

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur 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 Science de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie des matériaux

Présenté par :

FERHAT Mouloud

KHELFALLAH Oualid-Abderahmane

Thème

**Préparation et caractérisation d'un nanocomposite à base d'un
Polymère conducteurs/oxyde métallique pour application dans
des supercondensateurs**

Soutenu le : 01/07/2019

Devant le jury composé de :

M^{me} GHEMMIT Naima	M.C.A.	UMBB	Présidente
Mr. BOUNOUGHAZ Moussa	Pr.	UMBB	Examineur
M^{me} HAMDANI Souad	M.C.B.	UMBB	Examinatrice
M^{me} KACI Samira	Dr.	CRTSE	Invitée
Mr. MOULAI Fatsah	Dr.	CRTSE	Promoteur
Mr. HAMIDOUCHE Fahim	M.A.B.	UMBB	Co-Promoteur

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE) d'Alger.

*Nous affirmons notre profonde gratitude à Messieurs **Fatsah MOULAI** et **Fahim HAMIDOUCHE**, pour avoir nous ont proposés ce sujet, pour leur disponibilité et avoir mis à notre disposition toutes leurs compétences et leurs connaissances scientifiques.*

*Nous remercions s'adressent à Madame **Naima GHEMMIT**, maître de conférences B à l'Université de Boumerdes pour avoir acceptée de siéger dans le jury en qualité de Présidente.*

*Nous adressons nous remercions à mesdames **Souad HAMDANI**, Maitre de conférence B à l'université de Boumerdes et **Samira KACI**, Maitre de Recherche A au Centre de Recherche CRTSE et à monsieur **Moussa BOUNOUGHAZ**, professeur à l'université de Boumerdes d'avoir acceptés de participer au jury.*

*Nous remercions très sincèrement nos encadrants ; d'abord Mr. **Fahim HAMIDOUCHE**, maître de conférences B à l'université de Boumerdes pour son développement, ses conseils et ses critiques tout au long de l'élaboration de ce mémoire. Aussi, nous remercions profondément Mr. **Fatsah MOULAI**, maître de recherche B au CRTSE qui nous a accompagné tout au long de cette expérience, pour nous avoir aidés à mener à terme notamment la partie expérimentale et la rédaction de ce mémoire.*

Nous remercions s'adressent aussi à tous mes amis et camarades de l'Université de Boumerdes, à tout le personnel du CRTSE qui nous a bien accueilli et intégré pendant la durée de préparation de ce travail mérite bien de grands remerciements de notre part et à tous ceux qui, de près ou de loin, qui ont apporté leur aide ou soutien, pour la réalisation de ce travail.

Nous tenons à remercier notre DIEU qui nous a donnés la volonté, la force et la patience pour achever ce travail.

« Il faut agir, rectifier, recommencer tout à zéro s'il le faut, mais jamais rester inactif à la recherche de la perfection... »

REMERCIEMENTS

*Tout d'abord je remercie Allah
Je dédie ce modeste travail à ...
A Celle qui a insère le goût de la vie*

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes parents et toute ma famille qui ont joué évidemment un très grand rôle durant la préparation de ce travail en me créant les conditions favorables. Leur soutien moral et matériel m'a été indispensable tout au long de ces années, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance et de mon estime à leurs égards.

FERHAT MOULOUD

A ma très chère mère

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Merci ma maman

A toute ma famille : mon frère et ma sœurs

A tous mes amis sans exception

KHELFELLAH WALID

Table des matières

Table des matières

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Chapitre I : Etude bibliographique

1. Système de stockage de l'énergie.....	4
1.1. Batterie en charge	4
1.2. Condensateur	5
1.3. Supercondensateurs	5
1.3.1. Matériaux d'électrodes	6
1.3.2. Electrolyte	6
1.3.2.1. Les électrolytes aqueux.....	7
1.3.2.2. Les électrolytes organiques	8
1.3.2.3. Les liquides ioniques	8
1.3.3. Domaine d'application des supercondensateurs.....	8
1.4. Diagramme de Ragon	9
2. Les polymères	10
2.1. Polymères conducteur.....	10
2.1.1. Généralité.....	10
2.1.2. Les différents types de polymère conducteur.....	11
2.1.3. Dopage des polymères conducteurs.....	11
2.1.4. Conductivité des polymères	12
2.1.5. Application polymères conducteurs	13
2.2. Polypyrrole.....	13
2.2.1. Généralités	13
2.2.2. Méthodes de synthèse de polypyrrole.....	13
2.2.2.1. Polymérisation par voie chimique	14
2.2.2.2. Polymérisation par voie électrochimique.....	14
2.2.3. Application du polypyrrole	15
3. Nanocomposites de polymères conducteurs.....	16
3.1. Le dioxyde de manganèse (MnO ₂)	16
3.1.1. Les propriétés principales du dioxyde de manganèse.....	17
3.1.2. Variétés allotropiques de MnO ₂	17
3.1.3. Utilisation du dioxyde de manganèse pour stockage de l'énergie.....	18
3.2. Les nanocomposites.....	18

3.2.1. Définition	19
3.2.2. Les différents types de nanocomposites polymères	19
3.2.3. Nanocomposites polymères à base de matériaux inorganiques	20
3.2.4. Méthodes synthèses électrochimiques et application de polypyrrole/MnO ₂	20

Chapitre II : Procédure expérimentale et techniques de caractérisations

1. Méthodes électrochimiques de déposition et de caractérisation utilisées	22
1.1. Voltampérométrie cyclique	22
1.1.1. Principe	22
1.1.2. Avantages de la Voltampérométrie	23
1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	23
1.2.1. Principe	23
1.2.2. Avantages de la méthode	25
1.3. Chronoamperometrie	26
1.4. Chronopotentiometrie	26
2. Méthodes physiques de caractérisation utilisées	26
2.1. Microscopie électronique à balayage.....	26
3. Conditions expérimentales	27
3.1. Cellule électrochimique.....	27
3.2. Dispositifs expérimentaux	27
3.3. Electrode de travail	28
3.4. Electrode de référence	28
3.5. Contre électrode	28
3.6. Produit utilisé	28
3.6.1. Pour le dépôt	28
3.6.2. Pour la caractérisation électrochimique et l'application	29

Chapitre III : Résultats et discussions

1. Préparation d'un film de polypyrrole (PPy) par électropolymérisation	30
1.1. Préparation d'un film du MnO ₂ par électrodéposition.....	31
1.1.1. Préparation d'un film nanocomposite de Polypyrrole-MnO ₂	32
1.1.2. Electrodéposition par voltamétrie cyclique.....	32
1.1.2.1. Influence de vitesse de balayage sur le voltammogramme de déposition.....	33
1.1.2.2. Influence de nombre de cycle sur le voltammogramme de déposition.....	34

1.1.3. Dépôt potentiostatique.....	35
1.1.4. Dépôt galvanostatique	36
2. Caractérisation physique	37
3. Caractérisation électrochimique	40
3.1. Voltamétrie cyclique.....	40
3.1.1. Influence de nombre de cycle CV de dépôt sur le comportement capacitif des films préparés par voltamétrie cyclique.....	41
3.1.2. Influence de Méthode de dépôt sur le comportement capacitif des films préparés	42
3.1.3. Influence de pH de la solution de dépôt sur le comportement capacitif des films PPy-MnO ₂	43
3.1.4. Comparaison du comportement capacitif des films du PPy, MnO ₂ et PPy-MnO ₂	44
3.1.5. Calcul de la capacité et l'énergie spécifiques.....	45
3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	51
3.3. Charge-décharge galvanostatique.....	55
Conclusion générale	60

