

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences-Département de Chimie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en :

Domaine : Science de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie des matériaux

Présenté par :

BOUGUERRA Kaouthar

Thème

**Electrosynthèse et analyse des propriétés électrochimiques d'un
film nanocomposite polymère conducteur à base de
Polypyrrole/Oxyde de titane**

Devant le Jury composé de :

M^{me} GHEMIT Naima	MCA	UMBB	Présidente
M^{me} BOUDIEB Naima	MCB	UMBB	Examinatrice
M^{me} GHEBACHE Zohra	MCB	USTHB	Examinatrice
M^{me} SAADI Souad	MCB	UMBB	Examinatrice
M^{me} AITOUAKLI Aldjia	Doc	IAP	Co-Promotrice
Mr. HAMIDOUCHE Fahim	MAB	UMBB	Promoteur

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Allah le tout puissant qui m'a donné la force et le courage pour mener à terme ce travail de mémoire.

Nombreuses sont les personnes que j'aimerais remercier pour m'avoir aidé et soutenu tout au long de ce travail au sein du laboratoire corrosion à l'Institut National du Pétrole (IAP) de Boumerdès

Je commence par mon, promoteur Mr HAMIDOUCHE Fahim pour m'avoir proposé ce sujet de recherche mais aussi et surtout pour m'avoir fait confiance, me permettant de mener à bien notre travail. Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir fait bénéficier de son savoir, de son expérience et de ses conseils scientifiques. Je le remercie également pour sa disponibilité et pour la mise en valeur de notre travail.

Je tiens à exprimer mon profond respect à Mme AITOUAKLI Aldjia d'avoir accepté le co-encadrement de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres de jury : la présidente Mme GHEMIT Naima et les examinatrices Mme BOUDIAB Naima, Mme SAADI Souad , et Mme GHBACHE Zohra d'avoir accepté d'examiner ce travail et de nous avoir honoré par leur présence le jour de la soutenance.

Un remerciement exceptionnel est adressé à Mr FADHEL Saleh.

A Mr BOUKHALFA Nabil, STAMBOULI Youcef, KHENFER Khadidja BOUDRAA Zakaria, BENFADEL Karima, KACI Samira, MEGUELLATI Zineb et surtout à ma sœur Khadidja pour leurs aides et leurs gentillesse, et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

*Je dédie ce travail à mes parents sans lesquels je n'existerais pas et sans
lesquels rien n'aurait pu être possible.*

A mes frères et sœurs

A mes neveux et nièces

A tout ce qui me sont chers

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Abréviations	
Introduction générale	1
CHAPITRE I : PARTIE THEORIQUE	
A - Les polymères conducteurs.....	3
I. Historique	3
II. Principaux polymères organiques conducteurs	3
III. Dopage/dédopage des polymères conducteurs	5
IV. Méthodes de synthèse	6
VI.1. Voies de synthèse du polypyrrole.....	6
VI.1.1. Synthèse par voie électrochimique	6
VI.1.2. Synthèse par voie chimique	7
VI.3. Rôle de la synthèse	8
V. Applications des polymères conducteurs.....	8
VI. Notion de structure de bandes.....	10
VII. Conductivité électrique des polymères organiques conducteurs.....	11
B - Les nanocomposites polymères conducteurs.....	13
I. Matériaux Composites.....	13
I.1. Matrices	14
I.2. Renforts	14
I.3. Charges	14
I.2. Classification des matériaux composites.....	15
I.2.1. Classification suivant la forme des constituants.....	15

I.2.2. Classification suivant la nature des constituants	15
II. Nanocomposites	16
II.1. Dioxyde de titane TiO_2	17
II.1.1. Structures cristallines du TiO_2	17
II.1.2. Effet de taille	20
II.2. Domaines d' applications de TiO_2	21
C- Stockage et conversion électrochimique de l'énergie.....	22
I. Stockage de l'énergie.....	22
I.1. Systèmes de stockage électrochimique de l'énergie.....	22
I.2. Diagramme de Ragone	22
I.3. Les différents systèmes de stockage de l'énergie	23
I.3.1. Les accumulateurs	23
I.3.2. Les condensateurs.....	26
I.3.3. Les supercondensateurs	27
I.3.2.1. Différence entre un supercondensateur et un condensateur	27
I.3.2.2. Les différents types de supercondensateurs.....	28
I.3.3.3. Structure et fonctionnement des supercondensateurs.....	28
II. Conversion de l'énergie	29
II.1. Cellules solaires photovoltaïques à base de silicium	29
II.2. Cellules solaires à base des colorants.....	30
II.3. Cellules photovoltaïques à base de polymères semi-conducteurs.....	30
II.4. Les cellules solaires organiques	31
Références.....	32
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES	
I. Matériels et Méthodes	35
I.1. Méthode de synthèse	35
I.1.1. Produits chimiques	35

I.1.2. La chaîne électrochimique.....	35
I.1.3. Les solutions électrolytiques	36
I.1.4. Nettoyage des plaques	36
I.1.5. L'électrosynthèse du Polypyrrole.....	37
I.1.5.1. Électrosynthèse du PPy dans un électrolyte organique et aqueux.....	37
I.1.5.2. Effet de la température, de la concentration et de la vitesse d'agitation du milieu de synthèse	38
I.1.5.3. Électrosynthèse du nanocomposite PPy-TiO ₂ avec le rapport optimisé dans la synthèse de polypyrrole dans H ₂ SO ₄ /H ₂ O	40
I.1.5.4. Électrosynthèse du PPy et PPy-TiO ₂ sur une plaque d'inox.....	41
I.2. Méthodes de caractérisations.....	42
I.2.1. Voltampérométrie cyclique (CV).....	42
I.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	43
I.2.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)	43
I.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	44
I.2.5. Diffraction des rayons X (DRX)	45
I.2.6. La spectroscopie UV-Visible.....	46
I.2.7. Caractérisations thermiques.....	47
I.2.8. Le spectrophotomètre UV-Visible-PIR.....	48
Références.....	53

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Optimisation des paramètres opératoires.....	54
I.1. Le choix de la plaque et le domaine de stabilité électrochimique d'électrolytes	54
I.2. Utilisation de l'électrolyte LiClO ₄ (0.1M) /ACN.....	56
I.2.1.1. Dépôts des films polymériques.....	56
I.2.1.2. Caractérisation des films polymériques.....	57
Analyse par voltamétrie cyclique.....	57
I.2.2. Effet de la vitesse d'agitation	58

I.2.3. Effet de la concentration du pyrrole	59
I.2.4. Effet de la température du milieu de synthèse.....	60
I.3. Utilisation de l'électrolyte aqueux à base de H ₂ SO ₄ (0.1M)	60
I.3.1. Optimisation du nombre de cycles et la vitesse de balayage.....	61
I.3.1.1. Dépôt du PPy pour 50 cycles à différentes vitesses de balayages.....	61
I.3.1.2. Dépôt du PPy pour 100 cycles à différentes vitesses de balayage	63
I.3.1.3. Caractérisation des films par spectroscopie Infrarouge (FTIR)	65
II. Préparation des films nanocomposites polymères conducteurs	67
II.1. Dépôt des films nanocomposites polymères conducteurs	67
II.2. Mesure de l'impédance	70
II.3. Caractérisations optiques.....	71
III. Dépôt du PPy sur une plaque d'inox.....	73
Références.....	75
Conclusion générale	76

Liste des figures

Chapitre I

Figure 01 : Processus de dopage chimique d'un polymère	5
Figure 02 : Exemples de méthodes de synthèse des polymères conjugués	6
Figure 03 : Formule chimique du motif « pyrrole »	6
Figure 04 : La polymérisation du pyrrole en polypyrrole	7
Figure 05 : Schématisation de la réaction de polymérisation du pyrrole en présence de FeCl_3	8
Figure 06 : Applications industrielles des polymères conducteurs	10
Figure 07 : Modèle de bandes des métaux, semi-conducteurs et isolants	11
Figure 08 : Conductivités électriques des polymères conducteurs intrinsèques comparées à celles de polymères isolants et de quelques conducteurs non-polymères.....	12
Figure 09 : Matériau composite	13
Figure 10 : Définition morphologique de nanocomposite	16
Figure 11 : Représentation approximative de l'échelle nanométrique	17
Figure 12 : Mailles cristallographiques des phases du TiO_2	19
Figure 13 . Diagramme de Ragone des différents systèmes de stockage de l'énergie	23
Figure 14 : Représentation schématique d'un accumulateur	24
Figure 15 : Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion	24
Figure 16 : Représentation schématique d'un condensateur idéal	26
Figure 17 : Structure d'un supercondensateur	27
Figure 18 : Différence entre un supercondensateur et un condensateur classique	27
Figure 19 : Constitution et répartition des charges d'un supercondensateur à électrodes en charbon actif	28
Figure 20 : Schéma d'une cellule photovoltaïque.....	29
Figure 21 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à base du colorant.....	30
Figure 22 : Fonctionnement d'une cellule solaire à base du colorant.....	31

Chapitre II

Figure 01 : à droite « Photographie du dispositif expérimental », à gauche « le montage expérimental : la cellule électrochimique »	36
Figure 02 : Schéma représentatif de procédé de synthèse électrochimique du PPy	37
Figure 03 : Schéma illustrant l'électrosynthèse du PPy sous l'effet de la concentration, la température et la vitesse d'agitation	39
Figure 04 : Schéma montrant les étapes de l'électrosynthèse du nanocomposite PPy- TiO ₂	40
Figure 05 : Schéma représentant le procédé de l'électrosynthèse du PPy et PPy/TiO ₂ sur l'inox	41
Figure 06 : Principe de spectromètre infrarouge	44
Figure 07 : Schéma représentant le principe du MEB	45
Figure 08 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives	46
Figure 09 : Schéma représentant le principe du fonctionnement d'un spectromètre UV-Visible	47
Figure 10 : Analyseur thermique	47
Figure 11 : Spectre de transmission typique pour une couche du carbure de silicium amorphe hydrogéné	48
Figure 12 : Schéma du montage potentiostat VMP	49
Figure 13 : Spectre infrarouge pour le TiO ₂	49
Figures 14 : Spectres DSC et ATG pour le TiO ₂	50
Figure 15 : Spectre de DRX pour le TiO ₂	50
Figure 16 : Représentation des images MEB de TiO ₂ de type Anatase	51
Figure 17 : Spectres UV- Visible pour le TiO ₂ (Anatase) mis dans différents solvants	52

Chapitre III

Figure 01 : Test à blanc sur un plaque d'ITO	55
Figure 02 : Dépôts par CV à différents nombres de cycles et différentes vitesses de balayage, d'un film de PPy(Cl) dans un électrolyte à base de LiClO ₄ (0,1 M) /ACN et de Pyrrole (0.01 M), avec une électrode référence de ECS	56
Figure 03 : Exemple des voltamétries cycliques après transfert d'un film de PPy préparé à 50 mV.s ⁻¹ avec 100 cycles dans un électrolyte à base de LiClO ₄ (0,1 M) /ACN avec une électrode référence de ECS.....	57
Figure 04 : Capacités spécifiques des films de PPy préparés à différentes vitesses de balayage et de nombres de cycles dans un électrolyte à base de LiClO ₄ (0,1 M) /ACN avec une réf de ECS	58

Figure 05 : Capacités spécifiques des films de PPy préparés à 100 cycles - 50 mV.s ⁻¹ avec différentes vitesses d'agitation dans un électrolyte à base de LiClO ₄ (0,1 M) /ACN avec une réf. de ECS	59
Figure 06 : Capacités spécifiques des films de PPy préparés à 100 cycles - 50 mV.s ⁻¹ avec différentes concentrations de pyrrole dans un électrolyte à bases de LiClO ₄ (0,1 M) /ACN avec une réf. de ECS	59
Figure 07 : Capacités spécifiques des films de PPy préparés à 100 cycles - 50 mV.s ⁻¹ avec différentes températures de milieu de synthèse dans un électrolyte à base de LiClO ₄ (0,1 M) /ACN avec une électrode de référence de ECS	60
Figures 08 : (A) : Dépôt par CV à différentes vitesses de balayage pour 50 cycles d'un film de PPy dans un électrolyte aqueux à base de H ₂ SO ₄ (0,1 M) et Pyrrole (0.01M), avec une réf. ECS (B) : Transfert par CV des films de PPy préparés à différentes vitesses de balayage dans un électrolyte aqueux à base de H ₂ SO ₄ (0,1 M) avec une réf. ECS	61
Figure 09 : Capacités spécifiques des films de PPy préparés à différentes vitesses de balayage avec 50 cycles dans un électrolyte aqueux à base de H ₂ SO ₄ (0,1 M) avec une électrode référence ECS	63
Figures 10 : (A) : Dépôt par CV à différentes vitesses de balayage pour 100 cycles d'un film de PPy dans un électrolyte aqueux à base de H ₂ SO ₄ (0,1 M) et Pyrrole (10-1M), avec une référence de ECS(A) : Transfert par CV des films de PPy préparés à différentes vitesses de balayage dans un électrolyte à base de H ₂ SO ₄ (0,1 M) avec une électrode référence de ECS.....	63
Figure 11 : Capacités spécifiques des films de PPy préparés à différentes vitesses de balayage pour 100 cycles dans un électrolyte à base de H ₂ SO ₄ (0,1 M) avec une électrode référence ECS	64
Figure 12 : Capacités spécifiques des films de PPy préparés à 50mv/s pour 50 et 100 cycles dans un électrolyte à base de H ₂ SO ₄ (0,1 M) avec une électrode référence de d'ECS	65
Figure 13 : Superposition des spectres IR des dépôts des films de PPy synthétisées à différentes vitesses de balayages et différents nombres de cycles	66
Figure 14 : A gauche : CV des films nanocomposites PPy-TiO ₂ dans H ₂ SO ₄ (0,1 M), à différents taux de charges (10, 15 et 20% massique) sur un domaine de potentiel compris entre -0.6 et 0.8 V. A droite : CV des électrodes des films nanocomposites PPy-TiO ₂ obtenus à différentes vitesses de balayage	67
Figure 15 : Capacités spécifiques des films de PPy préparés à 50 cycles - 50 mV.s ⁻¹ avec différents taux de charges dans un électrolyte à base de H ₂ SO ₄ (0,1 M) /H ₂ O avec une électrode référence de ECS	69
Figure 16 : Diagramme d'impédance du film de PPy et nanocomposite PPy/TiO ₂ à (10%).....	70
Figure 17 : Spectres UV-Visible des films nanocomposite à différents taux de charges de TiO ₂	71
Figures 18 : Diffractogrammes de TiO ₂ (anatase) et les dépôts (films) à base de PPy et PPy/ TiO ₂	72
Figure 19 : Test de stabilité à 500 cycles avec une vitesse da balayage de 100 mV.s ⁻¹	73
Figure 20 : A droite : Dépôt du PPy sur une plaque d'inox 5 cycles à 50 mV.s ⁻¹ A gauche Transfert du PPy sur une plaque d'inox	74

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau 01 : Quelques polymères conducteurs.....	3
Tableau 02 : Données cristallographiques des phases anatase, rutile et brookite du TiO ₂	18
Tableau 03 : Caractéristiques des phases anatase et rutile.....	20

Chapitre II

Tableau 01 : Réactifs chimiques utilisés.....	35
Tableau 02 : Taille moyenne des nanoparticules de TiO ₂ de type Anatase.....	51

Chapitre III

Tableau 01 : Attributions des principales bandes caractéristiques du PPy(Cl)	66
---	----

Liste des abréviations

ACN : Acétonitrile

CV : Voltamétrie cyclique

DRX : Diffraction des rayons X

ECS : Electrode au Calomel Saturée

FET : Transistors à effet de champ

FTIR : La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

H₂SO₄ : Acide sulfurique

ITO : Oxyde d'indium et d'Etain

LiClO₄ : Lithium perchlorate

MEB : Microscope électronique à balayage

NPC : Nanocomposites polymères conducteurs

OFET : Transistors à effet de champ organique

OLED : Diodes électroluminescentes organiques

PCI : Polymères conducteurs intrinsèques

PPy : Polypyrrole

Pt : Platine

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

TiO₂ : Oxyde de titane



INTRODUCTION GENERALE



Depuis plusieurs années, les gouvernements et les industries encouragent la recherche et le développement des systèmes de stockage de l'énergie dans le cadre d'une démarche de remplacement des énergies fossiles tels que le pétrole, le gaz et le charbon qui sont des énergies épuisables, polluantes et provoquant le réchauffement climatique. Devant une demande énergétique croissante, la communauté scientifique s'est concentrée activement sur l'élaboration de systèmes de stockage de l'énergie tels que les accumulateurs, les batteries et les supercondensateurs. Ces derniers se taillent progressivement une place dans l'industrie grâce au faible coût des procédés de fabrication et surtout de la matière première.

Les matériaux carbonés furent les premiers employés industriellement pour le stockage de l'énergie dans les supercondensateurs grâce à leur bonne stabilité cyclique, leur surface spécifique élevée et leur capacité pour l'accumulation des charges à l'interface électrode/électrolyte. Néanmoins, ces matériaux présentent plusieurs inconvénients tels qu'une résistance interne élevée et une grande surface microporeuse qui devient inaccessible pour les ions de l'électrolyte, ce qui diminue leurs performances et par conséquent l'obtention de capacités spécifiques faibles.

L'électronique des polymères a suscité un intérêt considérable aussi ces dernières années avec la découverte de polymères conducteurs qui peuvent être utilisés dans plusieurs domaines. Parmi ces polymères conducteurs conjugués, le polypyrrole (PPy) qui a suscité un grand intérêt en raison de sa grande stabilité environnementale, thermique et chimique et de ses propriétés de conductivité élevées, ...etc. Les polymères conducteurs devraient donner de nombreuses applications potentielles telles que les biocapteurs, les capteurs électrochimiques, les cellules photovoltaïques à base de polymères conjugués, le transistor à effet de champ, les diodes électroluminescentes, les batteries et les supercondensateurs, etc...

Les propriétés électroniques et optiques de ces polymères peuvent être aussi ajustées par un mélange avec d'autres composés organiques ou inorganiques afin d'obtenir des matériaux composites ou nanocomposites. Ces derniers (inorganiques-organiques) sont de plus en plus importants en raison de leurs propriétés intéressantes, qui résultent de la synergie des propriétés des composants à savoir : l'amélioration de leurs propriétés mécanique, thermique, chimique, électrochimique, électrique, optique etc....

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un matériau non toxique, avec une grande stabilité chimique et mécanique. De plus, le TiO_2 possède d'excellentes propriétés ce qui lui a valu un grand intérêt de la part de la communauté scientifique. Il possède aussi un indice de réfraction élevé et une grande transmission optique dans le domaine de la lumière visible. De ce fait, il est

utilisé dans différents domaines d'applications tels que la photocatalyse, les capteurs de gaz, les revêtements antireflets, les guides d'ondes optiques.

C'est dans cette optique que ce travail s'inscrit et il porte sur la synthèse électrochimique d'un nanocomposite conducteur à base de polypyrrole comme matrice et de nanoparticules d'oxyde de Titane (TiO_2) de type Anatase comme renforts. Les conditions opératoires sont optimisées afin d'améliorer les performances électrochimiques de ce matériau, en vue de son utilisation comme matière active dans les supercondensateurs.

Le premier chapitre est axé sur trois parties, permettant de mieux comprendre ce travail de master et son intérêt, la première est une revue bibliographique dont la première partie est consacrée aux définitions des polymères conducteurs et leurs propriétés, les différents types des polymères, leurs dopages et leurs applications. Une attention particulière est apportée au polymère conducteur utilisé dans notre étude à savoir le polypyrrole. La seconde partie présente des notions sur les composites les nanocomposites avec des généralités sur le dioxyde de titane (TiO_2) qui sera utilisé comme renfort dans une matrice de polymère conducteur à base de polypyrrole. Enfin, une description sur le stockage et la conversion électrochimique de l'énergie sera abordée.

Le deuxième chapitre prend en charge les procédés de synthèse des films de polypyrrole et de nanocomposite, polymères conducteurs à base de PPy/ TiO_2 .

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats et leurs interprétations avec une comparaison des films déposés sur deux plaques différentes en ITO et en inox.



CHAPITRE I

Partie théorique



Table des matières

A - Les polymères conducteurs	3
I. Historique.....	3
II. Principaux polymères organiques conducteurs	3
III. Dopage/dédopage des polymères conducteurs.....	5
IV. Méthodes de synthèse	6
VI.1. Voies de synthèse du polypyrrole	6
VI.1.1: Synthèse par voie électrochimique	6
VI.1.2. Synthèse par voie chimique	7
VI.3. Rôle de la synthèse.....	8
V. Applications des polymères conducteurs	8
VI. Notion de structure de bandes	10
VII. Conductivité électrique des polymères organiques conducteurs	11
B - Les nanocomposites polymères conducteurs	13
I. Matériaux Composites	13
I.1. Matrices.....	14
I.2. Renforts.....	14
I.3. Charges	14
I.2. Classification des matériaux composites	15
I.2.1 Classification suivant la forme des constituants	15
I.2.2 Classification suivant la nature des constituants.....	15
II. Nanocomposites.....	16
II.1. Dioxyde de titane TiO_2	17
II.1.1. Structures cristallines du TiO_2	17
II.1.2. Effet de taille	20
II.2. Domaines d'applications de TiO_2	21
C- Stockage et conversion électrochimique de l'énergie	22

I. Stockage de l'énergie	22
I.1. Systèmes de stockage électrochimique de l'énergie	22
I.2. Diagramme de Ragone	22
I.3. Les différents systèmes de stockage de l'énergie	23
I.3.1. Les accumulateurs	23
I.3.2. Les condensateurs	26
I.3.3. Les supercondensateurs	27
I.3.2.1. Différence entre un supercondensateur et un condensateur	27
I.3.2.2. Les différents types de supercondensateurs	28
I.3.3.3. Structure et fonctionnement des supercondensateurs	28
II. Conversion de l'énergie	29
II.1. Cellules solaires photovoltaïques à base de silicium	29
II.2. Cellules solaires à base des colorants	30
II.3. Cellules photovoltaïques à base de polymères semi-conducteurs	30
II.4. Les cellules solaires organiques	31
Références	32

A - Les polymères conducteurs

I. Historique

L'histoire des polymères conducteurs remonte à l'année 1977, lorsque les professeurs A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa de l'Université de Pennsylvanie [1, 2] (Prix Nobel de Chimie de l'année 2000), ont montré, qu'après certaines modifications, un plastique peut se comporter comme un conducteur de l'électricité, et devient donc un « métal synthétique ». Pour ce faire, il doit satisfaire deux conditions principales :

- Il doit avoir une structure macromoléculaire conjugué, c'est à dire : la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples.
- Il doit être « dopé » par oxydation (en lui enlevant des électrons de sa couche de valence), ou en ajoutant (par réduction). Ces trous (défauts)/excès électroniques (respectivement selon le cas d'oxydation ou de réduction) rendent les motifs du polymère « porteurs » de charges qui peuvent se déplacer le long de la chaîne macromoléculaire qui devient ainsi conductrice d'électricité.

Les polymères conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges électriques !

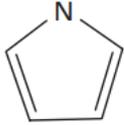
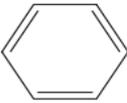
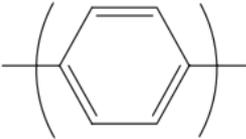
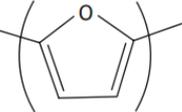
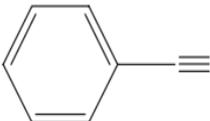
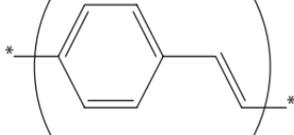
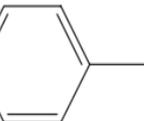
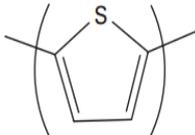
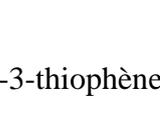
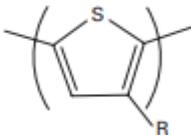
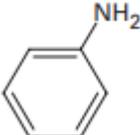
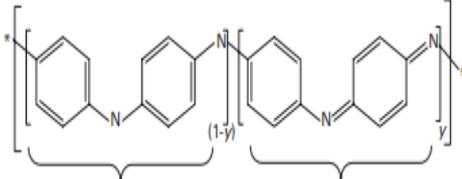
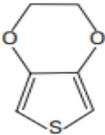
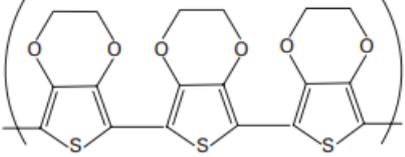
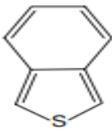
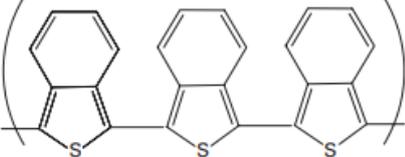
II. Principaux polymères organiques conducteurs

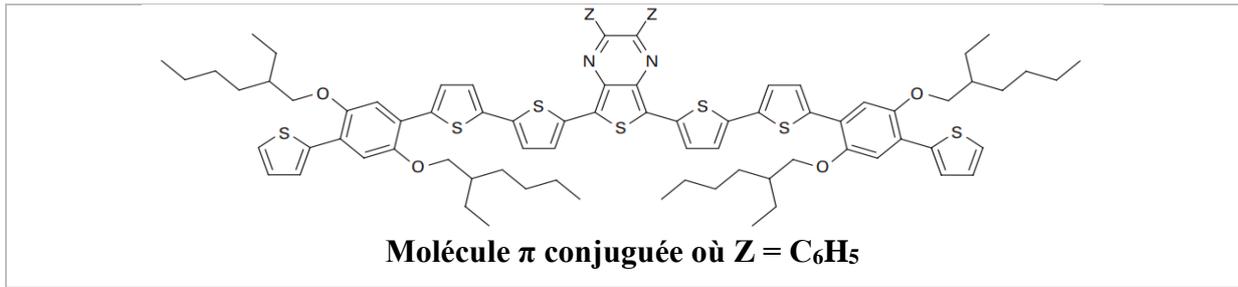
On connaît à l'heure actuelle une grande variété de polymères conducteurs : le polythiophène, le polypyrrole, la polyaniline, le polyparaphénylène qui sont des exemples de polymères conducteurs courants. Ils sont constitués de l'enchaînement des motifs comportant un système π conjugué tel que le thiophène, le pyrrole, l'aniline ou le benzène.

Le tableau 01 regroupe quelques exemples courants, ainsi qu'un exemple montrant la complexité que peut atteindre ce type de matériau.

Tableau 01 : Quelques polymères conducteurs

Famille de polymère	Monomère	Exemple
Poly(acétylène)		

Poly(pyrrole)		
Poly(p-phénylène)		
Poly(furane)		
Poly(p-phénylènevinylène)		
Poly(thiophène)	Thiophène 	
Poly(thiophène)	Alkyl-3-thiophène 	 R = C _n H _{2n+1}
Poly(aniline)		 Groupement benzène diamine Groupement quinone diamine
Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)		
Poly(iso-thio-anaphtène)		



III. Dopage/dédopage des polymères conducteurs

Comme nous avons cité dans le 1^{er} paragraphe de ce chapitre, un polymère, pour qu'il soit conducteur doit être impérativement dopé. Le dopage est un état résultant d'une réaction du polymère avec un donneur ou un accepteur d'électrons selon le schéma général des réactions d'oxydoréduction suivant, il peut être de type n ou de type p :



Où C et A (cation, anion) représentent le réactif chimique qui dope le polymère. Ce transfert de charges conduit à la formation, sur la chaîne, de radicaux-ions délocalisés (anions dans le cas d'un dopage n, cations dans le cas d'un dopage p) et d'ions (la charge dépendant du dopage). Lors d'une insertion d'ions dans la matrice polymérique, le taux maximal de dopage (c'est à dire le nombre de charges introduites par unité de monomère) dépend du potentiel d'oxydo-réduction du polymère, de celui du dopant ainsi que des effets stériques qui peuvent limiter l'insertion des dopants dans la matrice du polymère. Ainsi, les électrons ou les charges positives fournies à la chaîne principale sont responsables de la conductivité électrique des complexes formés [3].

Si le dopage n'a pas eu lieu, le polymère n'est plus conducteur, mais seulement semi-conducteur. La figure ci-dessous montre la structure de deux polymères : **a-** Non dopé et **b-** Dopé

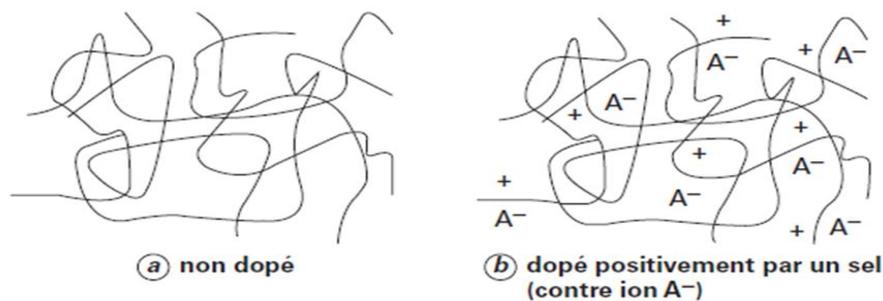


Figure 01 : Processus de dopage chimique d'un polymère

IV. Méthodes de synthèse

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés par voie électrochimique et chimique [4, 5] suivant les applications du matériau. La figure suivante montre des exemples de méthodes de synthèses des polymères conjugués.

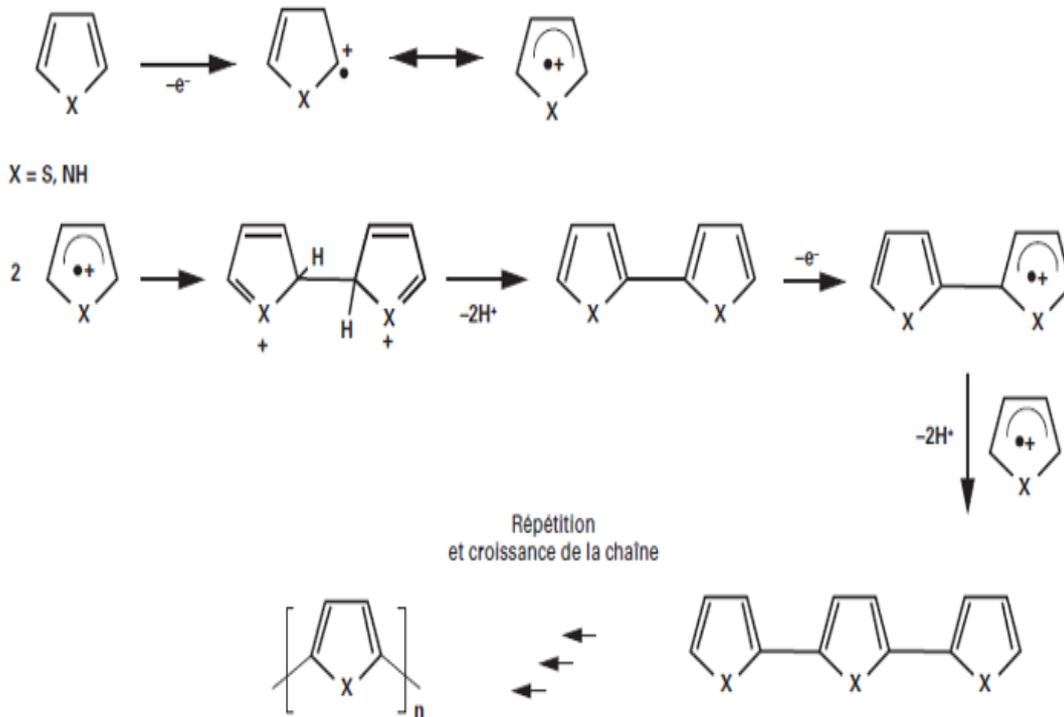


Figure 02 : Exemples de méthodes de synthèse des polymères conjugués

VI.1. Voies de synthèse du polypyrrole

Le polypyrrole fait partie de la famille de polymères conjugués, en effet, le monomère est un cycle aromatique, l'aromaticité lui étant fournie par le doublet d'électrons non-liants de l'azote. Sa formule chimique est représentée par :

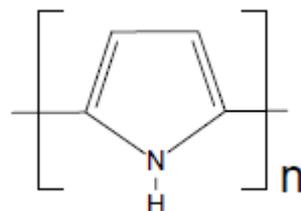


Figure 03 : Formule chimique du motif « pyrrole »

VI.1.1: Synthèse par voie électrochimique

Le mécanisme d'électrosynthèse du pyrrole, décrit dès 1977 par Diaz et al [6], fait intervenir un radical lors de la croissance du polymère. La réaction débute par un transfert électronique suivi par une succession de réactions chimiques et de transferts électroniques [4].

L'oxydation électrochimique du pyrrole forme un film de polymère conducteur à la surface de l'électrode. L'électropolymérisation du pyrrole en polypyrrole précède ce qui suit :

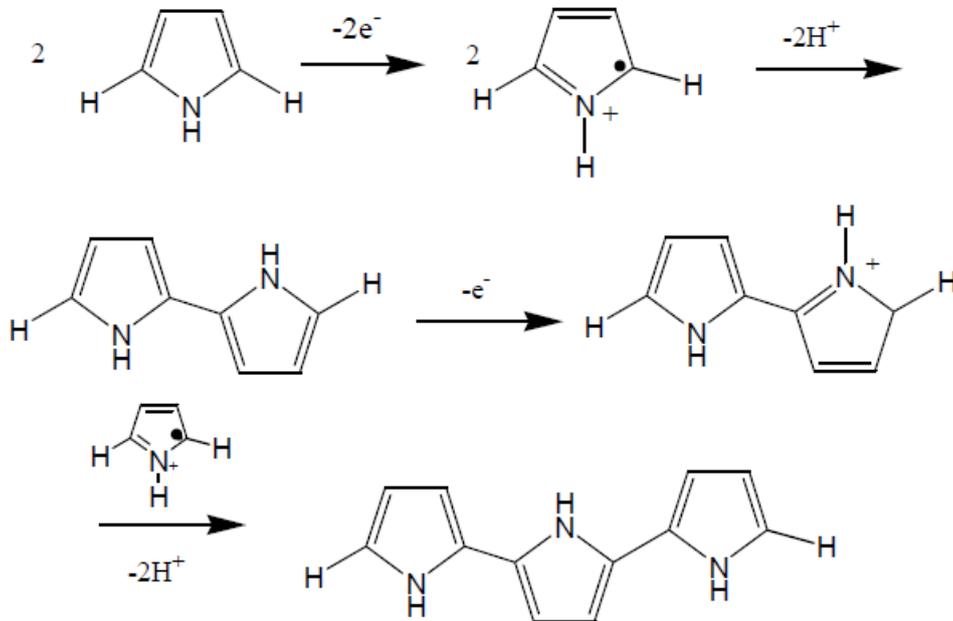


Figure 04 : La polymérisation du pyrrole en polypyrrole [7].

