) 245.
- [11] S. Zhao, T. Liu, D. Hou, W. Zeng, B. Miao, S. Hussain, X. Peng, et M. S. Javed, "Controlled synthesis of hierarchical birnessite-type MnO<sub>2</sub> nanoflowers for supercapacitor applications." *Appl Surf Sci.* 2015;356:259–265.
- [12] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, et J. Rouquerol ; "Texture des matériaux pulvérulents ou poreux," *Techniques de l'ingénieur*, traité Analyse et Caractérisation, Référence P 1 050 1-24 (2003).
- [13] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Charge storage mechanism of MnO<sub>2</sub> electrode used in aqueous electrochemical capacitor, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3184–3190.
- [14] S. Pang *et al.*, "Novel electrode materials for thin-film ultracapacitors : Comparison of

- electrochemical properties of sol-gel-derived and electrodeposited manganese dioxide,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, no. 2, pp. 444–450, 2000.
- [15] T. Brousse *et al.*, “Crystalline  $MnO_2$  as possible alternatives to amorphous compounds in electrochemical supercapacitors,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 12, pp. A2171–A2180, 2006.
- [16] R. B. Rakhi, D. Cha, W. Chen, et H. N. Alshareef, “Electrochemical Energy Storage Devices Using Electrodes Incorporating Carbon Nanocoils and Metal Oxides Nanoparticles.” *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 14392- 14399.
- [17] Y. T. Wang, A. H. Lu, H. L. Zhang, et W. C. Li, ” Synthesis of Nanostructured Mesoporous Manganese Oxides with Three-Dimensional Frameworks and Their Application in Supercapacitors.” *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 5413-5421.
- [18] C. Xu *et al.*, “Electrochemical properties of nanosized hydrous manganese dioxide synthesized by a self-reacting microemulsion method,” *Journal of Power Sources*, vol. 180, no. 1, pp. 664–670, 2008.
- [19] W. Chen, R. B. Rakhi, Q. Wang, M. N. Hedhili, et H. N. Alshareef,” Morphological and Electrochemical Cycling Effects in  $MnO_2$  Nanostructures by 3D Electron Tomography.” *Adv. Funct. Mater.* 2014, doi: 10.1002/adfm.201303508.
- [20] M. Huang *et al.*, “Self-assembly of mesoporous nanotubes assembled from inter-woven ultrathin birnessite-type  $MnO_2$  nanosheets for asymmetric supercapacitors,” *Scientific Reports*, vol. 4, p. 3878, 2014.
- [21] M. Kundu et L. Liu, “Direct growth of mesoporous  $MnO_2$  nanosheet arrays on nickel foam current collectors for high-performance pseudocapacitors,” *Journal of Power Sources*, vol. 243, pp. 676 – 681, 2013.
- [22] M. W. Xu *et al.*, “Mesoporous amorphous  $MnO_2$  as electrode material for supercapacitor,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 11, no. 8, pp. 1101–1107, 2007.
- [23] B. Ming *et al.*, “Microwave–hydrothermal synthesis of birnessite-type  $MnO_2$  nanospheres as supercapacitor electrode materials,” *Journal of Power Sources*, vol. 198, pp. 428 – 431, 2012.
- [24] V. Subramanian, H. Zhu, et B. J. Wei, “Nanostructured  $MnO_2$ : Hydrothermal synthesis and electrochemical properties as a supercapacitor electrode material,” *Power Sources*, 2006, 159, 361–364, doi:10.1016/j.jpowsour.2006.04.012.
- [25] S. R. Srither, A. Karthik, S. Arunmetha, D. Murugesan, et V. Rajendran, “



- Electrochemical supercapacitor studies of porous MnO<sub>2</sub> nanoparticles in neutral electrolytes, ” *Materials Chemistry and Physics*, 2016, vol. 183, p. 375-382, doi 10.1016/j.matchemphys.2016.08.041.
- [26] N. Sui, Y. Duan, X. Jiao, et al. “Large-scale preparation and catalytic properties of one-dimensional a/b-MnO<sub>2</sub> nanostructures,” *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(20), 8560–8565.
- [27] L.I. Hill, A. Verbaere, et D. Guyomard; *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 5 (2002) 129.
- [28] S. Devaraj, et N. Munichandraiah, ”Effect of crystallographic structure of MnO<sub>2</sub> on its electrochemical capacitance properties,” *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, Vol.112, pp.4406–4417, ISSN 1932-7447.
- [28] F. Y. Cheng, Y. Su, J. Liang, Z. L. Tao, et J. Chen, “MnO<sub>2</sub>-Based Nanostructures as Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction in Alkaline Media, “ *Chemistry of Materials*, 2010, Vol. 22 (3), pp 898–905, ISSN 0897-4756.
- [30] C. Xu, B. Li, H. Du, F. Kang, et Y. Zeng Y, “The reversible insertion properties of zinc ion into manganese dioxide and its application for energy storage.” *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2009, Vol.12, pp.A61-A65, ISSN 1099-0062.
- [31] M. T. Lee, W. T. Tsai, M. J. Deng, H. F. Cheng, I. W. Sun, et J. K. Chang, “Pseudocapacitance of MnO<sub>2</sub> originates from reversible insertion-desorption of thiocyanate anions studied using in situ x-ray absorption spectroscopy in ionic liquid electrolyte.” *Journal of Power Sources*, 2010, Vol.195, pp.919-922, ISSN 0378-7753.
- [32] H. H. Girault, *Electrochimie physique et analytique*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (2007)
- [33] J. Li, L. Cui, et X. Zhang, “Preparation and electrochemistry of one-dimensional nanostructured MnO<sub>2</sub>/PPy composite for electrochemical capacitor,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 13, pp. 4339–4343, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.02.028.
- [34] L. Cui, J. Li, et X. gang Zhang, “Synthesis and characterization of core-shell nanostructured PPy/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composite,” *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 8, pp. 683–686, 2009, doi: 10.1016/j.matlet.2008.12.033.
- [35] A. H. Gemeay, I. A. Mansour, R. G. El-Sharkawy, et A. B. Zaki, “Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acids,” *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 11, pp. 2575–2583, 2005,

- doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.05.030.
- [36] S. Silvestri, C. D. Ferreira, V. Oliveira, J. M. T. B. Varejão, J. A. Labrincha, et D. M. Tobaldi, "Synthesis of PPy-ZnO composite used as photocatalyst for the degradation of diclofenac under simulated solar irradiation," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 375, 2019, doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.02.034.
- [37] N. X. Sang, L. Thi, et L. Anh, "Facial Synthesis and Characterization of Polypyrrole / zinc oxide ( ZnO ) Nanorode and Flower-like Shape Composites," vol. 34, no. 1, pp. 40–45, 2018.
- [38] A. Shakoor, T. Zahra, H. Umer, N. Hassan, A. Majid, et M. Saeed, "POLYMERS A Comparative Study of Structural , Thermal and Electrical Properties of Undoped and Doped with Dodecylbenzenesulphonic Acid Polypyrrole 1," vol. 53, pp. 540–545, 2011, doi: 10.1134/S1560090411100010.
- [39] S. Deivanayaki, V. Ponnuswamy, R. Mariappan, et P. Jayamurugan, "Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO<sub>2</sub> composites by chemical oxidative method," *Optik (Stuttg.)*, vol. 124, no. 12, pp. 1089–1091, 2013, doi: 10.1016/j.ijleo.2012.02.029.
- [40] J. G. Wang, Y. Yang, Z. H. Huang, et F. Kang, "MnO<sub>2</sub>/polypyrrole nanotubular composites: Reactive template synthesis, characterization and application as superior electrode materials for high-performance supercapacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 130, pp. 642–649, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.03.082.
- [41] X. Li, J. Sun, G. He, G. Jiang, Y. Tan, et B. Xue, "Macroporous polypyrrole-TiO<sub>2</sub> composites with improved photoactivity and electrochemical sensitivity," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 411, pp. 34–40, 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.08.052.
- [42] Z. H. Dong, Y. L. Wei, W. Shi, et G. A. Zhang, "Characterisation of doped polypyrrole/manganese oxide nanocomposite for supercapacitor electrodes," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 1–2, pp. 529–534, 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.10.016.
- [43] J. J. J. Yesuraj, M. A. A. Raja, S. A. Suthanthiraraj, et R. J. D. Nedumaran, "Synthesis and Electrochemical Studies of rGO / ZnO Nanocomposite for Supercapacitor Application," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 0, no. 0, p. 0, 2018, doi: 10.1007/s10904-018-0873-0.
- [44] M. H. Lechasseur ; Développement d'électrodes à base d'oxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub>) pour applications dans une supercapacité électrochimique ; *Mémoire de la*

*maitrise en chimie*, Montréal (2010).

- [45] J. R. Miller, “Electrochemical capacitor thermal management issues at high-rate cycling”. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 52(1), p. 1703-1708.
- [46] Heikes R. R., Ure R. W. Jr., “Thermoelectricity: Science and Engineering”. *Interscience Publication Incorporated*. New York, 2003, p. 3-5.
- [47] H. Mi, X. Zhang, X. Ye, et S. Yang, *J. Power Sources*, 176 (2008) 403.
- [48] J. Li, L. Cui, et X. Zhang; *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4339.
- [49] J. Xue, Q. Yang, R. Guan, Q. Shen, and X. Liu, “High-performance ordered porous Polypyrrole / ZnO films with improved specific capacitance for supercapacitors,” vol. 256, no. August, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123591.
- [50] M. S. H. Chowdhury *et al.*, “Easy synthesis of PPy/TiO<sub>2</sub>/ZnO composites with superior photocatalytic performance, efficient supercapacitors and nitrite sensor,” *Heliyon*, vol. 9, no. 9, p. e19564, 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e19564.
- [51] Y. Chen, Z. Zhao, et C. Zhang, “Structural and electrochemical study of polypyrrole/ZnO nanocomposites coating on nickel sheet synthesized by electrochemical method,” *Synth. Met.*, vol. 163, pp. 51–56, 2013, doi: 10.1016/j.synthmet.2012.12.013.
- [52] A. Pruna, Q. Shao, M. Kamruzzaman, J. A. Zapien, et A. Ruotolo, “Enhanced electrochemical performance of ZnO nanorod core/polypyrrole shell arrays by graphene oxide,” *Electrochim. Acta*, vol. 187, pp. 517–524, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2015.11.087.
- [53] X. H. Yang, Y. G. Wang, H. M. Xiong, et Y. Y. Xia; *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 752.
- [54] C. Yang et P. Liu; *Synthetic Met.* 160 (2010) 768.
- [55] J. Zhang, L-B. Kong, J-J. Cai, Y-C. Luo, et L. Kang; *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 8067.
- [56] X. F. Yang, G-C. Wang, R-Y. Wang, et X-W. Li; *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 5414.
- [57] M. Tackeray; *Prog. J. Solid State Chem.* 25 (1997) 1.
- [58] T. Liu *et al.*, “Polyaniline and polypyrrole pseudocapacitor electrodes with excellent cycling stability,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 5, pp. 2522–2527, 2014, doi: 10.1021/nl500255v.
- [59] Z. H. Dong, Y. L. Wei, W. Shi, et G. A. Zhang, “Characterisation of doped polypyrrole/manganese oxide nanocomposite for supercapacitor electrodes,” *Mater.*