Liste des figures

Figure I.1 : Principe de fonctionnement d'une Batterie en charge.	4
Figure I.2 : Représentation schématique d'un condensateur.	5
Figure I.3 : Représentation schématique d'un supercondensateur.	5
Figure I.4 : Quelques applications des supercondensateurs dans le domaine des transports a) le système MITRAC installé sur le tramway de Prague, b) le système SITRAS de Siemens, c) le système e-HDI de la Citroën C5 [7].	9
Figure I.5 : a) La plateforme ECCE, b) une représentation schématique de supercondensateurs intégrés aux vêtements et uniformes militaires [7].	9
Figure I.6 : Diagramme de Ragon comparant les performances de différents.	10
Figure I.7 : Structures chimiques des différents polymères conducteurs.	11
Figure I.8 : Schéma de bande des matériaux isolants semi-conducteurs et conducteurs.	12
Figure I.9 : La structure de polypyrrole (PPy).	13
Figure I.10 : Réaction de polymérisation chimique du pyrrole.	14
Figure I.11 : Mécanisme de polymérisation électrochimique du pyrrole [15].	15
Figure II.1 : Voltampérogramme : a) d'un condensateur diélectrique, b) d'un condensateur et d'une résistance montée en série, c) ou en parallèle, d) d'un supercondensateur réel.	23
Figure II.2 : Circuit électrique équivalent de Randles.	24
Figure II.3 : Diagramme de Nyquist d'un pseudo-supercondensateur : a) idéal ; b) réel.	25
Figure II.4 : Schématisation de la cellule électrochimique montage à trois électrodes.	27
Figure II.5 : Dispositif expérimental (station électrochimique type AUTOLAB 128N).	28
Figure III.1 : Voltammogramme cyclique de dépôt de polypyrrole sur un substrat en acier inoxydable (50 cycles à $v_b=100$ mV/sec, la concentration du monomère pyrrole = 0.1 M). ..	31
Figure III.2 : Courbes de dépôt de film MnO_2 : (a) dépôt par voltamétrie cyclique à $v_b=10$ mV/sec, (b) dépôt par chronopotentiométrie $E=1.1$ V.	32
Figure III.3 : Voltammogramme cyclique de déposition de polypyrrole, MnO_2 et PPy- MnO_2	33
Figure III.4 : Voltammogramme cyclique de Co-déposition de dépôt PPy- MnO_2 a différent vitesse de balayage.	34
Figure III.5 : Voltammogrammes cycliques des films nanocomposite PPy- MnO_2 déposés par CV à différentes nombre de cycles de balayage et à 100 mV/sec.	35
Figure III.6 : Courbe potentiostatique de dépôt du film nanocomposite PPy- MnO_2 à $E= 1.1$ V.	36

Figure III.7 : Courbe intensiostatique de dépôt du film nanocomposite PPy-MnO ₂ à I= 4 mA.	37
Figure III.8 : Images MEB de la surface du substrat avant et après dépôt : (a) le substrat, (b) film du PPy et (c) film du MnO ₂	38
Figure III.9 : Images de MEB les images MEB des films nanocomposite du MnO ₂ -PPy électrodéposés sur acier inoxydable par différentes méthodes : (a) Voltamétrie cyclique, (b) Galvanostatique I= 4 mA et (c) Potentiostatique E= 1.1V.	39
Figure III.10 : Images d'angle de contact d'une goutte d'eau d'une goutte d'eau prisent sur le substrat (a) et les films de PPy (b), MnO ₂ (c) et de PPy-MnO ₂ (d).	40
Figure III.11 : Voltammogrammes cycliques des films du PPy (a) et MnO ₂ (b) déposés sur les substrats d'acier inoxydable tracés a différentes vitesse de balayage.	41
Figure III.12 : Voltammogrammes cycliques du comportement capacitif des films PPy-MnO ₂ dans Na ₂ SO ₄ 1 M, vb= 20 mV/s (films préparés par CV à différent nombre cycles).	42
Figure III.13 : Voltammogramme cycliques des films PPy-MnO ₂ dans 1 M Na ₂ SO ₄ 1 M (films déposée par différentes méthodes à savoir : la voltamétrie cyclique à 10 cycles, potentiostatique E=1.1 V et galvanostatique I= 4 mA).	43
Figure III.14 : Voltammogrammes cycliques du comportement capacitif des films PPy-MnO ₂ dans Na ₂ SO ₄ 1 M, vb= 20 mV/sec (Films préparés par galvanostamperometrie 4 mA, déposé dans différent pH de la solution).	44
Figure III.15 : Voltammogrammes cyclique du comportement capacitif des films du PPy, MnO ₂ et PPy-MnO ₂ dans Na ₂ SO ₄ 1 M, vb= 20 mV/sec.	45
Figure III.16 : Tracés de la capacité spécifique en fonction de vitesse de balayage : (a) film de PPy et (b) film de MnO ₂	46
Figure III.17 : Tracés de la capacité spécifique en fonction de vitesse de balayage des films PPy-MnO ₂ dans Na ₂ SO ₄ 1 M, (films préparés par CV à différent nombre cycles).	48
Figure III.18 : Tracés de la capacité spécifique en fonction de vitesse de balayage des films PPy-MnO ₂ dans Na ₂ SO ₄ 1 M (films déposée par différentes méthodes à savoir : la voltamétrie cyclique à 10 cycles, potentiostatique E=1.1 V et galvanostatique I= 4 mA).	49
Figure III.19 : Tracés de la capacité spécifique en fonction de vitesses de balayage des films PPy-MnO ₂ préparés par galvanomètre I=4 mA à différent pH de la solution de dépôt.	50
Figure III.20 : Comparaison des tracés de la capacité spécifique en fonction de vitesses de balayage des films PPy, MnO ₂ et PPy-MnO ₂	51
Figure III.21 : Diagramme SIE des films PPy-MnO ₂ déposés par voltamétrie cyclique à différent cycles.	52

Figure III.22 : Diagramme SIE des films PPy-MnO ₂ préparés par différentes méthodes : voltamétrie cyclique à 10 cycles, potentiostatique $E=1.1$ V et galvanostatique $I= 4$ mA).	53
Figure III.23 : Diagramme SIE des films PPy-MnO ₂ préparés par galvanomètre $I= 4$ mA à différent pH.....	54
Figure III.24 : représentation la comparaison de spectroscopie d'impédance électrochimique entre le PPy, MnO ₂ et PPy-MnO ₂	55
Figure III.25 : Courbe de charge-décharge des demi-capacités des films : a) polypyrrole et b) MnO ₂ , au courant de 0.5 mA.	56
Figure III.26 : Courbes de charge-décharge obtenus a courant imposé de 5 mA avec les films PPy-MnO ₂ déposés par voltamétrie cyclique à différent cycles.....	57
Figure III.27 : Courbes de charge-décharge obtenus a courant de 0.5 mA avec les films PPy/MnO ₂ préparés par différentes méthodes : voltamétrie cyclique à 10 cycles, potentiostatique $E=1.1$ V et galvanostatique $I= 4$ mA).	57
Figure III.28 : Courbes de charge-décharge obtenus a courant de 0.5 mA avec les films PPy-MnO ₂ préparés par la galvanostatique ($I= 4$ mA) à différents pH de la solution.	58
Figure III.29 : Représentation la comparatif des courbes de charge-décharge des demi capacités des films : a) polypyrrole et b) MnO ₂ , et c PPy-MnO ₂ , au courant de 0.5 mA.	59

Liste des tableaux

Tableau I.1: Représentation des différents types de l'électrode pour supercondensateurs.	6
Tableau I.2 : Comparaison des principales caractéristiques des trois types d'électrolyte utilisés dans la littérature [6].	7
Tableau I.3 : Applications des différents états des polymères conducteurs.	13
Tableau I.4 : Les différents types de nanoparticules utilisées dans les nanocomposites polymères nature.	19
Tableau III.1 : Valeurs des capacités et énergies spécifiques de film polypyrrole calculés à partir des courbes CV.	47
Tableau III.2 : Valeurs des capacités et énergies spécifiques de MnO ₂ calculés à partir des courbes CV.	47
Tableau III.3 : Valeurs des capacités et énergies spécifiques des films PPy/MnO ₂ préparés par CV à différent nombre cycles.	48
Tableau III.4 : Valeurs des capacités et énergies spécifiques des films PPy-MnO ₂ préparés par la méthode potentiostatique $E=1.1$ V).	49
Tableau III.5 : Valeurs des capacités et énergies spécifiques des films PPy-MnO ₂ préparés par galvanomètre $I=4$ mA à différent pH.	50
Tableau III.6 : Valeurs des résistances d'électrolyte et de transfert de charge des films PPy-MnO ₂ déposés par voltamétrie cyclique à différent cycles déterminées à partir des diagrammes SIE.	52
Tableau III.7 : Valeurs des résistances d'électrolyte et de transfert de charge des films PPy-MnO ₂ déposés par différentes méthodes déterminées à partir des diagrammes SIE.	53
Tableau III.8 : Valeurs des résistances d'électrolyte et de transfert de charge des films PPy-MnO ₂ déposés à différents pH de la solution déterminées à partir des diagrammes SIE.	54
Tableau III.9 : Valeurs des résistances d'électrolyte et de transfert de charge des films PPy, MnO ₂ et nanocomposite PPy-MnO ₂ déterminées à partir des diagrammes SIE.	55

Introduction générale

Introduction générale

Depuis plusieurs années, les gouvernements et les industries encouragent la recherche et le développement de 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 qui se taillent progressivement une place dans l'industrie grâce au faible coût des procédés de fabrication et surtout de la matière première.