La polymérisation oxydante du pyrrole en polypyrrole se déroule via une oxydation d'un électron du pyrrole en un cation radicalaire, qui se couple ensuite avec un autre cation radicalaire pour former le 2,2'-bipyrrole. Ce processus est ensuite répété pour former des chaînes plus longues.

Initiation : formation de cation radical monomère par oxydation électrochimique.

Propagation. : Combinaison de deux monomères de cation radicalaire (ou oligomères) suivie de la perte de deux ions hydrogène. La liaison formée est à la position 2 du cycle pyrrole, formant le 2,2'-bipyrrole. Les pyrroles 2,5-disubstitués ne polymérisent pas et les pyrroles 2-monosubstitués ne forment que des dimères. La propagation se poursuit par la réoxydation du bipyrrole et une nouvelle combinaison de radicaux.

Terminaison : se produit quand aucun autre monomère n'est présent pour la polymérisation oxydative ou que des réactions secondaires terminent la chaîne PPy.

La forme finale du polypyrrole est celle d'un long squelette conjugué.

VII.2. Synthèse par voie chimique

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire [6]. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution (différents solvants sont

possibles : eau, benzène, éthanol [8, 9], acide sulfonique [10]...). En y ajoutant un agent oxydant (FeCl_3 , persulfate d'ammonium, Cu^{2+} , AlCl_3 , Ag^+ ...). Dans un milieu suffisamment oxydant [6,11]. Le pyrrole se polymérise en se liant par la position α en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est chargé positivement, l'électroneutralité étant assurée par la présence d'un anion, le polymère obtenu est directement sous forme dopée.

Les mécanismes de polymérisation du pyrrole sont complexes [12,13], on peut en donner un schéma simplifié (figure 05) correspondant à la réaction de polymérisation du pyrrole en présence de FeCl_3 [13].

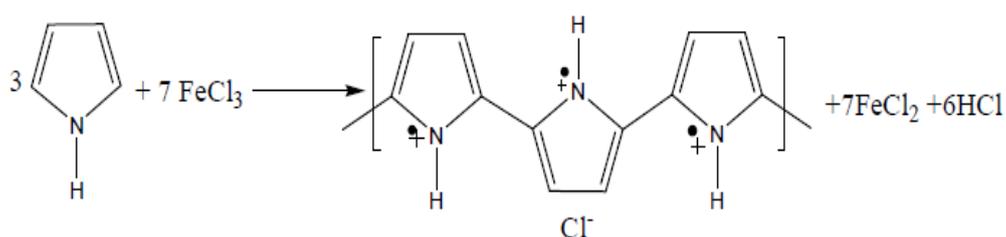


Figure 05 : Schématisation de la réaction de polymérisation du pyrrole en présence de FeCl_3 [13].

VI.3. Rôle de la synthèse

La découverte de la possibilité d'introduire des charges au sein des polymères conjugués, a résulté en la création d'une nouvelle classe de matériaux qui allient d'une part les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs, voire des métaux, et d'autre part les caractéristiques mécaniques et la facilité de mise en œuvre des polymères.

Dans le cas des polymères conjugués, la méthode de synthèse influe sur les propriétés du matériau en autorisant, par exemple, le contrôle de la conductivité, de la taille des séquences conjuguées (ou de la régularité de l'enchaînement des unités constitutives [14]).

V. Applications des polymères conducteurs

A nos jours, les polymères conducteurs ont bien pu remplacer les matériaux semi-conducteurs inorganiques traditionnels, en combinant à la fois les propriétés des plastiques classiques et celles des métaux, ces matériaux innovants ont déjà ouvert la voie à une multitude applications et s'introduisent peu à peu dans notre vie quotidienne.

En effet, ils peuvent jouer le rôle de matériaux conducteurs lorsqu'ils sont dopés, et semi-conducteurs lorsqu'ils ne le sont pas. D'où ils ont la capacité de changer leurs propriétés

électriques en fonction de leurs états d'oxydation. Ce qui leurs procure un grand domaine d'applications.

A l'état non dopé, ils peuvent remplacer les dispositifs électroniques et optoélectroniques usuels, comme les cellules photovoltaïques [15,16], les transistors à effet de champ (FET) [17,18], les diodes électroluminescentes organiques (OLED) [19], les écrans souples [20], Ou même dans les lasers polymères [21].

Tandis qu'à l'état dopé, ils jouent le rôle de bons conducteurs et sont à base de la fabrication de plusieurs pièces électroniques plastiques, ils constituent des circuits [22] et électrodes divers (anode transparente dans les OLED [23], cathode dans les condensateurs électrolytiques [24]). Ils sont aussi utilisés comme peintures, encres, adhésifs conducteurs pour diverses applications en tant que revêtement conducteur, traitement anticorrosion, ou encore comme blindage électromagnétique.

Il y a bien d'autres champs d'application des polymères conducteurs que ceux décrits précédemment, tels que la microélectronique, la protection antistatique, la protection contre les interférences électromagnétiques, la protection contre la corrosion, les muscles artificiels, les membranes et les échangeurs d'ions en sont quelques exemples. Mais on peut également citer d'autres applications en cours de développement comme par exemple, les OFET (transistors à effet de champ organique), les supercondensateurs, ou encore les capteurs de gaz ...etc [25].

Les polymères conducteurs selon les applications peuvent jouer un rôle (cas par exemple des couches catalytiques) ou être de simples intermédiaires, nous citons à titre d'exemple :

Le blindage électromagnétique

La rigueur de certains appareils électronique requière un blindage (une protection) contre les interférences électromagnétiques. Le blindage est souvent assuré par des métaux tels que le cuivre. Cependant, la miniaturisation des dispositifs électroniques rend difficile le dépôt de cuivre entre les composants, de plus, ces blindages métalliques sont lourds et peu flexibles ce qui rend leurs dépôts très délicats. C'est pour cela que des travaux de recherche ont été effectué afin de remplacer ces blindages métalliques par d'autres en polymères conducteurs ayant de bonnes : conductivité, permittivité électrique et de bonnes propriétés mécaniques, ce qui peut résoudre le problème de flexibilité et être moins sujet à la corrosion [25].

Protection des métaux contre la corrosion

Le problème qui se pose avec les pièces en acier est qu'elles ne sont pas capables à résister à des conditions très agressives telles que la pollution atmosphérique ou autres produits

corrosifs. Les polymères donc, avec leurs propriétés anticorrosives, peut optimiser la protection, tout en gardant la conductivité de l'acier pour cela, il suffit de créer une barrière entre l'acier et le milieu extérieur grâce à l'application d'une couche polymérique.

La mise en pratique des polymères conducteurs dans des applications technologiques est résumé à la figure suivante :

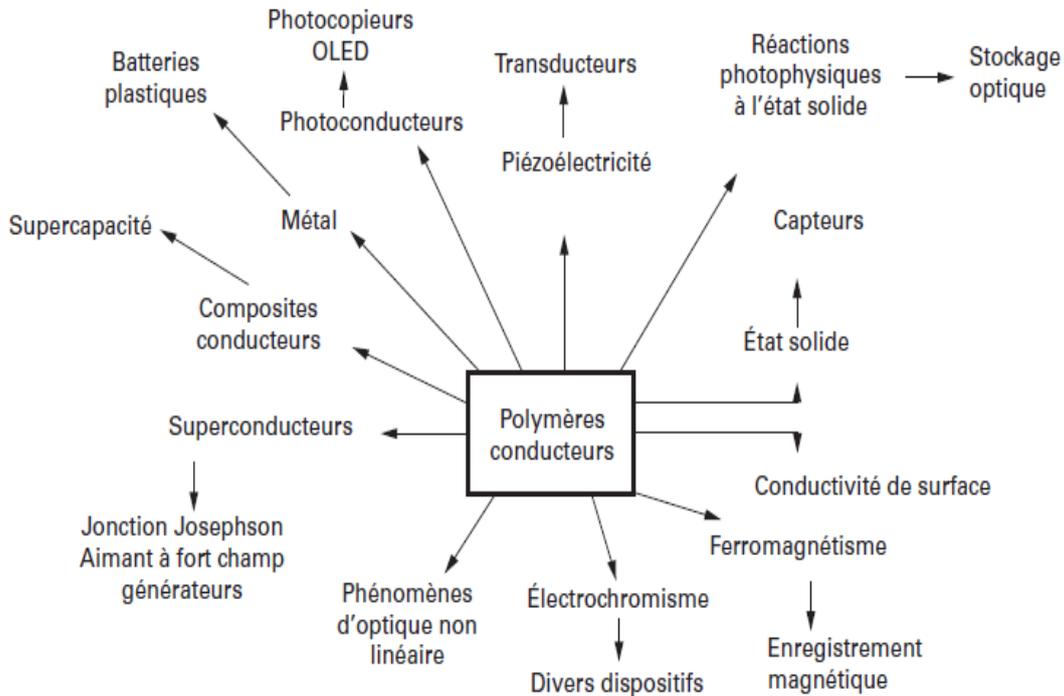


Figure 06 : Applications industrielles des polymères conducteurs [25].

Le polypyrrole présente des applications de polymères conducteurs particulièrement prometteuses en raison de sa bonne conductivité, de sa stabilité environnementale et de sa facilité de synthèse. Il est utilisé dans les batteries [26,27], les supercondensateurs [28], les capteurs [29, 30], le blindage hyperfréquence [31], la protection contre la corrosion [32]. et les cellules solaires organiques [33,34].

VI. Notion de structure de bandes

Dans le mode des bandes, la structure électronique du matériau renseigne sur ses propriétés électriques et permet de classer les métaux, les semi-conducteurs ou les isolants (figure 07). Pour que la conduction électrique ait lieu, il faut qu'un électron se déplace vers une place vacante (trou) et l'occupe. Quand les bandes sont complètement remplies ou vides, il ne peut pas y avoir de conduction.

- Les métaux sont conducteurs car ils possèdent une bande de conduction partiellement remplie (pas de bande interdite).

- Les semi-conducteurs intrinsèques possèdent une bande de valence remplie et une bande de conduction vide, séparées par une bande interdite, la hauteur en énergie (E_g) de cette dernière est inférieure à 2 eV. La bande de conduction peut être peuplée, au détriment de la bande de valence, par la promotion d'électrons (thermiquement par exemple) depuis cette dernière ; l'énergie à fournir vaut E_g .
- Les isolants possèdent une structure de bandes similaire à celle des semi-conducteurs, mais la largeur de la bande interdite est trop importante (supérieure à 2 eV) pour permettre le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction [14].

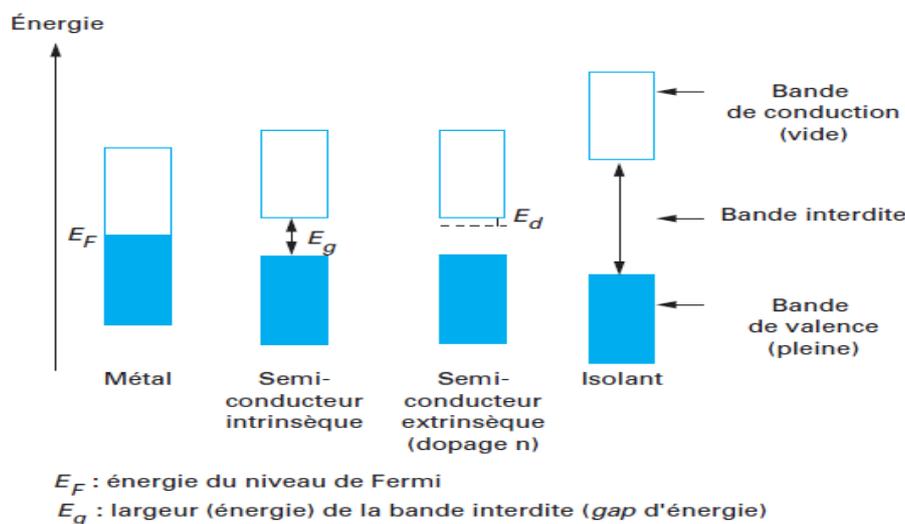


Figure 07 : Modèle de bandes des métaux, semi-conducteurs et isolants [14].

VII. Conductivité électrique des polymères organiques conducteurs

Dans la figure suivante, les valeurs de conductivité électrique des principaux polymères conducteurs intrinsèques (PCI) en fonction de la procédure de dopage sont représentées schématiquement. Toutes ces valeurs sont issues de la littérature. À des fins de comparaisons est indiquée également la conductivité de matériaux plus classiques allant de l'isolant au conducteur en passant par le semi-conducteur.

Pour qu'un polymère puisse avoir une propriété de conduction électronique, il faut que ses chaînes macromoléculaires soient constituées d'une alternance de simples et doubles liaisons.

Les principaux polymères de ce type sont les polyacétylènes, les polyanilines, les polypyrroles et les polythiophènes. Dans leur forme conductrice, ils sont dopés : présence d'anions dans le polymère entraînant la circulation d'électrons le long des chaînes macromoléculaires [35].

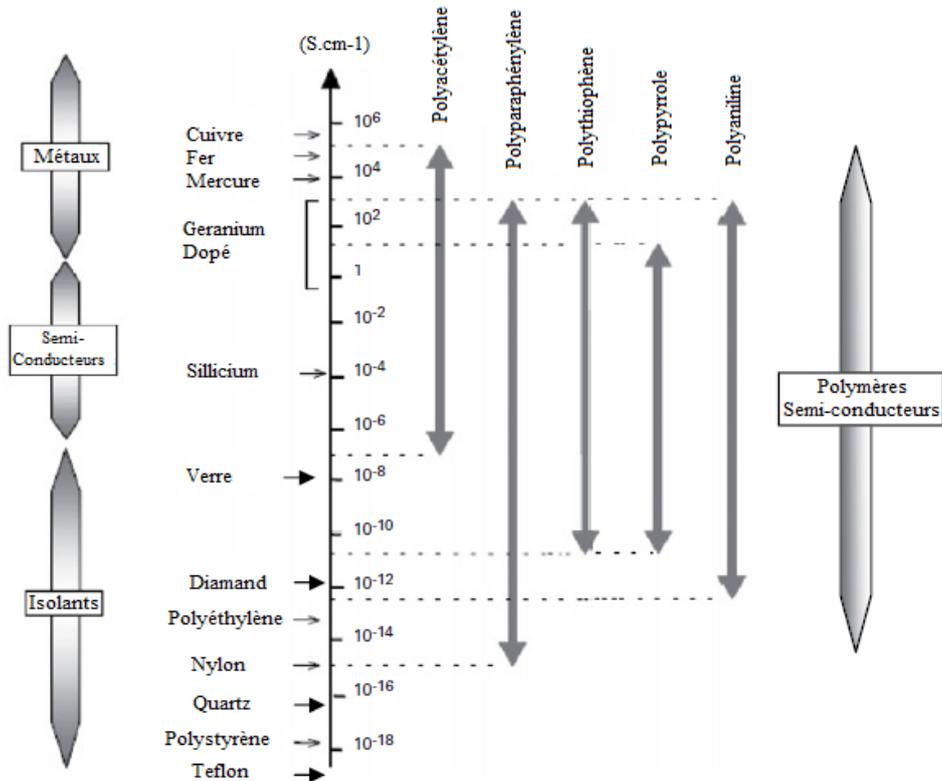


Figure 08 : Conductivités électriques des polymères conducteurs intrinsèques comparées à celles de polymères isolants et de quelques conducteurs non-polymères [25].

Les performances des polymères conducteurs ne cessent de s'améliorer. Cependant, ils possèdent de nombreuses limitations, certains d'entre eux ont une faible résistance mécanique, une faible stabilité thermique et une instabilité électrochimique, etc...

La préparation des nanocomposites polymères conducteurs (NPC) est une manière intelligente de surmonter ces inconvénients et d'adapter les propriétés de ces systèmes à nos niveaux souhaités.

B - Les nanocomposites polymères conducteurs

Les matériaux composites sont vieux comme le monde ! Il y a plusieurs millénaires, les artisans de l'Égypte ancienne augmentaient déjà les propriétés mécaniques des briques par une adjonction de pailles courtes à l'argile fraîche [36].

Depuis le début des années 1960, il y a eu une demande pour les matériaux spécifiques, cependant dans l'aéronautique, d'énergie, génie civil et dans plusieurs applications structurales. Malheureusement, aucune monolithique de matière disponible capable de les satisfaire. Ce besoin et demande certainement ont mené au concept de combiner des matières différentes dans une structure de composée intégrante [37].

I. Matériaux Composites

Un matériau composite constitue dans le cas général une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue, l'une, continue, est appelée matrice et l'autre, discontinue, appelée renfort (dans le cas de plusieurs phases discontinues de natures différentes, le composite est dit hybride) (Figure 09) [38]. Il peut donc être défini par un assemblage de matériaux doté de propriétés physiques, mécaniques ou électriques que ne possède pas chacun des constituants pris séparément. On distingue la matrice, les renforts et les charges [39].

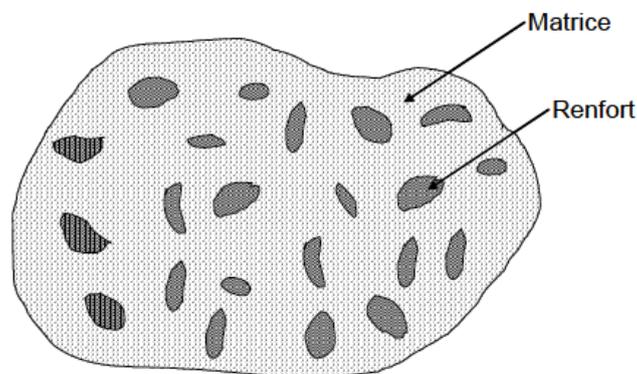


Figure 09 : Matériau composite

Les matériaux composites se développent aujourd'hui dans pratiquement tous les domaines et sont à l'origine de formidables challenges dans diverses réalisations de hautes technologies [40]. La combinaison adéquate des matières dans un composite engendre des propriétés transcendent ceux des composants. Le renfort assure souvent la tenue mécanique et la matrice, la cohésion et le transfert des efforts vers le renfort. Les matériaux de renfort confèrent aux composites leurs caractéristiques mécaniques (rigidité, résistance à la rupture,

dureté...). Ils permettent également de modifier certaines propriétés physiques comme le comportement thermique, la résistance à l'abrasion ou les propriétés électriques [41].

I.1. Matrices

Dans un grand nombre de cas, la matrice constituant le matériau composite est une résine polymère. Les résines polymères existent en grand nombre et chacune à un domaine particulier d'utilisation [38].

La matrice a pour rôle d'assurer la cohésion du composite, mais aussi dans nos domaines, l'isolation électrique. Pour les composites à renfort, on utilise surtout des résines thermodurcissables telles que les polyesters insaturés et les époxydes que l'on associe à des fibres longues, mais l'emploi des polymères thermoplastiques renforcés sont introduites dans de nombreux produits [39].

I.2. Renforts

Les renforts sont généralement sous forme de fibres qui peuvent être structurées sous forme de tissus. La plus utilisée reste la fibre en verre, mais on peut citer des fibres en carbone, de quartz ou les fibres synthétiques. Les renforts destinés à la fabrication des composites reçoivent en général un traitement de surface appelé ensimage [39].

I.3. Charges

On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible au propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement, de réduire le prix de revient du matériau transformé [38].

D'une manière générale, les substances utilisables comme charges dans les polymères devront d'abord satisfaire certain nombre d'exigences à savoir :

- Compatibilité avec la résine de base ;
- Mouillabilité ;
- Uniformité de qualité et de granulométrie ;
- Bas prix de revient.

Les charges les plus fréquemment utilisées sont :

- Les charges minérales : le carbonate de calcium (pour son caractère hydrophobe), la silice (qui influence les propriétés électriques et mécaniques), les argiles et aluminosilicates ;

- Les oxydes métalliques comme l'alumine ;
- Le verre (silice) sous forme de poudres, de sphères creuses ou pleines ;
- Le carbone (noir de carbone) [39].

I.2. Classification des matériaux composites

Pour accéder à la description d'un matériau composite, il est nécessaire de spécifier :

- ✓ La nature et les propriétés des matériaux constituants ;
- ✓ La géométrie et la distribution du renfort ;
- ✓ Les interactions entre constituants et la nature de l'interface matrice-renfort.

Le renfort est caractérisé par sa forme, sa taille, sa concentration et son orientation. La concentration en renfort est définie par la fraction volumique ou massique. Il s'agit d'un paramètre déterminant des propriétés du composite. Sa distribution dans le volume l'est aussi car de nombreuses propriétés en dépendent. Selon la géométrie et l'orientation du renfort, il est possible de contrôler l'anisotropie des caractéristiques souhaitées du composite. Suivant la forme et la nature des constituants, il est possible de classer les matériaux composites [41].

I.2.1 Classification suivant la forme des constituants

Composites à particules

Un matériau composite est dit à particules quand son renfort se trouve sous forme de particules ne possédant pas de dimension privilégiée. Elles sont généralement utilisées pour améliorer des caractéristiques telles que la rigidité de la matrice, la résistance à l'abrasion ou la tenue en température etc... Elles sont aussi souvent employées pour diminuer le coût du matériau sans en diminuer leurs caractéristiques [41].

Composites à fibres

Un composite est dit à fibres quand son renfort est sous forme de fibres, c'est à dire qu'il possède une direction privilégiée. L'arrangement des fibres, leurs orientations définissent les propriétés souhaitées et peuvent rendre le matériau fortement anisotrope ou fortement isotrope dans un plan [41].

I.2.2 Classification suivant la nature des constituants

Les matériaux composites sont classés suivant la nature de la matrice (organique, métallique ou minérale). Divers renforts sont associés à ces matrices, seules certains couples d'associations ont actuellement un usage industriel. D'autres faisant l'objet d'un développement dans les laboratoires de recherche. Parmi ces composites, nous pouvons citer :

- ✓ Composites à matrice organique.
- ✓ Composites à matrice métallique.
- ✓ Composites à matrice minérale

II. Nanocomposites

Dans le domaine des nanotechnologies, les matériaux nanocomposites occupent une place importante, tant du point de vue fondamental que pratique. Les nanocomposites peuvent être considérés comme des structures solides ayant au moins une distance de répétition dimensionnelle à l'échelle nanométrique entre les différentes phases qui constituent cette structure [25].

Les différents types de nanocomposites sont généralement classés selon la nature de leurs matrices. Par conséquent, on peut distinguer des nanocomposites à matrice métallique, céramique ou polymère. Dans ce dernier cas, la matrice est de nature polymérique et le système de la nanodimension est une entité inorganique. La combinaison de matériaux de natures diverses dans un nanocomposite donne de propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou optiques très différentes de celles des matériaux composants [42].

En effet, les nanocomposites constituent une classe de matériaux à part entière, bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre [43].

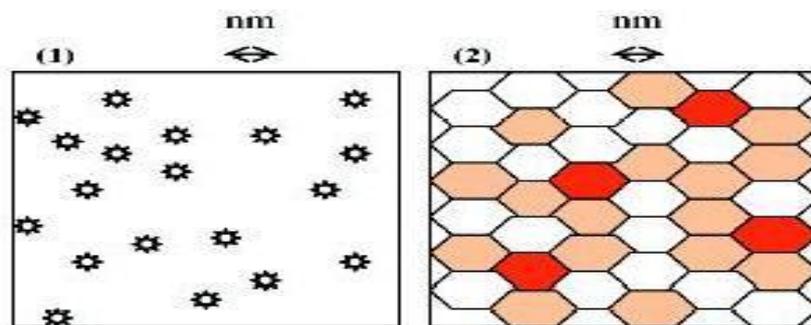


Figure 10 : Définition morphologique de nanocomposite :

- (1) Composite dans lequel les renforts ont une dimension inférieure ou égale au nanomètre ;
- (2) Matériaux résultant de mélanges multiphasiques, dont la répartition en tailles caractéristiques est voisine de la centaine de nanomètres [43].

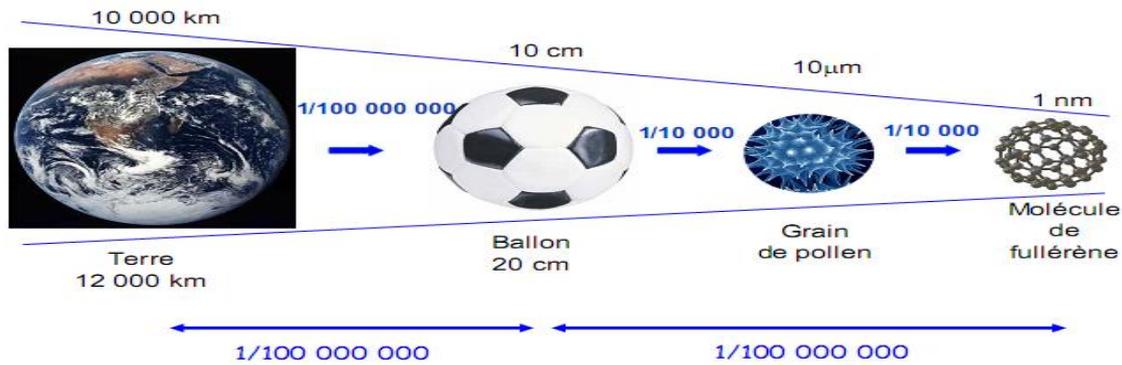


Figure 11 : Représentation approximative de l'échelle nanométrique.

Le nanomonde provoque depuis quelques années un véritable engouement chez les chercheurs, dans les entreprises, et même, de plus en plus, dans le grand public [44].

La notion de nanocomposite a été proposée par Roy, qui en a donné la définition suivante : "toute combinaison de deux phases ou plus dont l'une au moins est nanométrique dans au moins une dimension" [45]. Cette définition, très générale, regroupe toutes les associations entre métaux, céramiques et polymères. Les nanocomposites à matrices polymériques représentent une nouvelle alternative aux polymères. Ils présentent des propriétés nettement améliorées une fois comparés aux polymères purs ou à leurs composés traditionnels [46].

II.1. Dioxyde de titane TiO_2

Le dioxyde de titane a été choisi grâce aux avantages considérables qu'il présente, à savoir la stabilité, non toxicité etc..., avec un large champ d'applications industriels [47].

II.1.1. Structures cristallines du TiO_2

Le dioxyde de titane est un oxyde semi-conducteur de **type n** caractérisé par la présence de lacunes en oxygène (TiO_{2-x}) [48]. Depuis leur découverte à partir de l'ilménite en 1791, par William Gregor dans la région des Cornouailles en Grande Bretagne, les composés du titane sont largement employés grâce à ses propriétés physiques (indice de réfraction et constante diélectrique élevés), sa stabilité chimique et sa biocompatibilité [49]. Il appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le début du 20^{ième} siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plombs très toxiques. La production actuelle de TiO_2 dépasse les 4 millions de tonnes par an et est utilisé principalement pour les peintures, les plastiques, les papiers où TiO_2 joue le rôle de pigment blanc et d'opacifiant. Une part plus réduite de la production globale est aussi consommée par l'industrie alimentaire (colorant) et pharmaceutique (dentifrice, excipient pour comprimés et gélules) [48].

Le dioxyde de titane existe sous plusieurs formes allotropiques : quatre variétés cristallines naturelles correspondant à l'anatase et rutile (structures quadratiques), à la brookite (structure orthorhombique) et à $\text{TiO}_2\text{-(B)}$ (structure monoclinique) ainsi que deux autres synthétisées sous haute pression à partir du rutile et qui sont $\text{TiO}_2\text{(II)}$ (structure similaire au PbO_2) et $\text{TiO}_2\text{(H)}$ (structure hollandite).

L'anatase, le rutile et la brookite sont les trois formes allotropiques naturelles les plus courantes dont les structures cristallines qui sont représentées par la figure (12) [48]. Ces structures peuvent être décrites en termes d'unité octaédrique (TiO_6) [49]. L'oxyde de titane présente des avantages d'être non toxique, moins cher et surtout stable par rapport à ses homologues oxydes (ZnO , CeO_2 , etc...) Et sulfures (CdS , ZnS , etc...). L'anatase et le rutile sont les phases cristallines de TiO_2 les plus utilisées. Toutefois, l'anatase demeure la forme la plus active [48].

Tableau 02 : Données cristallographiques des phases anatase, rutile et brookite du dioxyde de titane [50].

Structure	Tétraгонаle	Tétraгонаle	Orthorhombique
Groupe d'espace	$I \frac{4_1}{a}$ md	$P \frac{4_2}{m}$ nm	Bca
Groupe d'espace de maille (°A)	a = 3,7852 c = 9,5139	a = 4,5930 c = 2,9590	a = 5,4558 b = 9,1819 c = 5,1429
Z	4	2	8

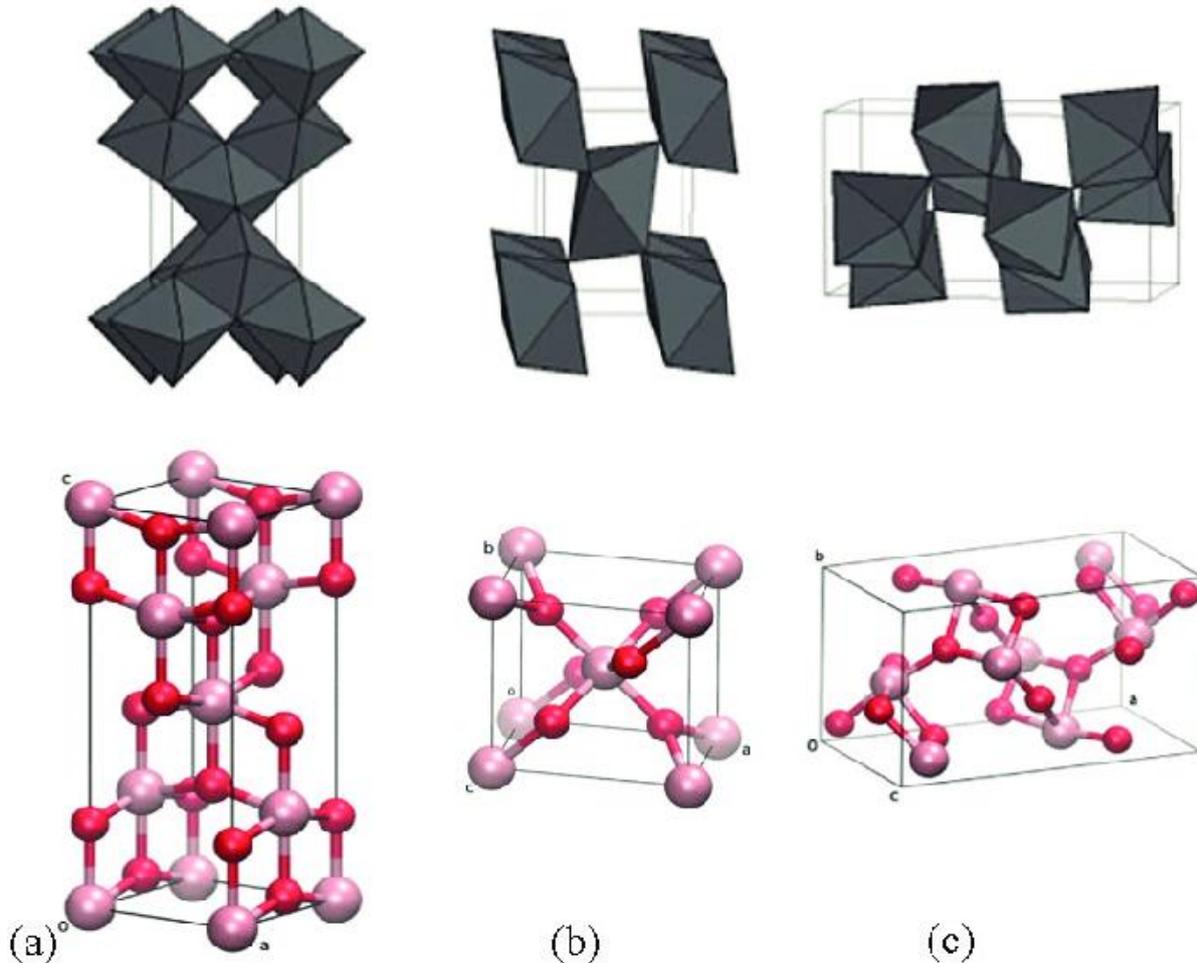


Figure 12 : Mailles cristallographiques des phases du TiO_2
Anatase(a), Rutile (b), et Brookite (c) [51].

Le dioxyde de titane est commercialement plus disponible selon deux structures cristallines : l'anatase et le rutile. Dans le cas de l'anatase, les mailles cristallographiques sont connectées par les sommets des unités octaédriques, alors qu'elles sont reliées par les arêtes dans le cas de la structure rutile. Il en résulte que la phase rutile est plus compacte que l'anatase. Les densités de ces deux composés sont de 3.9 g/cm^3 pour l'anatase et 4.2 g/cm^3 pour le rutile. Ces différentes structures cristallographiques induisent également des différences de structure électronique, avec en particulier des valeurs de bandes interdites (ou gaps) de 3.20 eV pour l'anatase et 3.02 eV pour le rutile. Par conséquent, les seuils d'absorption correspondent respectivement à des longueurs d'onde de 380 et 410 nm pour ces deux formes d'oxyde de titane. En général, l'anatase est la phase la plus photo-active grâce à une plus grande mobilité des électrons, à une plus petite constante diélectrique et une plus faible densité. L'anatase est cinétiquement stable, c'est-à-dire que sa transformation en rutile à basse température est tellement lente qu'elle peut être négligée [51].

Tableau 03 : Caractéristiques des phases anatase et rutile [47].