- Chem. Phys.*, vol. 131, no. 1–2, pp. 529–534, 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.10.016.
- [60] A. Di Fabio, A. Giorgi, M. Mastragostino, F. Soavi, Carbon-Poly(3-methylthiophene) Hybrid Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) 845.
- [61] N. K. Sidhu et A. C. Rastogi, “Vertically aligned ZnO nanorod core-polypyrrole conducting polymer sheath and nanotube arrays for electrochemical supercapacitor energy storage,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–16, 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-453.
- [62] F. Yin, J. Ren, Y. Zhang, T. Tan, et Z. Chen, “A PPy / ZnO functional interlayer to enhance electrochemical performance of lithium / sulfur batteries,” 2018.
- [63] T.-Y. Wei, C.-H. Chen, K.-H. Chang, S.-Y. Lu, et C.-C. Hu, *Chem. Mater.*, **21**, 3228–3233(2009).
- [64] M. C. Makhouloufi, L. Benhaddad, N. E. Djelali, F. Metref, C. Amrane, F. Hamidouche, “Nanofibrous PANI/TiO<sub>2</sub> Composite Synthesized with Sea Urchin-Shaped MnO<sub>2</sub> Nanostructure for High-Performance pseudocapacitors” *Russian Journal of General Chemistry.*, Vol. 93, No. 9, pp. 2360–2370, 2023, doi: 10.1134/S1070363223090177.
- [65] S. Deivanayaki, V. Ponnuswamy, R. Mariappan, and P. Jayamurugan, “Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO<sub>2</sub> composites by chemical oxidative method,” *Optik.*, vol. 124, no. 12, pp. 1089–1091, 2013, doi: 10.1016/j.ijleo.2012.02.029.
- [66] M. Irfan, A. Shakoor, B. Ali, A. Elahi, Tahira, M. I. Ghouri, and A. Ali, “Structural and dielectric properties of polyaniline/TiO<sub>2</sub> Nano-composites,” *European Academic Research*, vol. 2, pp. 10602–10621, 2014.
- [67] N. Parveen, M. O. Ansari, T. H. Han, and M. H. Cho, “Simple and rapid synthesis of ternary polyaniline/titanium oxide/graphene by simultaneous TiO<sub>2</sub> generation and aniline oxidation as hybrid materials for supercapacitor applications,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 21, no. 1, pp. 57–68, 2017, doi: 10.1007/s10008-016-3310-8.
- [68] Z. Ghebache, Z. Safidine, F. Hamidouche, N. Boudieb, A. Benaboura, and M. Trari, Mohamed,” Effect of Hematite on the Energy Storage Performance of Polyaniline/Zeolite HY/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite Supercapacitor Electrode,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 31, no. 3, pp. 1153-1162, 2021, doi: 10.1007/s10904-020-01801-5.
- [69] O. Yoruk, Y. Bayrak, and M. Ates,” Design and assembly of supercapacitor based on reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub>/polyaniline ternary nanocomposite and its application

- in electrical circuit,” *Polymer Bulletin.*, vol. 79, no. 5, pp. 2969-2993, 2022, doi: 10.1007/s00289-021-03649-2.
- [70] Y. Zhu, D. Hu, M. Wan, L. Jiang, and Y. Wei, “Conducting and superhydrophobic rambutan-like hollow spheres of polyaniline,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 16, pp. 2092–2096, 2007, doi: 10.1002/adma.200602135.
- [71] Z. Ghebache, F. Hamidouche, Z. Safidine, M. Trari, and B. Bellal, “Synthesis and Electrical Conducting Properties of Poly(aniline) Doped With Zeolite HY Nanocomposites Containing SnO<sub>2</sub> for High-Performance Supercapacitor Electrode,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 29, no. 5, pp. 1548–1558, 2019, doi: 10.1007/s10904-019-01118-y.
- [72] R. Gottam, and P. Srinivasan, “One-step oxidation of aniline by peroxotitanium acid to polyaniline-titanium dioxide: A highly stable electrode for a supercapacitor,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 13, pp. 1–7, 2015, doi: 10.1002/app.41711.
- [73] A. H. Gemeay, I. A. Mansour, R. G. El-Sharkawy, and A. B. Zaki, “Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acids,” *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 11, pp. 2575–2583, 2005, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.05.030.
- [74] P. Ranka, V. Sethi, and A. Q. Contractor, “Characterizing the oxidation level of polyaniline (PANI) at the interface of PANI/TiO<sub>2</sub> nanoparticles under white light illumination,” *Thin Solid Films*, vol. 615, pp. 44–55, 2016, doi: 10.1016/j.tsf.2016.06.053.
- [75] G. Singh, Y. Kumar, and S. Husain, “High charge retention and optimization of polyaniline–titanium dioxide nanoparticles composite nanostructures for dominantly stable pseudocapacitive nature,” *J. Energy Storage.*, vol. 31, p. 101660, 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101660.
- [76] Zhang, Z.M.; Wan, M.X.; et Wei, Y.” Highly crystalline polyaniline nanostructures doped with dicarboxylic acids”. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 1100-1104. 58.
- [77] J. Chen, Z. Xia, H. Li, Q. Li, and Y. Zhang, “Preparation of highly capacitive polyaniline/black TiO<sub>2</sub> nanotubes as supercapacitor electrode by hydrogenation and electrochemical deposition,” *Electrochim. Acta.*, vol. 166, pp. 174–182, 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.03.058.
- [78] L. Benhaddad, M. C. Bernard, C. Deslouis, L. Makhloufi, B. Messaoudi, A. Pailleret, and H. Takenouti, “Chemical synthesis of hollow sea urchin like nanostructured