Le stockage de l'énergie, son utilisation et sa récupération dans un dispositif dépendent essentiellement de la capacité d'accumulation de charges au sein de l'électrode utilisée. Les supercondensateurs sont des systèmes de stockage de l'énergie électrique à très haut rendement et à haute dynamique. Ils possèdent une très longue durée de vie leur permettant d'assurer plusieurs centaines de milliers de cycles de charge et de décharge sans perte de performance. Ils sont utilisés dans des opérations de stockage répétitives ou discontinues comme dans la production d'énergies renouvelables. Ces dispositifs sont en plein développement, notamment dans les domaines de photovoltaïque et des véhicules électriques et hybrides. Le principe de fonctionnement des supercondensateurs est basé sur le stockage de la charge électrique dans la double couche électrochimique à l'interface entre une électrode et un électrolyte [1]. Les durées de vie de cycle sont généralement plus grandes de plusieurs ordres de grandeur que celles des électrodes de batteries ; idéalement il n'y a pas de réactions chimiques ou changements volumétriques dans les matériaux actifs de supercondensateurs pendant le fonctionnement [2].

Les matériaux carbonés furent les premiers employés industriellement et ils sont largement utilisés 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 de 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. Des études se sont focalisées sur d'autres matériaux d'électrodes afin d'améliorer les performances capacitatives des matériaux carbonés ou de les remplacer, comme notamment les oxydes de métaux de transition et les

polymères conducteurs électroniques. Ces matériaux présentent des capacités spécifiques élevées mais leur inconvénient réside dans leur faible stabilité au cours du cyclage, ce qui a donné naissance à des électrodes composites binaires ou ternaires afin de remédier à ce problème.

Les polymères conducteurs (PCs) ont récemment suscité un intérêt scientifique et technologique considérable en raison de leurs propriétés électriques, électrochimiques et optiques intéressantes. Dans ce contexte, la grande capacité de stockage de l'énergie électrique des PCs mérite une attention particulière, car une telle activité électrochimique joue un rôle important dans les dispositifs électroniques, tels que les condensateurs et les supercondensateurs. Ces derniers sont des condensateurs électrochimiques qui peuvent être utilisés en tant que dispositifs de stockage de charge pour fournir une densité de puissance, une densité d'énergie et un cycle de vie plus longs que les batteries et les condensateurs conventionnels. Le matériau de l'électrode joue donc une grande importance dans la réalisation de supercondensateurs à hautes performances. Par conséquent, l'amélioration des aspects électrochimiques des matériaux électroactifs vont inévitablement améliorer les performances des supercondensateurs. Ce fait, l'amélioration des matériaux des électrodes pour obtenir des supercondensateurs présentant de meilleures propriétés électrochimiques reste un défi.

Depuis une dizaine d'années, le "nano" est sans doute le préfixe le plus en vogue dans les revues scientifiques. Les matériaux nanostructurés sont constitués de structures élémentaires dont au moins une des dimensions est comprise entre 1 et 100 nanomètres (nm). Ils sont largement étudiés grâce à cette caractéristique dimensionnelle qui leur confère des propriétés ou des comportements particuliers utilisés notamment pour de nouvelles applications qui vont du vivant (médecine, biologie), au monde minéral (argiles, ciments) et les disciplines traditionnelles comme la chimie et la physique.

Dans ce travail on vise à exploiter les propriétés intéressantes des polymères conducteurs pour la synthèse d'un nanocomposites à base d'un polymère conducteur/oxyde métallique. Nous allons effectuer une étude sur la synthèse et l'évaluation de la performance capacitive de nanocomposite. Ce travail de Master il porté précisément sur la synthèse par voie électrochimique de nanocomposite de polypyrrole avec dioxyde de manganèse (MnO_2) qui déposé sur une plaque en acier inoxydables pour utilisation en tant électrode dans un supercondensateur. L'objectif de ce travail est de comprendre et donc de contrôler la synthèse par voie électrochimique de ce nanocomposite et nous permettre aux étudiants de familiariser avec les techniques électrochimiques telles que la voltamétrie cyclique (CV), la

charge/décharge galvanostatique (GCD) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) utilisées pour caractériser et évaluer les performances électrochimiques des électrodes élaborées.

Ce manuscrit de mémoire est divisé en trois chapitres, les résultats expérimentaux sont présentés dans le dernier chapitre.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique qui divise en trois parties. Une description sur les systèmes de stockage d'énergie (batterie, les condensateurs, et les supercondensateurs) et leur domaine d'application des supercondensateurs. La deuxième partie consacrée sur les polymères conducteurs électroniques en générale et notamment le polypyrrole, leurs applications, ainsi que leurs les méthodes permettant de les synthétiser sont détaillés, et la dernière partie représente les généralités sur dioxyde de manganèse et ses applications.

Le deuxième chapitre détaille les techniques et conditions expérimentales employées dans ce travail.

Dans troisième et dernier chapitre, nous présentons les résultats obtenus lors de la synthèse et la caractérisation du film de nanocomposite polypyrrole/MnO₂.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I. Etude bibliographique

Dans ce chapitre une étude bibliographique sur le système de stockage de l'énergie, une description sur les batteries, les condensateurs et sur les supercondensateurs ont été présentés.

La deuxième partie de ce chapitre divisé en deux points : le premier point est consacré sur les polymères conducteurs en générale et leur domaines d'application, est le deuxième point parlé sur le polypyrrole leur synthèse chimique et électrochimique et les domaines d'application.

La troisième partie de ce chapitre divisé en deux points : tel que premier point c'est le dioxyde de manganèse une description des différentes variétés allotropiques, propriété physico-chimique, et leur domaine d'application dans le stockage d'énergie comme les supercondensateurs. Le dernier point consacré sur les nanocomposite en générale.

1. Système de stockage de l'énergie

1.1. Batterie en charge

Les batteries (ou accumulateurs) et les piles sont des systèmes électrochimiques, qui stockent de l'énergie sous forme chimique et la restituent sous forme électrique. Une batterie est un assemblage de plusieurs cellules, une cellule constituée de trois éléments de base : anode (électrode négative), cathode (électrode positive) et l'électrolyte. (Figure I.1)

L'objectif de la cellule est de créer une différence de potentiel entre les deux électrodes, l'électrolyte permet la migration des ions entre l'anode et la cathode en interdisant le transfert des électrons, ceux-ci devront transiter au travers d'un circuit électrique qui est la charge [3].

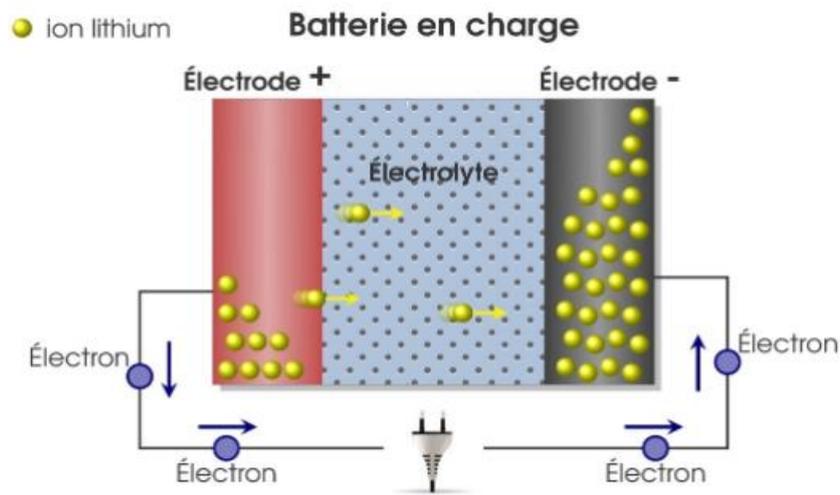


Figure I.1 : Principe de fonctionnement d'une Batterie en charge.