Anatase	Rutile
Métastable thermodynamiquement	Stable thermodynamiquement
Faible énergie de surface (nanocristallin)	Énergie de surface 15% supérieure à celle de l'anatase
Élaboré à basse température	Élaboré à haute température
Grande vitesse de nucléation	Transformation de l'anatase facile à $T > 600^{\circ}\text{C}$ et si anatase nanostructuré
Nano-structuré Grande surface spécifique	Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase
Porteurs de charge plus mobiles	Surface spécifique plus faible
Largeur de la bande interdite, $E_g = 3,2 \text{ eV}$	Porteurs de charge moins mobiles (d'avantage de recombinaisons)
Photoconductivité élevée	$E_g = 3,0 \text{ eV}$
Plus actif en photocatalyse	Photoconductivité faible
Conditions standard (1 bar, 0°C)	Moins actif en photocatalyse

II.1.2. Effet de taille

Le développement exponentiel de la recherche en nanosciences et nanotechnologies depuis les deux dernières décennies a eu un impact majeur sur de nombreux aspects de la science des matériaux. Des propriétés chimiques et physiques nouvelles ont ainsi émergées avec la décroissance de plus en plus importante de la taille des matériaux, jusqu'à l'échelle nanométrique. Dans le cas du dioxyde de Titane, c'est l'augmentation drastique de la surface spécifique et du rapport de surface sur volume qui est recherché quand le matériau atteint l'échelle nanométrique. Cette grande surface spécifique est bénéfique pour un grand nombre de dispositifs employant le TiO_2 , étant donné que les interactions entre le TiO_2 et sa matrice ou son environnement ont lieu aux interfaces. Le contrôle de la morphologie devient alors un facteur essentiel des performances finales de ces dispositifs.

Il existe de nombreuses voies de synthèse qui aboutissent à des nanoparticules de différentes morphologies (taille et forme des particules élémentaires état d'agglomération...). Les trois phases de basses pressions du TiO_2 (rutile, anatase et brookite) peuvent être synthétisées sous forme de nanoparticules, nanotubes, nanobâtonnets, fils nanométriques, films minces ou de structures nanoporeuses. Ces structures sont rendues accessibles par l'emploi de diverses techniques et sont employées pour de nombreuses applications.

II.2. Domaines d'applications de TiO_2

Le dioxyde de titane (TiO_2) a fait l'objet de nombreuses et profondes recherches et cela est dû à ses propriétés chimiques et physiques (conductivité électrique, la photosensibilité, l'activité photocatalytique et la stabilité chimique dans les milieux acides et aqueux). De ce fait, le TiO_2 a une large gamme d'applications dans divers domaines technologiques, tels que les cellules solaires photovoltaïques, les capteurs chimiques, les cellules photo électrochimiques, les dispositifs de photocatalyse et électroniques [52].

Les polymères et composites à matrice polymère sont aujourd'hui très largement répandus dans le domaine de l'électrotechnique. Ils possèdent des propriétés potentiellement intéressantes pour les applications de stockage et de conversion de l'énergie électrique. Ils le sont notamment pour des raisons liées entre autres à leurs qualités intrinsèques, à la variabilité des propriétés selon leur nature, aux conditions de mise en œuvre, aux évolutions des architectures des systèmes eux-mêmes et à des considérations économiques.

C- Stockage et conversion électrochimique de l'énergie

I. Stockage de l'énergie

I.1. Systèmes de stockage électrochimique de l'énergie

Il existe différents systèmes électrochimiques de stockage de l'énergie que l'on peut classer en deux catégories :

- ✓ Les systèmes ayant une forte densité d'énergie tels que les accumulateurs et les piles à combustibles. L'énergie spécifique correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse (Wh.kg^{-1}) ou par unité de volume (Wh. L^{-1}).
- ✓ Les systèmes ayant une forte densité de puissance tels que les condensateurs diélectriques. La puissance spécifique est la puissance que peut délivrer le système de stockage électrochimique par unité de masse (W.kg^{-1}) ou par unité de volume (W.L^{-1}) [53].

I.2. Diagramme de Ragone

Le diagramme inventé par David V. Ragone est un graphique utilisé pour la comparaison des performances des différents dispositifs de stockage d'énergie. Sur ce diagramme, les valeurs de densité d'énergie (en Wh kg^{-1}) sont tracées en fonction de la densité de puissance (en Wkg^{-1}). Les deux axes sont logarithmiques, ce qui permet de comparer des dispositifs de performances très différentes. Le diagramme de Ragone a d'abord été utilisé pour comparer les performances des batteries entre elles. Cependant, il peut convenir pour comparer tous les dispositifs de stockage d'énergie.

Le supercondensateur possède une puissance instantanée plus importante que celle des batteries et une énergie plus grande que celle des condensateurs classiques. Sa durée de vie est plus élevée que celle des batteries (environ 10 ans).

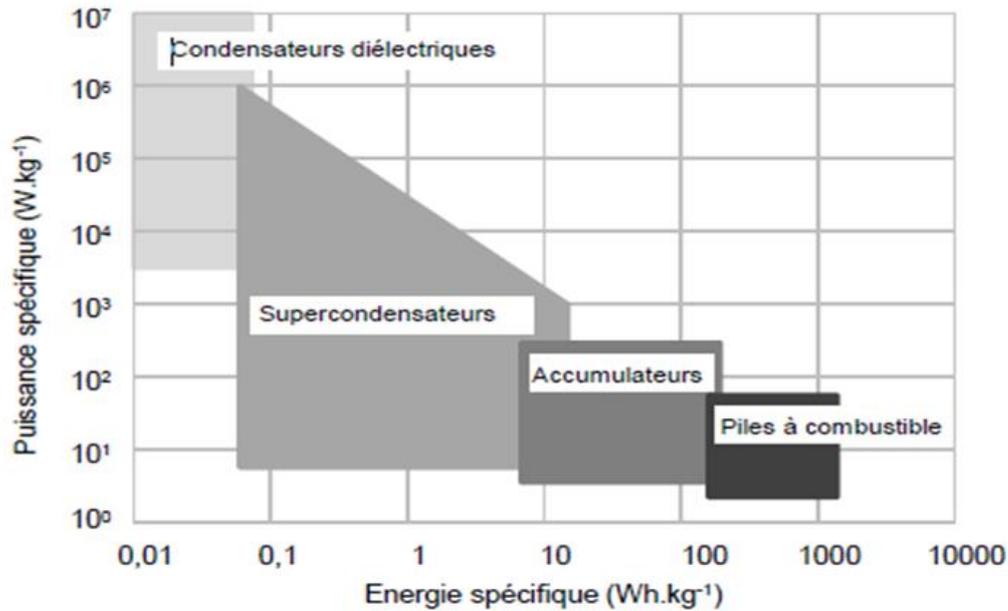


Figure 13. Diagramme de Ragone des différents systèmes de stockage de l'énergie et des dispositifs de conversion de l'énergie [54].

Ce diagramme montre que les condensateurs électrochimiques possèdent une très grande densité de puissance mais une très faible énergie spécifique. Ils sont utilisés généralement pour des constantes de temps inférieures à quelques centaines de ms (milliseconde). Les batteries ont une densité de puissance très faible et une énergie spécifique élevée. Elles peuvent être utilisées avec une constante de temps supérieure à la min. En ce qui concerne la pile à combustible c'est un convertisseur d'énergie et non pas un élément de stockage. Entre les batteries et les condensateurs électrochimiques se trouvent les supercondensateurs qui sont utilisés pour stocker l'énergie avec une constante de temps inférieure à quelques dizaines de secondes [55].

I.3. Les différents systèmes de stockage de l'énergie

Le principe du stockage électrochimique est de conserver l'énergie électrique sous forme chimique. Les systèmes de stockage électrochimiques sont extrêmement intéressants car l'énergie stockée est directement convertie en énergie électrique.

I.3.1. Les accumulateurs

Un accumulateur est un convertisseur d'énergie. Ainsi, lors de la charge, l'énergie électrique fournie par le circuit extérieur est transformée en énergie chimique, et inversement, pendant la décharge, l'énergie chimique est convertie en énergie électrique. Un accumulateur est constitué de deux électrodes différentes, chacune en contact avec un collecteur de courant métallique. Ces deux électrodes sont séparées par un électrolyte conducteur ionique

(l'électrolyte) et un séparateur. Lors de la charge et de la décharge d'un accumulateur, les électrodes sont le siège de réactions d'oxydo-réduction.

Mise en jeu de deux couples redox

- ✓ **Electrode positive** : à l'état oxydé lorsque le générateur est chargé, il met en jeu le couple le plus oxydant.
- ✓ **Electrode négative** : à l'état réduit lorsque le générateur est chargé, il met en jeu le couple le plus réducteur.

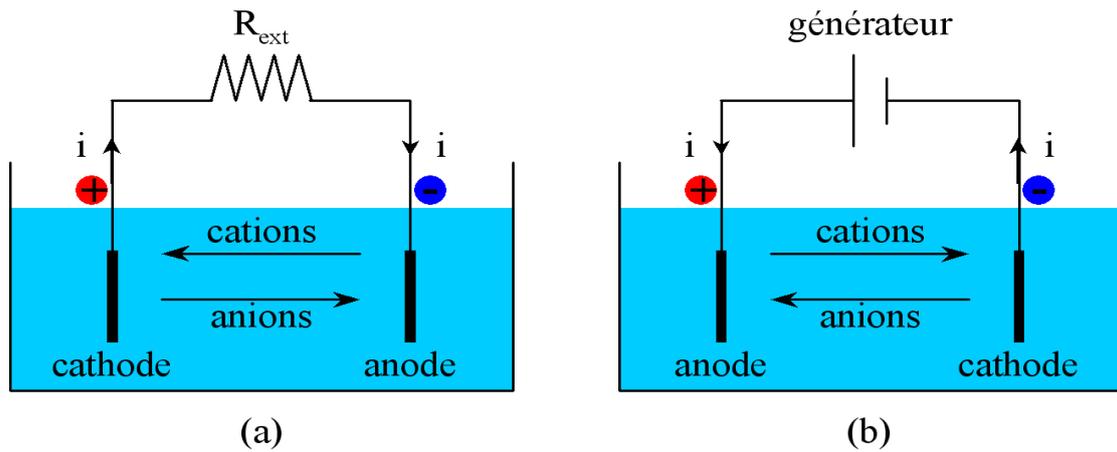


Figure 14 : Représentation schématique d'un accumulateur. (a) : en décharge, (b) : en charge [56].

Il existe diverses technologies d'accumulateurs électrochimiques. Dans les paragraphes suivants est donnée une description des technologies suivantes :

Batterie Lithium-ion

Les batteries lithium-ion sont constituées d'une électrode positive à haut potentiel et d'une électrode négative à bas potentiel, généralement des matériaux hôtes pour les ions lithium, et séparées par un électrolyte conducteur ionique. Le fonctionnement d'un accumulateur Lithium-ion est illustré sur la (figure15).

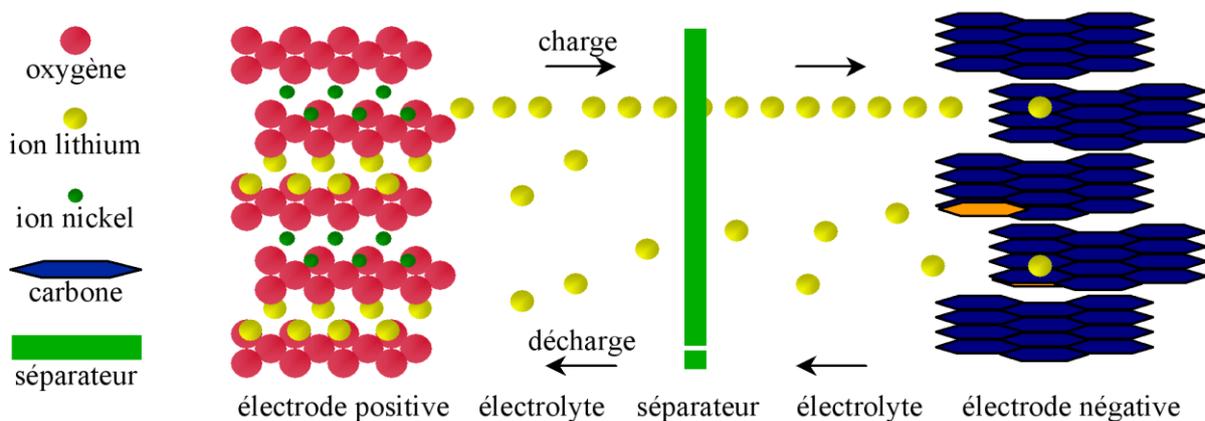


Figure 15 : Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion.

Batterie acide-plomb

La première batterie rechargeable a été inventée par l'ingénieur français Gaston Plante en 1859. Elle est encore utilisée aujourd'hui dans la grande majorité des automobiles. Son électrode négative est en plomb (Pb), sa cathode en dioxyde de plomb (PbO₂) et son électrolyte contient de l'acide sulfurique (H₂SO₄). Son fonctionnement est basé sur les demi-équations électrochimiques suivantes :



Ce qui donne la réaction d'oxydoréduction globale suivante :



Batterie nickel-cadmium

En 1899, le suédois Waldemar Jungner a créé la première batterie nickel-cadmium (abrégé en Ni - Cd). C'était la seule technologie concurrente de la batterie au plomb à l'époque. Elle se compose d'une électrode négative en cadmium, d'une cathode en oxyde de nickel et d'un électrolyte en hydroxyde de potassium. Afin de prolonger leur vie et de les rendre plus résistantes aux comportements abusifs, les batteries Ni-Cd actuelles intègrent une petite quantité de lithium dans l'électrolyte. Son fonctionnement est basé sur les demi-équations électrochimiques suivantes :



Ce qui donne la réaction d'oxydoréduction globale suivante :



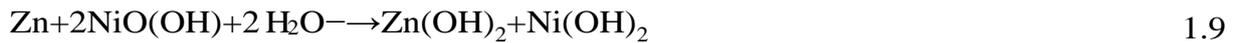
Batterie nickel-Zinc

Les travaux de Waldemar Jungner ont inspiré Thomas Edison. Il a repris le concept en remplaçant le cadmium par du zinc et a breveté sa nouvelle batterie nickel-zinc en 1901. Cependant les performances de l'électrode négative de zinc ne sont pas aussi bonnes que l'électrode négative de cadmium. Le chimiste James J. Drumm repris l'idée en utilisant un électrolyte à base d'oxyde de zinc dissous dans de l'hydroxyde de potassium. Cette batterie se compose d'une anode en zinc, d'une cathode en oxyde de nickel et d'un électrolyte en

hydroxyde de potassium. Son fonctionnement est basé sur les demi-équations électroniques suivantes :



Ce qui donne l'équation d'oxydoréduction globale :



Les piles à combustible

La pile est bien le siège d'une réaction d'oxydoréduction qui convertit une énergie chimique en énergie électrique où la fabrication de l'électricité se fait grâce à l'oxydation sur une électrode d'un combustible réducteur (par exemple l'hydrogène) couplée à la réduction sur l'autre électrode d'un oxydant, tel que l'oxygène de l'air.

Comme les accumulateurs, les piles à combustible sont constituées de deux électrodes séparées par un électrolyte et un séparateur. La différence majeure réside dans le fait que la pile doit être alimentée en éléments à oxyder et à réduire.

La pile à combustible a été inventée en 1839 par Sir William Grove et suscite toujours l'intérêt de la recherche afin d'augmenter ses performances et de réduire son coût. Ainsi, d'abord envisagée dans le domaine du stationnaire et du transport, son utilisation dans le domaine des équipements portables est également envisagée.

I.3.2. Les condensateurs

Un condensateur est constitué de deux plaques parallèles conductrices, appelées communément armatures, qui sont séparées par un matériau diélectrique (figure 16). De façon générale, la distance e entre les deux armatures est très petite devant leur surface. Sa propriété principale est de pouvoir stocker des charges électriques opposées sur ses électrodes. Ils sont principalement utilisés dans le domaine de l'électronique.

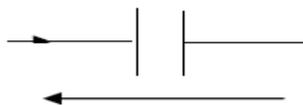


Figure 16 : Représentation schématique d'un condensateur idéal

I.3.3. Les supercondensateurs

Les supercondensateurs sont des systèmes électrochimiques de stockage de l'énergie présentant une puissance spécifique environ cent fois supérieure à celle des accumulateurs. On les utilise pour tous les appareils nécessitant une décharge de durée relativement courte (de l'ordre de quelques secondes) et d'une puissance élevée. Le mode de stockage de l'énergie, selon le type de supercondensateur, peut associer aux phénomènes électrostatiques des phénomènes faradiques.

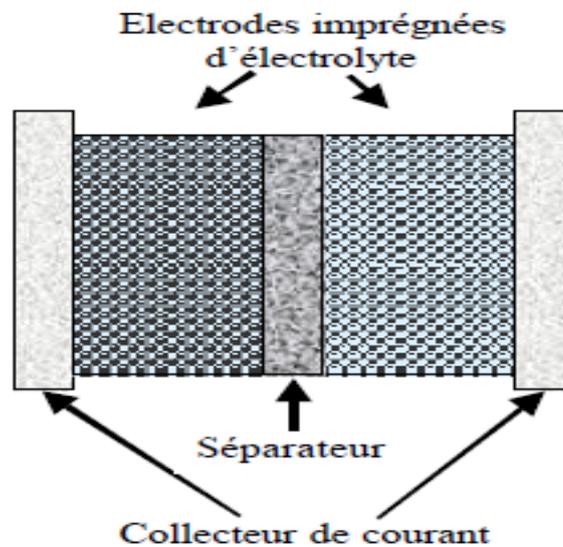


Figure 17 : Structure d'un supercondensateur

I.3.2.1. Différence entre un supercondensateur et un condensateur

Un supercondensateur se présente sous la même forme qu'un condensateur électrochimique classique à la seule différence qu'il ne possède pas de couche diélectrique dans sa partie électrolytique liquide (Figure 18). L'isolement entre les deux électrodes se fait par l'intermédiaire du solvant contenu dans l'électrolyte. En effet, ces supercondensateurs n'exploitent pas la polarisation diélectrique pour le stockage de l'énergie mais la double couche électrique qui apparaît à l'interface électrode-électrolyte [57, 58].

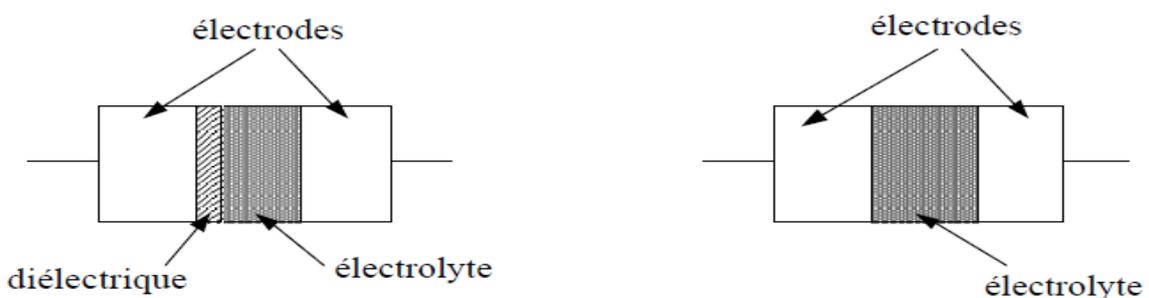


Figure 18 : Différence entre un supercondensateur et un condensateur classique.

I.3.2.2. Les différents types de supercondensateurs

Il existe trois types de supercondensateurs qui se différencient par leur mode de stockage de l'énergie dans la matière active constituant les électrodes [59]. Ainsi, on distingue les supercondensateurs capacitifs, les supercondensateurs pseudocapacitifs et les supercondensateurs hybrides. De manière générale, le terme de supercondensateur est utilisé, quel que soit le mode de stockage de l'énergie.

I.3.3.3. Structure et fonctionnement des supercondensateurs

La structure élémentaire d'un supercondensateur est constituée par des collecteurs de courant en aluminium, des électrodes généralement en charbon actif imprégné dans un électrolyte organique ou aqueux. Un séparateur est intercalé entre les deux électrodes pour les isoler (figure 19). L'assemblage de l'ensemble est réalisé comme pour les condensateurs classiques.

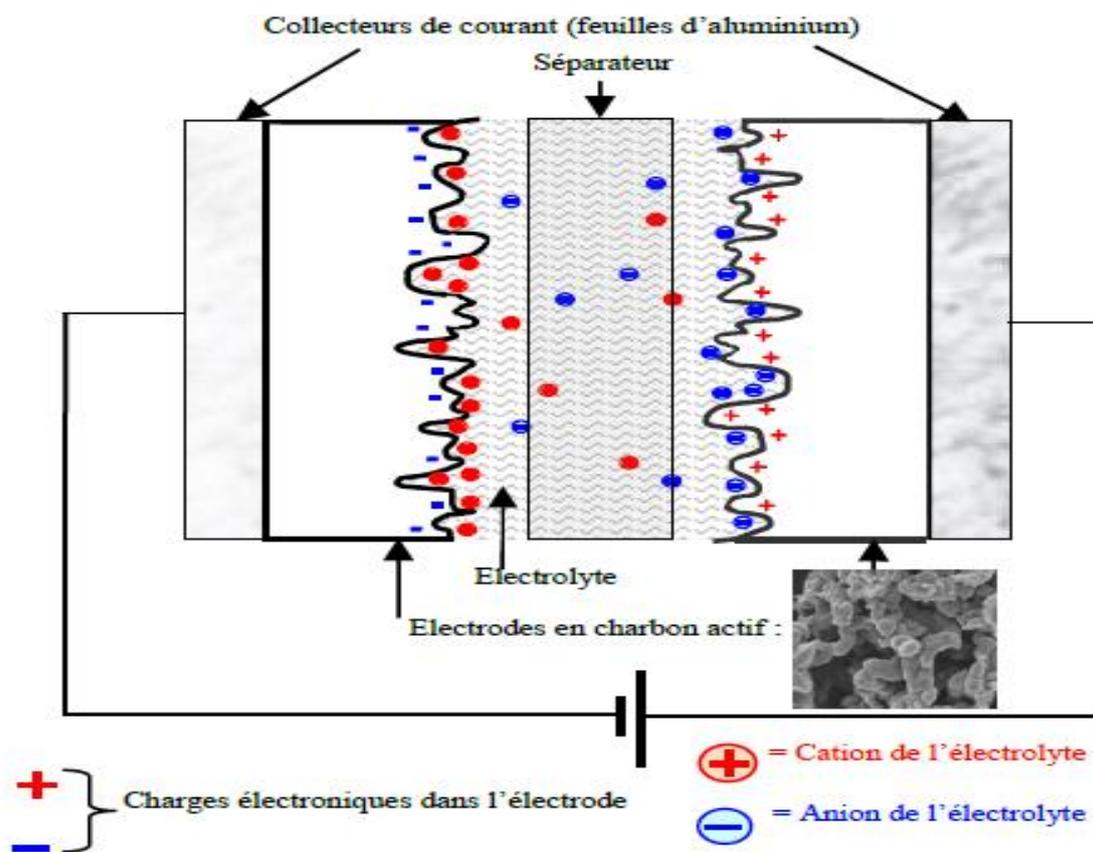


Figure 19 : Constitution et répartition des charges d'un supercondensateur à électrodes en charbon actif

II. Conversion de l'énergie

Depuis la révolution industrielle du 18^{ème} siècle, la consommation mondiale d'énergie n'a cessé de croître en parallèle avec le développement des technologies. De nos jours, l'utilisation des énergies renouvelables (comme le soleil, le vent, la chaleur de la terre, les chutes d'eau ou les marées ...) devient de plus en plus importante, car les énergies fossiles sont assez limitées et leur combustion produit le gaz à effet de serre CO₂ responsable du changement climatique pour cela l'homme cherche toujours de nouvelles sources et de nouvelles manières de produire, de transporter et d'utiliser l'énergie.

Parmi les systèmes de conversion d'énergie, on distingue aussi les cellules photovoltaïques. Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui, lorsque est exposé à la lumière (photons), génère de l'électricité. C'est l'effet photovoltaïque qui est à l'origine du phénomène. Le courant obtenu dépend de la lumière incidente. L'électricité produite dépend de l'éclairement, la cellule photovoltaïque produit un courant continu.

II.1. Cellules solaires photovoltaïques à base de silicium

Dans ce type on distingue ; les cellules solaires photovoltaïque à base de silicium monocristallin, silicium polycristallin, les cellules solaires photovoltaïques organiques à base des polymères qui sont composées d'une couche active de matériaux organique, prise en sandwich entre deux électrodes cette couche peut en particulier être composée de polymère semi-conducteur.

Le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque est dû à un effet nommé l'effet photovoltaïque (ou photopile), il permet la conversion directe du rayonnement solaire en électricité. La lumière du soleil est porteuse d'énergie. Cette énergie, sous forme de flux de photons, peut arracher et déplacer les électrons d'un matériau exposé. Ce mouvement créé a un nom : le courant électrique

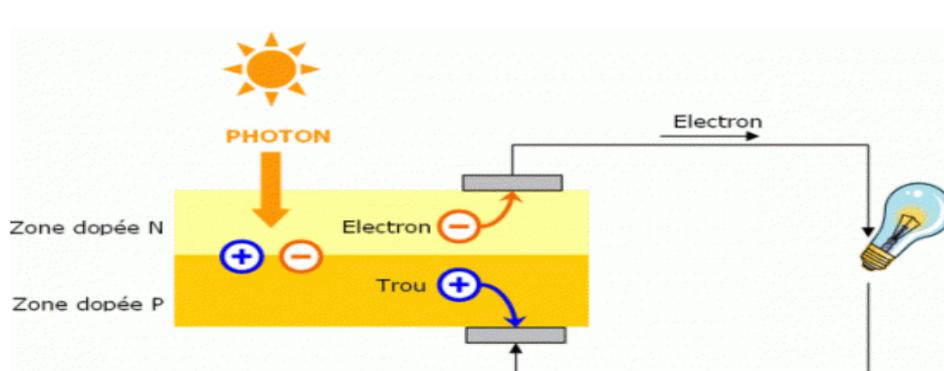


Figure 20 : Schéma d'une cellule photovoltaïque

II.2. Cellules solaires à base des colorants

Inspirés par la photosynthèse, Grätzel et al ont développé des cellules solaires qui fonctionnent selon un principe différent de celui dans les cellules photovoltaïques [60]. Ces cellules sont composées de deux électrodes transparentes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte constitué de I^- / I_3^- dissous dans de l'acétonitrile.

Les cellules de Grätzel sont toujours en cours de développement. À Cause de leur prix élevé, des chercheurs essaient de remplacer le platine nécessaire à la confection des cellules par un polymère conducteur : le polypyrrole [61].

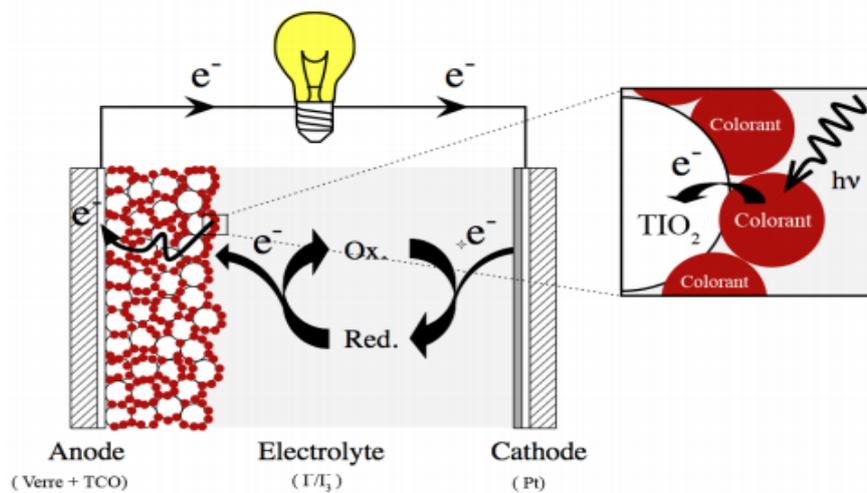


Figure 21 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à base du colorant

II.3. Cellules photovoltaïques à base de polymères semi-conducteurs

A l'inverse, de la diode électroluminescente, le principe de la cellule photovoltaïque consiste à convertir l'énergie solaire (photons) en énergie électrique. Généralement, lorsqu'un semi-conducteur minéral reçoit un rayonnement solaire, les photons génèrent des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Dans le cas, des polymères semiconducteurs, c'est plus complexe. Ce phénomène fait intervenir les différentes orbitales moléculaires des polymères. Les électrons peuvent être excités par des photons en passant de la haute orbitale moléculaire occupée HOMO à la basse orbitale moléculaire inoccupée. Ces orbitales jouent respectivement le rôle similaire de la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) dans un semi-conducteur inorganique [62, 63].

II.4. Les cellules solaires organiques

Une cellule photovoltaïque organique est composée d'une couche active organique entre deux électrodes. La (Figure 22) représente un schéma simplifié d'une telle cellule. Une électrode transparente, généralement d'ITO (l'oxyde d'étain dopé à l'Indium SnO_2/In) ou FTO (l'oxyde d'étain dopé au Fluor SnO_2/F), est déposée sur un substrat transparent comme du verre ou du plastique. Pour la cathode, l'aluminium est déposé par évaporation sur la couche active. La couche active organique est composée de deux matériaux, l'un transporteur de trous, l'autre transporteur d'électrons.

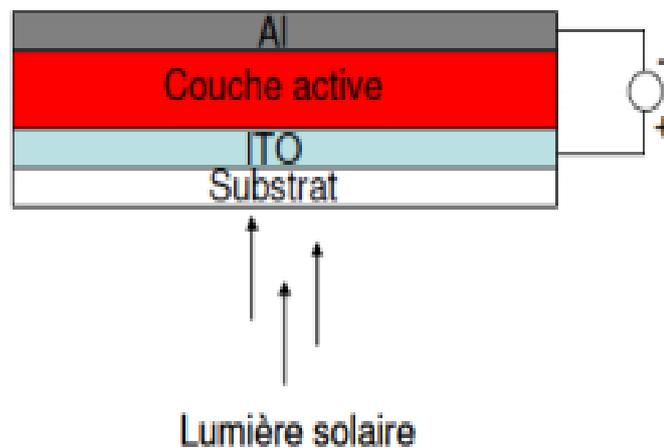


Figure 22 : Schéma simplifié d'une cellule organique

Références

- [1] H. Derivatives, J. Louis, and A. G. Macdiarmid, “Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers :,” no. 578, pp. 578–580, 1977.
- [2] and J. H. C.K Chiang, C.R Fincher, Y.W Park, “Electrical conductivity in doped polyacetylene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, 1977.
- [3] A. Lima, “Etude de la conductivité d’un polymère conducteur: le polypyrrolle,” 1993.
- [4] S. Sadki, P. Schottland, G. Sabouraud, and N. Brodie, “The mechanisms of pyrrole electropolymerization,” pp. 283–293, 2000.
- [5] Audebert, P, ; Hapiot, P ; *Synth.Met.* ,1995.75 (2), 95.
- [6] “ESR STUDY FOR THE OXIDATION OF PYRROLE IN THE PRESENCE,” vol. 33, pp. 389–397, 1989.
- [7] T. Memorandum, “Formation and Use Defence R & D Canada – Atlantic,” no. January, 2005.
- [8] C. Road and S. Jose, “Electrochemical Polymerization of Pyrrole,” vol. 635, pp. 635–636, 1979.
- [9] J. C. Scott, “Characterization of polypyrrole,” 1983.
- [10] J. A. Walker, L. F. Warren, and E. F. Witucki, “New Chemically Prepared Conducting ‘ Pyrrole Blacks ,’” vol. 26, pp. 1285–1294, 1988.
- [11] F. Collins, “Effect of reagent concentrations used to synthesize polypyrrole on the chemical characteristics and optical and electronic properties of the resulting polymer,” vol. 46, pp. 53–69, 1992.
- [12] Y. Shen and M. Wan, “HOOC ~ COOH,” vol. 96, pp. 127–132, 1998.
- [13] N. Toshima and O. Ihata, “Catalytic synthesis of conductive polypyrrole using iron (III) catalyst and molecular oxygen,” vol. 79, pp. 165–172, 1996.
- [14] J. Attias, “Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques,” vol. 33, no. 0, 2019.
- [15] E. Reichmanis, H. Katz, and C. Kloc, “Plastic Electronic Devices : From Materials Design to Device Applications,” vol. 10, no. 3, pp. 87–105, 2005.
- [16] P. Chemistry, “Plastic photovoltaic devices,” no. September, pp. 36–40, 2004.
- [17] S. J. Bardeen and W. Shockley, “Organic thin film transistors,” no. September, pp. 20–27, 2004.
- [18] B. H. Sirringhaus, “Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors **,” pp. 2411–2425, 2005.

- [19] P. J. P. Destruel, “Diodes électroluminescentes organique (oled),” *Tech. l’ingénieur*, vol. IN25, 2004.
- [20] R. L. J. Cornil, D. Beljonne, “Ecran d’affichage enroulable,” *Tech. l’ingénieur*, vol. IN22, 2005.
- [21] B. M. D. Mcgehee and A. J. Heeger, “Semiconducting (Conjugated) Polymers as Materials for Solid-State Lasers **,” no. 22, pp. 1655–1668, 2000.
- [22] S. E. Burns, P. Cain, J. Mills, J. Wang, and H. Sirringhaus, “Inkjet Printing of Polymer Thin-Film Transistor Circuits,” no. November, pp. 829–834, 2003.
- [23] L. Akcelrud, “Electroluminescent polymers,” vol. 28, pp. 875–962, 2003.
- [24] Y. Kudoh, K. Akami, and Y. Matsuya, “Solid electrolytic capacitor with highly stable conducting polymer as a counter electrode,” vol. 102, pp. 973–974, 1999.
- [25] M. Defranceschi, “formulation et de la structuration Polymères organiques conducteurs , influence de la chimie , de la formulation et de la structuration,” vol. 33, no. 0, pp. 0–27, 2013.
- [26] T. F. Otero and M. Ma, “Polypyrrole : Diffusion Coefficients and Degradation by Overoxidation,” pp. 15429–15433, 2004.
- [27] J. Ding *et al.*, “Use of Ionic Liquids as Electrolytes in Electromechanical Actuator Systems Based on Inherently Conducting Polymers,” no. 13, pp. 2392–2398, 2003.
- [28] M. D. Ingram, H. Staesche, and K. S. Ryder, “‘ Ladder-doped ’ polypyrrole : a possible electrode material for inclusion in electrochemical supercapacitors ?,” vol. 129, pp. 107–112, 2004.
- [29] J. C. C. Yu, E. P. C. Lai, and S. Sadeghi, “Surface plasmon resonance sensor for Hg (II) detection by binding interactions with polypyrrole and 2-mercaptobenzothiazole,” vol. 101, pp. 236–241, 2004.
- [30] J. W. Goodwin, G. M. Markham, and B. Vincent, “Studies on Model Electrorheological Fluids,” vol. 5647, no. 96, pp. 1961–1967, 1997.
- [31] J. Kim, D. Sohn, Y. Sung, and E. Kim, “Fabrication and characterization of conductive polypyrrole thin @ lm prepared by in situ vapor-phase polymerization,” vol. 132, pp. 309–313, 2003.
- [32] D. B. Cairns, M. A. Khan, C. Perruchot, A. Riede, and S. P. Armes, “Synthesis and Characterization of Polypyrrole-Coated Poly (Alkyl Methacrylate) Latex Particles,” no. 13, pp. 233–239, 2003.
- [33] Z. Zhang *et al.*, “Preparation and photoelectrochemical properties of a hybrid electrode composed of polypyrrole encapsulated in highly ordered titanium dioxide nanotube array,” vol. 516, pp. 8663–8667, 2008.
- [34] G. D. Sharma, S. Sharma, and M. S. Roy, “Electrical and photoelectrical properties of dye-sensitized allyl viologen-doped polypyrrole solar cells,” vol. 80, pp. 131–142, 2003.