- polypyrrole particles through a core-shell redox mechanism using a MnO<sub>2</sub> powder as oxidizing agent and sacrificial nanostructured template,” *Synth. Met.*, vol. 175, pp. 192–199, 2013, doi: 10.1016/j.synthmet.2013.05.010.
- [79] S. Pang, W. Chen, Z. Yang, Z. Liu, X. Fan, and D. Fang, “Facile synthesis of polyaniline nanotubes with square capillary using urea as template,” *Polymers.*, vol. 9, no. 10, p. 510, 2017, doi: 10.3390/polym9100510.
- [80] C.Q. Bian, Y.J. Yu, and G. Xue,” Synthesis of Conducting Polyaniline/TiO<sub>2</sub> Composite Nanofibres by One-step In Situ Polymerization Method,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 104, pp. 20-26, 2007, doi: 10.1002/app.25636.
- [81] C. Bian, A. Yu, and H. Wu, “Fibriform polyaniline/nano-TiO<sub>2</sub> composite as an electrode material for aqueous redox supercapacitors,” *Electrochem. commun.*, vol. 11, no. 2, pp. 266–269, 2009, doi: 10.1016/j.elecom.2008.11.026.
- [82] J. Huang,” Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 78, no. 1, pp. 15-27, 2006, doi: 10.1351/pac200678010015.
- [83] C. Laslau, Z. Zujovic, J. Travas-Sejdic, Theories of polyaniline nanostructure selfassembly: towards an expanded, comprehensive Multi-Layer Theory (MLT), *Progress in Polymer Science* 35, 1403 (2010).
- [84] A. K. Thakur, R. B. Choudhary, M. Majumder, and M. Majhi, “Fairly improved pseudocapacitance of PTP/PANI/TiO<sub>2</sub> nanohybrid composite electrode material for supercapacitor applications,” *Ionics.*, vol. 24, no. 1, pp. 257–268, 2017, doi: 10.1007/s11581-017-2183-x.
- [85] A. Eftekhari, L. Li, and Y. Yang, “Polyaniline supercapacitors,” *J. Power Sources.*, vol. 347, pp. 86–107, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.02.054.
- [86] L. Zhang, L. Chen, B. Qi, G. Yang, and J. Gong, “Synthesis of vertical aligned TiO<sub>2</sub>@polyaniline core-shell nanorods for high-performance supercapacitors,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 3, pp. 1680–1683, 2015, doi: 10.1039/c4ra10818c.
- [87] F. Hamidouche, M. M. S. Sanad, Z. Ghebache, and N. Boudieb, “Effect of polymerization conditions on the physicochemical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub>/polypyrrole composites for supercapacitor applications,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1251, p. 131964, 2022, doi: 10.1016/j.molstruc.2021.131964.
- [88] S. Xie, M. Gan, L. Ma, Z. Li, J. Yan, H. Yin, X. Shen, F. Xu, J. Zheng, J. Zhang, and J. Hu, “Synthesis of polyaniline-titania nanotube arrays hybrid composite via self-assembling and graft polymerization for supercapacitor application,” *Electrochim.*