Chapitre I. Etude bibliographique

1.2. Condensateur

Un condensateur est constitué de deux plaques en regard, conductrice, appelé armatures, séparée par un isolant appelé diélectrique. Un condensateur accumule des charges positive (+) et des charge négative (-) sur ses armatures. (Figure I.2)

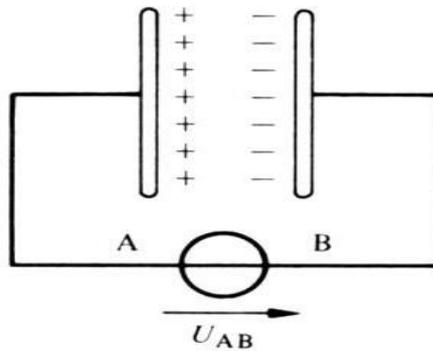


Figure I.2 : Représentation schématique d'un condensateur.

La fonction générique d'un condensateur est celle d'un réservoir de tension électrique après lui avoir déplacé les électrons de ses électrodes métalliques. Ce qui signifie que la tension aux bornes du condensateur varie en fonction du courant de charge ou de décharge qui lui est imposé. Si aucun courant ne circule, le condensateur conserve la tension à ses bornes au moment de l'arrêt.

1.3. Supercondensateurs

Les supercondensateurs stockent l'énergie électrique soit par une adsorption ionique, Condensateurs à double couche électrochimique (Electrochemical Double Layer Capacitor en anglais, EDLC) soit par une rapide réaction faradique à la surface de leurs électrodes (stockage pseudo-capacitif) (figureI.3). Ce sont des dispositifs de puissance utilisés pour fournir des pics de courant sur des périodes allant de 100 ms à 10 min [4].

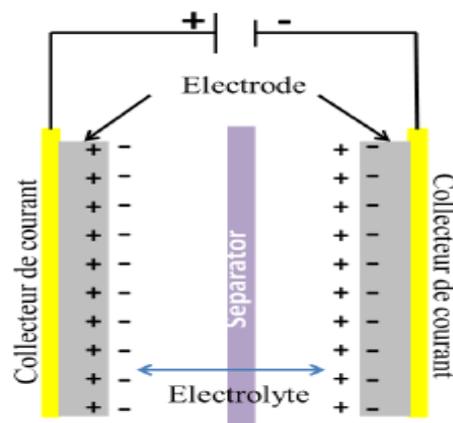


Figure I.3 : Représentation schématique d'un supercondensateur.

Chapitre I. Etude bibliographique

1.3.1. Matériaux d'électrodes

On peut classer les supercondensateurs en deux groupes suivant la nature des électrodes [5] :

- supercondensateurs à stockage d'énergie électrostatique : technologie d'électrodes au charbon actif.
- supercondensateurs à stockage d'énergie électrochimique : technologie d'électrodes aux oxydes métalliques ou aux polymères conducteurs. Ils ont représenté dans le tableau au-dessus :

Tableau I.1: Représentation des différents types de l'électrode pour supercondensateurs.

Type d'électrode	Principe	L'avantage	L'inconvénient
Les matériaux carbonés	Formation d'une double couche électrochimique (dépôt d'une fine couche de carbone) pour rendre la surface poreuse qui va valoriser le transport des ions	Abondance. faible coût. Grande surface spécifique (de l'ordre de 10^3 m ² /g). bonne conductivité électronique ($\sim 10^4$ S/cm). grande stabilité chimique	Faible capacité
Les oxydes métalliques	Réaction chimique d'oxydo-réduction à la surface d'électrode correspond à une pseudo-capacité.	Capacité très élevée	Température de fonctionnement et tension d'utilisation sont limitées par l'électrolyte.
Les polymères conducteurs	Dopage/dédopage (respectivement l'oxydation/réduction) rapide à l'interface de l'électrode/électrolyte	Capacité spécifique élevée, de l'ordre de 200 F.g ⁻¹ et pouvant atteindre 400 F.g ⁻¹	De nombreux problèmes restent cependant à résoudre, eu égard notamment à la stabilité en température, ainsi qu'à une puissance et une cyclabilité limitées.

1.3.2. Electrolyte

Plusieurs critères sont déterminants pour le choix d'un électrolyte mais les deux critères principaux sont la fenêtre de stabilité électrochimique et la conductivité ionique de l'électrolyte. La tension d'utilisation d'un supercondensateur dépend essentiellement de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé. La conductivité de l'électrolyte dépend en grande partie de la résistance série équivalente du supercondensateur.

Chapitre I. Etude bibliographique

L'électrolyte joue ainsi un rôle prépondérant sur les performances des supercondensateurs, notamment dans le cas des matériaux carbonés et de certains matériaux pseudo-capacitifs possédant une large gamme de stabilités électrochimiques.

Trois types d'électrolytes sont actuellement utilisés dans les supercondensateurs : les électrolytes aqueux (sel dissous dans l'eau), les électrolytes organiques (sel dissous dans un solvant organique) et les liquides ioniques (sel liquide à température ambiante). Le tableau I.2 compare les principales caractéristiques de ces électrolytes.

Tableau I.2 : Comparaison des principales caractéristiques des trois types d'électrolyte utilisés dans la littérature [6].

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

* : mesurée en électrode de platine ou carbone vitreux

1.3.2.1. Les électrolytes aqueux

Les électrolytes aqueux sont les premiers électrolytes à avoir été utilisés et ce dès 1957. Comme le montre le tableau I.2. L'avantage principal de ces électrolytes est leur grande conductivité, jusqu'à 700 mS.cm⁻¹ pour l'acide sulfurique, supérieure à celle des autres électrolytes utilisés. Cette conductivité élevée permet d'obtenir des capacités élevées, de l'ordre de 200 F.g⁻¹ et des résistances faibles. De plus leur prix et leur impact environnemental restent faibles ; contrairement aux électrolytes organiques il n'y a pas de risque d'explosion en cas de surchauffe. Leur plage d'utilisation en température est limitée par celle de l'eau. Leur principal inconvénient est cependant dû à la faible fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau.

La décomposition de l'eau survient pour une potentielle thermodynamique de 1,23 V ; pour obtenir de grandes stabilités en cyclage, la tension des systèmes à base d'électrolytes aqueux ne peut donc pas dépasser 1 V.

Chapitre I. Etude bibliographique

1.3.2.2. Les électrolytes organiques

L'utilisation d'électrolytes organiques a permis l'augmentation de la tension des supercondensateurs jusqu'à 2,7 V, du fait de leur stabilité élevée. Les conductivités des électrolytes sont plus faibles que celles des électrolytes aqueux. De plus, le rayon des ions solvates en électrolyte organique sont plus gros qu'en électrolytes aqueux. Ces deux propriétés expliquent que les capacités obtenues dans les électrolytes organiques soient plus faibles que celles obtenues dans un électrolyte aqueux, 100 F.g⁻¹ environ. De plus, le prix des électrolytes organiques est élevé et dans certains cas l'utilisation de solvant organique, dont la tension de vapeur est élevée, ceci pose un problème environnemental (solvants organiques difficilement recyclables et fuite par évaporation lors de la fabrication).

Ces inconvénients n'ont cependant pas empêché l'étude et l'utilisation de ces électrolytes car le gain en tension de cellule est significatif : on triple la tension de fonctionnement en passant d'un électrolyte aqueux à un électrolyte organique. Les solvants organiques les plus utilisés dans les supercondensateurs sont le carbonate de propylène et l'acétonitrile.