- [35] D. Bourgogne, "Quand les polymères conduisent le courant," 2007.
- [36] G. Z. Jean-Pierre Mercier, Wilfried Kurz, *Introduction à la science des matériaux: Traité des matériaux*, 1st ed. 1999.
- [37] G. Akovali, *Handbook of composite fabrication*. 2001.
- [38] J. . Berthelot, "Mécanique et structure des matériaux composites," no. Le Mans, France, 2010.
- [39] G. Teyssebre and L. Boudou, "Polymères et composites pour l'électrotechnique Polymères et composites pour l'électrotechnique," vol. 33, no. 0, 2015.
- [40] J.-M. Berthelot, *Matériaux composites Comportement mécanique et analyse des structures*, 5th ed. 2012.
- [41] A. Mattieu, "Evaluation de nanocomposites polypropylène/silicate pour l'isolation électrique: etude des phénomènes de polarisation, de conduction et des propriétés optiques," Toulouse III - Pau Sabatier, 2007.
- [42] F. Vikas Mittal, Taylor, "Polymer nanocomposite coating," 2017.
- [43] H. Nahiène, "Simulation de la mise en forme des renforts composites mono et multi plis," 2007.
- [44] J. L. F. Monfort-Windels, "Les applications des nanotechnologies," Bruxelles, 2008.
- [45] N. D. E. Carbone, M. Oxyde, and E. Flahaut, "CARACTERISATION DE COMPOSITES POUDRES ET MATERIAUX DENSES . Emmanuel Flahaut To cite this version : HAL Id : tel-00674170 Spécialité : SCIENCE DES MATERIAUX par," 2012.
- [46] A. Lagashetty and A. Venkataraman, "Polymer Nanocomposites."
- [47] C. Sarantopoulos, "Photocatalyseur à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur support microfibreux," Institut national polytechnique de toulouse, 2007.
- [48] F. Des *et al.*, "T h è s e," 2012.
- [49] P. Simon, P. Simon, and Y. Leconte, "Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser - Etude des propriétés optiques et de la structure électronique To cite this version : HAL Id : tel-00677864 Docteur de l ' Université Paris Sud XI," 2012.
- [50] C. Poghini, "Synthèse de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée. Influence des tailles sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface," Bourgogne, 2006.
- [51] M. Houmard and M. H. Revêtements, "super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue To cite this version : HAL Id : tel-00434039," 2009.
- [52] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," vol. 48, no. x, 2003.

- [53] E. Perricone, “Mise au point d’électrolytes innovants et performants pour supercondensateurs To cite this version : HAL Id: tel-00630049 Mise au point d’électrolytes innovants et performants pour supercondensateurs,” 2011.
- [54] R. Ko and M. Carlen, “Principles and applications of electrochemical capacitors,” vol. 45, pp. 2483–2498, 2000.
- [55] Y. A. H. Gualous, U. D. F. Département, L. Néel, R. Chantereine, and B. P. Belfort, “Réalisation d’un simulateur de gestion d’énergie électrique embarquée.”
- [56] “Batteries électrochimiques : principes, technologies et perspectives,” 2017.
- [57] E. E. Storage, *Aiping Yu, Victor Chabot, and JiuJun Zhang* . .
- [58] J. C. Lassegues, “Supercondensateurs,” *Tech. l’ingénieur*, no. génie électrique.
- [59] C. Portet, P. L. Taberna, and P. Simon, “Modification of Al current collector surface by sol – gel deposit for carbon – carbon supercapacitor applications,” vol. 49, pp. 905–912, 2004.
- [60] C. L.-R. C. Portet, P.L Taberna P. SIMON, “modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications,” *Electrochem. acta*, 2003.
- [61] V. Armelle and P. Tessy, “Améliorer une Cellule Photovoltaïque avec du Polypyrrole,” pp. 1–23, 2015.
- [62] B. Fan *et al.*, “Conducting polymer / carbon nanotube composite as counter electrode of dye-sensitized solar cells Conducting polymer / carbon nanotube composite as counter electrode of dye-sensitized solar cells,” vol. 143103, pp. 91–94, 2008.
- [63] M. Protiere, M. Protiere, S. De, D. Ii-vi, and I. Gautier-luneau, “Synthèse de nanocristaux fluorescents de semi-conducteurs II-VI et III-V .



CHAPITRE II

Matériels et méthodes expérimentales



Table des matières

I. Matériels et Méthodes.....	35
I.1. Méthode de synthèse.....	35
I.1.1. Produits chimiques.....	35
I.1.2. La chaine électrochimique	35
I.1.3. Les solutions électrolytiques	36
I.1.4. Nettoyage des plaques.....	36
I.1.5.L'électrosynthèse du Polypyrrole	37
I.1.5.1. Électrosynthèse du PPy dans un électrolyte organique et aqueux	37
I.1.5.2 Effet de la température, de la concentration et de la vitesse d'agitation du milieu de synthèses.....	38
I.1.5.3 Électrosynthèse du nanocomposite PPy-TiO ₂ avec le rapport optimisé dans la synthèse de polypyrrole dans H ₂ SO ₄ /H ₂ O	40
I.1.5.4 Electrosynthèse du PPy et PPy-TiO ₂ sur une plaque d'inox	41
I.2.Méthodes de caractérisations	42
I.2.1.Voltampérométrie cyclique (CV)	42
I.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	43
I.2.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)	43
I.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	44
I.2.5 Diffraction des rayons X (DRX).....	45
I.2.6 La spectroscopie UV-Visible	46
I.2.7. Caractérisations thermiques	47
I.2.8. Le spectrophotomètre UV-Visible-PIR	48
Références	53

L'objectif de ce travail est basé sur l'optimisation des performances électrochimiques des films polymériques à base de polypyrrole en jouant sur des paramètres opératoires et avec l'ajout de renfort à l'intérieur de la matrice polymérique pour la préparation des nanocomposites polymères conducteurs.

I. Matériels et Méthodes

Cette partie sera consacrée à la description des méthodes et techniques expérimentales qui ont servi à réaliser des films polymériques, ainsi que les divers produits chimiques et appareillages utilisés pour la caractérisation physico-chimique et optique.

I.1. Méthode de synthèse

I.1.1. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés sont cités dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1 : Réactifs chimiques utilisés

Produits	Formule chimique	Aspect	Pureté (%)	Fournisseurs
Pyrrrole	C ₄ H ₅ N	Liquide	99%	SIGMA ALDRICH
Acétone	C ₃ H ₆ O	Liquide	99%	BIOCHEM
Acétonitrile	CH ₃ CN	Liquide	99%	FLUKA AG
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Liquide	96%	PANREAC
Dioxyde de titane	TiO ₂	Solide	99%	SIGMA ALDRICH
Perchlorate de lithium	LiClO ₄	Solide	99%	FLUKA

I.1.2. La chaîne électrochimique

L'électrosynthèse du polypyrrole et de nanocomposite polymère conducteur sur les plaques de l'ITO a été effectuée en utilisant un potentiostat (Voltalab PGZ 301). Ce dispositif expérimental est constitué d'une cellule électrochimique piloté par un ordinateur équipé du logiciel (Voltmaster4) (figure 01).

Une cellule électrochimique à trois électrodes a été utilisée, elle est composée de :

- ✓ Une électrode de travail est une plaque de l'oxyde d'indium et d'étain ;
- ✓ Une électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS) ;
- ✓ Une contre électrode (ou électrode auxiliaire) est une grille ou un fil torsadé en platine.
- ✓ L'ordinateur a pour rôle le traitement des données.

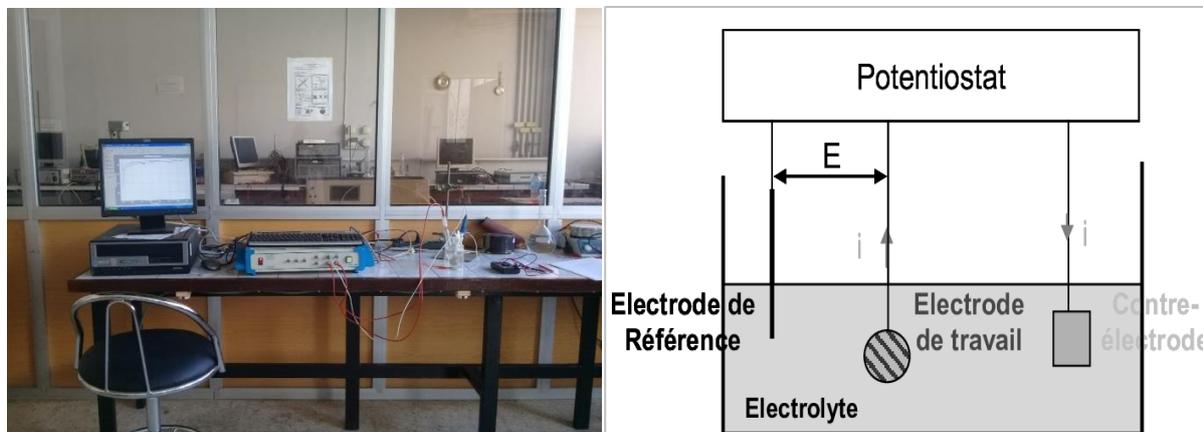


Figure 01 : à droite « Photographie du dispositif expérimental », à gauche « le montage expérimental : la cellule électrochimique ».

I.1.3. Les solutions électrolytiques

Ces solutions électrolytiques contiennent des composés dissous et dissociés qui assurent le passage du courant grâce à la migration des ions en fonction de leur mobilité. Les anions migrent vers l'anode tandis que les cations migrent vers la cathode. On en distingue deux types organique et aqueux. Les électrolytes aqueux présentent des systèmes électrochimiques de bonne capacité spécifique (faradique) mais une plage de potentiel réduite, tandis que les électrolytes organiques présentent une plage de potentiel large mais avec une capacité faradique réduite.

Électrolyte organique : La solution électrolytique organique est constituée de perchlorate de lithium (LiClO_4) 0.1M dissoute dans l'acétonitrile (ACN) (Figure 01, annexe II).

Électrolyte aqueux : La solution électrolytique aqueuse est constituée de l'acide sulfurique 0,1 M dans l'eau déminéralisée (Figure 02, annexe II).

I.1.4. Nettoyage des plaques

Chaque plaque est peut-être utilisée 4 à 5 fois, le nettoyage de cette dernière se fait en introduisant dans un bécher contenant de l'acétone dans un bain à ultrason pendant 15 min (figure 03, annexe II), le séchage se fait dans une étuve à 60°C pendant 1h (figure 04, annexe II).

NB : Avant chaque manipulation, nous avons utilisé un multimètre pour identifier la phase résistante et conductrice (figure 05, annexe II) et nous avons couvert la plaque avec du téflon pour avoir une surface de 1 cm^2 (figure 06, annexe II). Les plaques de l'ITO ont été pesées avant et après chaque électropolymérisation (figure 07, annexe II).

I.1.5. L'électrosynthèse du Polypyrrole

I.1.5.1. Électrosynthèse du PPy dans un électrolyte organique et aqueux

Lors de la polymérisation du pyrrole, une cellule à trois électrodes a été utilisée, l'électrode de travail est une couche mince d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) déposé sur le verre, l'électrode auxiliaire (contre électrode) est constituée d'un fil de platine et l'électrode de référence est l'électrode au calomel saturée (ECS) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$, les trois électrodes sont plongées dans la solution électrolytique (à savoir électrolyte organique ou bien aqueux) dans une cellule, de façon à ce qu'elles ne se touchent pas, l'espace entre les électrodes doit être minimal afin que la résistance électrique entre elles soit minimisée, ces électrodes sont reliées à un potentiostat (PGZ-301) qui permet de fixer les paramètres souhaités, ensuite la polymérisation du pyrrole est lancée électrochimiquement par voltamétrie cyclique (CV) à différents cycles et à différentes vitesses de balayage (figure 01). Le schéma suivant résume le procédé expérimental de l'électrosynthèse du PPy par voltamétrie cyclique en utilisant un électrolyte organique et un autre aqueux.

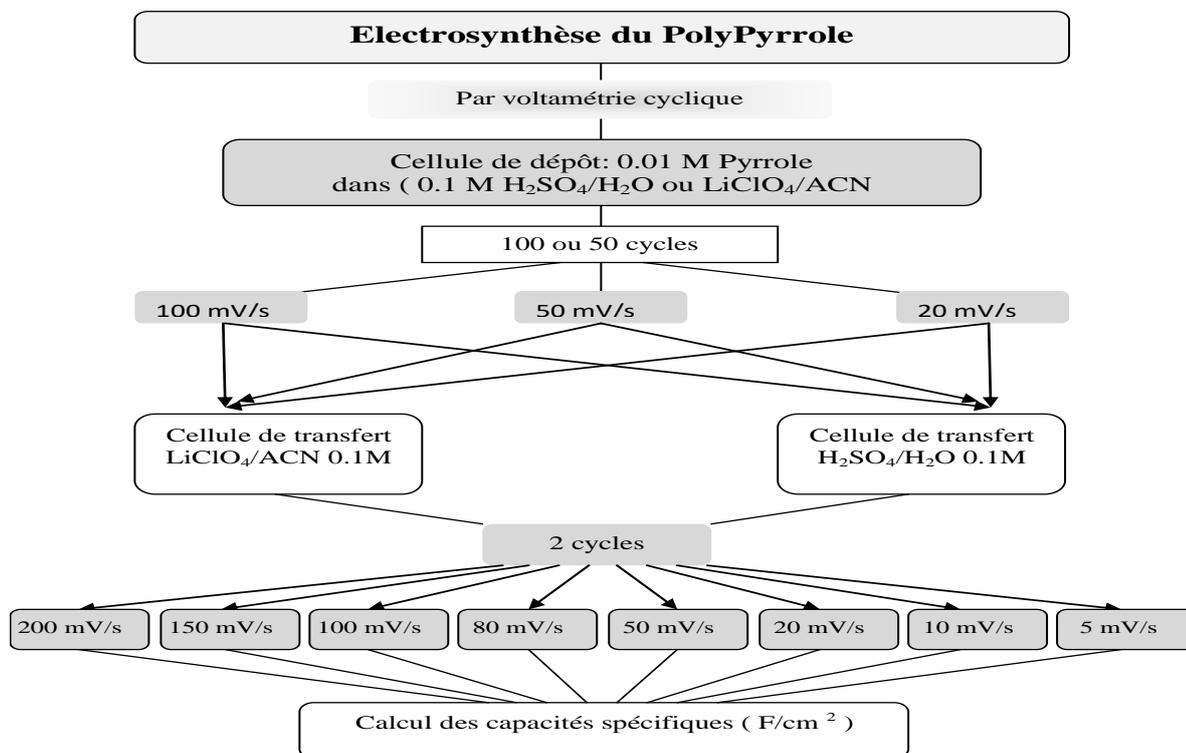


Figure 02 : Schéma représentatif de procédé de synthèse électrochimique du PPy.

Pour avoir un dépôt de polymère, nous avons opté pour la synthèse électrochimique par voltamétrie cyclique dans deux électrolytes distincts, l'un est organique ($\text{LiClO}_4/\text{ACN } 10^{-1}\text{M}$), et l'autre aqueux ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O } 10^{-1}\text{M}$) avec un balayage de potentiel compris entre $E = -0,6\text{V/ECS}$ et $E = 0,8 \text{ V/ECS}$. Pour chacun d'entre eux, nous avons varié le nombre de cycles (100 et 50 cycles) ainsi que la vitesse de balayage ($100, 50$ et 20 mv.s^{-1}), ensuite nous avons étudié leurs réponses électrochimiques dans une cellule de transfert ($\text{LiClO}_4/\text{ACN } 10^{-1}\text{M}$) pour l'électrolyte organique et ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O } 10^{-1}\text{M}$) pour l'électrolyte aqueux dans différentes vitesses de balayage ($200, 150, 100, 80, 50, 20, 10,$ et 5mv.s^{-1}). Enfin, la capacité spécifique est calculée par la loi suivante :

$$\text{Capacité spécifique (Cs)} = \frac{1}{v_b(v_c-v_a).S} \int_{V_a}^{V_c} I(V)dV \quad \text{II.1}$$

Où

V_b = la vitesse de balayage potentiel (mV.s^{-1}).

V_c-V_a) = la plage de potentiel de balayage.

$I(V)$ = la densité de courant de réponse (A.cm^{-2}).

S = la surface de la plaque d'ITO.

I.1.5.2 Effet de la température, de la concentration et de la vitesse d'agitation du milieu de synthèses

Afin d'étudier le retentissement des conditions de synthèse électrochimique du polypyrrole sur sa réactivité électrochimique dans le milieu organique ($\text{LiClO}_4/\text{ACN } 10^{-1}\text{M}$), nous avons varié la concentration du PPy, la température du milieu de synthèse, et la vitesse d'agitation. Le schéma suivant résume le procédé expérimental entrepris.

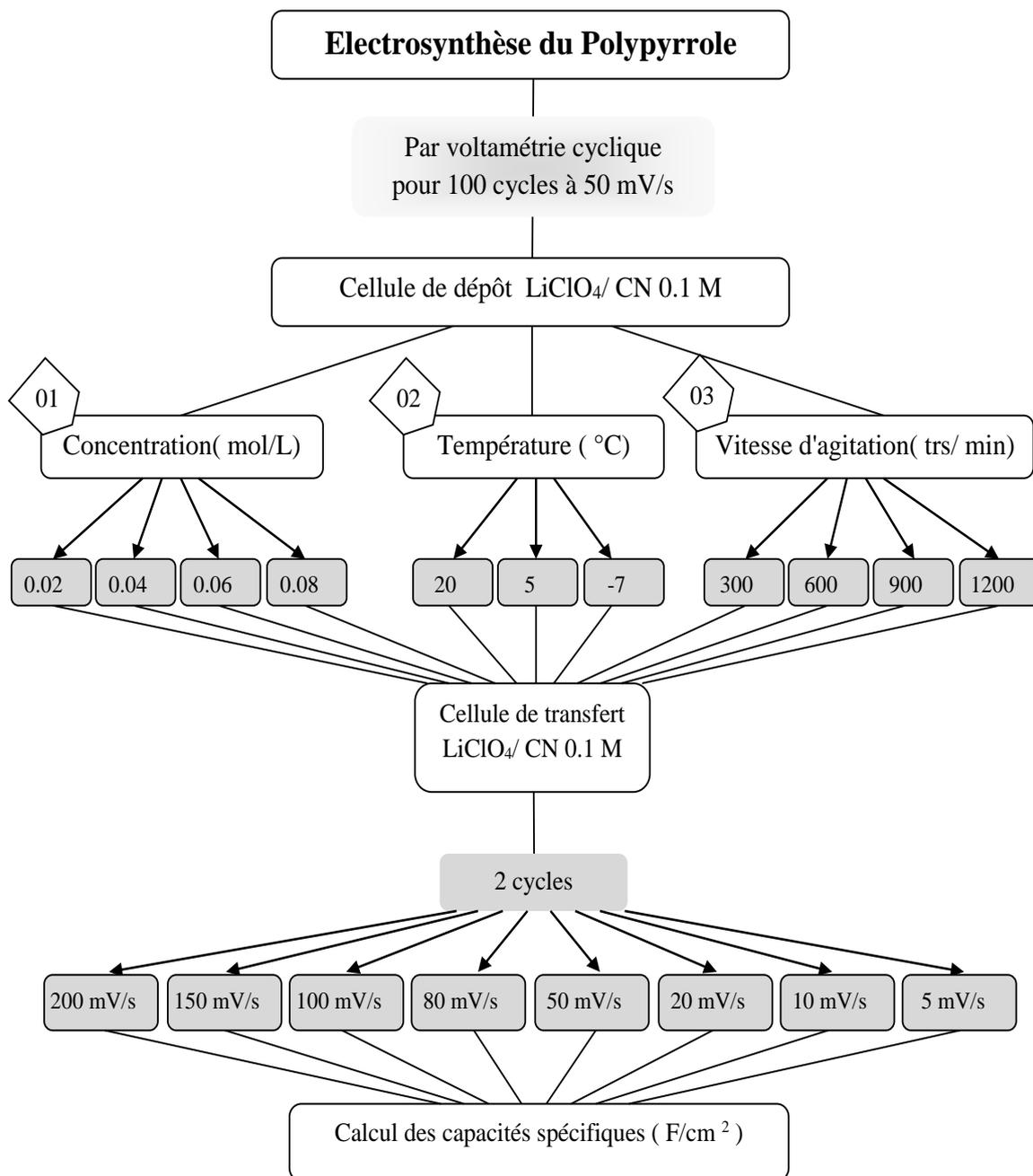


Figure 03 : Schéma illustrant l'électrosynthèse du PPy sous l'effet de la concentration, la température et la vitesse d'agitation.

Cette partie est consacrée à l'étude de l'influence des conditions de synthèse électrochimique du polypyrrole sur sa réactivité électrochimique dans le milieu organique ($\text{LiClO}_4/\text{ACN } 10^{-1} \text{ M}$). La réactivité a été réalisée par voltamétrie cyclique sur les dépôts réalisés à 100 cycles et $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans la gamme de potentiels allant de -0.6 à 0.8 V .

Dans un premier temps, nous avons choisi pour l'électrosynthèse du polypyrrole différentes concentrations du pyrrole à savoir ($2\cdot 10^{-2}$, $4\cdot 10^{-2}$, $6\cdot 10^{-2}$ et $8\cdot 10^{-2} \text{ M}$), ensuite la température de milieu de synthèse a été variée en commençant par une température ambiante

20, 5 et -7°C , et en dernier temps l'électrosynthèse a été effectuée à plusieurs vitesses d'agitation à savoir 300, 600, 900 et 1200 trs/min.

Chaque dépôt a été introduit dans une cellule de transfert contenant ($\text{LiClO}_4/\text{ACN } 10^{-1} \text{ M}$), par voltamétrie cyclique (2 cycles) et à différentes vitesses de balayage (de 200 jusqu'à 5 mV/s) dans la plage de potentiel comprise entre -0,6 et 0,8 V.

I.1.5.3 Électrosynthèse du nanocomposite PPy-TiO₂ avec le rapport optimisé dans la synthèse du polypyrrole dans H₂SO₄/H₂O

La figure suivante résume les différentes étapes de l'électrosynthèse du PPy-TiO₂

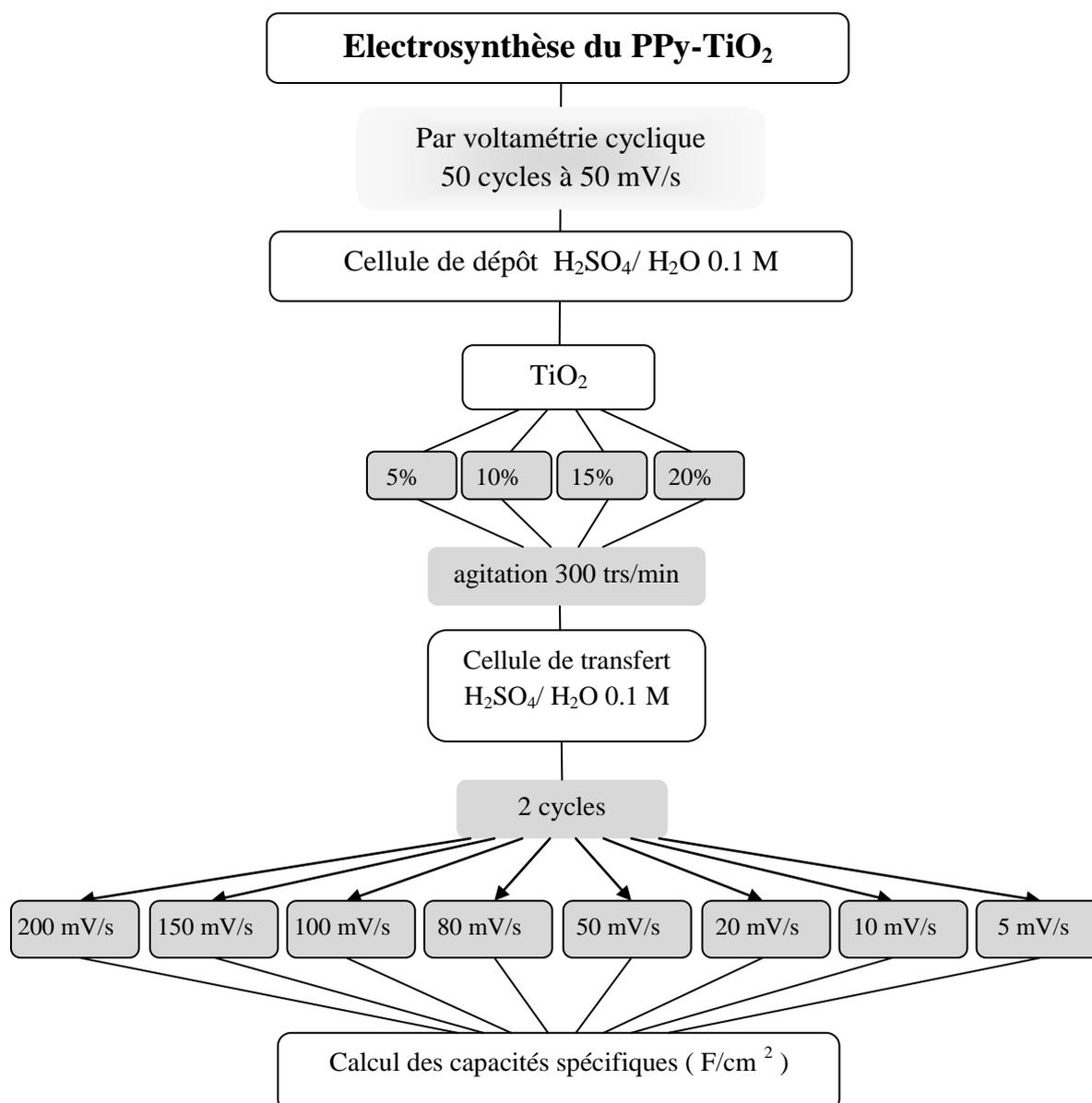


Figure 04 : Schéma montrant les étapes de l'électrosynthèse du nanocomposite PPy- TiO₂.

Dans cette partie, la synthèse électrochimique du nanocomposite PPy-TiO₂ a été effectuée à température ambiante. L'électropolymérisation du PPy a été réalisée à partir d'une

solution de pyrrole (10^{-2} M) dissoute dans un électrolyte ($\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ 10^{-1} M) avec la poudre des particules de TiO_2 dispersée par agitation de 300 tr.s.^{-1} (les taux de charge dans l'électrolyte sont 5% 10% 15% et 20% (figure 08, annexe II). Le cyclage a été effectué dans une plage de -0,6 à 0.8 V avec les meilleures conditions obtenues précédemment.

Afin d'étudier la réponse électrochimique, chaque dépôt obtenu de PPy- TiO_2 a été introduit dans une cellule de transfert qui contient la solution ($\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ 10^{-1} M). Des voltamétries cycliques ont été réalisés avec 2 cycles à différentes vitesses de balayage allant de 200 mV.s^{-1} jusqu'à 5 mV.s^{-1}

I.1.5.4 Electrosynthèse du PPy et PPy- TiO_2 sur une plaque d'inox

L'expérience a été réalisée dans une cellule électrochimique comprenant trois électrodes, à savoir, une électrode de référence au ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$), une grille de platine (contre électrode), et l'électrode de travail (une plaque d'inox).

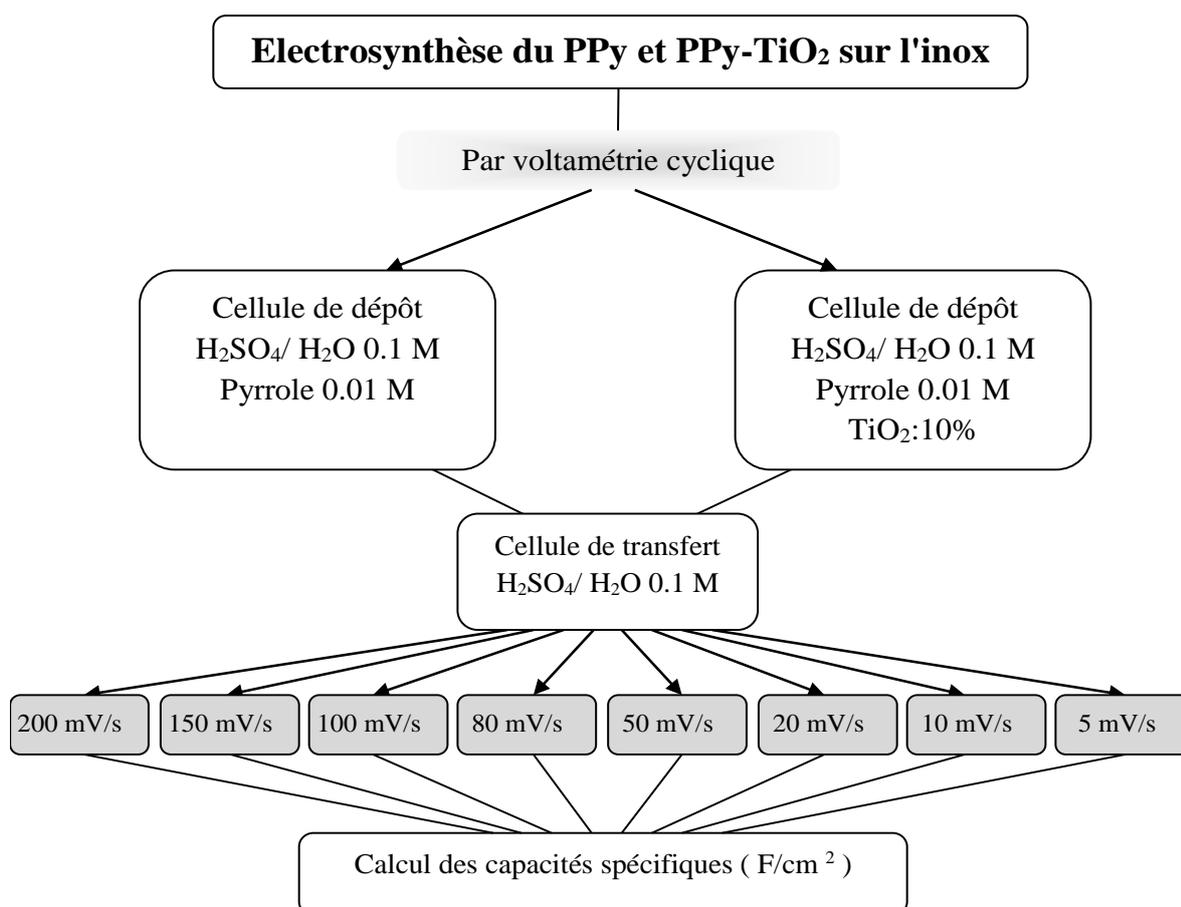


Figure 05 : Schéma représentant le procédé de l'électrosynthèse du PPy et PPy/ TiO_2 sur l'inox.

Dans un premier temps, nous avons effectué la synthèse électrochimique du PPy par voltamétrie cyclique à partir d'une solution de Pyrrole (10^{-2} M) dissoute dans un électrolyte

($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O } 10^{-1} \text{ M}$), le cyclage a été effectué dans une plage comprise entre -0,6 et 0.8 V, à une vitesse de balayage de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans un second temps, la même opération a été répétée en ajoutant 20% de TiO_2 dans l'électrolyte à base de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O } 10^{-1} \text{ M}$ et de pyrrole (10^{-2}M), ensuite la réponse électrochimique de chaque dépôt a été étudiée dans une cellule de transfert contenant ($\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O } 10^{-1}\text{M}$).

I.2.Méthodes de caractérisations

Les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation physico-chimique et optique sont :

- Les méthodes électrochimiques à savoir la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie d'impédance,
- Analyse structurale par DRX et MEB,
- Analyse thermique par DSC,
- Autre caractérisation par FTIR, l'UV-Visible et l'UV VMP35.

I.2.1. Voltampérométrie cyclique (CV)

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 aller suivi d'un balayage retour à la même vitesse s'appelle un cycle. La variation de potentiel imposée est linéaire en fonction du temps :

$$E = E_i + vt \quad \text{II.2}$$

Où E_i représente le potentiel initial, on choisit souvent le potentiel d'équilibre du système, et v indique la vitesse de balayage de potentiel :

$$v = dE/dt \quad \text{II.3}$$

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 réversibles ou irréversibles, ou on peut différencier si le système est contrôlé par diffusion ou par adsorption, dans la gamme de stabilité du système, c'est-à-dire où aucune réaction de décomposition de l'électrolyte ou de l'électrode ne se produit, elle permet également de mesurer la capacité du matériau et celle du composant final.

I.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique de caractérisation électrochimique en régime stationnaire permettant de distinguer les différentes contributions des phénomènes se produisant à l'interface électrode/électrolyte, et de différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leurs constantes de temps respectives.

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.