- Acta.*, vol. 120, pp. 408–415, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.067.
- [89] D. S. Dhawale, R. R. Salunkhe, V. S. Jamadade, D. P. Dubal, S. M. Pawar, and C. D. Lokhande, “Hydrophilic polyaniline nanofibrous architecture using electrosynthesis method for supercapacitor application,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 3, pp. 904–909, 2010, doi: 10.1016/j.cap.2009.10.020.
- [90] D. S. Dhawale, D. P. Dubal, V. S. Jamadade, R. R. Salunkhe, and C. D. Lokhande, “Fuzzy nanofibrous network of polyaniline electrode for supercapacitor application,” *Synth. Met.*, vol. 160, no. 5–6, pp. 519–522, 2010, doi: 10.1016/j.synthmet.2010.01.021.
- [91] D. S. Dhawale, A. Vinu, and C. D. Lokhande, “Stable nanostructured polyaniline electrode for supercapacitor application,” *Electrochim. Acta.*, vol. 56, no. 25, pp. 9482–9487, 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.08.042.
- [92] Z. L. Wang, R. Guo, G. R. Li, H. L. Lu, Z. Q. Liu, F. M. Xiao, M. Zhang, and Y. X. Tong, “Polyaniline nanotube arrays as high-performance flexible electrodes for electrochemical energy storage devices,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 6, pp. 2401–2404, 2012, doi: 10.1039/c2jm15070k.
- [93] N. M. Soudagar, V. K. Pandit, R. B. Pujari, K. B. Chorghade, C. D. Lokhande, and S. S. Joshi, “Chemically Synthesized Polyaniline Supercapacitor,” *Int. J. Eng. Res. Technol.*, vol. 10, no. 1, pp. 587–594, 2017.
- [94] T. Zhang, H. Y. Yue, X. Gao, F. Yao, H. Chen, X. Lu, Y. Wang, and X. Guo, “High-performance supercapacitors based on polyaniline nanowire arrays grown on three-dimensional graphene with small pore sizes,” *Dalt. Trans.*, vol. 49, no. 10, pp. 3304–3311, 2020, doi: 10.1039/D0DT00100G.
- [95] S. H. Mujawar, S. B. Ambade, T. Battumur, R. B. Ambade, and S. H. Lee, “Electropolymerization of polyaniline on titanium oxide nanotubes for supercapacitor application,” *Electrochim. Acta.*, vol. 56, no. 12, pp. 4462–4466, 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.02.043.
- [96] M. Ates, O. Kuzgun, and I. Candan, “Supercapacitor performances of titanium–polymeric nanocomposites: a review study,” *Iranian Polymer Journal.*, vol. 31, no. 1, pp. 31–57, 2022, doi: 10.1007/s13726-021-00982-1.
- [97] B. S. Singu, U. Male, P. Srinivasan, and S. Pabba, “Use of surfactant in aniline polymerization with TiO<sub>2</sub> to PANI-TiO<sub>2</sub> for supercapacitor performance,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 18, no. 7, pp. 1995–2003, 2014, doi: 10.1007/s10008-014-



2444-9.

- [98] P. R. Deshmukh, S. V. Patil, R. N. Bulakhe, S. N. Pusawale, J. J. Shim, and C. D. Lokhande, "Chemical synthesis of PANI-TiO<sub>2</sub> composite thin film for supercapacitor application," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 84, pp. 68939–68946, 2015, doi: 10.1039/c5ra09233g.
- [99] H. Yu, K. Jang, I. Chung, and H. Ahn, "Fabrication and electrochemical characterization of polyaniline/titanium oxide nanoweb composite electrode for supercapacitor application," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 16, no. 3, pp. 2937–2943, 2016, doi: 10.1166/jnn.2016.11096.
- [100] J. Li, L. Cui, and X. Zhang, "Preparation and electrochemistry of one-dimensional nanostructured MnO<sub>2</sub>/PPy composite for electrochemical capacitor," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 13, pp. 4339–4343, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.02.028.
- [101] B. E. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [102] H. Xu, Q. Cao, X. Wang, W. Li, X. Li, and H. Deng, "Properties and chemical oxidation polymerization of polyaniline/neutral red/TiO<sub>2</sub> composite electrodes," *Materials Science and Engineering B.*, vol. 171, no. 1-3, pp. 104-108, 2010.
- [103] H. Li, J. Wang, Q. Chu, Z. Wang, F. Zhang, S. Wang, "Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid," *Journal of Power Source.*, vol. 190, no. pp. 578-586, 2009, doi:10.1016/j.jpowsour.2009.01.052.



# *Conclusion générale*

---

## Conclusion générale

Les travaux exposés dans cette thèse portent sur la synthèse et la caractérisation des matériaux nanostructurés tels que le  $\text{MnO}_2$ , le PPy, le PANI, le PPy/ZnO et le PANI/TiO<sub>2</sub>, dans le but de les utiliser comme matière active pour les supercondensateurs. Différents procédés de synthèse ont été employés afin d'observer leurs effets sur les propriétés physicochimiques et électrochimiques de ces matériaux.

Dans un premier temps, des oxydes de manganèse ont été élaborés selon deux procédés afin d'obtenir différentes structures : la méthode hydrothermale et la méthode par micro-ondes. La caractérisation morphologique des deux poudres a révélé l'obtention de  $\text{MnO}_2$  sous forme de microsphères d'un diamètre de quelques micromètres, composées de nombreuses aiguilles de dimensions nanométriques. Cependant, l'utilisation des micro-ondes a conduit à l'obtention de microsphères de forme homogène et de taille plus réduite que celles obtenues par la méthode hydrothermale.

Les résultats de DRX pour les deux poudres ont révélé l'obtention de la variété cristallographique  $\gamma\text{-MnO}_2$ . Nous avons enregistré la présence des variétés de  $\alpha\text{-MnO}_2$  dans la structure de la poudre de  $\text{MnO}_2\text{-MO}$ , et que ce matériau devient de plus en plus cristallin; ceci étant mis en évidence par l'augmentation de l'intensité des pics.