1.3.2.3. Les liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels dont la température de fusion est inférieure à 100°C. Ceux qui sont utilisés en tant qu'électrolytes sont en général liquides à température ambiante. Ils ne contiennent donc aucun solvant, seulement les ions du sel. Le premier liquide ionique a été décrit en 1914 par Walden : le [EtNH₃] [NO₃] dont le point de fusion est de 12°C mais la recherche sur les liquides ioniques a réellement démarré dans les années 70. Leurs utilisations sont nombreuses : bain pour l'électrodéposition de métaux, solvants non aqueux et polaires pour l'étude des complexes de métaux de transition. Ils peuvent également catalyser certaines réactions et stabiliser certains produits. L'intérêt de leur utilisation en tant qu'électrolyte dans les supercondensateurs réside dans leur très grande stabilité électrochimique.

1.3.3. Domaine d'application des supercondensateurs

Les applications des supercondensateurs sont nombreuses, et les constructeurs proposent des modèles variés dont les capacités s'échelonnent de quelques farads à plusieurs milliers de farads. Depuis quelques années, les supercondensateurs ont démontré leur fiabilité dans les systèmes embarqués. Leur durée de vie et leur coût de maintenance quasi-nul en font un composant de choix pour de nombreuses applications [7].

Les principaux secteurs concernés par les supercondensateurs sont [5] :

- l'informatique et la télécommunication pour les petits composants à faible énergie spécifique.

Chapitre I. Etude bibliographique

- les alimentations de secours et l'automobile concernant les composants à haute énergie et haute puissance spécifiques. (figureI.4).

Bien d'autres applications sont envisageables, et ce dans de nombreux secteurs d'activités : médical (défibrillateur), industriel (robotique), militaire (canon électromagnétique). (figureI.5).

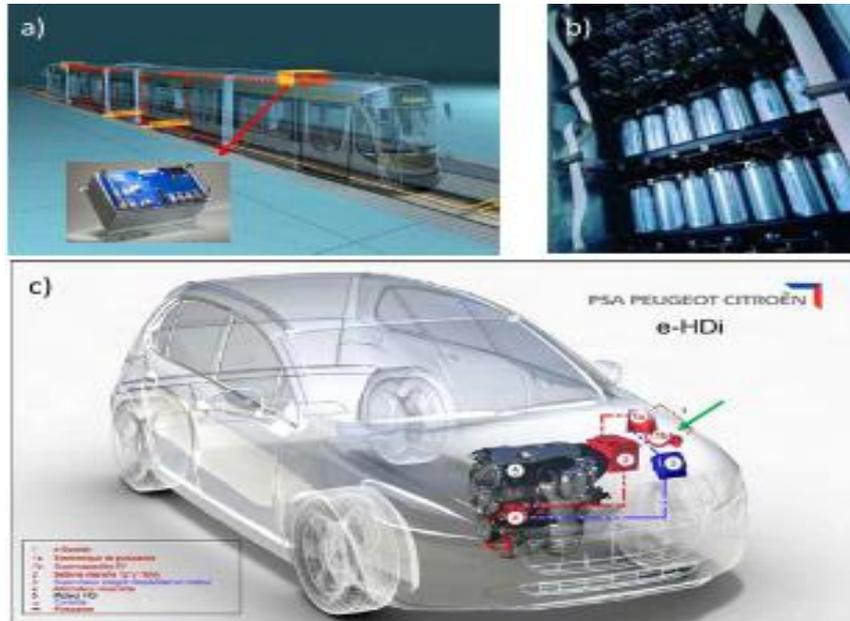


Figure I.4 : Quelques applications des supercondensateurs dans le domaine des transports a) le système MITRAC installé sur le tramway de Prague, b) le système SITRAS de Siemens, c) le système e-HDi de la Citroën C5 [7].



Figure I.5 : a) La plateforme ECCE, b) une représentation schématique de supercondensateurs intégrés aux vêtements et uniformes militaires [7].

1.4. Diagramme de Ragon

La Figure I.6 représente le diagramme de Ragon des différents systèmes de stockage d'énergie électrique dans le plan puissance spécifique/énergie spécifique. Ce diagramme

Chapitre I. Etude bibliographique

montre que les condensateurs électrolytiques 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 millisecondes (ms). 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 minute. Entre les batteries et les condensateurs électrolytiques on trouve les supercondensateurs qui sont utilisés pour une utilisation de stockage de l'énergie avec une constante de temps inférieure à quelques dizaines de secondes [8].

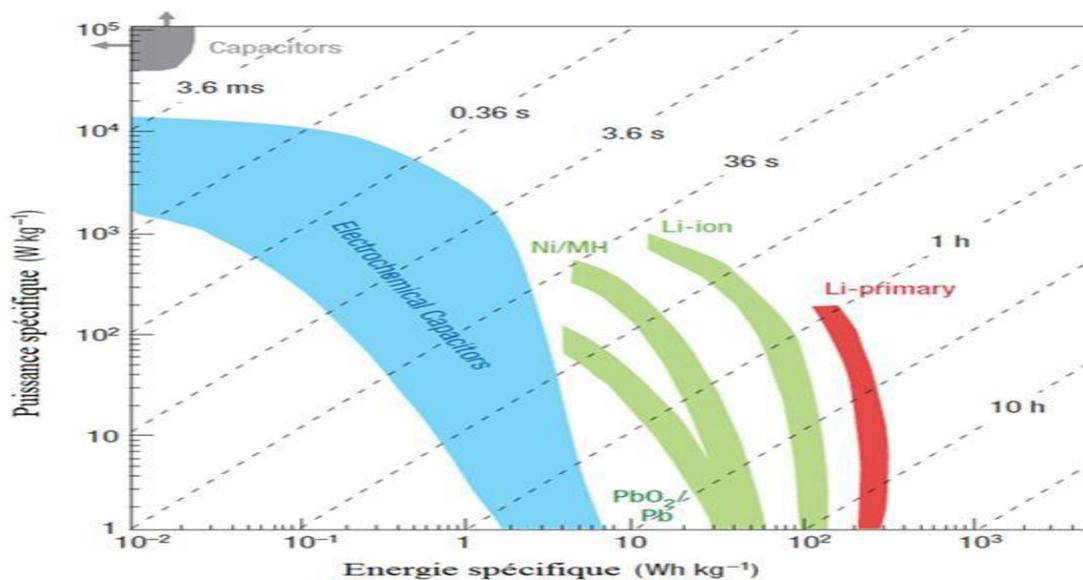


Figure I.6 : Diagramme de Ragone comparant les performances de différents [8].

2. Les polymères

2.1. Polymères conducteur

2.1.1. Généralité

Un polymère conducteur est constitué d'une alternance de simples et de doubles liaisons formant un système π -conjugué par le recouvrement des orbitales du carbone. Ces matériaux polymères se distinguent pour plusieurs raisons : leurs propriétés conductrices intrinsèques, leurs propriétés mécaniques (flexibilité), la possibilité d'élaborer des matériaux aux propriétés choisies et contrôlées et leur faible coût de mise en œuvre comparé à d'autres systèmes utilisés [9].

- Les polymères conducteurs électroniques sont facilement synthétisables par voie électrochimique tels que le polythiophène, le polypyrrole ou encore la polyaniline a considérablement accru le champ d'application de ces matériaux, ont une aptitude à passer réversiblement d'un état isolant à un état conducteur par dopage chimique ou par ajout d'éléments conducteurs [10].

Chapitre I. Etude bibliographique

- Il existe trois grands types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués. Il s'agit des polymères conducteurs extrinsèques encore nommés composites conducteurs, des polymères dits conducteurs ioniques et des polymères conducteurs intrinsèques (en réalité qui ne le sont pas puisqu'ils doivent être dopés).

2.1.2. Les différents types de polymère conducteur

Les principales classes de polymère conducteur organique sont les polyacétylènes, les polypyrroles, les polythiophènes, les polyanilines, et les polyvinyles de para-phénylène (PVPP) illustrés sur la figure I.7.