Le signal d'entrée est donné par :

$$e = E \sin \omega t \quad \text{II.4}$$

Le signal de sortie est donné par :

$$i = I \sin (\omega t + \phi) \quad \text{II.5}$$

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée transformé dans le plan de La place, 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 ($-Z_{\text{Img}}$) en fonction de la partie réelle ($Z_{\text{Réel}}$) paramétrées en fonction de ω . ($\omega = 2\pi f$) ou f désigne la fréquence en Hz.

$$Z = Z_{\text{Réel}} - j Z_{\text{Img}} \quad \text{II.6}$$

I.2.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) est connue pour être un bon moyen d'étudier les propriétés des fonctions et la structure locale des composés. Les spectres d'absorption de l'infrarouge, chaque bande correspond à des mouvements de vibration des atomes ou des groupes atomiques qui constitue le composé donnant naissance à un moment dipolaire oscillant. C'est l'une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Cette analyse est capable de révéler des informations sur l'efficacité des modifications chimique lors de la synthèse.

La grandeur physique placée en ordonnée de ces spectres infrarouge peut être soit la transmission.

$$T = I / I_0 \quad \text{II.7}$$

Soit l'absorption

$$A = - \log (T) \quad \text{II.8}$$

Où I_0 et I représentent respectivement les intensités incidentes et transmises par l'échantillon.

Son principe de fonctionnement est simple (figure 06) lorsqu'un corps est traversé par un rayonnement IR, certaines de ces liaisons chimiques entrent en résonance avec certaines fréquences de rayonnement, le rayonnement infrarouge émergent subit une atténuation pour les domaines de fréquences caractéristiques des liaisons du corps analysé, l'importance de l'atténuation est fonction de la concentration de la liaison considérée [1].

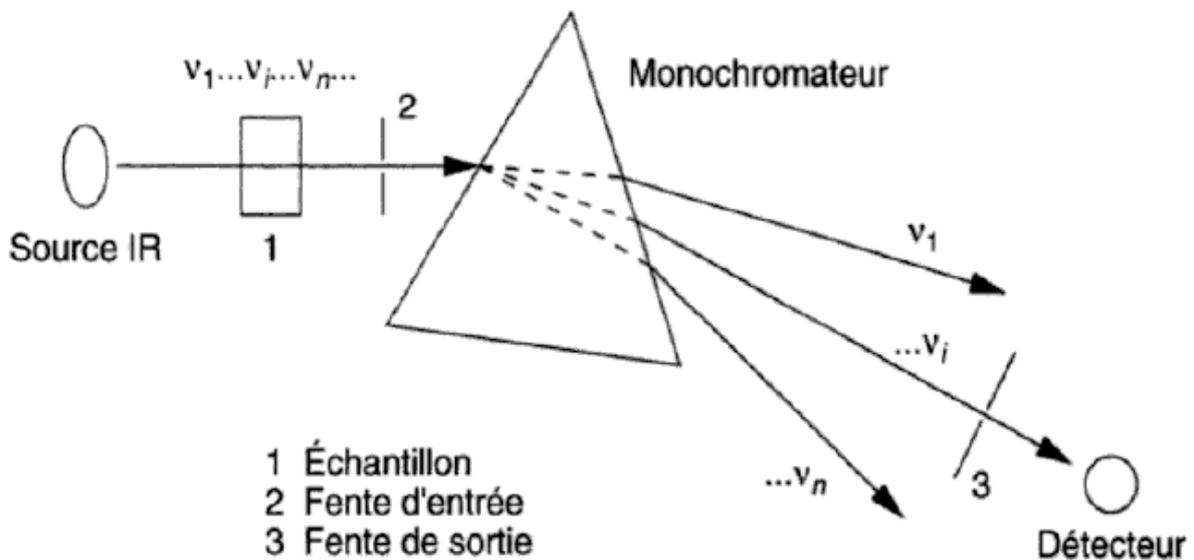


Figure06 : principe de spectromètre infrarouge [1].

I.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique microscopique puissante d'observation de la topographie des surfaces, basée sur le principe des interactions électrons-matière, elle consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau électronique, elle permet l'observation et l'analyse des échantillons dans leurs états naturels avec un grand agrandissement des images et une très haute résolution [2].

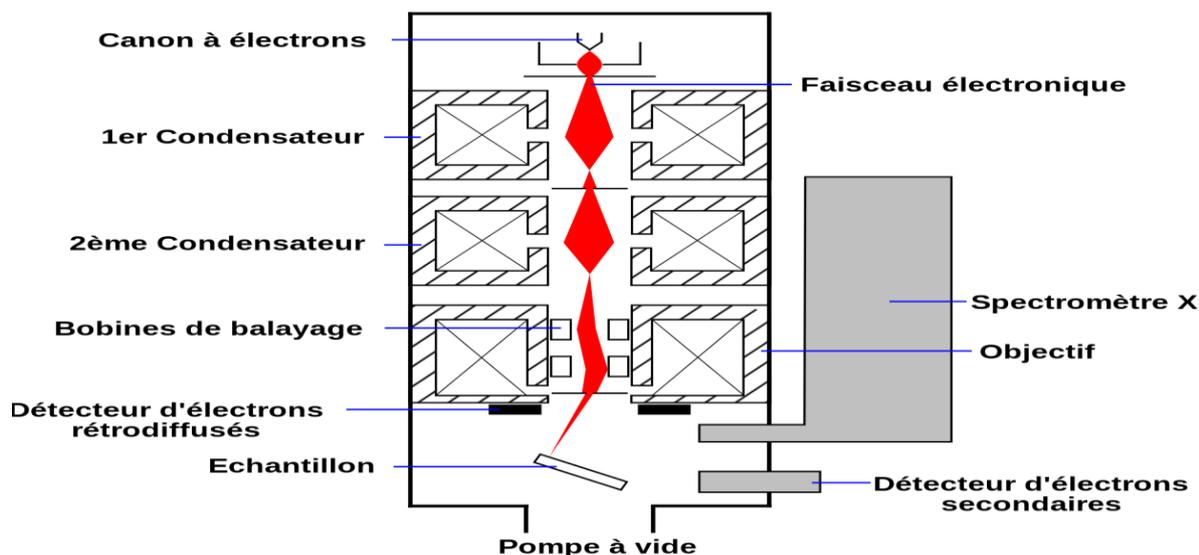


Figure 07 : Schéma représentant le principe du MEB [2].

Le MEB fournit des images de la surface en relation avec le mode de diffusion des électrons par l'échantillon. Le nombre d'électrons secondaires et rétrodiffusés émis varie en fonction du point d'impact du faisceau d'électrons sur la surface. Ces électrons sont détectés dans des détecteurs. Une image est obtenue en relation avec l'intensité du courant électrique produit en chaque point de la surface. La topographie de l'échantillon est ainsi obtenue.

I.2.5 Diffraction des rayons X (DRX)

La découverte des rayons X était un événement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg.

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad \text{II.9}$$

Où d_{hkl} est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et λ est la longueur d'onde des rayons

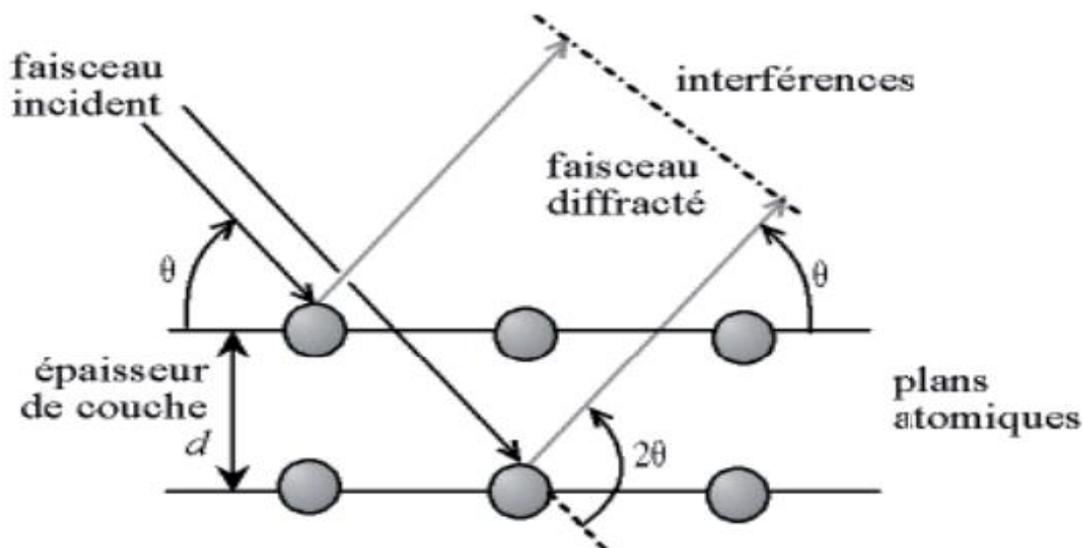


Figure 08 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives [3].

I.2.6 La spectroscopie UV-Visible

Un spectre UV (ou visible) rend compte de l'absorption de radiations UV (ou visibles) par une molécule. A chaque rayonnement de longueur d'onde λ est associée une énergie E. Ainsi pour la différence d'énergie $\Delta E = E_2 - E_1$ il correspond une longueur d'onde λ donnée par la relation

$$\Delta E = hc/\lambda \quad \text{II.10}$$

Les spectromètres UV-visible comportent une source de lumière suivie d'un monochromateur, d'un compartiment pour placer les échantillons, puis d'un dispositif de réception associé à un dispositif de traitement des données permettant au final le tracé d'un spectre [4].

Source de lumière monochromatique variable

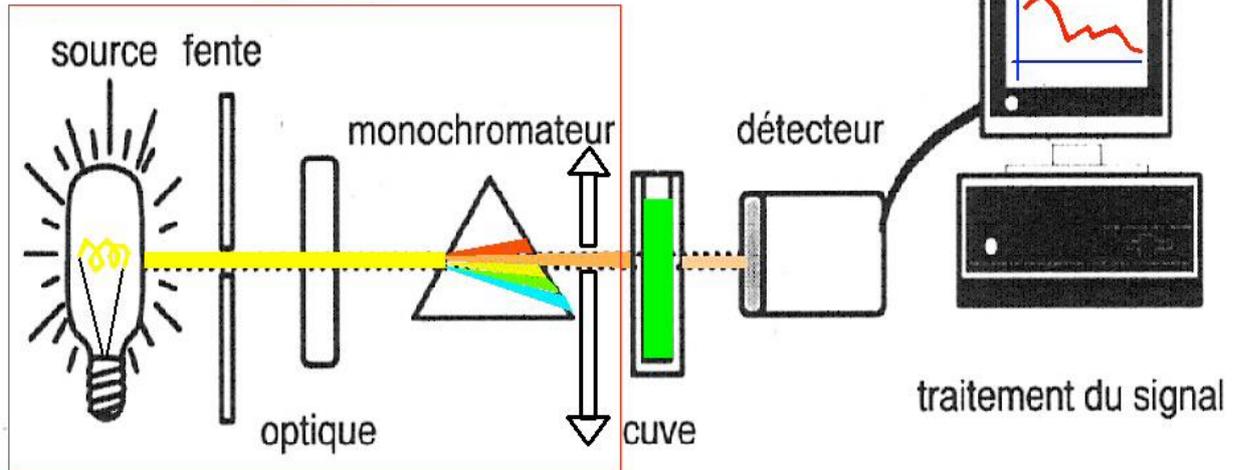


Figure 09 : Schéma représentant le principe du fonctionnement d'un spectromètre UV-Visible [4].

I.2.7. Caractérisations thermiques

La mesure simultanée d'effets caloriques (ATD, DSC) et changements de masse (ATG) des matières inorganiques et polymères avec STA 409 PC LUXX se fait simultanée sur un échantillon en même temps. Les porteurs de l'échantillon sont échangeables et facilement adaptable pour le système à différent applications (ATG, ATG-ATD et ATG-DSC). La sonde utilisée est montrée dans la figure 10, et l'analyse des données mesurées peut être faite facilement avec un système PC standard avec MS®-Windows-basé progiciel [5].

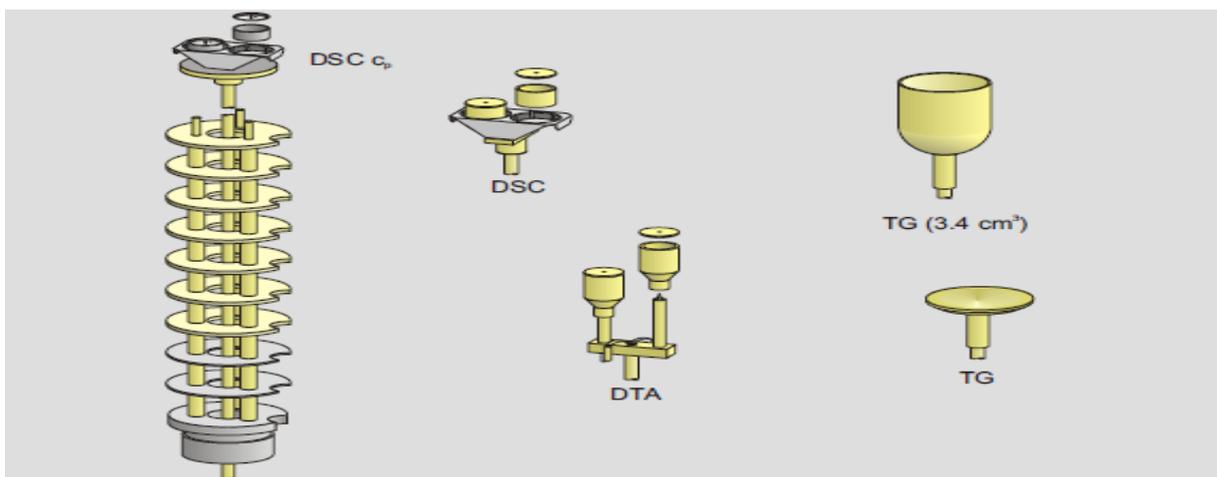


Figure 10 : Analyseur thermique.

I.2.8. Le spectrophotomètre UV-Visible-PIR

La mesure du spectre de transmission optique est réalisée à l'aide d'un Spectromètre de type CARY 500 (figure 09, annexe II), la spectroscopie UV-visible-PIR en transmission et réflexion est une technique déterminante dans l'étude optique des couches minces.

Le domaine de longueurs d'onde qui compris entre l'ultraviolet et le proche infrarouge de 350 nm à 2500 nm, permet d'évaluer certaines grandeurs intrinsèques du matériau, telles que :

- Le coefficient d'absorption ;
- L'indice de réfraction optique ;
- L'épaisseur de la couche ;
- Le gap optique E_g .

Pour calculer ces grandeurs nous avons utilisé un programme en visuel basic. Un spectre de transmission optique typique d'une couche mince du carbure de silicium amorphe hydrogéné est présenté sur la (figure 11). Ce spectre présente généralement trois zones :

Une zone dite transparente, où les intensités des maxima et des minima ne varient presque pas, et dans laquelle il est possible de déterminer l'indice de réfraction statique n_s de la couche et son épaisseur [6], d'une zone où les intensités des maxima et des minima de retransmission commencent à se rapprocher. Dans cette zone, on arrive à déduire le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde $\alpha(\lambda)$. Une zone de forte absorption où la transmission diminue considérablement.

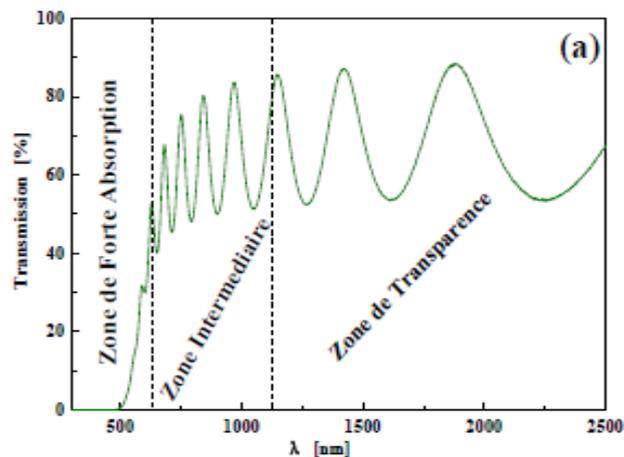


Figure 11 : Spectre de transmission typique pour une couche du carbure de silicium amorphe hydrogéné.

Il est alors possible, grâce à la représentation de T_{auc} du coefficient d'absorption, de calculer E_g par une interpolation vers une absorption nulle de la fonction [7].

$$[\alpha(\lambda)hv]^{1/2} = f(hv)$$

II.10

Le potentiostat de type (Princeton AppliedResearch, Model 362) relié à un système d'acquisition piloté par le logiciel (Lab View, qui permet de tracer les caractéristiques électriques I(V), I(t), V(t).....etc. Par la suite un Potentiostat VMP3, piloté par un logiciel ECLab Expressa été utilisé, (figure 12).

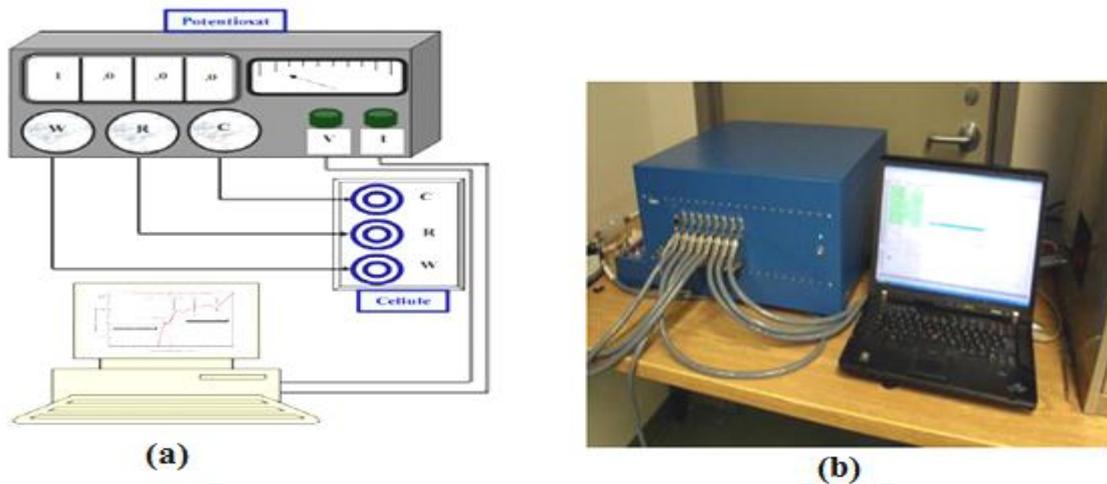


Figure12 : Schéma du montage potentiostat VMP.

II. Caractérisation de TiO₂

II.1. Analyse par spectroscopie IRTF

Le spectre infrarouge de l'échantillon analysé dans la région 400 - 2000 cm⁻¹ montre une bande intensive et large entre 800 cm⁻¹ et 500 cm⁻¹ qui sont provoqués par une forte vibration d'élongation des liaisons de Ti-O et de Ti-O-Ti.[8, 9]. Le pic à 1622 cm⁻¹ est attribué au recourbement des OH des molécules d'eau adsorbées sur la surface de TiO₂ [10].

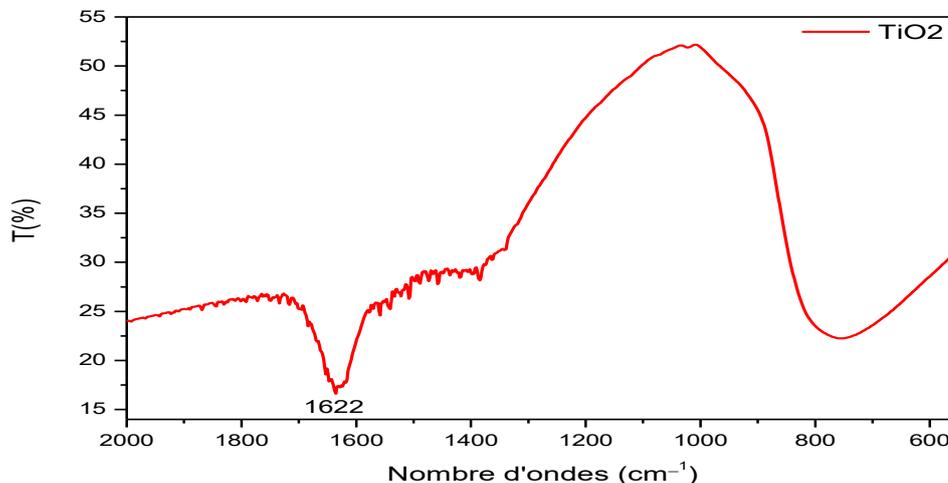
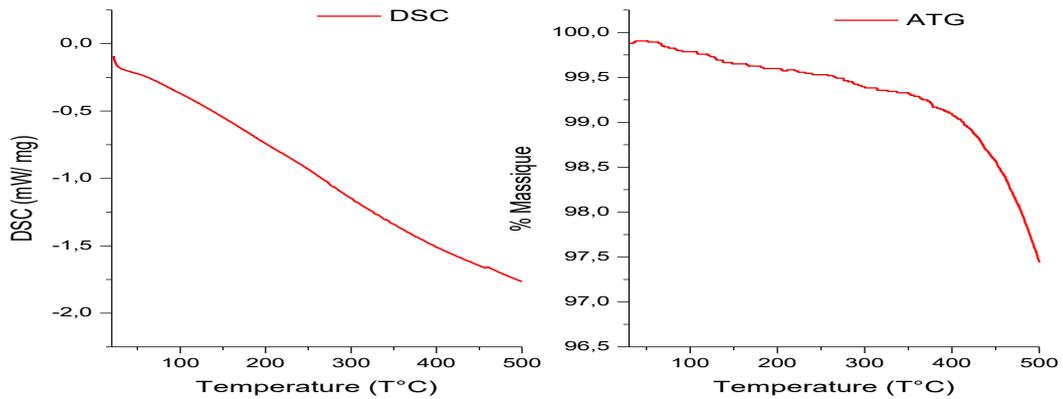


Figure 13 : Spectre infrarouge pour le TiO₂.

II.2. Analyse par DSC et ATG



Figures 14 : Spectres DSC et ATG pour le TiO₂.

Il y a aucun pic observable par Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). Par contre, une perte de masse à partir de 300 °C est observable par l'analyse thermogramme (ATG), qui correspond bien à la désorption plus intense des espèces présentes sur la surface [11].

II.3. Analyse par diffraction des rayons X

Le modèle de DRX sur la figure ci-dessous montre que l'échantillon de TiO₂ se compose de l'anatase comme phase unique. Les sommets aux angles de dispersion de 25,317, de 37,776, 48,061 et 62,692° correspondent aux réflexions du (101), (004), (200) et (204) aux plans de cristal de (TiO₂) d'anatase respectivement. Aucune phase cristalline n'est attribuée au rutile ou le brookite peut être trouvé [9,12].

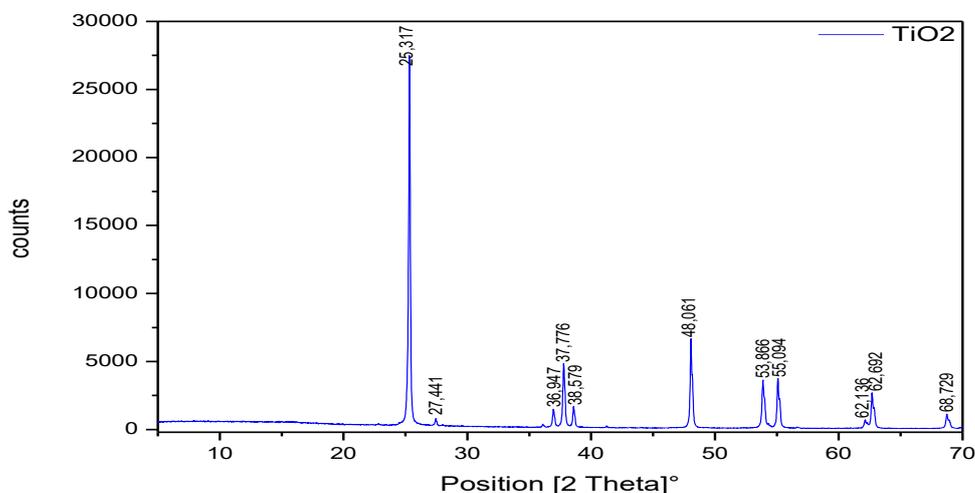


Figure 15 : Spectre de DRX pour le TiO₂.

La taille moyenne des nanoparticules de TiO₂ calculé par la formulé Scherrer (formule suivante) est présenté dans le tableau suivant :

$$D_{\text{Scherrer}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{II.11}$$

Avec :

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

K : constante de Scherrer (K = 0.9) ;

θ : angle de diffraction ;

β : largeur à mi-hauteur de sommet le plus intense.

Tableau 01: Taille moyenne des nanoparticules de TiO₂ de type Anatase [13].

Matériau	2 θ	d [Å]	Indice de Miller			β [Å]	D _{Scherrer} (nm)
			h	k	l		
TiO ₂	25,22	3,51	1	0	1	0,224	57,3 nm

II.4. Caractérisation par microscope électronique à balayage MEB

Les images MEB montrées dans les figures précédentes indiquent que l'échantillon de TiO₂ contient des particules sphériques dans les tailles variantes approximativement entre de 100 et 500 nanomètres de diamètre. Les tailles des sphères observées sont extrêmement différentes de la taille calculée par DRX (57,3 nanomètre), indiquant que chaque une des particules sphériques observées par MEB n'est pas une cristallite simple de TiO₂ mais des agglomérés de beaucoup de cristallites simples [9].

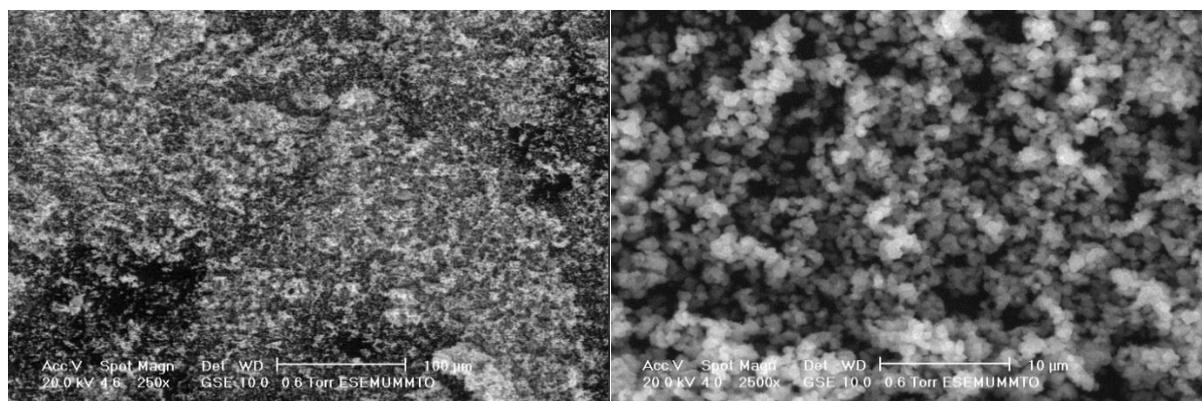


Figure 16 : Représentation des images MEB de TiO₂ de type Anatase.

II.5. Analyse par spectroscopie UV-Visible

D'après les spectres UV-Visible obtenus ci-dessous, aucune bande caractéristique observable pour TiO₂ dissoute dans le THF, DMSO, CHCl₃ et NMP.

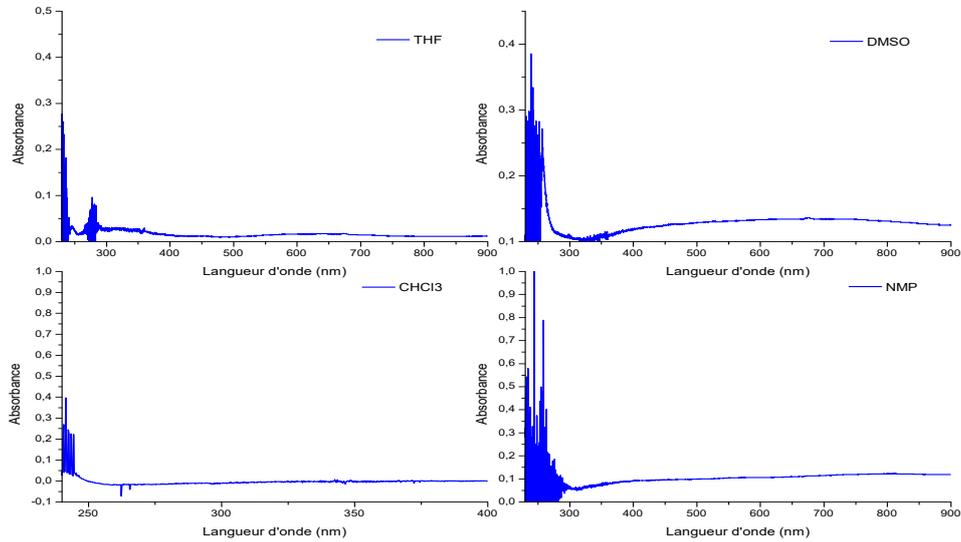


Figure 17 : Spectres UV- Visible pour le TiO₂ (Anatase) mis dans différents solvants.

L'analyse par UV-Visible révèle la présence d'une bande large dans le DMSO, cela confirme l'absorbance de la lumière du visible dans ce domaine.

Références

- [1] B. M. Ayel Jean, *Lubrifiants et fluides pour l'automobile*, Technip. Paris, 1998.
- [2] B. Malatrait, "Les microscopes électroniques," 2012.
- [3] G. Emile, "La diffraction des rayons X : La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques industriels et technologiques."
- [4] J. F. Nicoud, "Chimie organique avancé," Strasbourg.
- [5] J. Blumm, "Simultaneous measurement of caloric effects and mass changes of inorganics and polymers using the STA 409 Luxx, NETZSCH, Germany."
- [6] K. Mokeddem, "Dépôt de nitrure de silicium amorphe hydrogène par pulvérisation de magnétron," 2004.
- [7] A. Hana, "Elaboration et caractérisation de couches minces de SiC déposées par pulvérisation DC magnétron," USTHB.
- [8] L. Zhou, J. Deng, Y. Zhao, W. Liu, L. An, and F. Chen, "Preparation and characterization of N – I co-doped nanocrystal anatase TiO₂ with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation," vol. 117, pp. 522–527, 2009.
- [9] T. Tong, J. Zhang, B. Tian, F. Chen, and D. He, "Preparation and characterization of anatase TiO₂ microspheres with porous frameworks via controlled hydrolysis of titanium alkoxide followed by hydrothermal treatment," vol. 62, pp. 2970–2972, 2008.
- [10] S. Wei et al., "Polypyrrole-Titania Nanocomposites Derived from Different Oxidants," vol. 158, no. 11, pp. 205–212, 2011.
- [11] R. Beranek and H. Kisch, "Tuning the optical and photoelectrochemical properties of surface-modified," pp. 40–48, 2008.
- [12] D. Wang, Y. Wang, X. Li, Q. Luo, J. An, and J. Yue, "Sunlight photocatalytic activity of polypyrrole – TiO₂ nanocomposites prepared by ' in situ ' method," vol. 9, pp. 1162–1166, 2008.
- [13] M. R. Mahmoudian, Y. Alias, W. J. Basirun, and M. Ebadi, "Applied Surface Science Effects of different polypyrrole / TiO₂ nanocomposite morphologies in polyvinyl butyral coatings for preventing the corrosion of mild steel," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 268, pp. 302–311, 2013.



CHAPITRE III

Résultats et discussions



Table des matières

I. Optimisation des paramètres opératoires	54
I.1. Le choix de la plaque et le domaine de stabilité électrochimique d'électrolytes.....	54
I.2. Utilisation de l'électrolyte LiClO ₄ (0.1M) /ACN	56
I.2.1. Effet de la vitesse de balayage et le nombre de cycles	56
I.2.1.1. Dépôts des films polymériques	56
I.2.1.2. Caractérisation des films polymériques	57
Analyse par voltamétrie cyclique	57
I.2.2. Effet de la vitesse d'agitation.....	58
I.2.3 Effet de la concentration du pyrrole.....	59
I.2.4. Effet de la température du milieu de synthèse	60
I.3. Utilisation de l'électrolyte aqueux à base de H ₂ SO ₄ (0.1M)	60
I.3.1. Optimisation du nombre de cycles et la vitesse de balayage	61
I.3.1.1. Dépôt de 50 cycles avec différentes vitesses de balayages	61
I.3.1.2. Dépôt du PPy pour 100 cycles à différentes vitesses de balayage.....	63
I.3.1.3. Caractérisation des films par spectroscopie Infrarouge (FTIR).....	65
II. Préparation des films nanocomposites polymères conducteurs	67
II.1. Dépôt des films nanocomposites polymères conducteurs	67
II.2 Mesure de l'impédance.....	70
II.3. Caractérisations optiques	71
II.4 Analyse par DRX.....	71
II.5 Test de stabilité à 500 cycles	72
III. Dépôt du PPy sur une plaque d'inox	73
Références	75

Ce chapitre est consacré pour la présentation des résultats expérimentaux obtenus lors de la synthèse électrochimique des films à base de polypyrrole et des nanocomposites PPy/TiO₂ à partir d'une solution d'acide sulfurique et une solution de perchlorate de lithium en optimisant les paramètres opératoires pour l'obtention du meilleur rapport dans chaque électrolyte.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la préparation des films par voie électrochimique à savoir la voltamétrie cyclique en optimisant différents paramètres tels : la vitesse de balayage, nombre de cycles, la concentration du pyrrole, la température du milieu de synthèse et la vitesse d'agitation.

L'étude a été menée par différentes techniques de mesures électrochimiques à savoir : La voltampérométrie cyclique, qui permettra d'étudier l'influence de la vitesse de balayage sur le rendement capacitif du matériau, ainsi que leurs stabilités vis-à-vis du temps (>100 cycles) et la spectroscopie d'impédance. Plusieurs méthodes de caractérisations physico-chimiques des matériaux synthétisés précédemment ont été utilisées à savoir : l'analyse par la spectroscopie infrarouge qui permettra de confirmer le bon déroulement du processus de synthèse, des techniques d'analyses optiques sont aussi utilisées telles que l'UV-Visible pour illustrés les différentes transitions énergétiques, et la technique de la réflectance diffuse pour déterminer l'énergie du gap en utilisant la relation de Tauc.