L'analyse texturale a révélé que la poudre  $\text{MnO}_2\text{-MO}$  présente une mésoporosité et une surface spécifique plus importantes que l'autre poudre synthétisée. Des oxydes de manganèse mésoporeux, avec des diamètres compris entre 2 et 10 nm et la présence d'un faible volume de micropores, ont été obtenus par la méthode hydrothermale. En revanche, l'utilisation des micro-ondes a conduit à l'élargissement des mésopores, atteignant des diamètres variant entre 2 et 20 nm, ainsi qu'à une augmentation de la surface spécifique. Ces résultats soulignent l'influence significative de la méthode de synthèse sur la texture de la poudre obtenue.

Nous avons étudié les performances électrochimique dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mol.L<sup>-1</sup> des poudres de  $\text{MnO}_2$  synthétisées dans différentes conditions, à l'aide de voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces analyses ont été réalisées en utilisant un graphite à cavité fabriqué au laboratoire, permettent d'étudier la réactivité des poudres en absence d'additifs. Les résultats ont montré que la poudre de  $\text{MnO}_2$  synthétisée par micro-onde présente de meilleures performances capacitatives que celle synthétisée par la méthode hydrothermale dans les mêmes conditions de synthèse. En effet, La capacité spécifique calculée par l'intégration de l'aire sous la courbe de voltampérogramme cyclique est de : 445 F.g<sup>-1</sup> pour le  $\text{MnO}_2\text{-HT}$  et de 577 F.g<sup>-1</sup> pour  $\text{MnO}_2\text{-MO}$ . En outre, après 1000 cycles de

charge-décharge, 84.3 % de la capacité est maintenue, correspondant à une perte de 15.7 % par rapport à la capacité spécifique initiale. Ceci est une indication de la bonne stabilité électrochimique de la poudre MnO<sub>2</sub>-MO.

Les résultats de la voltampérométrie cyclique confirmés par la spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré que le MnO<sub>2</sub>-MO présente une conductivité électrique améliorée, un transfert de charge plus rapide et une diffusion des ions de l'électrolyte plus facile au sien de l'électrode.

Les bonnes performances électrochimiques du MnO<sub>2</sub>-MO sont dues soit à sa mésoporosité et à sa surface spécifique (398 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), qui favorisent un transport rapide des ions de l'électrolyte, soit à ses aiguilles nanométriques plus fines, augmentent la surface de contact avec l'électrolyte, ou encore à sa structure tunnel ouverte (2 x 2) permettant une insertion facile des protons dans sa matrice. Cependant, la variété « $\gamma$ - MnO<sub>2</sub>-HT » avec une structure tunnel étroite (1x1) qui empêche l'insertion des protons, entraîne par conséquent la diminution de la réactivité électrochimique de MnO<sub>2</sub>. La synthèse par micro-onde a donc permis d'obtenir un matériau aux propriétés électrochimiques attractive, avec un gain de temps de synthèse considérable (1 h par rapport à 24 h pour la synthèse classique).

Nous avons présenté aussi une méthode facile et efficace pour la synthèse chimique des polymères conducteurs en utilisant les oxydes de métaux de transition comme templates réactifs. Tant que les potentiels d'oxydation des monomères correspondants sont inférieurs au potentiel électrochimique des oxydes métalliques, différents polymères conducteurs peuvent être polymérisés avec différentes morphologies, dont certaines sont difficiles à obtenir par d'autres méthodes. En prenant le polypyrrole et la polyaniline comme exemple, nous avons préparé ces polymères conducteurs en utilisant la poudre de MnO<sub>2</sub> que nous avons synthétisée auparavant, en tant qu'agent d'oxydation « template réactive ».

Les résultats de la caractérisation morphologique par MEB ont montré que polypyrrole a été synthétisé sous forme de microsphères creuses contenant de nombreuses aiguilles à leur surface, tandis que la polyaniline a été obtenue sous forme de nanofibres interconnectées.

L'analyse par FTIR a confirmé la présence des principales bandes de déformation et de vibration permettant l'identification du PPy et du PANI à l'état dopé, ce qui confirme le bon déroulement du processus de polymérisation. L'analyse structurale par EDS et DRX a révélé la synthèse du polymère pur, avec une absence totale de MnO<sub>2</sub> dans sa structure, expliquant ainsi leur consommation pendant la réaction redox. Cette méthode est intéressante car elle permet d'obtenir un polymère conducteur nanostructuré et pur en une seule étape, grâce à la réduction du Mn<sup>4+</sup> en Mn<sup>2+</sup> soluble en solution.

Afin de surmonter les défis liés à la faible capacité spécifique, à la mauvaise stabilité électrochimique et faible conductivité électronique de ces polymères conducteurs. Nous avons proposé de synthétiser de nanocomposites à base de ces polymères conducteurs et d'oxydes de métaux de transition, tels que le PPy/ZnO et PANI/TiO<sub>2</sub>. La combinaison des deux matériaux permet d'associer les avantages de l'un et l'autre, développer un matériau avec une conductivité électronique élevée et une grande capacité spécifique, adapté à une utilisation dans les supercondensateurs. Ces nanocomposites sont synthétisés par une simple polymérisation oxydative in-situ de monomère dans une suspension de nanoparticules d'oxyde métallique (ZnO, ou TiO<sub>2</sub>).