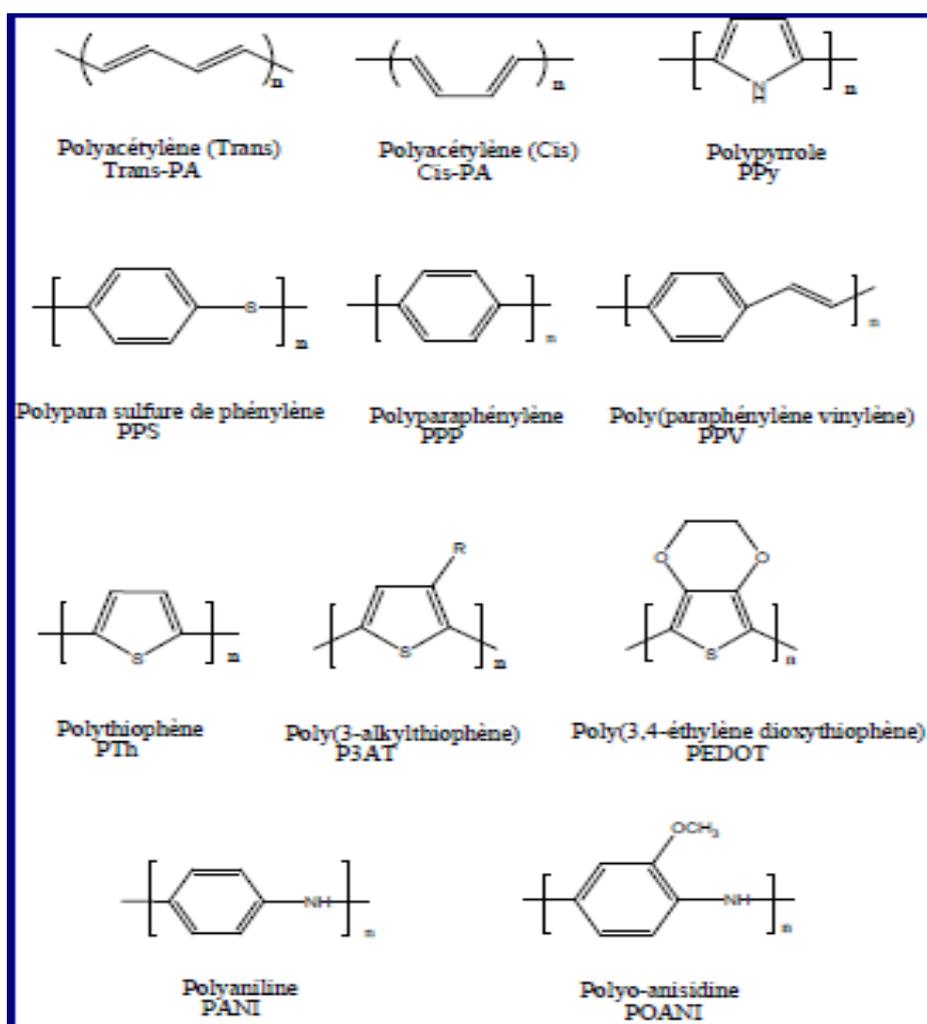


Figure I.7 : Structures chimiques des différents polymères conducteurs.

2.1.3. Dopage des polymères conducteurs

Une structure moléculaire faisant intervenir alternativement des liaisons simples et doubles n'est pas un critère suffisant pour avoir un matériau conducteur. Le dopage d'un polymère conducteur est en général une réaction d'oxydo-réduction qui consiste à introduire des espèces accepteuses (dopage de type p) ou donneuses d'électrons (dopage de type n) au

Chapitre I. Etude bibliographique

voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. Les polymères conjugués ont un caractère isolant ou semi-conducteur ou leur conductivité varie entre 10^{-7} et 10^{-10} S.cm⁻¹ lorsqu'ils ne sont pas dopés. Après le dopage, leur conductivité peut varier entre 1 et 10^5 S.cm⁻¹ et atteindre celle d'un conducteur métallique [11].

Le dopage p et n peuvent être respectivement illustré comme suit :



Où ; A : Anion et C : Cation ; les réactifs chimique qui dope le polymère.

Le taux maximal du dopage, c'est-à-dire le nombre de charge introduite par unité de monomère sera contrôlé par le potentiel d'oxydoréduction du polymère et par celui du dopant ainsi que par les facteurs qui peuvent limiter l'insertion des ions dans la matrice polymérique. Une des caractéristiques importantes de ces matériaux est qu'ils n'ont pas un potentiel d'oxydoréduction unique. Leur potentiel varie de façon continue au cours de la réaction de dopage.

2.1.4. Conductivité des polymères

Les polymères conjugués sont des systèmes π conjugués constitués d'une alternance de simples et doubles liaisons permettant une délocalisation des électrons le long du squelette et ainsi le transport des charges au sein de ces matériaux. Dans le cas idéal, le recouvrement des orbitales π est maximal lorsque le système π conjugué est plan. Par ailleurs, tout écart de planéité entraîne une diminution de la conjugaison.

Ce schéma de bandes correspond à celui des matériaux isolants ou semi-conducteurs (Figure I.8).

Un matériau est dit isolant lorsque le gap entre sa bande de valence et sa bande de conduction est supérieure à 5 eV [11].

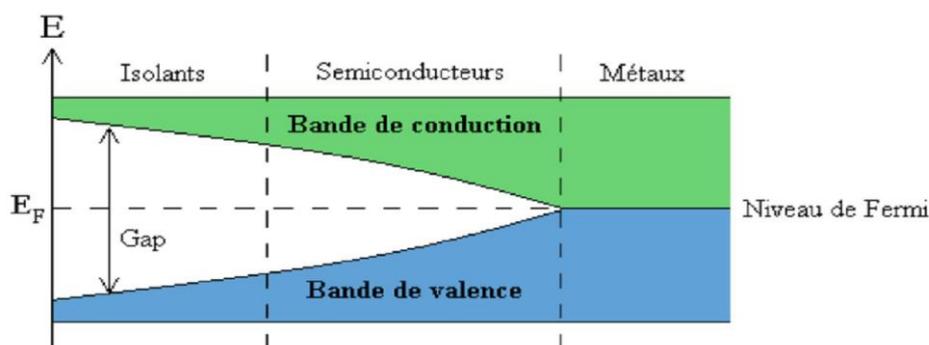


Figure I.8 : Schéma de bande des matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs.

Chapitre I. Etude bibliographique

2.1.5. Application polymères conducteurs

Les polymères conducteurs intrinsèques possèdent plusieurs propriétés intéressantes qui permettent leur utilisation dans diverses applications selon qu'ils soient dans leur forme semi-conductrice ou dans leur forme conductrice (voir tableau I.3).

Tableau I.3 : Applications des différents états des polymères conducteurs.

Etat dopé (conducteur)	Etat de dopage et dédopage	Etat non-dopé (semi-conducteur)
<i>Matériaux électrostatiques</i>	<i>Electrochromisme</i>	<i>Electronique</i>
<i>Adhésifs conducteurs</i>	<i>Nerfs, muscles artificiels</i>	<i>Dispositifs électriques</i>
<i>Blindage électromagnétique</i>	<i>Capteurs chimiques,</i>	<i>Membranes d'échange d'ions</i>
<i>Revêtements antistatiques</i>	<i>biochimiques, thermiques</i>	<i>Câbles haute tension à isolation synthétique</i>
<i>Peintures conductrices</i>	<i>Batteries rechargeables</i>	

2.2. Polypyrrole

L'ensemble des propriétés qu'il laisse entrevoir mais également par son faible coût et sa facilité de production ainsi que nos connaissances sur ce matériau, nous avons choisi d'orienter nos recherches sur le polypyrrole au cours de ce mémoire. Nous exposerons donc de manière approfondie des généralités sur le polypyrrole, sa synthèse, et les applications qui en découlent.

2.2.1. Généralités

Le pyrrole est un hétérocycle aromatique à cinq atomes, la formule moléculaire pour un pyrrole est C_4H_5N , l'énergie de résonance est de 24 Kcal/mol. Aussi est un semi-conducteur constitué de chaînes organiques conjuguées comportant une alternance de simples et doubles liaisons (figure I.9) [12].