Le polypyrrole est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés en raison de ses propriétés conductrices, de sa bonne stabilité mécanique, contre les influences environnementales et pour ses propriétés redox intéressantes. Différentes méthodes ont été utilisées pour la synthèse du polypyrrole avec des dimensions contrôlées à l'échelle nanométrique et micrométrique avec des morphologies différentes soit par méthodes électrochimiques ou chimiques.

Comme tous les autres polymères conducteurs, le polypyrrole utilisé dans les supercondensateurs présente une capacité spécifique élevée mais une stabilité cyclique faible. Pour cela, plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'amélioration de ses performances par l'amélioration de sa stabilité cyclique et l'amélioration de sa capacité spécifique par son association avec des matériaux carbonés et/ou des oxydes de métaux de transition.

I. Optimisation des paramètres opératoires

I.1. Choix de la plaque et le domaine de stabilité électrochimique d'électrolytes

Une des plus importantes applications de la voltamétrie 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. En balayant d'abord vers des potentiels positifs ou une augmentation constante du courant anodique est obtenue à partir d'un potentiel donné, 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 dépend aussi de l'électrode de travail utilisée.

Après plusieurs tests des plaques en cuivres, en aluminium et ITO, le choix a été opté sur la plaque de l'ITO pour la synthèse électrochimique de notre film polymérique car elle présente une bonne stabilité électrochimique par rapport aux autres plaques. (Voir annexe)

Les expériences ont été réalisées dans une cellule électrochimique comprenant trois électrodes, à savoir, une électrode de référence au (Hg/Hg₂Cl₂), une grille de platine (contre électrode) et l'électrode de travail (Plaque d'ITO). Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été effectuées dans la gamme de potentiels allant de -2 à 2 V (Hg/Hg₂Cl₂), en commençant par un balayage en potentiels cathodiques.

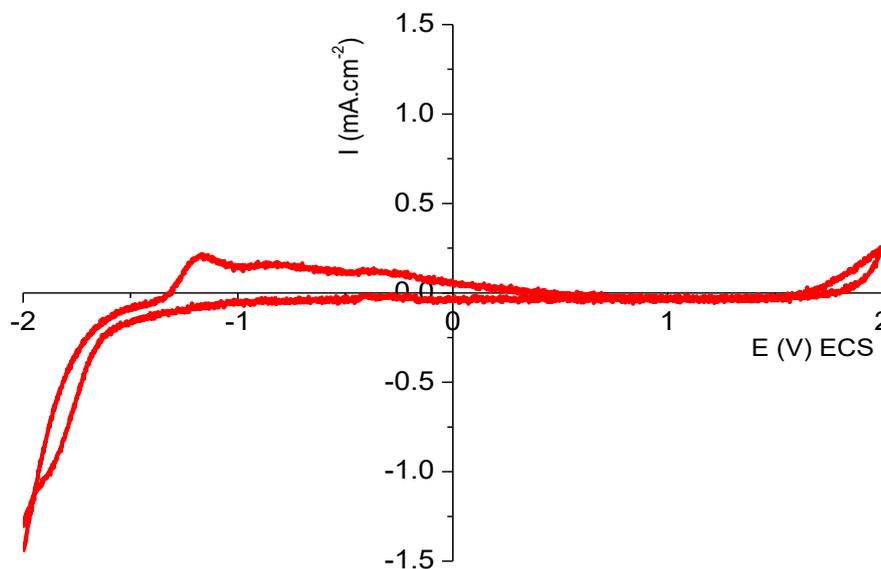


Figure 01 : Test à blanc sur un plaque d'ITO

La figure précédente présente un voltampérogramme cyclique d'une plaque de l'ITO, l'exploration en potentiel une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹ révèle que le domaine de stabilité est de -1 jusqu'à 1.8V, ce qui nous permet d'effectuer une étude électrochimique dans une plage de potentiel comprise entre -0.6V à 0.8V (pic d'oxydation et de réduction de pyrrole)

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.

I.2. Utilisation de l'électrolyte LiClO_4 (0.1M) /ACN

Cette partie permet d'exposer l'optimisation des paramètres opératoires à savoir, le nombre de cycles, la vitesse de balayage, la concentration de pyrrole, la température du milieu, et la vitesse d'agitation.

I.2.1. Effet de la vitesse de balayage et le nombre de cycles

I.2.1.1. Dépôts des films polymériques

La figure (02) présente les dépôts réalisés par voltamétrie cyclique enregistrés lorsque l'électrode de travail est en contact avec l'électrolyte organique de 0.1 M $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$, l'exploration en potentiel est réalisée dans le domaine compris entre -0,6 et 0,8 V à différentes vitesses de balayage et nombre de cycles.

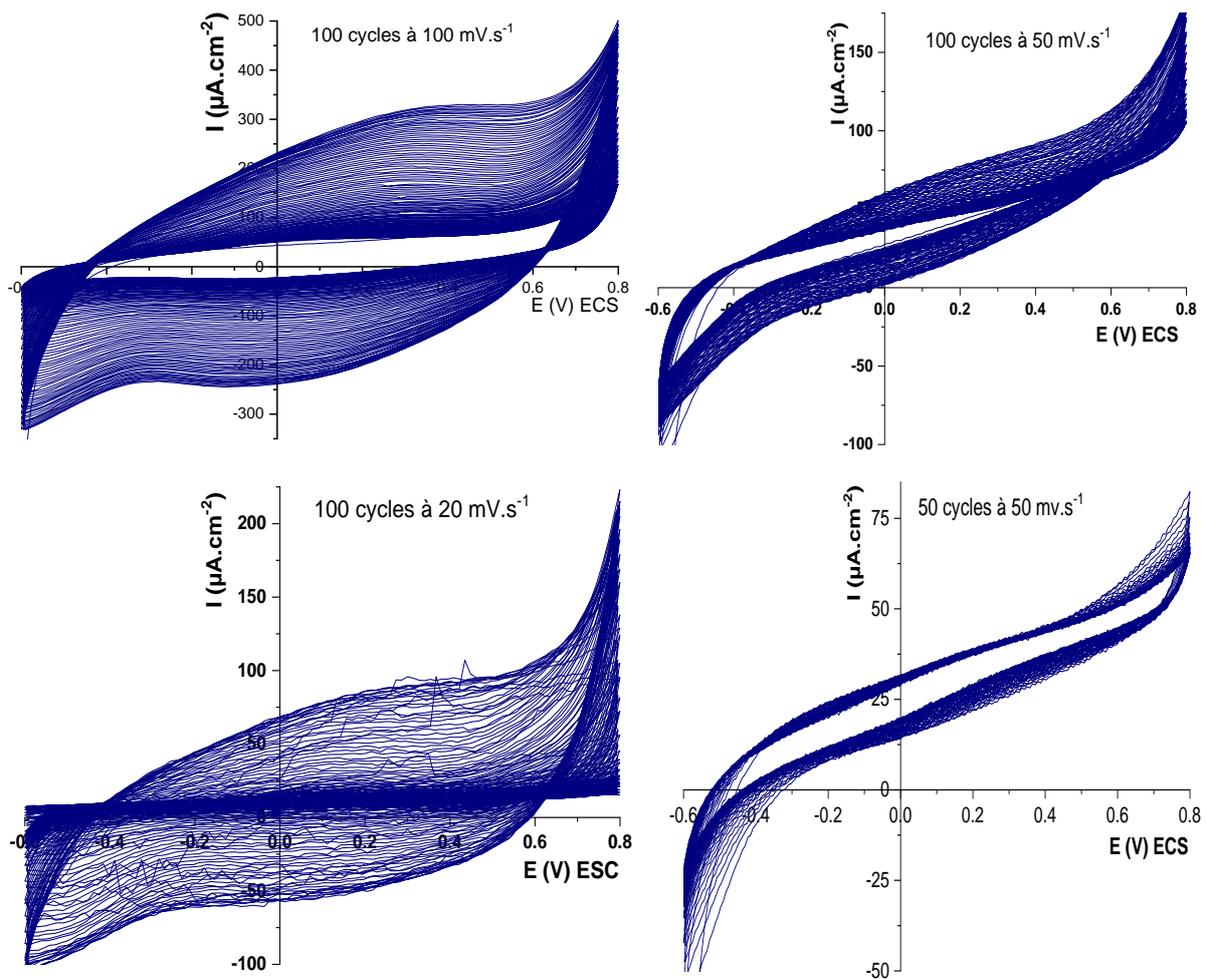


Figure 02 : Dépôts par CV à différents nombres de cycles et différentes vitesses de balayage, d'un film de PPy (Cl) dans un électrolyte à base de LiClO_4 (0,1 M) /ACN et Pyrrole (0.01 M), avec une électrode référence de ECS

On remarque que le meilleur voltammogramme est obtenu avec une vitesse de balayage de 50 mV.s^{-1} , une forme quasi-rectangulaire qui montre un comportement capacitif du matériau électrode.

I.2.1.2. Caractérisation des films polymériques

Analyse par voltamétrie cyclique

Pour étudier l'influence de la vitesse de balayage dans l'intervalle de 10 à 200 mV.s^{-1} sur le transfert de charges à travers l'électrode, une analyse par voltamétrie cyclique dans une cellule de transfert est réalisée sur les films. Un exemple de voltamétrie cyclique à différentes vitesses de balayage (de 10 jusqu'à 200 mV.s^{-1}) est présenté sur la figure suivante après transfert d'un film du PPy préparé à 50 mV.s^{-1} avec 100 cycles dans un électrolyte à base de LiClO_4 ($0,1 \text{ M}$) /ACN avec une électrode référence de ECS.

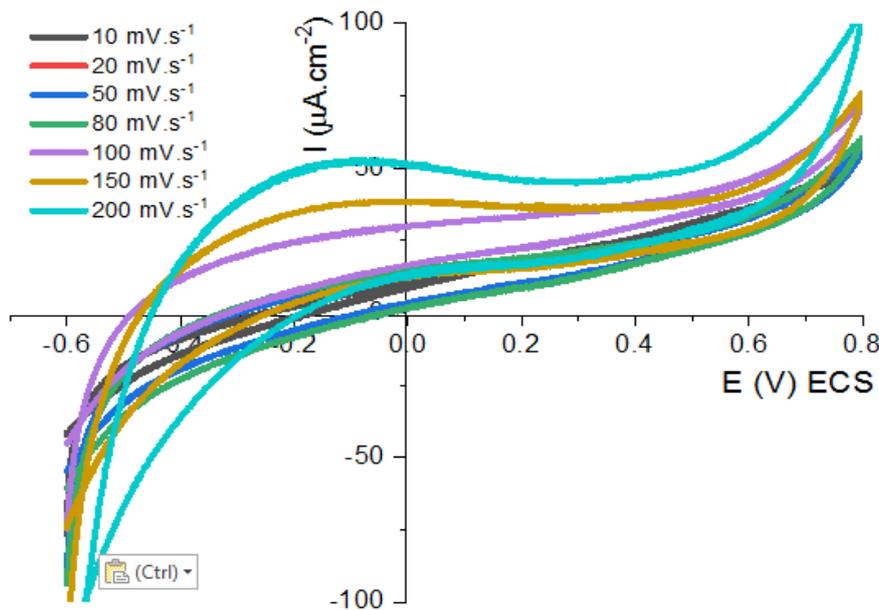


Figure 03 : Exemple des voltamétries cycliques après transfert de film du PPy préparé à 50 mV.s^{-1} avec 100 cycles dans un électrolyte à base de LiClO_4 ($0,1 \text{ M}$) /ACN avec une électrode référence de ECS

L'influence de la vitesse de balayage sur les performances électrochimiques des films synthétisés a été étudiée par voltampérométrie cyclique et les résultats obtenus sont présentés à la figure 03. A partir de ces résultats, nous remarquons une forme quasi-rectangulaire pour les voltampérogrammes dans le domaine du potentiel étudié.

Cette forme indique un comportement pseudocapacitif. Comme nous avons indiqué précédemment, avec l'augmentation de la vitesse de balayage, les pics d'oxydation et de réduction s'élargissent et se déplacent vers les valeurs positives et négatives du potentiel, respectivement, ce qui pourrait être attribué à une chute ohmique importante.

La chute ohmique peut provenir :

- D'un transport ionique lent dans l'électrolyte ;
- D'une faible conductivité ionique du matériau ;
- D'une polarisation ohmique issue de la conductivité électronique insuffisante à des vitesses de balayage élevées.

Calcul des capacités spécifiques

Tel qu'attendu, l'influence de la vitesse de balayage sur la capacitance spécifique est observée. Les valeurs les plus élevées de capacité spécifique sont toujours obtenues en utilisant des vitesses de balayage plus basses. En effet, au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente, les sites actifs du matériau sont moins accessibles et les transitions redox ne peuvent pas avoir lieu sur toute l'épaisseur du matériau.

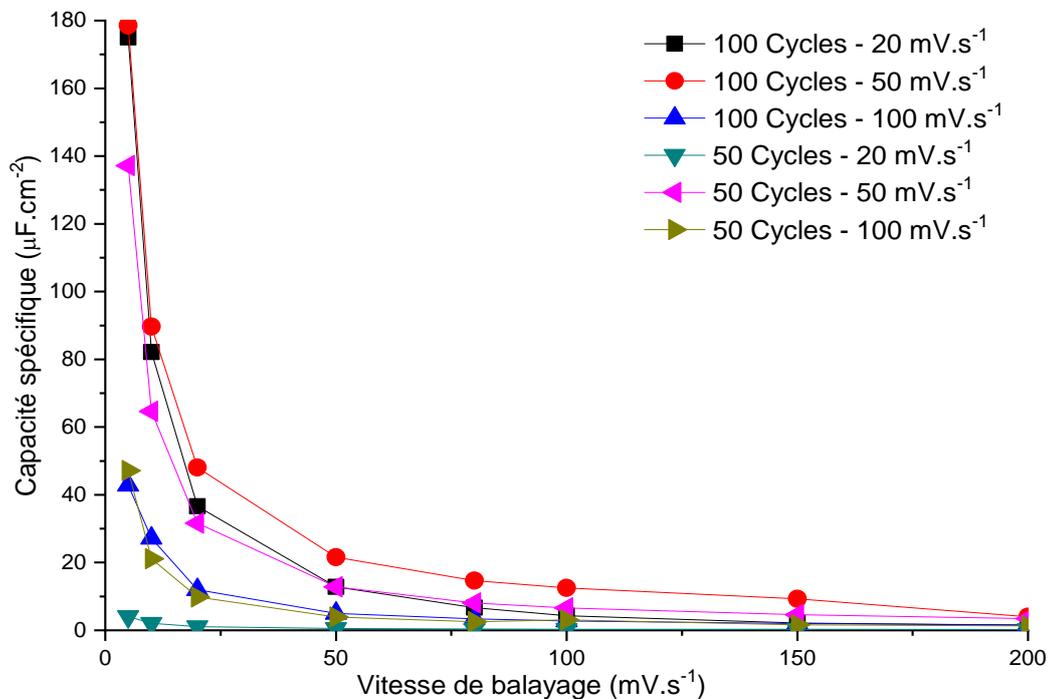


Figure 04 : Capacités spécifiques des films du PPy préparés à différentes vitesses de balayage et de nombres de cycles dans un électrolyte à base de LiClO₄ (0,1 M) /ACN avec une réf de ECS

Le rapport optimisé (100 cycles avec une vitesse de balayage 50 mV.s⁻¹) sera utilisé pour l'étude de l'effet de la température, la concentration et la vitesse d'agitation de la synthèse électrochimique sur les propriétés capacitives du polypyrrole.

I.2.2. Effet de la vitesse d'agitation

Les graphiques de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage du PPy synthétisés à différentes vitesses d'agitation sont illustrés à la figure (05).

Une légère agitation permet une bonne homogénéisation du pyrrole dans la solution électrolytique (une suspension bien dispersée). Il a été constaté que la grande vitesse d'agitation réduit considérablement le contact de pyrrole avec l'électrode de travail (ITO), ce qui mène à la diminution de la capacité spécifique.

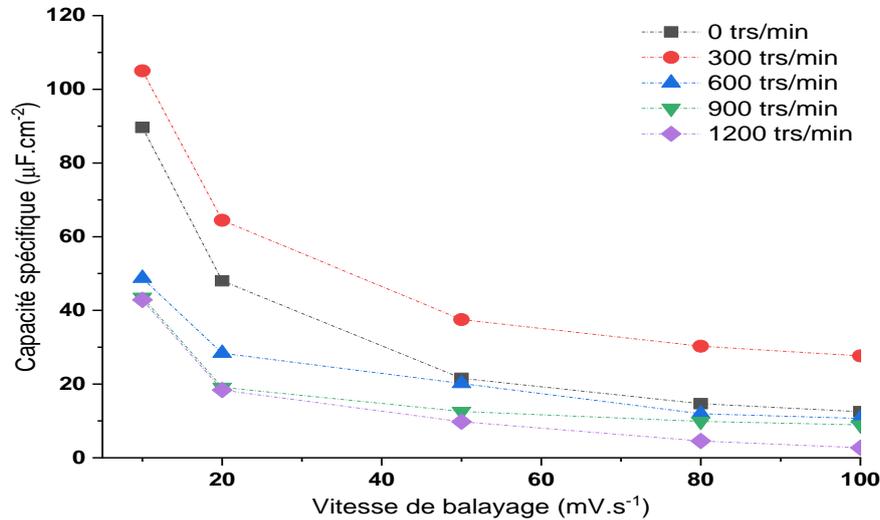


Figure 05 : Capacités spécifiques des films de PPy préparés à 100 cycles - 50 mV.s⁻¹ avec différentes vitesses d'agitation dans un électrolyte à base de LiClO₄ (0,1 M) /ACN.

I.2.3 Effet de la concentration du pyrrole

D'après les résultats enregistrés, il est clair que la concentration dans la cellule de dépôt joue un rôle très important. La concentration du pyrrole de 2 .10⁻² M dans la cellule donne un dépôt de polypyrrole avec une meilleure capacité spécifique par rapport à celles synthétisés à 4 .10⁻², 6 .10⁻² et 8 .10⁻² M. Ce phénomène peut être interprété par le fait que la grande épaisseur de film de polypyrrole réduit considérablement la diffusion de l'électrolyte dans le film et la présence d'une grande tortuosité dans le système.

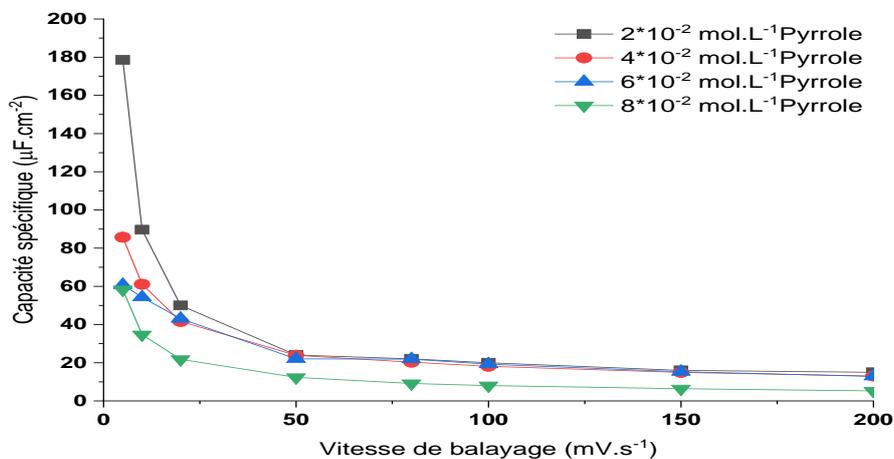


Figure 06 : Capacités spécifiques des films de PPy préparés à 100 cycles - 50 mV.s⁻¹ avec différentes concentrations de pyrrole dans un électrolyte à bases de LiClO₄ (0,1 M) /ACN

I.2.4. Effet de la température du milieu de synthèse

Dans ce qui suit, nous présentons l'effet de la température de polymérisation sur les performances capacitives du polypyrrole synthétisé. La figure 07 présente une superposition des capacités spécifiques des films du PPy préparés à 100 cycles - 50 mV.s⁻¹ avec différentes températures du milieu de synthèse dans un électrolyte à base de LiClO₄ (0,1 M) /ACN avec une électrode de référence de ECS.

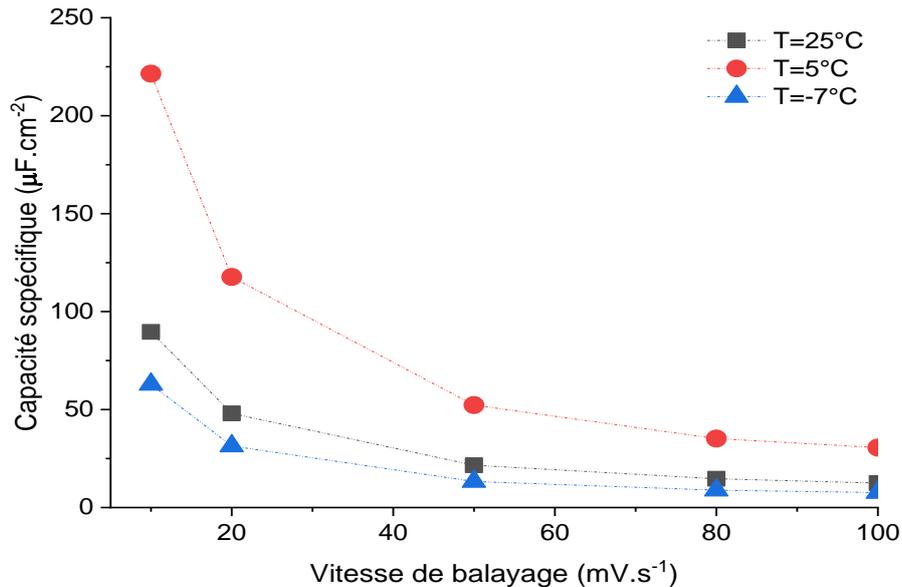


Figure 07 : Capacités spécifiques des films de PPy préparés à 100 cycles - 50 mV.s⁻¹ avec différentes températures du milieu de synthèse dans un électrolyte à base de LiClO₄ (0,1 M) /ACN avec une électrode de référence de ECS

Il apparaît clair que la température de polymérisation a une influence importante sur le comportement électrochimique des films. Il y a une nette augmentation des deux courants anodiques et cathodiques quand la température de polymérisation diminue, ce qui indique qu'il y a une amélioration des performances capacitives. Ce qui pourrait être attribué à l'amélioration de la conductivité électrique et aux avantages de la structure. Plusieurs chercheurs ont remarqué l'amélioration des performances capacitives avec la diminution de température, ce qui confirme nos résultats.

I.3. Utilisation de l'électrolyte aqueux à base de H₂SO₄ (0.1M)

Dans ce qui suit, nous présenterons les résultats des dépôts sur des plaques de l'ITO de polypyrrole par voltampérométrie cyclique dans un électrolyte aqueux à base de H₂SO₄ (0,1 M) et Pyrrole (0.01M), avec une électrode référence ECS. On a opté pour la voie électrochimique en raison des avantages qu'elle présente à savoir, la facilité de synthèse, les meilleures propriétés et une longue stabilité des conductivités [1, 2].

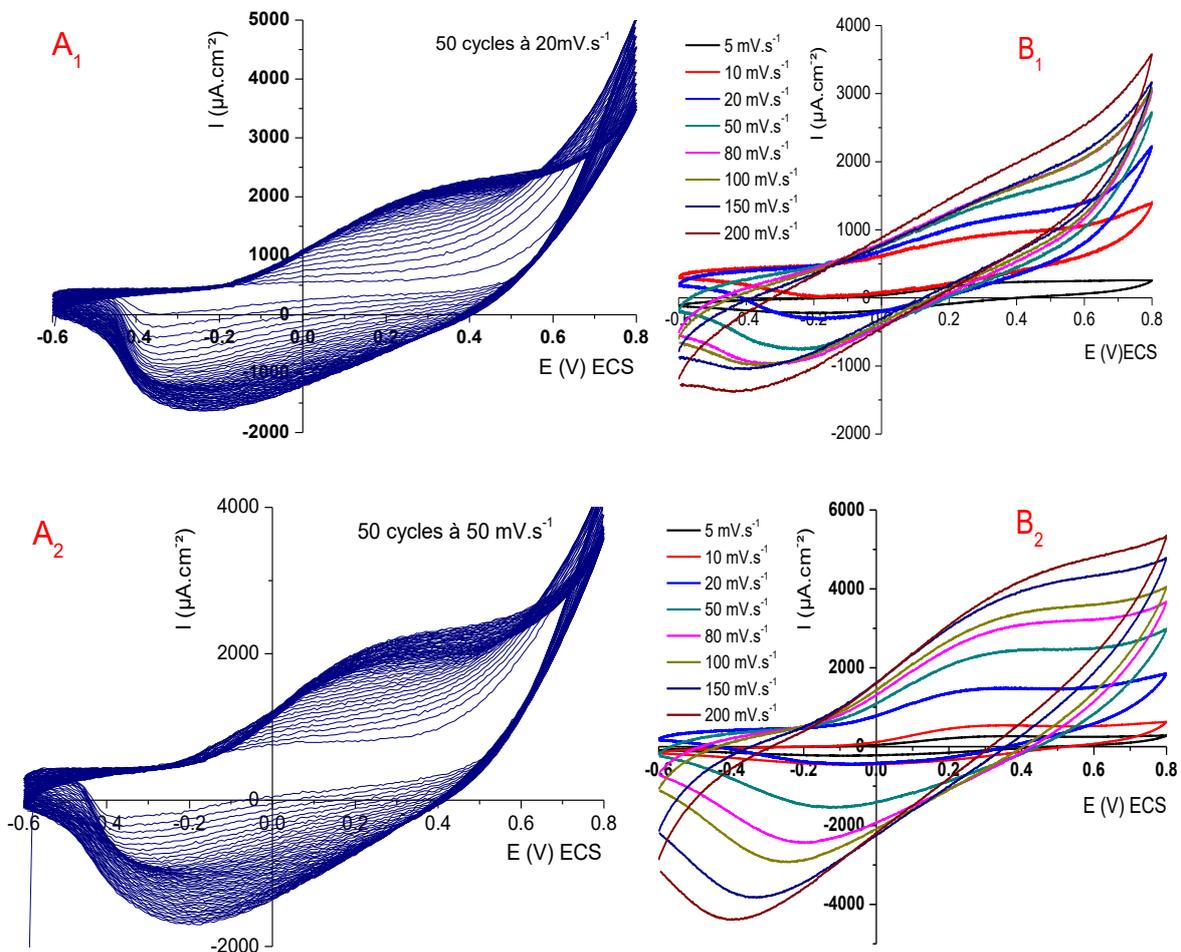
I.3.1. Optimisation du nombre de cycles et la vitesse de balayage

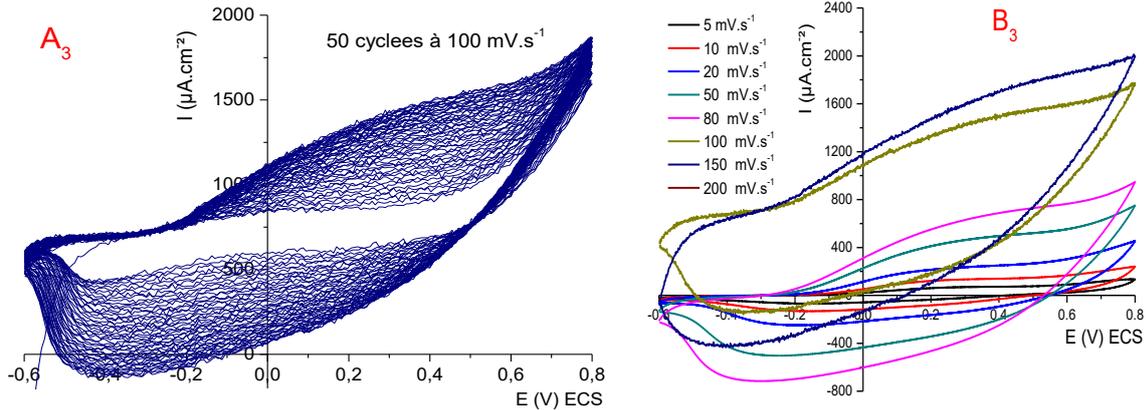
Après optimisation des conditions de synthèse du polypyrrole, les conditions d'obtention de film avec un rapport adéquat du nombre de cycles et la vitesse de balayage seront utilisés pour la synthèse des nanocomposites polymères conducteurs à base de PPy/TiO₂. Nous nous sommes appuyés sur une série d'expériences qui nous permettra de déterminer le meilleur pourcentage de TiO₂ ajouté dans la matrice polymérique.

L'étude électrochimique de la polymérisation du pyrrole a été réalisée en milieu aqueux à base de H₂SO₄ 0.1M sur une électrode de travail d'ITO. Une électrode de référence au calomel saturée (ECS) et une électrode auxiliaire en Pt. Nous avons réalisé des dépôts de PPy par la méthode de la CV

I.3.1.1. Dépôt du PPy pour 50 cycles à différentes vitesses de balayages

L'électrosynthèse du polypyrrole est conduite par voltampérométrie cyclique (CV) avec un balayage de potentiel entre E = - 0,6 jusqu'au 0.8 V (ECS). Pour 50 cycles à différentes vitesses de balayage à savoir 100, 50 et 20 mVs⁻¹, dans un électrolyte aqueux à base de H₂SO₄ (0,1 M) et Pyrrole (0.01 M).





Figures 08 : (A) : Dépôt par CV à différentes vitesses de balayage pour 50 cycles d'un film de PPy dans un électrolyte aqueux à base de H₂SO₄ (0,1 M) et Pyrrole (0.01M), avec une réf. ECS

Figures 08 : (B) : Transfert par CV des films de PPy préparés à différentes vitesses de balayage dans un électrolyte aqueux à base de H₂SO₄ (0,1 M) avec une réf. ECS

La figure (08) à droite montre la réponse électrochimique du polypyrrole synthétisé par voie électrochimique à température ambiante dans le milieu acide H₂SO₄ 0.1M. La voltampérométrie cyclique est enregistrée avec différentes vitesses de balayage de 200 jusqu'à 5 mV/s sur une gamme de potentiel comprise entre -0,6 et +0,8 V (vs ECS). Ces courbes sont obtenues lors du deuxième cycle du balayage.

La figure (08 à gauche) montre des voltamogrammes cycliques correspondant à la polymérisation électrochimique du pyrrole (0.01 M) dissout dans la solution d'électrolyte H₂SO₄ (0,1 M) / H₂O, dans une plage de potentiel comprise entre -0,6 et 0,8 V, pour 50 cycles avec des vitesses de balayage de 100, 50 et 20 mV/s.

La meilleure réponse électrochimique est obtenue avec une vitesse de balayage de 50 cyclique et 50 mV/s avec une réponse en courant d'oxydation de 5 mA/cm².

Calcul des capacités spécifiques

La capacité spécifique (mF.cm⁻²) des films synthétisés a été reportée en graphique en fonction de la vitesse de balayage (mV.s⁻¹) et calculée à partir des données en voltampérométries cycliques. La figure 09 illustre la variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage, on constate que la capacité décroît avec l'augmentation de la vitesse de balayage. En effet, lorsque la vitesse de balayage augmente, la diffusion de l'ion électrolyte dans la structure interne et les pores de l'électrode devient difficile et faible (limitation de la diffusion), il se produit une faible interaction sur l'interface électrolyte/matériaux d'électrode, par conséquent, la capacité spécifique diminue [3].