Le nanocomposite PPy/ZnO a été préparé afin d'observer l'effet de l'incorporation des nanoparticules d'oxyde de zinc dans le nanocomposite par rapport au PPy pur. L'analyse par FTIR a montré les principales bandes de déformation et de vibration permettant l'identification du PPy et ZnO, ce qui confirme le bon déroulement de processus de polymérisation. Le diagramme DRX combine les pics significatifs caractéristiques, confirmant la présence de ZnO hexagonal wurtzite, ainsi que le large pic caractéristique des matériaux amorphes du PPy. La disparition de quelques raies de ZnO indique son enrobage par le PPy, ce qui conduit à une augmentation de la taille moyenne de cristallite. La taille moyenne des particules est estimée à 48.4 nm pour le ZnO, et 72.7 nm pour le PPy/ZnO.

Les résultats de la caractérisation morphologique par MEB mettent en évidence la formation d'une structure « core/shell », avec le Polypyrrole formant la coquille (shell) autour du ZnO constituant le cœur (core). Ces résultats corroborent ceux obtenus par FTIR et DRX.

La comparaison des isothermes d'adsorption/désorption du N<sub>2</sub> enregistrées pour les poudres PPy et PPy/ZnO a révélé que l'incorporation des nanoparticules de ZnO dans la matrix de PPy engendre une augmentation de la taille des mésopores et l'apparition d'un faible volume de macropores, ce qui conduit à la synthèse de matériaux présentant une surface spécifique importante (soit 175 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour le PPy/ZnO et 44 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour le PPy).

Les performances électrochimiques du PPy et du PPy/ZnO ont été évaluées par voltampérométrie cyclique (CV) et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Nous avons observé que la surface sous le voltampérogramme correspondant au nanocomposite PPy/ZnO est supérieure à celle enregistrée pour le PPy seul, ce qui suggère potentiellement des performances capacitives plus élevées pour le couple PPy/ZnO. Les capacités spécifiques développées pour ces deux matériaux sont de 945 F.g<sup>-1</sup> pour le PPy et 1299 F.g<sup>-1</sup> pour le nanocomposite PPy/ZnO.

Une étude de l'influence de la vitesse de balayage sur les performances capacitatives a montré que l'augmentation de la vitesse de balayage a conduit à une diminution de la capacité spécifique de matériau. Les meilleures réponses capacitatives ont été enregistrées à des vitesses de balayage faibles. La stabilité du PPy/ZnO a été évaluée sur 1000 cycles de balayage, et les résultats ont révélé que l'électrode est stable, avec une perte totale de capacité initiale de seulement 12.5 %. Cela démontre que l'ajout des nanoparticules ZnO améliore la reproductibilité et la stabilité au cyclage du nanocomposite PPy/ZnO.

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée également pour évaluer les performances électrochimiques des électrodes PPy et PPy/ZnO. Les résultats ont clairement montré : (i) un transfert de charges amélioré pour le matériau PPy/ZnO, caractérisé par un arc de cercle de plus petite taille. Le demi-cercle de grand diamètre observé pour le PPy est dû aux phénomènes pseudocapacitifs, ce qui favorise l'augmentation de la résistance interne ( $R_L$ ) au sein du supercondensateur. (ii) la droite qui caractérise la diffusion des ions de l'électrolyte dans les pores du matériau est presque verticale pour l'échantillon PPy/ZnO. Cela signifie que la résistance à la diffusion est plus faible pour ce composite, ce qui va induire un excellent comportement capacitif et une meilleure diffusion des ions dans les pores que pour l'échantillon PPy seul. L'extrapolation de cette droite avec l'axe réel de l'impédance est associée à la conductivité électrique de matériau. D'après les résultats, il est évident que la conductivité électrique de PPy/ZnO est supérieure à celle de l'électrode PPy. L'amélioration des performances électrochimiques de l'électrode PPy/ZnO peut s'expliquer par l'effet synergique entre les deux constituants, qui contribue significativement à l'augmentation de la conductivité électrique, de la porosité, et de la surface spécifique, facilitant ainsi l'accessibilité des ions au sein de l'électrode et, par conséquent la diminution de la résistance interne du supercondensateur.

La réponse du système aux variations de fréquence imposées peut être représentée par un circuit électrique équivalent, qui permet d'extraire des informations quantitatives sur les différentes contributions correspondant aux différentes plages de fréquence. La superposition entre le digramme expérimental et le digramme simulé confirme la validité du circuit équivalent proposé.

Par la suite, le nanocomposite PANI/TiO<sub>2</sub> a été synthétisé et caractérisé en vue de son utilisation comme matière active dans les supercondensateurs. Le spectre FTIR confirme la présence des formes benzoïque et quinoïde dans la chaîne du nanocomposite, ce qui lui confère son caractère conducteur (dopé). De plus, la bande attribuée à la vibration d'élongation des liaisons Ti-O confirme la présence de TiO<sub>2</sub> dans le nanocomposite. Ces