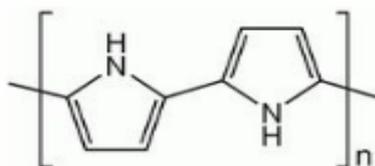


Figure I.9 : La structure de polypyrrole (PPy).

2.2.2. Méthodes de synthèse de polypyrrole

Le polypyrrole peut être synthétisé par polymérisation chimique ou électrochimique. La synthèse chimique conduit fréquemment à l'obtention d'un polymère poudreux peu

Chapitre I. Etude bibliographique

conducteur et peu soluble. En revanche par la polymérisation électrochimique, des films d'épaisseur variable (quelques dizaines de nanomètres à quelques millimètres) sont obtenus.

2.2.2.1. Polymérisation par voie chimique

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire [11]. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution dans différents solvants : eau, benzène, éthanol, méthanol, acide sulfonique en y ajoutant un agent oxydant (FeCl_3 , persulfate d'ammonium, H_2O_2 , Cu^{2+} , AlCl_3 , Ag^{2+}) dans un milieu suffisamment oxydant le pyrrole se polymérise en se liant par la position α en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position [13]. 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, on peut en donner un schéma simplifié (figure I.10) correspondant à la réaction de polymérisation du pyrrole en présence de FeCl_3 [14].

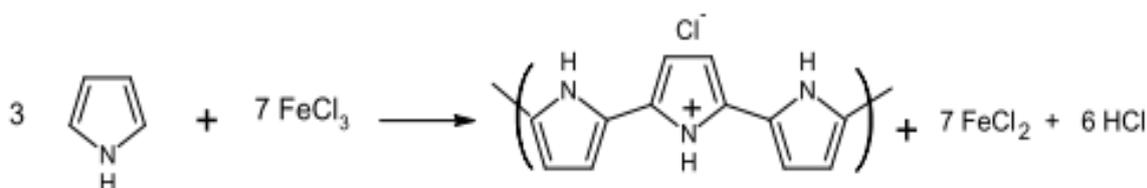


Figure I.10 : Réaction de polymérisation chimique du pyrrole.

2.2.2.2. Polymérisation par voie électrochimique

La synthèse électrochimique était la principale voie de polymérisation étudiée au départ, car elle permet l'obtention de films minces, mais conducteurs, ainsi qu'un bon contrôle des propriétés des films de Polypyrrole synthétisés [15]. La solution d'électrolyte contient simplement le monomère et un sel ou un acide servant d'électrolyte support. La couche mince croît à la surface de l'électrode dans son état conducteur, ce qui permet le transfert de charge nécessaire à la poursuite du processus de croissance. Des épaisseurs importantes, peuvent être obtenues par des techniques galvanostatique, potentiostatique ou potentiodynamique.

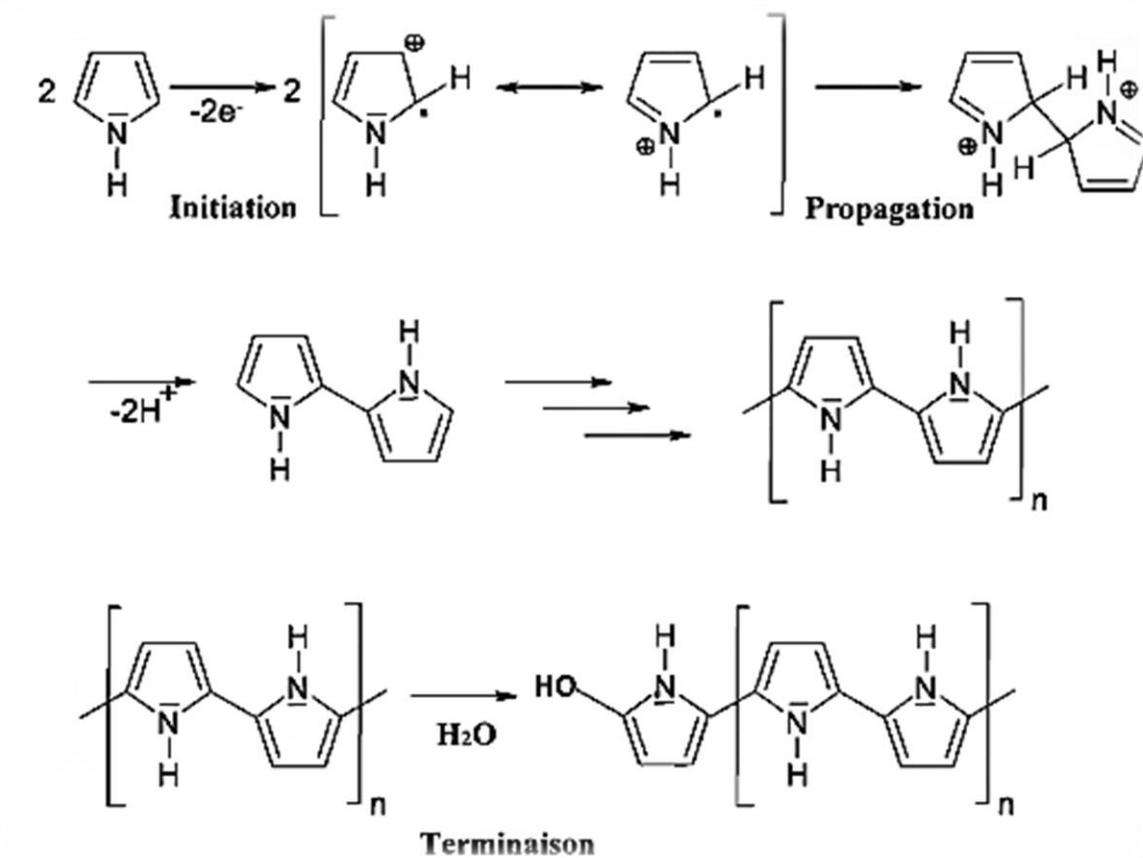


Figure I.11 : Mécanisme de polymérisation électrochimique du pyrrole [15].

2.2.3. Application du polypyrrole

Les travaux relatifs à l'utilisation du polypyrrole sont nombreux, notamment dans l'utilisation des composites en raison de ses propriétés inhérentes comme sa stabilité chimique élevée, son comportement d'échange d'ions, son comportement thermique et sa bonne conductivité. On retrouve ainsi ce polymère dans des applications relativement diverses comme les batteries au lithium, les supercondensateurs, les capteurs, les membranes de séparation, les composites dans le domaine des textiles, ou encore dans les biotechnologies [15].

➤ Capteurs et biocapteurs

Parmi ces nombreuses applications, les biocapteurs s'imposent de plus en plus sur le marché. L'utilisation grandissante de films polymères conducteurs dans ce domaine s'explique par leur capacité à augmenter la sensibilité et la rapidité des électrodes. Leur capacité à passer d'un état oxydé à un état réduit et inversement sous l'application d'un potentiel donné permet la rétention de biomolécules telles que les enzymes. De plus, la présence du groupe amine ($-\text{NH}-$) sur le cycle pyrrole favorise la détection des biomolécules.

Chapitre I. Etude bibliographique

➤ Inhibiteur de corrosion

Les matériaux de protection couramment utilisés présentent souvent des risques toxiques pour l'environnement, c'est pour cette raison que le revêtement de métaux actifs par des polymères conducteurs s'avère attrayant. Ces propriétés anticorrosion sont dues à un potentiel standard de réduction moins négatif que celui des métaux habituellement protégés de la corrosion. La présence du polymère à la surface du métal joue également le rôle de barrière contre les effets de l'environnement même si cette protection diminue au cours du temps.

➤ Stockage de l'énergie

Récemment les polymères conducteurs ont fait l'objet de plusieurs recherches pour applications en tant que matériaux d'électrode pour le stockage d'énergie notamment dans les batteries et les supercondensateurs.

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'augmentation de sa capacité spécifique par son association avec les matériaux carbonés et/ou des oxydes de métaux de transition.

➤ Blindage électromagnétique

Les caractéristiques de certains polymères conducteurs, ayant une bonne conductivité (supérieure à 500 S/cm) et un constant diélectrique « faible » (inférieure à celle des métaux) permettent de les utiliser pour absorber les radiations électromagnétiques [12].