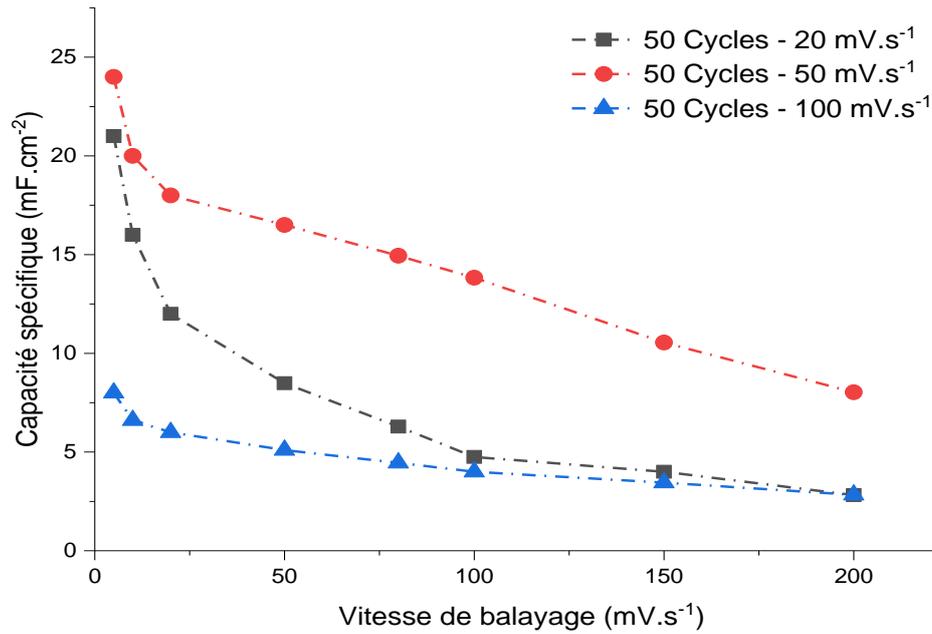
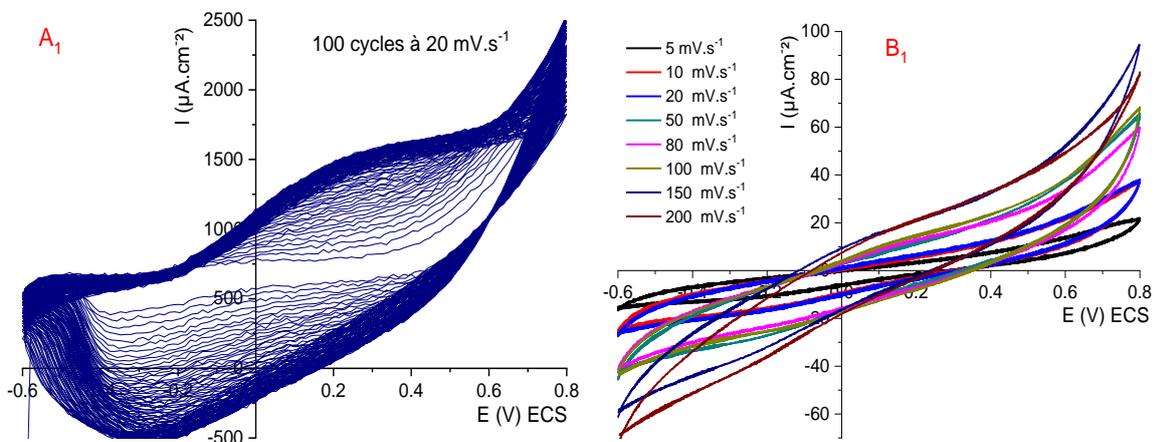


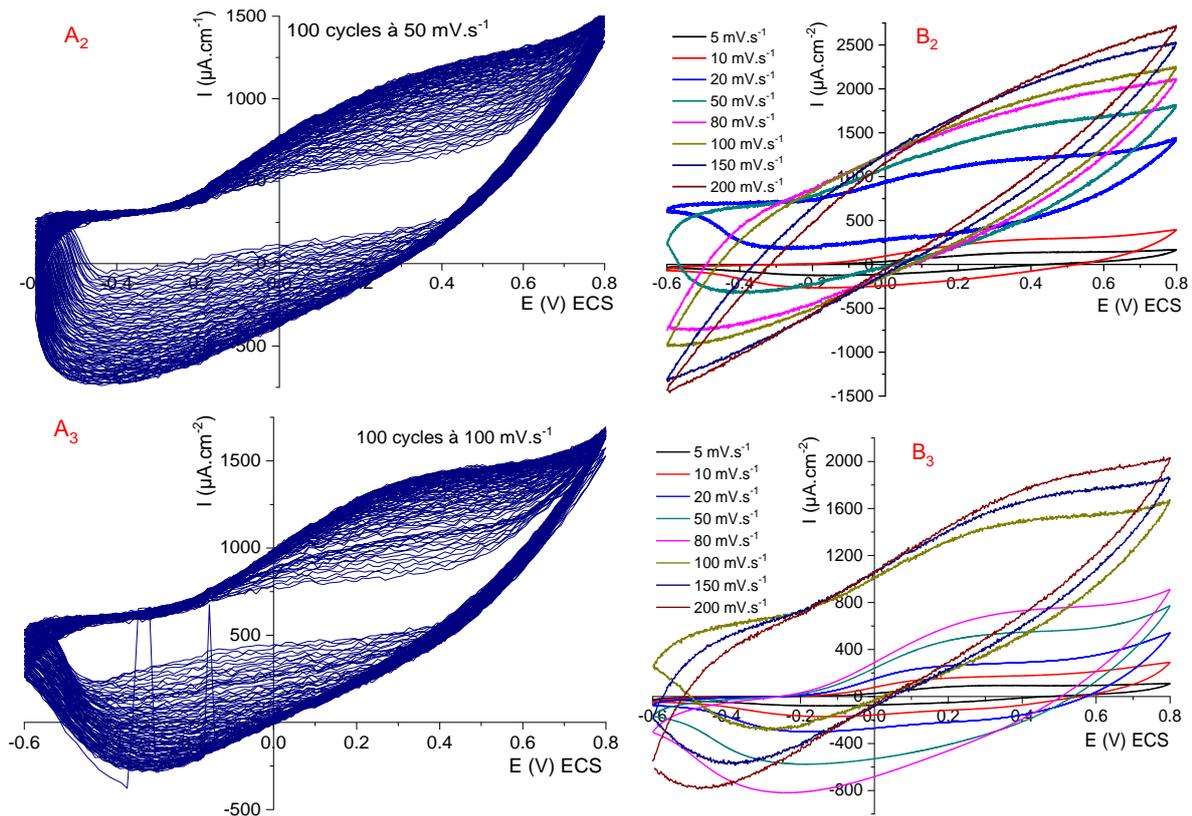
Figure 09 : Capacités spécifiques des films de PPy préparés à différentes vitesses de balayage avec 50 cycles dans un électrolyte aqueux à base de H₂SO₄ (0,1 M) avec une électrode référence ECS

En outre, il est clair que l'électrode de 50 cycles à 50 mV.s⁻¹ a la capacité la plus élevée, suivie de 50 cycles à 20 mV.s⁻¹, les plus faibles capacités sont enregistrées avec l'électrode synthétisé avec 50 cycles à 100 mV.s⁻¹, un tel comportement peut être lié aux quantités du dépôt de PPy et à la surface spécifique.

I.3.1.2. Dépôt du PPy pour 100 cycles à différentes vitesses de balayage

Les figures suivantes regroupent les voltamogrammes enregistrés du dépôt de PPy sur les plaques de l'ITO dans une solution contenant du pyrrole à 0.1M avec transfert par CV des films du PPy préparés à différentes vitesses de balayage dans un électrolyte à base de H₂SO₄ (0,1 M) avec une électrode référence de ECS.





Figures 10 : (A) : Dépôt par CV à différentes vitesses de balayage pour 100 cycles d'un film du PPy dans un électrolyte aqueux à base de H₂SO₄ (0,1 M) et du Pyrrole (10⁻¹M)
 (B) : Transfert par CV des films de PPy préparés à différentes vitesses de balayage dans un électrolyte à base de H₂SO₄ (0,1 M) avec une électrode de référence de ECS

Calcul des capacités spécifiques

La Figure (11) présente les valeurs de la capacité spécifique du polypyrrole en fonction de la vitesse de balayage. Nous remarquons que l'augmentation de la vitesse de balayage engendre la diminution de la capacité spécifique de l'électrode.

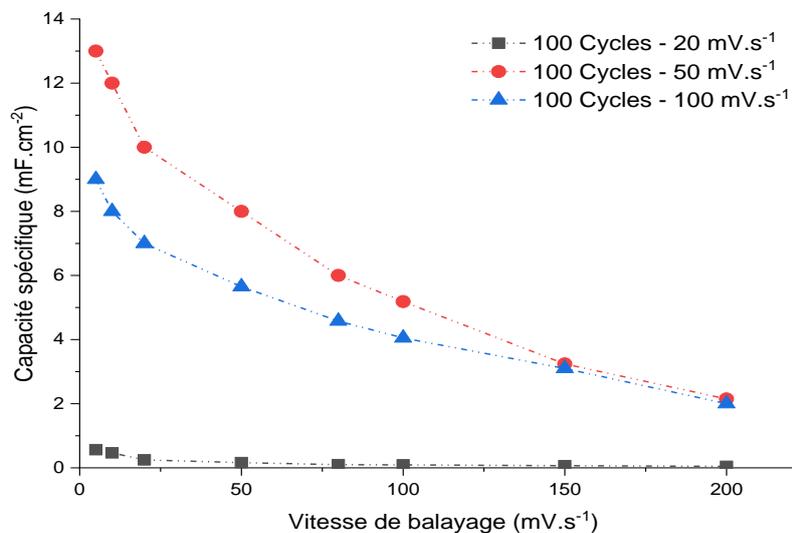


Figure 11 : Capacités spécifiques des films de PPy préparés à différentes vitesses de balayage pour 100 cycles dans un électrolyte à base de H₂SO₄ (0,1 M) avec une électrode référence ECS

Les vitesses faibles de balayage permettent la diffusion des ions de l'électrolyte dans toute la surface de l'électrode à base de PPy, ce qui donne une forme rectangulaire au voltampérogramme et une capacité spécifique élevée. Par contre, l'augmentation de la vitesse de balayage engendre la diminution de l'interaction entre les ions de l'électrolyte et la surface de l'électrode et par conséquent une déformation de la forme rectangulaire des voltampérogrammes et une baisse de la capacité spécifique sont observées.

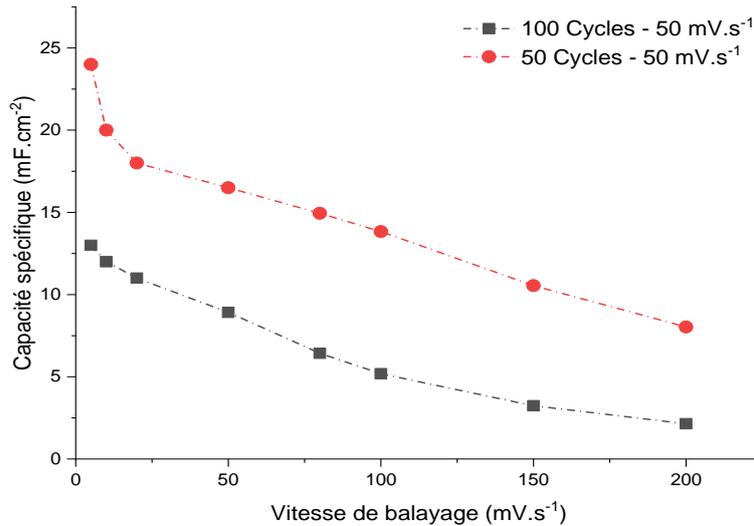


Figure 12 : Capacités spécifiques des films de PPy préparés à 50mv/s pour 50 et 100 cycles dans un électrolyte à base de H₂SO₄ (0,1 M) avec une électrode référence de d'ECS

On remarque que les valeurs les plus élevées des capacités spécifiques sont toujours obtenues en utilisant des vitesses de balayage plus basses. En effet, au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente, les sites actifs du matériau sont moins accessibles et les transitions redox ne peuvent pas avoir lieu sur toute l'épaisseur du matériau. La figure (12) montre une meilleure capacité spécifique de polypyrrole à 50 cycles – 50 mV.s⁻¹.

Remarque : une grande différence de la capacité spécifique entre le polypyrrole testé dans le milieu organique et le milieu aqueux, cela revient à une grande difficulté de la diffusion de l'électrolyte organique (LiClO₄/ACN) dans le matériau d'électrode. Donc, la préparation des films nanocomposites polymériques conducteurs seront réalisés dans le milieu aqueux (H₂SO₄ (0.1M) / H₂O).

I.3.1.3. Caractérisation des films par spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Afin de s'assurer le bon déroulement du processus de polymérisation, nous avons procédé à la caractérisation du polymère synthétisé par la spectroscopie infrarouge à

transformée de fourrier. Les principales bandes de transmission caractéristiques de la structure du polypyrrole sont illustrées sur le spectre et leurs attributions dans le tableau [4, 5, 6].

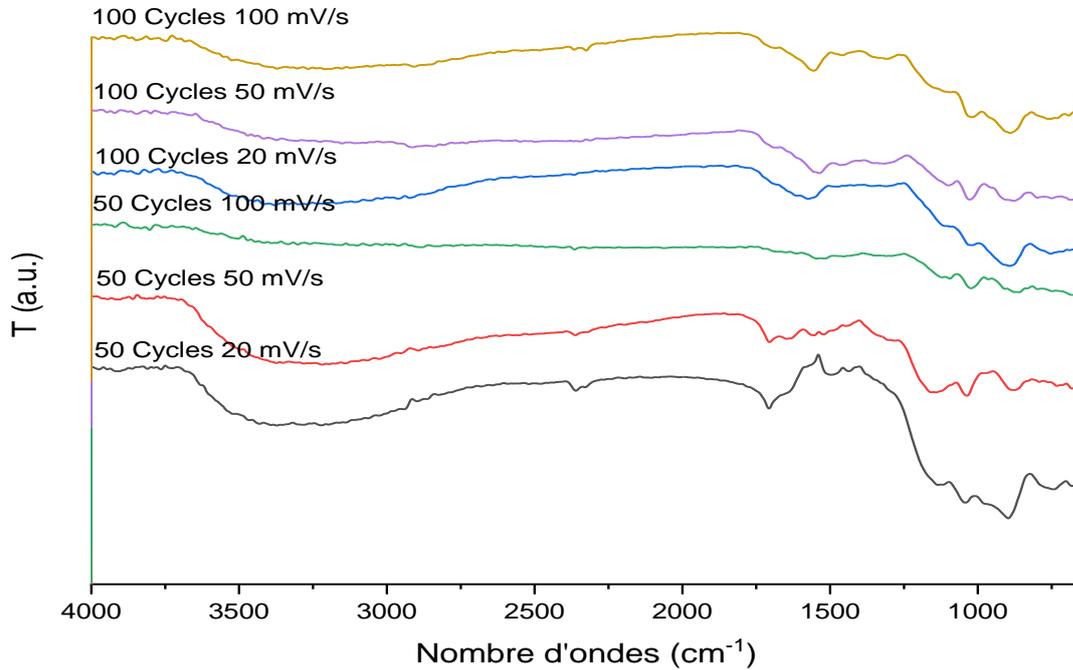


Figure 13 : Superposition des spectres IR des dépôts des films de PPy(Cl) synthétisés à différentes vitesses de balayages et différents nombres de cycles

Tableau : Attributions des principales bandes caractéristiques du PPy(Cl)

Nombre	Mode de vibration
1700	Eau adsorbée (bande large)
1550 et 1467	Vibration anti-symétrique et symétrique des liaisons C-C/C-N de cycle de pyrrole
1287	Vibration d'élongation dans le plan de liaison = C-H
1191	Vibration d'élongation des liaisons N-C
1106	Attribuée au HSO ₂ ⁻ ou l'anion SO ₄ ²⁻ correspond à l'état dopé de PPy
1044	Vibration de déformation dans le plan des liaisons N-H
962	Vibration déformation C-H de l'anneau en dehors du plan
912	Vibration déformation C=C de l'anneau en dehors du plan
786	Vibration de déformation de N-H dans le polymère

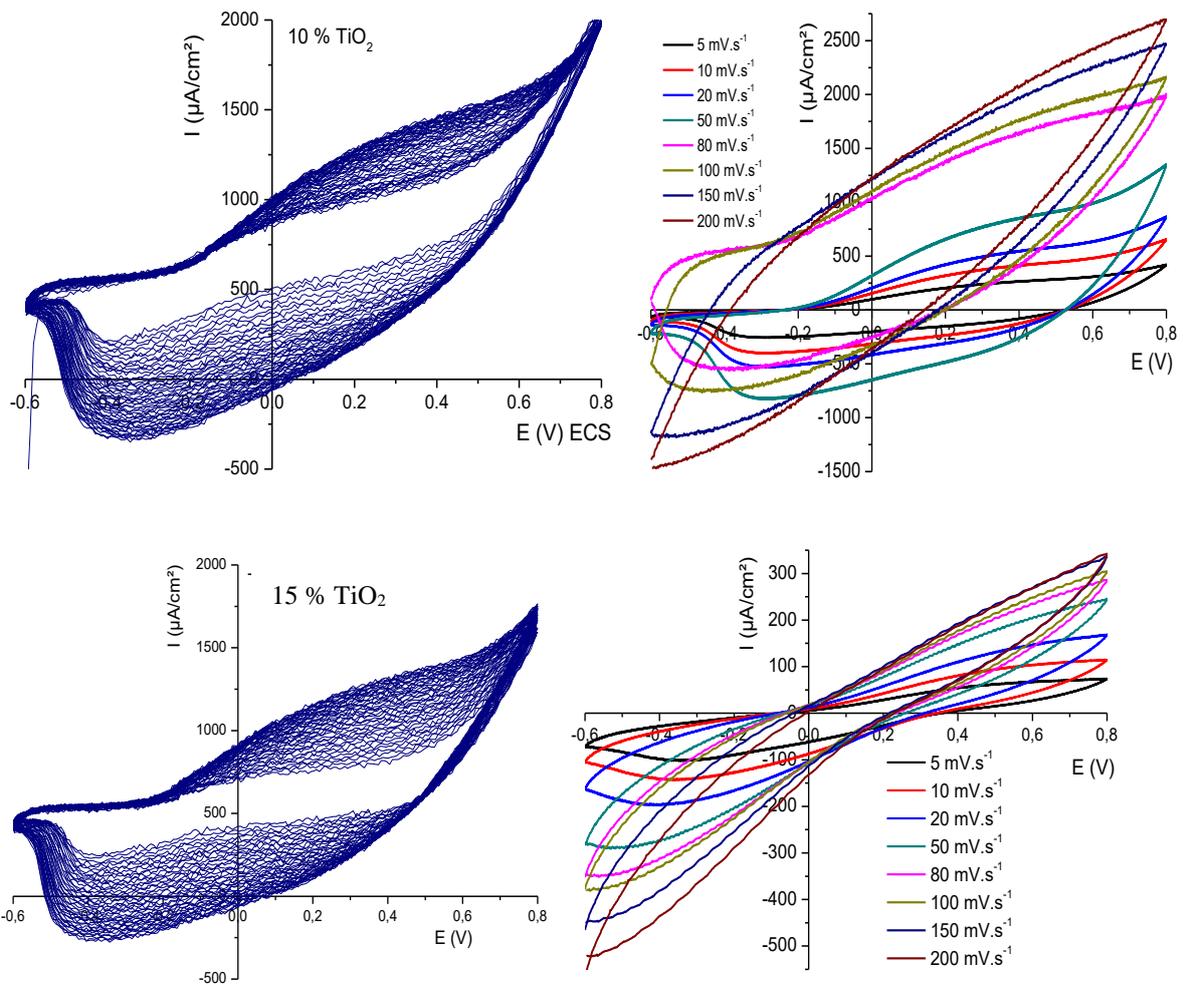
Les principales bandes de déformation et de vibration de l'infrarouge permettant l'identification du polypyrrole synthétisé ont été observées, ce qui confirme le bon déroulement de la réaction de polymérisation électrochimique du pyrrole. Ces résultats montrent aussi que H₂SO₄ peut interagir avec le polypyrrole en donnant, soit le sulfate d'hydrogène, HSO₄⁻ ou le sulfate, SO₄²⁻ comme anions dopants [7].

II. Préparation des films nanocomposites polymères conducteurs

L'électrolyte aqueux à base de H_2SO_4 a été utilisé avec le meilleur rapport optimisé lors de préparation des films polypyrrole (50 cycles à $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) dans le milieu aqueux. Dans ce cas, le polymère conducteur (PPy) est utilisé comme matrice, et le dioxyde de titane (TiO_2) de type Anatase est utilisé comme renfort.

II.1. Dépôt des films nanocomposites polymères conducteurs

Afin de mettre en évidence l'influence des particules d'oxyde de titane (TiO_2) sur les performances électrochimiques du polypyrrole, une série de nanocomposites dont les pourcentages en charges égaux à 10, 15 et 20% en masse TiO_2 a été introduite dans la matrice polymérique. La synthèse se fait par voie électrochimique en milieu acide H_2SO_4 (0,1 M) à la température ambiante sous agitation de $300\text{ trs}\cdot\text{min}^{-1}$, suivant le protocole expérimental décrit dans le chapitre II.



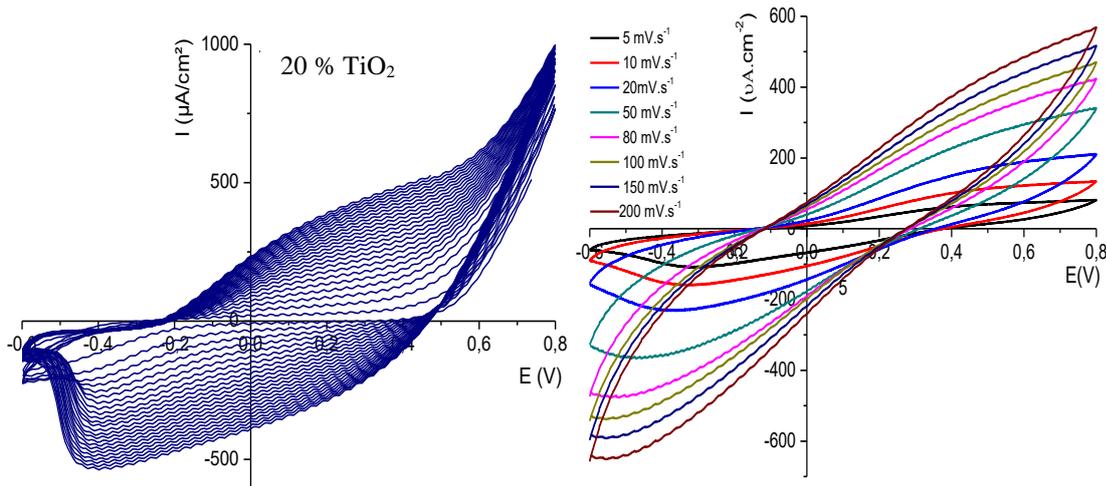


Figure 14 : **A gauche :** CV des films nanocomposites PPy-TiO₂ dans H₂SO₄ (0,1 M), à différents taux de charges (10, 15 et 20% massique) sur un domaine de potentiel compris entre -0,6 et 0,8 V
A droite : CV des électrodes des films nanocomposites PPy-TiO₂ obtenus à différentes vitesses de balayage.

La figure (14 à gauche) montre des voltammogrammes cycliques correspondants à la polymérisation électrochimique du pyrrole (0,01 M) dans l'électrolyte H₂SO₄ 0,1 M, dans la plage de potentiel compris entre -0,6 et 0,8 V, avec différents pourcentages de TiO₂ pour 50 cycles à 50 mV.s⁻¹.

La figure à droite montre la réponse électrochimique des films (dépôt) des nanocomposites PPy- TiO₂ dans un milieu H₂SO₄ 0,1 M avec différentes vitesses de balayage, pour 2 cycles sur une gamme de potentiel comprise entre -0,6 et 0,8 V, le calcul des capacités faradiques est fait avec le deuxième cycle de balayage.

Calcul des capacités spécifiques

À partir des résultats de voltampérogrammes cycliques, la capacité spécifique de nanocomposite PPy/TiO₂ à différents taux de charges a été calculée en fonction des différentes vitesses de balayage et les résultats sont présentés à la figure (15).

Évidemment, à cause de la limitation imposée par la cinétique de réaction redox, plus la vitesse de balayage augmente, plus la capacité spécifique diminue. Cette limitation de la capacité est à la fois due au transfert de charges, soit la cinétique (transport ionique lent dans l'électrolyte), et au transport de charges ioniques et électroniques [8].

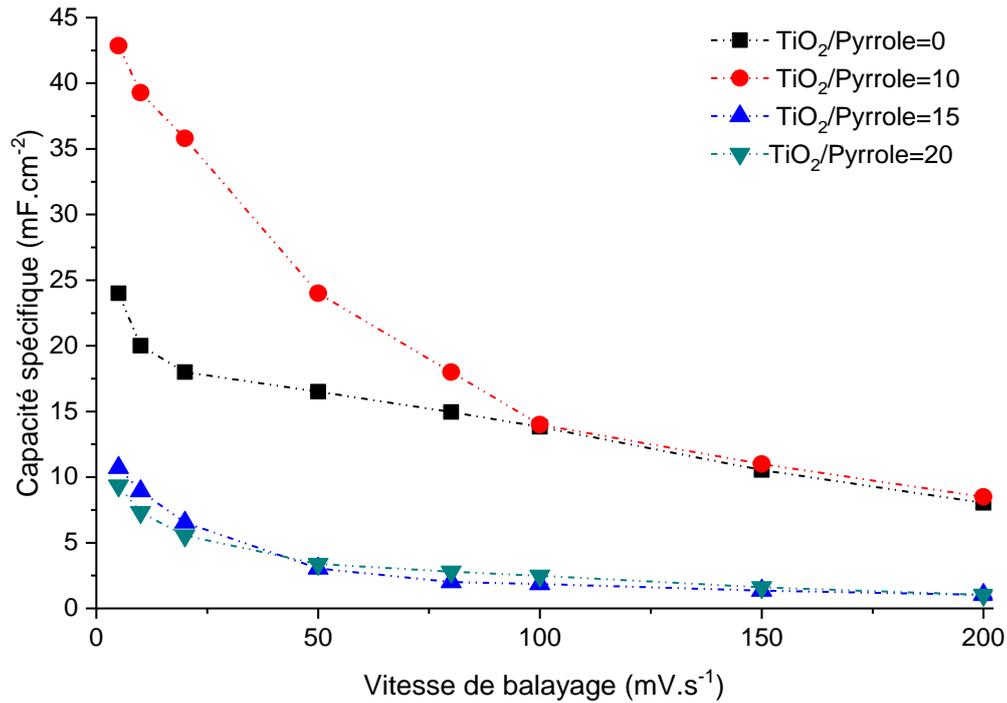


Figure 15 : Capacités spécifiques des films de PPy(Cl) préparés à 50 cycles - 50 mV.s⁻¹ avec différents taux de charges dans un électrolyte à base de H₂SO₄ (0,1 M) / H₂O avec une électrode référence de ECS

Nous remarquons que la surface du voltampérogramme augmente avec l'ajout de TiO₂ dans la matrice polypyrrole jusqu'au rapport massique de 10%, ce qui traduit une augmentation de la capacité spécifique de l'électrode. Il faut noter qu'une augmentation de la porosité revient à dire également une surface spécifique électroactive plus importante. Une diminution de la surface du voltampérogramme à partir de 15% est observée qui indique que le seuil de percolation est atteint.

Néanmoins, une augmentation de la valeur absolue du courant est observée à des potentiels plus anodiques et plus cathodiques. Ceci montre qu'il s'agit d'un comportement pseudo-capacitif attribuable aux réactions faradiques qui dominent dans ces deux zones. La forme des courbes montre bien que l'incorporation des particules d'oxyde a modifié le processus de transfert de charges à travers la matrice du polymère conducteur.

Ces résultats suggèrent que la présence des nanoparticules d'oxyde incorporées dans la matrice du polymère conducteur augmente la conductivité et la porosité du polymère conducteur polypyrrole qui permettent la diminution des résistances internes du supercondensateur et par conséquent l'amélioration des performances capacitives. Le taux optimal est trouvé pour 10% de TiO₂. Alors, nous nous intéresserons dans la suite de ce travail uniquement à ce pourcentage.

II.2 Mesure de l'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique qui est utilisée pour distinguer les processus dominants qui évoluent au cours du temps dans un système électrochimique. Les processus rapides sont distingués seulement à haute fréquence, tandis que les processus lents dominent à une réponse à basse fréquence.

Avant de commencer la mesure, les poudres ont été pré-conditionnées pendant 15 minutes au potentiel d'abandon. Les mesures d'impédance, présentées à la figure suivante ont été réalisées dans un domaine de fréquences allant de 10 kHz à 10 MHz à raison de 5 points par décade et les résultats sont présentés dans le plan de Nyquist.

- On peut diviser les graphes en quatre zones, à la limite des hautes fréquences, la réponse correspond à la résistance de l'électrolyte.
- Lorsque la fréquence diminue, nous observons un demi-cercle dû au transfert de charges lors de la réaction redox.
- Pour des fréquences intermédiaires, une droite dont l'angle est proche de 45° dite de Warburg, est enregistrée. Ce comportement peut être expliqué par la diffusion des ions de l'électrolyte au sein de l'électrode.
- Enfin, à basses fréquences, une droite verticale parallèle à l'axe de la partie imaginaire est observée, ce qui caractérise la charge/décharge des systèmes réversibles [9].

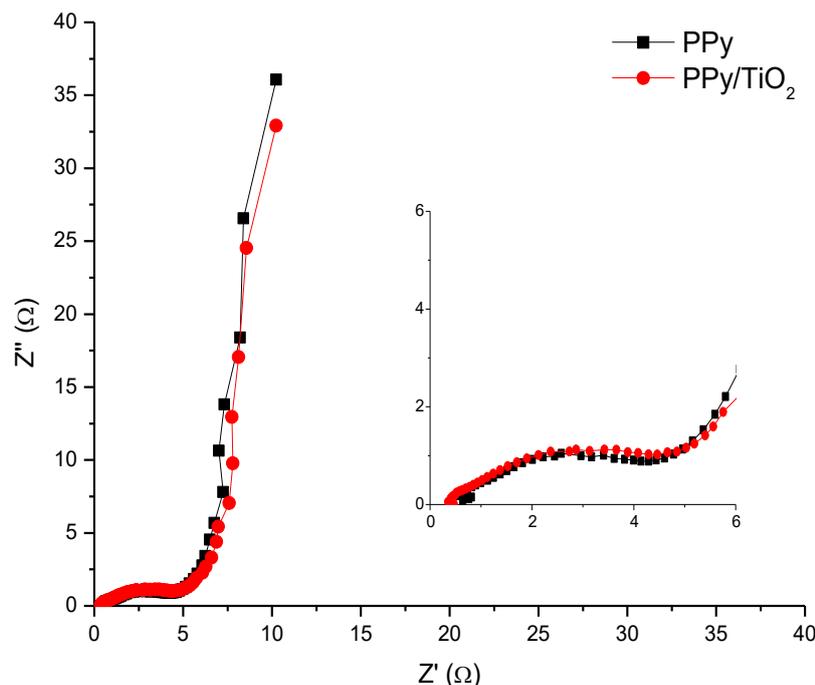


Figure 16 : Diagramme d'impédance du film de PPy et nanocomposite PPy/TiO₂ à (10%)

Nous remarquons que cette droite est toujours inférieure à 90°C, ce qui indique un écart à l'idéalité. Cette déviation est causée par la distribution hétérogène de la taille des pores [10], ce qui corrobore avec les résultats de la voltampérométrie cyclique.

II.3. Caractérisations optiques

La figure (17) présente les spectres UV-Visible pour le PPy synthétisés avec plusieurs taux de charges de TiO₂ à savoir 5% -10% -15% et 20% dans le milieu H₂ SO₄ 0,1 M avec une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹ pour 50 cycles.

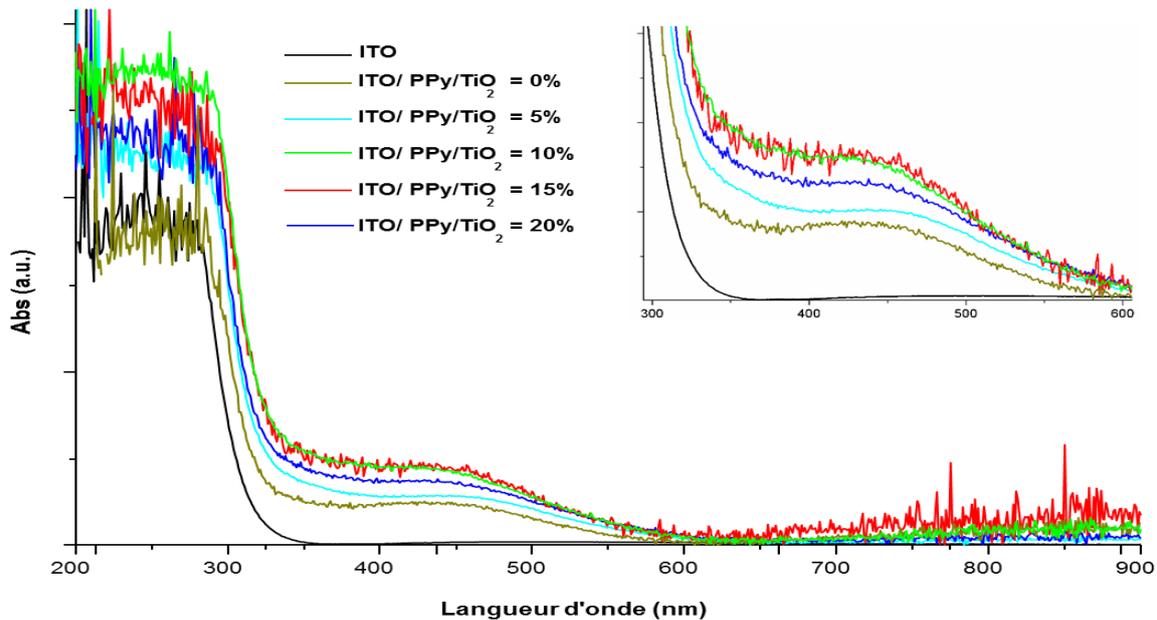
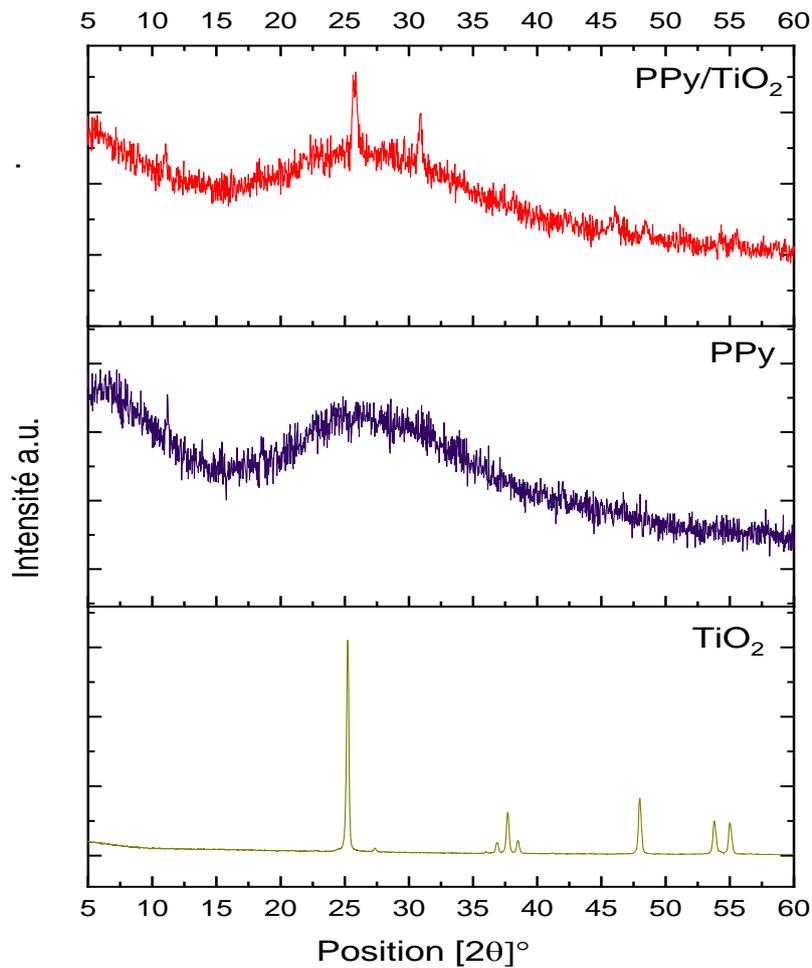


Figure 17 : Spectres UV-Visible des films nanocomposite à différents taux de charges de TiO₂

L'absorption optique du polymère PPy(Cl) indique l'apparition d'une bande caractéristique de PPy(Cl) entre 200 et 300 nm qui est attribuée à la transition ($\pi \rightarrow \pi^*$) des électrons de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) au plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) pour les chaînes courtes de polymère conjuguées [11], et entre 300 et 500 nm assigné au polaron qui est localisé sur un nombre fini de cycles [12], cette dernière montre une absorption meilleure avec l'ajout de TiO₂ jusqu'à 10%.