résultats suggèrent que les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  ont été incorporées avec succès dans la matrice PANI et confirment le bon déroulement de la réaction de polymérisation in-situ du PANI/ $\text{TiO}_2$ . A partir des diffractogrammes DRX obtenus de  $\text{TiO}_2$  et PANI/ $\text{TiO}_2$ , on observe que les raies de PANI/ $\text{TiO}_2$  sont plus larges que celles de  $\text{TiO}_2$ , qui signifie que la particule de  $\text{TiO}_2$  dans le nanocomposite est plus cristallites que dans le  $\text{TiO}_2$  pur. Cette observation est directement liée à la taille moyenne des cristallites des particules de  $\text{TiO}_2$ . En effet, La taille moyenne des cristallites de la particule  $\text{TiO}_2$  est estimée à 28.8 nm pour l'échantillon PANI/ $\text{TiO}_2$  et de 98.5 nm pour le  $\text{TiO}_2$ . Cette réduction de taille est attribuée à l'interaction forte entre les deux constituants, induisant ainsi un arrangement contrôlé des particules de  $\text{TiO}_2$  dans la matrice de PANI. Les images MEB montrent que PANI/ $\text{TiO}_2$  présente une structure nanofibrillaire, constituée de nanofibres fines et bien ordonnées. Une augmentation significative de la largeur des nanofibres par rapport au PANI pur est observée. Cette augmentation peut être attribuée à l'effet du  $\text{TiO}_2$  sur le processus de croissance des nanofibres de PANI. En agissant comme un site de nucléation, le  $\text{TiO}_2$  favorise une croissance plus importante des nanofibres de PANI, ce qui se traduit par une augmentation de leur largeur.

Après avoir terminé l'analyse des propriétés morphologiques et structurales des poudres de PANI et PANI/ $\text{TiO}_2$ , nous avons procédé à des analyses électrochimiques par voltampérométrie cyclique suivie de l'impédance électrochimique. Les caractérisations électrochimiques ont révélé les excellentes performances du nouveau nanocomposite PANI/ $\text{TiO}_2$ , où sa capacité spécifique atteint  $1110 \text{ F.g}^{-1}$ , supérieure à celle obtenue pour l'électrode PANI ( $800,25 \text{ F.g}^{-1}$ ). De plus, l'introduction de  $\text{TiO}_2$  dans la matrice de PANI a permis d'obtenir une bonne stabilité électrochimique de nanocomposite durant le cyclage répété de charge-décharge, avec un taux de rétention de 95,3 % après 1000 cycles.

Les performances capacitives améliorées du nanocomposite PANI/ $\text{TiO}_2$  peuvent être attribuées à plusieurs facteurs. Tout d'abord, la dispersion uniforme des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dans la matrice de PANI garantit une plus grande surface interraciale entre les deux composants, favorisant la création de ponts conducteurs pour un transfert électronique plus efficace. En outre, l'effet synergique entre le PANI et le  $\text{TiO}_2$  améliore la conductivité ionique, ce qui permet un transfert de charges facile et rapide à l'interface électrode/électrolyte. L'incorporation de  $\text{TiO}_2$  dans la matrice de PANI est donc très avantageuse pour obtenir un comportement capacitif de haute performance.

Les mesures d'impédance ont mis en évidence un processus de transfert de charge aux hautes fréquences, suivi d'un autre processus purement capacitif aux faibles fréquences, caractérisés

respectivement par un arc de cercle, suivi par une droite de pente  $45^\circ$  et qui se termine par ligne presque droite parallèle à la partie imaginaire de l'impédance. L'analyse des diagrammes de Nyquist confirme que le nanocomposite PANI/TiO<sub>2</sub> présente des propriétés électrochimiques supérieures à celles du polymère pur. La structure en fibre et la présence de TiO<sub>2</sub> dans la matrice polymérique réduisant la résistance de transfert de charges, la résistance diffusionnelle des ions et la résistivité du milieu poreux, contribuant à une meilleure performance en tant que matériau d'électrode pour les supercondensateurs.

En fin, la comparaison des performances capacitives entre la PANI et le PPy montre que le PPy présente des performances supérieures à celles du PANI nanocomposite. Cette différence de performance peut être attribuée à la conductivité électrique plus élevée du PPy par rapport au PANI. Le PPy est connu pour sa conductivité électrique intrinsèque plus élevée en raison de sa structure chimique et de ses propriétés électroniques. L'incorporation de nanoparticules dans le PPy peut améliorer encore davantage sa conductivité, notamment en fournissant des sites de conduction supplémentaires et en facilitant le transfert électronique. En revanche, bien que le PANI soit également un polymère conducteur, sa conductivité intrinsèque est généralement inférieure à celle du PPy. Par conséquent, même avec l'ajout de nanoparticules, les performances capacitives du PANI nanocomposite peuvent être limitées par sa conductivité électrique relativement faible.

La capacité spécifique du PPy/ZnO et du PANI/TiO<sub>2</sub> est l'une des valeurs les plus élevées enregistrées dans la littérature sur les matériaux à base de des polymères conducteurs et d'oxydes de métaux de transition, en font des candidats prometteurs pour les applications de supercondensateurs, ouvrant la voie à des systèmes de stockage d'énergie plus efficaces et plus durables.

Il serait intéressant de poursuivre ces études en développant plusieurs points :

- Optimiser les conditions de synthèse du MnO<sub>2</sub> en modifiant la température de synthèse, la durée de synthèse et l'identité de l'oxydant pour obtenir de matériau ayant des performances électrochimiques maximales pour les applications de stockage d'énergie.
- L'utilisation d'autres oxydes métalliques avec les polymères conducteurs comme L'oxyde de nickel (II) NiO et Oxyde de fer (III) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Le test d'autres formes d'électrolyte

Toutes ces voies pourraient permettre de concevoir des matériaux plus performants afin d'optimiser des supercondensateurs à haute performances électrochimiques.