II.4 Analyse par DRX

Les résultats montrent la présence des pics dans l'intervalle 20 - 30° qui révèlent que les poudres de PPy sont amorphes. Il y'a une interaction entre TiO₂ et le pyrrole, qui révèle une adsorption superficielle limitée menant à une polymérisation in-situ plus favorable qui a comme résultat, le pyrrole accroché aux micropores et la formation d'une enveloppe par le PPy sur la TiO₂ après polymérisation.



Figures 18 : Diffractogrammes de TiO₂ (anatase) et les dépôts (films) à base de PPy et PPy/TiO₂

II.5 Test de stabilité à 500 cycles

La durée de vie des polymères conducteurs est limitée en raison de changements de structure et de volume durant les réactions d'oxydoréductions, ce qui engendre une évolution, voire une dégradation, de ces matériaux actifs. Il a été constaté que l'addition des oxydes aux matériaux pseudo-capacitifs est très efficace pour améliorer leur performance cyclique.

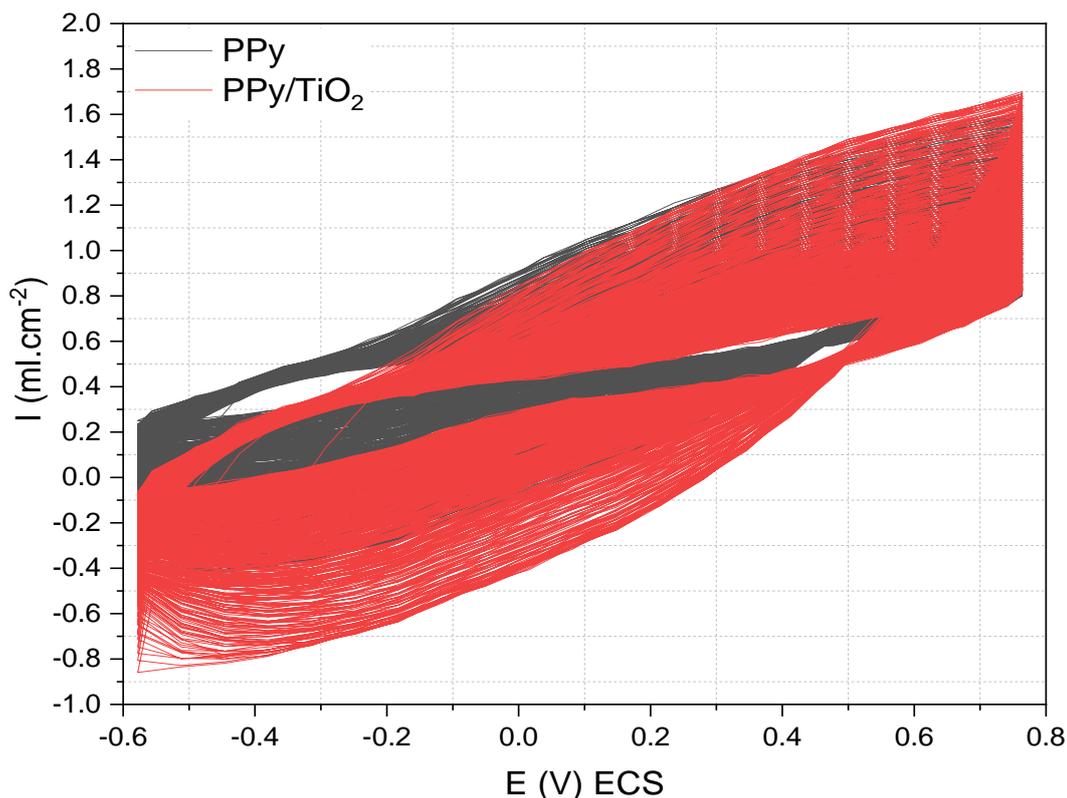


Figure 19 : Test de stabilité à 500 cycles avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Durant le cyclage, les voltampérogrammes montrent que les courants d'oxydation et de réduction diminuent, cette diminution montre la présence d'une certaine résistance au sein de la cellule, celle-ci montre une diminution de la capacité spécifique de l'électrode au cours des cycles.

Lors du balayage en direction anodique, $E_{pa}(\text{PPy-TiO}_2) < E_{pa}(\text{PPy pur})$, on constate que la cinétique du processus de dopage de l'ion SO_4^{2-} est plus rapide à travers la matrice contenant l'oxyde. Lors du balayage retour, en direction cathodique, $E_{pc}(\text{PPy-TiO}_2) < E_{pc}(\text{PPy pur})$, ce qui indique que l'expulsion de SO_4^{2-} de polypyrrole seul est plus rapide. Autrement dit, la diffusion des ions SO_4^{2-} à travers la matrice du polymère, est plus favorisée dans le cas du polymère contenant l'oxyde.

III. Dépôt du PPy sur une plaque d'inox

Pour avoir une idée sur le rôle de l'électrode de travail, la plaque en ITO est remplacée par une électrode en inox. La figure suivante représente des voltammogrammes cycliques de films PPy déposés en inox dans H_2SO_4 (0,1 M), sur un domaine de potentiel compris entre -0.5 et 1.2V.

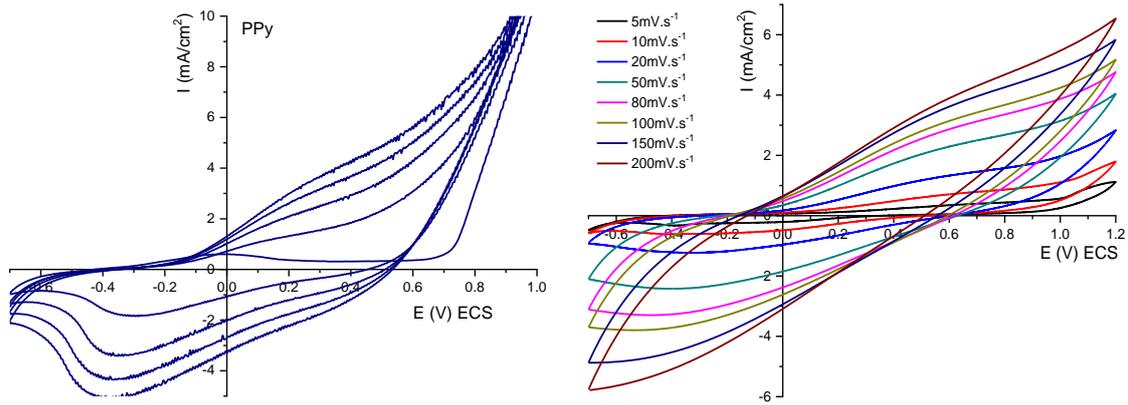


Figure 20 : A droite : Dépôt du PPy sur une plaque d'inox 5 cycles à 50 mV.s^{-1}
 A gauche : Transfert du PPy sur une plaque d'inox

On remarque une nette amélioration de la réponse en courant du PPy dans la cellule de transfert par rapport à la plaque de l'ITO, avec un dépôt d'une épaisseur très importante après le cinquième cycle. Mais dans le cas d'une plaque en inox, il est impossible de décoller le film, par contre une facilité de décollage de film est observée dans la plaque de l'ITO et cela va permettre la réalisation des électrodes avec un film enroulé dans un supercondensateur.

La figure suivante montre aussi un deuxième dépôt qui est réalisé pour l'obtention d'un film de PPy/TiO₂ avec 5 cycles à 50 mV.s^{-1} .

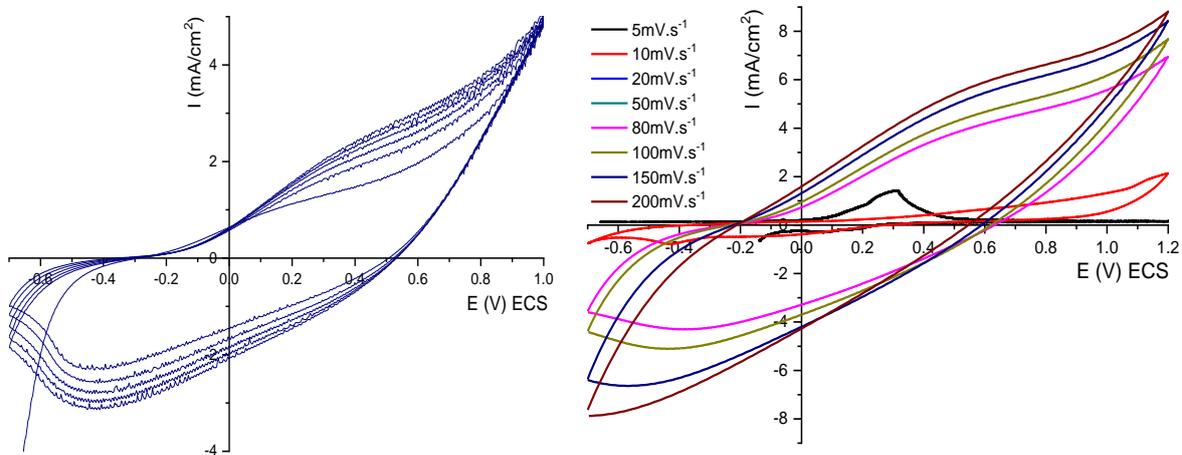


Figure 20 : A droite : CV de dépôt du film de PPy/TiO₂ sur une plaque d'inox 5 cycles à 50 mV.s^{-1}
 A gauche : CV dans une cellule de transfert du film de PPy/TiO₂ sur une plaque d'inox

La même signature en CV est observée avec le dépôt du film de PPy/TiO₂ sur une plaque d'inox 5 cycles à 50 mV.s^{-1} , cela est dû à une grande épaisseur de film qui ne permet pas la bonne diffusion de l'électrolyte dans le matériau, contrairement aux nanocomposites réalisés sur la plaque de l'ITO.

Références

- [1] J. K. Avlyanov, H. H. Kuhn, J. Y. Josefowicz, and A. G. MacDiarmid, "In-situ deposited thin films of polypyrrole: conformational changes induced by variation of dopant and substrate surface," *Synth. Met.*, vol. 84, no. 1–3, pp. 153–154, 1997.
- [2] N. Balci, E. Bayramli, and L. Toppare, "Conducting polymer composites: Polypyrrole and poly (vinyl chloride-vinyl acetate) copolymer," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 64, no. 4, pp. 667–671, 1997.
- [3] A. Guerra *et al.*, "ZnO/Carbon nanowalls shell/core nanostructures as electrodes for supercapacitors," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 481, no. March, pp. 926–932, 2019.
- [4] L. Zhang, P. Liu, L. Ju, L. Wang, and S. Zhao, "Polypyrrole nanocapsules via interfacial polymerization," *Macromol. Res.*, vol. 18, no. 7, pp. 648–652, 2010.
- [5] T. K. Vishnuvardhan, V. R. Kulkarni, C. Basavaraja, and S. C. Raghavendra, "Synthesis , characterization and a . c . conductivity of polypyrrole / Y 2 O 3 composites," vol. 29, no. 1, pp. 77–83, 2006.
- [6] S. Radhakrishnan and S. Paul, "Conducting polypyrrole modified with ferrocene for applications in carbon monoxide sensors," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 125, no. 1, pp. 60–65, 2007.
- [7] S. Deivanayaki and V. Ponnuswamy, "The structure and properties of Polypyrrole/Titanium dioxide nanospheres of various dopant percentages by chemical oxidation method," vol. 2, pp. 10182–10185, 2012.
- [8] M. H. Lechasseur, "Développement d'électrodes à base d'oxyde de manganèse (MnO₂) pour applications dans une supercapacité électrochimique," Montréal, 2010.
- [9] J. Li and H. Xie, "Synthesis of graphene oxide/polypyrrole nanowire composites for supercapacitors," *Mater. Lett.*, vol. 78, pp. 106–109, 2012.
- [10] H. H. Uhlig, "Effect of electron configuration on the passive properties of CuNi alloys," *Electrochim. Acta*, vol. 16, no. 11, pp. 1939–1947, 1971.
- [11] M. Totolin and M. Grigoraş, "Plasma induced pyrrole polymerization," *Rev. Roum. Chim.*, vol. 52, no. 10, pp. 999–1005, 2007.
- [12] M. A. Chougule, S. G. Pawar, P. R. Godse, R. N. Mulik, S. Sen, and V. B. Patil, "Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films," *Soft Nanosci. Lett.*, vol. 01, no. 01, pp. 6–10, 2011.



CONCLUSION GENERALE



Ce travail est porté sur l'élaboration et la caractérisation des films nanocomposites conducteurs à base de polymère polypyrrole et des nanoparticules TiO_2 de type anatase utilisés respectivement comme matrice et renforts afin d'améliorer leurs performances capacitives, en vue de les utiliser comme matières actives dans les supercondensateurs.

Le polypyrrole et les nanocomposites PPy/ TiO_2 ont été synthétisés électrochimiquement avec succès par la méthode voltamétrie cyclique. On a constaté une grande différence après le calcul de la capacité entre de polypyrrole testé dans le milieu organique et le milieu aqueux, cela revient à une grande difficulté de la diffusion de l'électrolyte organique ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$) dans le matériau d'électrode. Les meilleures capacités spécifiques du polypyrrole sont obtenues par les films faites par voltamétrie cyclique à 50 cycles – $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ou une valeur de $18 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ est enregistrée avec le voltagramme faite à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La préparation des films nanocomposites polymères conducteurs est réalisée aussi dans un milieu aqueux ($\text{H}_2\text{SO}_4 (0.1\text{M}) / \text{H}_2\text{O}$). Les valeurs les plus élevées des capacités spécifiques sont toujours obtenues en utilisant des vitesses de balayage plus basses, ou la valeur de $25 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ est enregistrée avec le voltagramme faite à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ avec le film nanocomposite polymère conducteur synthétisé à 10% de TiO_2 . Les résultats obtenus rivalisent ceux de la littérature. En effet, au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente, les sites actifs du matériau sont moins accessibles et les transitions redox ne peuvent pas avoir lieu sur toute l'épaisseur du matériau.

Les mesures d'impédance, réalisées dans le domaine de fréquences allant de 10 kHz à 10 mHz présentées dans le plan de Nyquist montre dans des fréquences intermédiaires, une droite dont l'angle est proche de 45° dite de Warburg est enregistrée, qui peut être expliqué par la diffusion des ions de l'électrolyte au sein de l'électrode. A basses fréquences, une droite verticale parallèle à l'axe de la partie imaginaire est observée, ce qui caractérise la charge/décharge des systèmes réversibles.

Enfin, cette étude permettra une meilleure prise en charge des films nanocomposites conducteurs à base du PPy avec l'incorporation de TiO_2 de type Anatase, et l'ouverture sur une nouvelle voie pour la conception des applications spécifiques, et les résultats obtenus serviront de base au calcul technico-économique pour une éventuelle exploitation.

En perspective, il serait intéressant de compléter ce travail par une étude comparative entre la synthèse chimique et électrochimique des nanocomposites conducteurs à base de PPy/ TiO_2 en utilisant différents catalyseurs et dopant, suivi par une série de caractérisation

Conclusion générale

complémentaire à savoir : Etude de l'influence de la température sur la conductivité électrique des nanocomposites ; utilisation d'un microscope électronique à transition (MET) pour mieux visualiser la forme et les dimensions des particules présentes dans les nanocomposites.

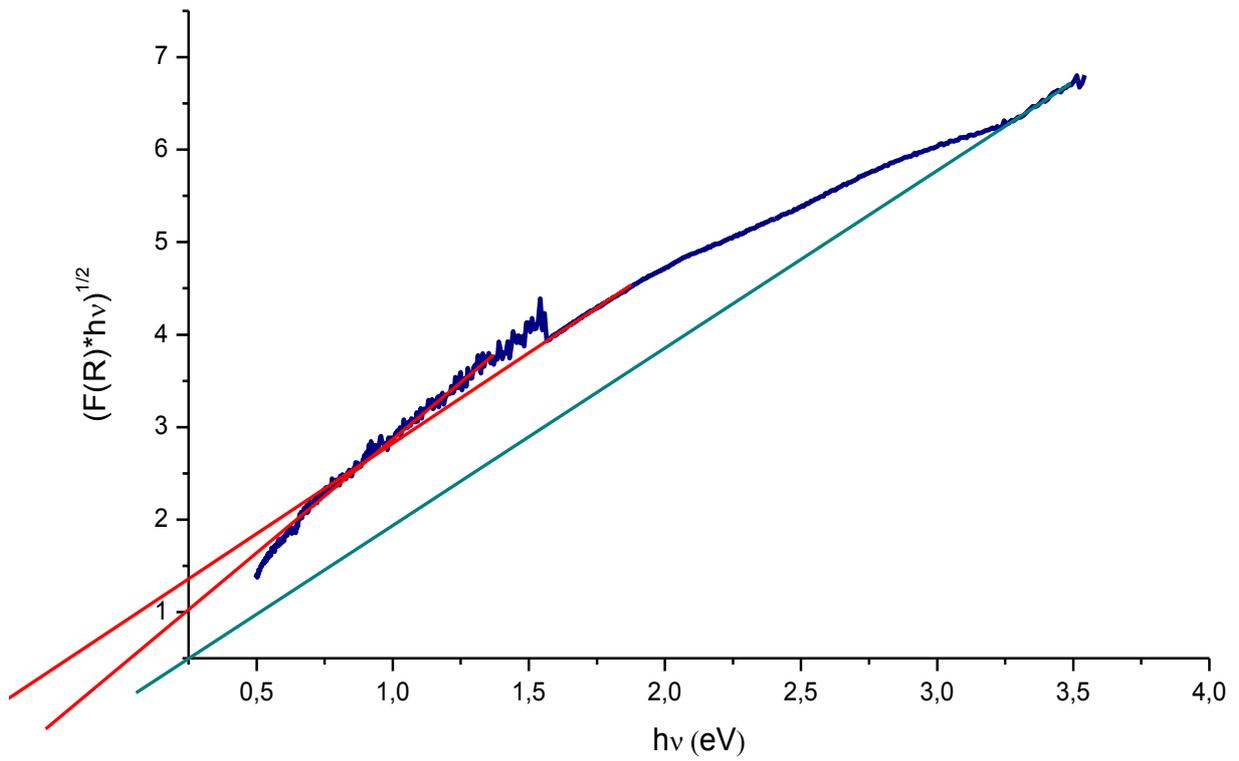


Figure 01: Transition optique directe de film du PPy
 $E_g = 0$ eV

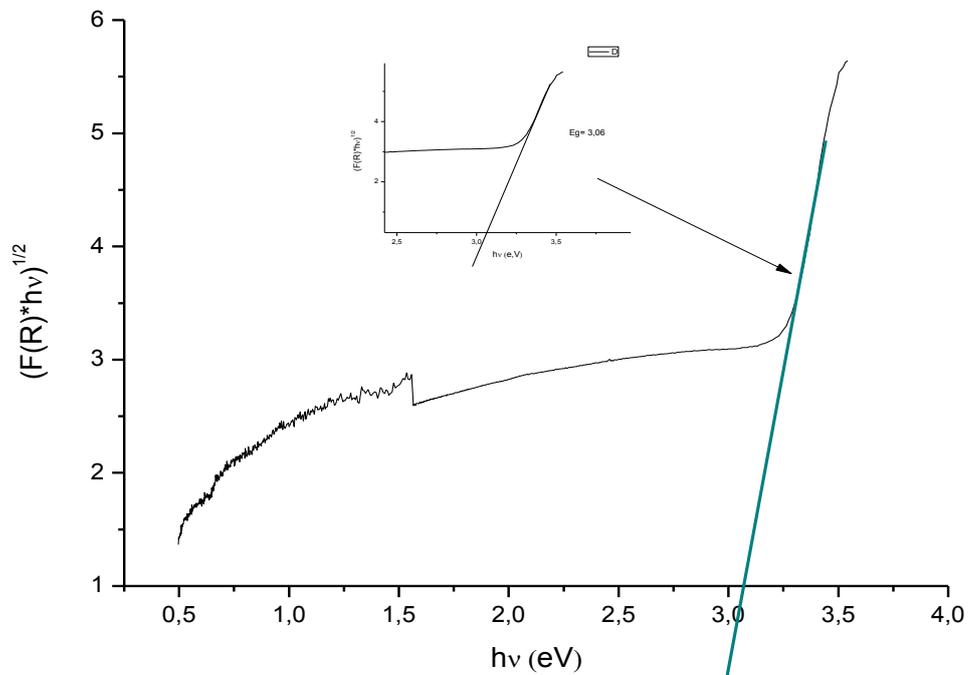


Figure 02: Transition optique directe d'un film nanocomposite conducteur à base de PPy/TiO₂
 $E_g = 3.2$ eV

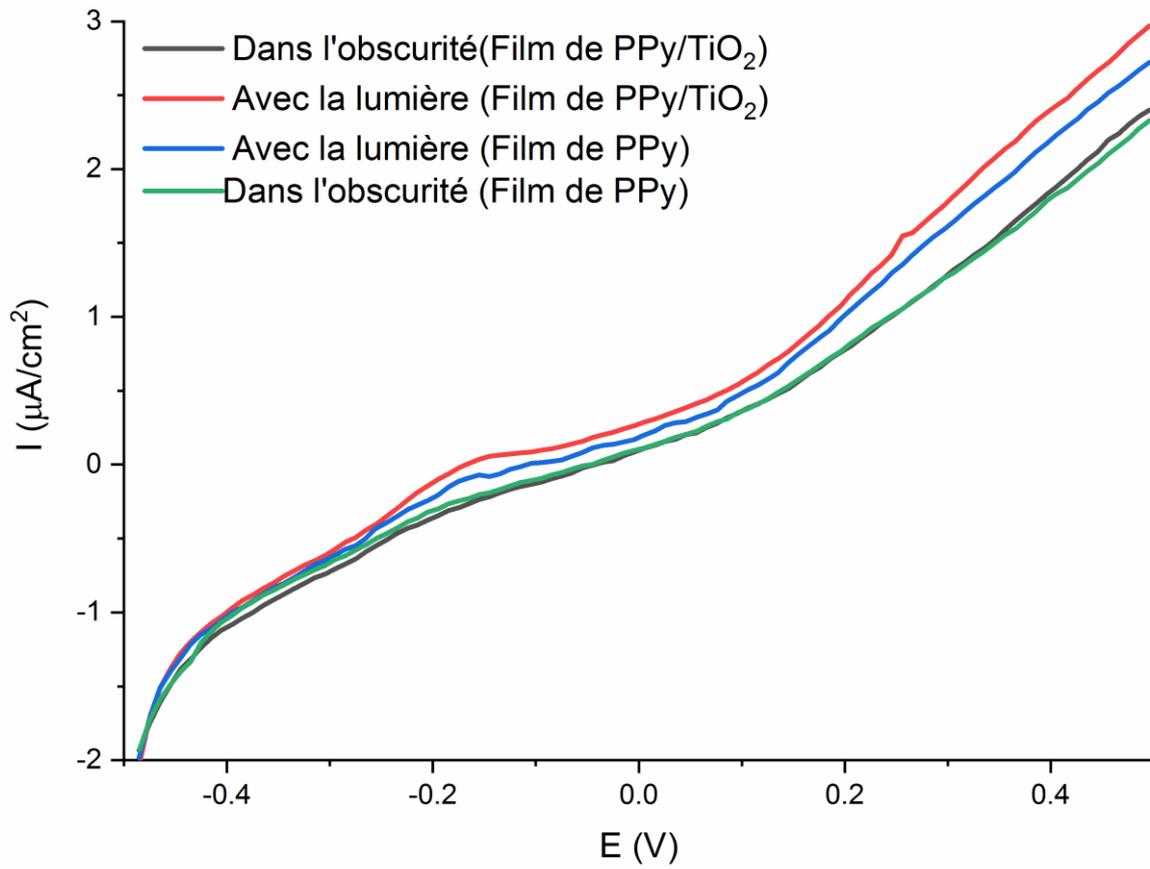


Figure 03: Test réalisé dans l'obscurité et en présence de la lumière de courant en fonction du potentiel



Figure 01 : Produits utilisés pour la préparation de l'électrolyte organique.



Figure 02 : Produits utilisés pour la préparation de l'électrolyte aqueux.



Figure 03 : Nettoyage de la plaque de l'ITO dans un bain à ultrason.



Figure 04 : séchage de la plaque d'ITO.

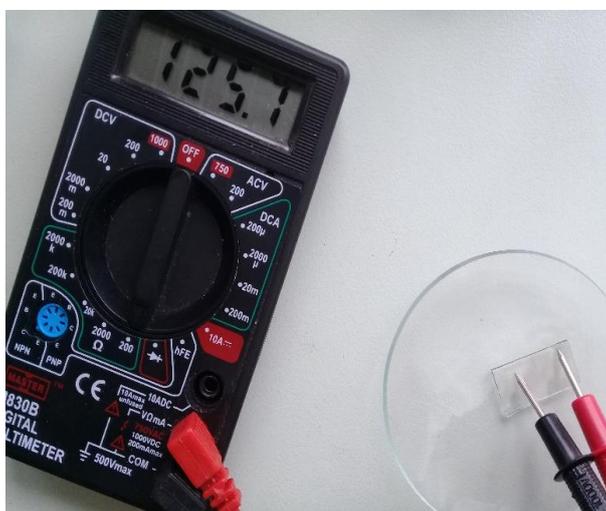


Figure 05 : Multimètre appliqué sur une plaque de l'ITO.



Figure 06 : Couverture de la plaque de l'ITO avec le téflon.



Figure 07 : a : Pesée de la plaque de l'ITO avant l'électropolymérisation ;
b : Pesée de la plaque de l'ITO après l'électropolymérisation.

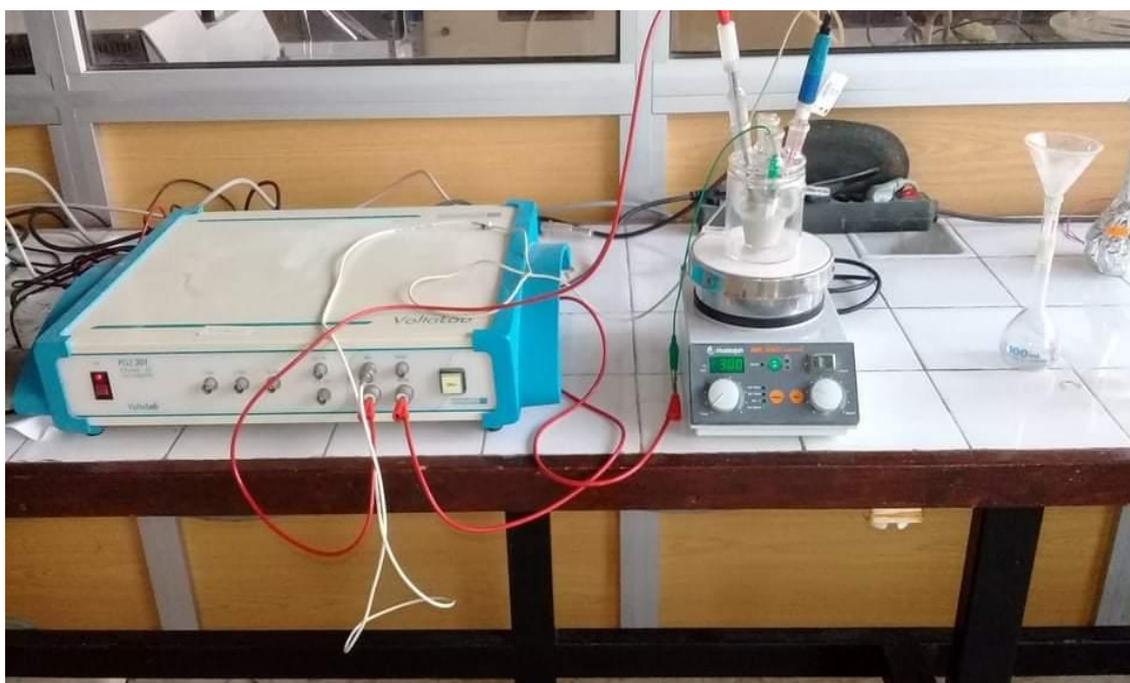


Figure 08 : électropolymérisation du PPy-TiO₂ sous agitation.

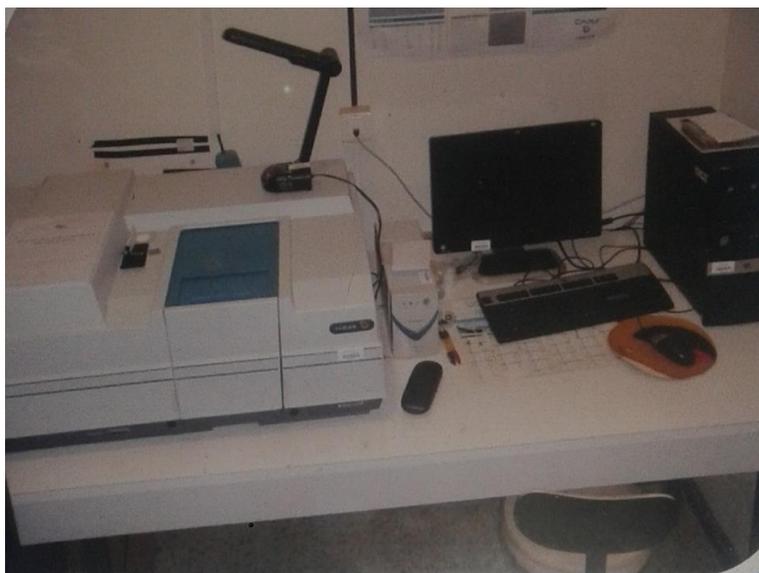


Figure 09 : Spectromètre UV-Visible-PIRtype CARY 500 « VARIAN ».



Figure 10 : FTIR de type Nicolet iS10



Figure 11 : UV-Visible de type Evolution 201.



Figure 12 : Dépôts des films polymériques du PPy sur des plaques d'ITO.

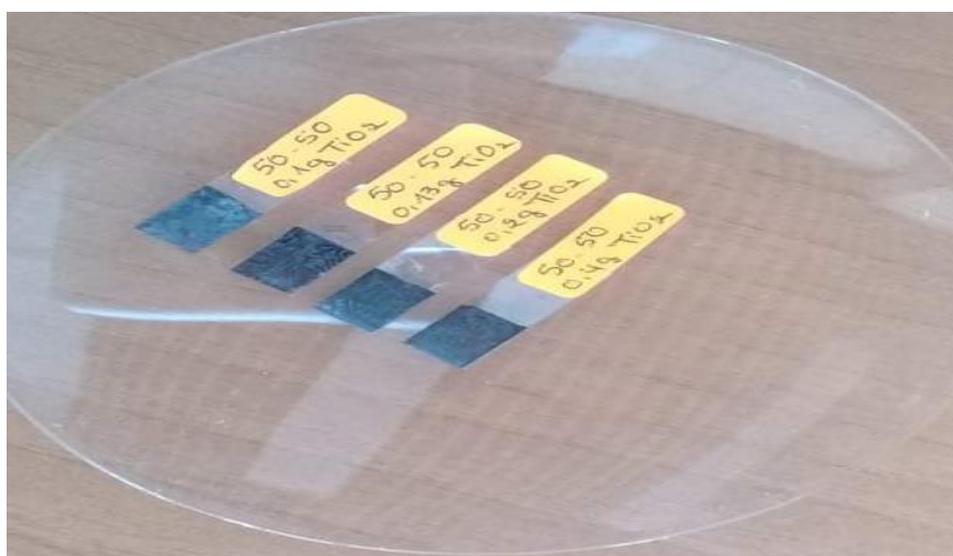


Figure 13 : Dépôt des films polymériques du PPy-TiO₂ sur des plaques d'ITO.

Résumé

Des films du polypyrroles et des nanocomposites, à base de PPy/TiO₂ ont été synthétisés électrochimiquement avec succès par voltamétrie cyclique. On a constaté une grande différence après le calcul de la capacité entre le film de polypyrrole testé dans le milieu organique et le milieu aqueux, cela revient à une grande difficulté de la diffusion de l'électrolyte organique (LiClO₄/ACN) dans le matériau d'électrode. Les meilleures capacités spécifiques du polypyrrole sont obtenues par les films faites par voltamétrie cyclique à 50 cycles – 50 mV.s⁻¹ ou une valeur de 18 mF.cm₂ est enregistrée avec le voltagramme réalisé dans la cellule de transfert à 50 mV.s⁻¹. La préparation des films nanocomposites polymères conducteurs est réalisée aussi dans un milieu aqueux (H₂SO₄ (0.1M) / H₂O). Les valeurs les plus élevées des capacités spécifiques sont toujours obtenues en utilisant des vitesses de balayage plus basses, ou la valeur de 25 mF.cm₂ est enregistrée avec le voltagramme fait à 50 mV.s⁻¹ avec le film nanocomposite polymère conducteur synthétisé à 10% de TiO₂. Les résultats obtenus rivalisent ceux de la littérature. Cette étude permettra l'ouverture sur une nouvelle voie pour la conception des applications spécifiques avec ces films polymériques, et les résultats obtenus serviront de base au calcul technico-économique pour une éventuelle exploitation.

Mots clés : polypyrrole, nanocomposite, capacités spécifiques, milieu organique, milieu aqueux.

Abstract

Polypyrrole films and nanocomposites based on PPy / TiO₂ were electrochemically synthesized successfully by cyclic voltammetry. A great difference was found after the calculation of the capacity between the polypyrrole film tested in the organic medium and in the aqueous medium, which is linked to a great difficulty of the diffusion of the organic electrolyte (LiClO₄ / ACN) in the electrode. The best specific capacities of polypyrrole are obtained by the films made by cyclic voltammetry at 50 cycles - 50 mV.s⁻¹ or a value of 18 mF.cm⁻² is recorded with the voltagram realized in the transfer cell at 50 mV. s⁻¹. The preparation of conductive polymer nanocomposite films is also carried out in an aqueous medium (H₂SO₄ (0.1M) / H₂O). The highest values of the specific capacities are always obtained using lower scanning speeds, or the value of 25 mF.cm⁻² is recorded with the voltagram made at 50 mV.s⁻¹ with the synthesized conductive polymer nanocomposite film. at 10% TiO₂. The results obtained rival those of the literature. This study will open a new avenue for the design of specific applications with these polymeric films, and the results obtained will be used as a basis for the technico-economic calculation for a possible exploitation.

Key words: polypyrrole, nanocomposite, specific capacities, organic medium, aqueous medium.