3. Nanocomposites de polymères conducteurs

Les polymères conducteurs, utilisés dans le stockage de l'énergie présente une capacité spécifique élevée mais une stabilité cyclique faible. Afin d'améliorer sa stabilité cyclique le polymère est souvent associé par avec les matériaux carbonés et/ou des oxydes de métaux de transition, à une échelle nanométrique. Le mélange obtenue est appelée Nanocomposites de polymères conducteurs.

3.1. Le dioxyde de manganèse (MnO₂)

Le dioxyde de manganèse est un matériau inorganique utilisé dans l'industrie depuis plus d'un siècle, aujourd'hui il connaît un regain d'intérêt pour le stockage et la conversion des applications énergétiques.

Le dioxyde de manganèse est l'un des composés les plus importants du manganèse (IV) en raison de sa valeur pratique et de son pouvoir oxydant. Environ une trentaine de phases naturelles ou synthétiques a été identifiée [16]. Masse molaire 86.94 g.mol⁻¹, insoluble dans l'eau et dans les acides nitrique et sulfurique. Il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique froid, avec dégagement de chlore [17-18].

Chapitre I. Etude bibliographique

Le dioxyde de manganèse est très utilisé comme matériaux d'électrode dans les piles sèches comme les piles alcalines et les piles Zn-Cd. En 1976, le dioxyde de manganèse est aussi utilisé comme matériau d'électrode de supercondensateur [12]. Le dioxyde de manganèse MnO_2 est l'un des composés les plus importants du manganèse (IV) en raison de sa valeur pratique et de son pouvoir oxydant [19].

3.1.1. Les propriétés principales du dioxyde de manganèse

La large utilisation du dioxyde de manganèse est pour ses propriétés spécifiques conduisant à de nombreuses applications. Ces propriétés dépendent de la méthode de préparation et par conséquent de la structure du dioxyde de manganèse. Le MnO_2 présente des propriétés catalytiques, d'échange d'ions, d'adsorptions, magnétiques, semi-conductrices et électrochimiques, cette dernière fait l'intérêt de notre travail.

Le MnO_2 fonctionne en tant que matériau cathodique dans les piles et subit une réduction selon la réaction (I.1) impliquant l'introduction de protons dans le réseau cristallin. L'efficacité électrochimique de MnO_2 dépend de la variété cristallographique introduite [20,21-22]. La diffusion du proton favorise la réaction de réduction de MnO_2 . Les valeurs du coefficient de diffusion du proton dans MnO_2 données dans la littérature sont variables entre 10^{-10} à $10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et entre $5 \cdot 10^{-9}$ à $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [21,23].



3.1.2. Variétés allotropiques de MnO_2

L'identification et la classification de ces variétés sont rendus complexes par leur faible cristallinité (à l'exception de la pyrolusite), une classification systématique n'a pu être effectué qu'en combinant les résultats de nombreuses méthodes physique d'analyse.

Parmi les classifications de MnO_2 , nous pouvons citer celle de GLEMSER et coll [19], où

Les variétés sont réparties en quatre groupes de base :

- 1) Pyrolusite
- 2) Cryptomélane
- 3) Birnessite
- 4) Ramsdellite

Depuis le premier symposium consacré à MnO_2 en 1975, la variété γ a été attribuée à toutes modifications isomorphes de la Nsutite et il semble que globalement les différents auteurs adoptent désormais la classification suivante :

- MnO_2 vrai (Pyrolusite et Ramsdellite)
- Groupe γ (Nsutite)

Chapitre I. Etude bibliographique

- Groupe δ (Birnessite)
- Groupe α (Hollandite et Cryptomélane)

Il existe deux grandes familles, des structures tunnels et des structures en feuillets. Dans les structures tunnels, des chaînes formées par des octaèdres partageant des bords sont liées par des coins. Dans les structures en feuillets, les empilements de feuilles sont constitués d'octaèdres partageant des bords. La structure avec la plus petite taille de tunnel, la pyrolusite est la forme la plus stable thermodynamiquement [19].

3.1.3. Utilisation du dioxyde de manganèse pour stockage de l'énergie

Le dioxyde de manganèse il a été utilisé dans plusieurs domaines d'applications telles que la catalyse, la récupération des métaux toxiques, l'oxydation des composés organiques, ainsi que pour le stockage de l'énergie dans les batteries Zn/MnO₂, les batteries au lithium, les batteries Mg/MnO₂, et les supercondensateurs en raison de ses performances électrochimiques, de son faible coût et de la facilité de sa préparation [24], Faut-il noter que le MnO₂ est le composé le plus important du Mn(IV) en raison de son pouvoir oxydant. Il est l'un des composés les plus étudiés dans le domaine de l'électrochimie [25, 26, 27, 28, 29,20-30].

➤ Supercondensateur

Des études ont montré la possibilité d'utiliser des oxydes de métaux de transition comme Matériau d'électrode dans les supercondensateurs grâce à leur grande capacité spécifique, leur large domaine de potentiel utilisé et leur stabilité au cours des cycles de charge/décharge.

Cependant, la rareté et le coût élevé de l'oxyde RuO₂ limitent son utilisation dans le domaine militaire et aéronautique, ce qui a motivé les chercheurs pour trouver d'autres oxydes de métaux abondants et qui présentent une capacité spécifique élevée.

Parmi ces oxydes, nous citons le bioxyde de manganèse qui a été largement utilisé comme matériau d'électrode dans les supercondensateurs. Afin d'améliorer la stabilité cyclique du MnO₂ et d'augmenter sa capacité spécifique.

3.2. Les nanocomposites

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux existe depuis toujours. En effet l'homme cherche continuellement à perfectionner les propriétés des matériaux qui l'entourent ou qu'il fabrique en les associant ou les combinant entre eux de diverses manières, ce qui a donné naissance aux matériaux composites. Un matériau composite peut se décrire comme une dispersion (organisée ou non) d'une ou plusieurs matières particulières ou fibrillaires (appelée phase dispersée ou renfort) dans une matière servant de liant appelée (matrice).

Chapitre I. Etude bibliographique

Parmi les charges utilisées pour renforcer les propriétés des polymères, nous pouvons citer les argiles, les particules métalliques (or, argent, platine), les oxydes métalliques (magnétite, dioxyde de titane, silice....), les fibres (de verre, de carbone....), les particules organiques (noir de carbone, graphite....).

3.2.1. Définition

Un nanocomposite de polymère est constitué par un ou plusieurs polymères avec des nanoparticules ou nanocharges dispersées dans la matrice polymère. Les nanoparticules existent sous différentes formes, par exemple feuillets, fibres, ou sphères, mais possèdent au moins une dimension comprise entre 1 et 50 nanomètres. Ce sont des systèmes multiphasés qui représentent actuellement environ 95 % de la production de plastiques.

Les nanoparticules jouent le rôle d'un renfort ou d'un comptabilisant qui donnent de meilleures propriétés aux composites obtenus.

Les composites à matrice polymère peuvent être traités à une température beaucoup plus basse, par rapport aux autres composites. Selon le type de la matrice polymère, les composites à matrice polymère sont divisés en composites thermodurcissables et en composites thermoplastiques [31].

3.2.2. Les différents types de nanocomposites polymères

De nombreux nanocomposites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel ont été dispersées des nanoparticules. En effet, l'incorporation de nanocharges au sein de matériaux polymères permet de modifier leurs propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou magnétiques et ainsi d'élargir leur domaine d'application. Le tableau I.4 répertorie les nanocomposites en fonction de leur nature et de la forme des nanocharges utilisées comme renforts dans les polymères [31].

Tableau I.4 : Les différents types de nanoparticules utilisées dans les nanocomposites polymères nature.

Nature de la nanocharge	Forme	Exemples
Inorganique	Sphères Fibres Plaquettes	Silice préformée, ou in situ, oxydes métalliques, carbonate de calcium Sépiolite, titanate de potassium Silicates lamellaires
Métallique	Sphères	Magnétite, Particules d'or
Composés à base de carbone	Sphères Fibres Plaquettes	Noir de carbone, Nanotubes, Cellulose, graphène, Graphite

3.2.3. Nanocomposites polymères à base de matériaux inorganiques

Les composites polymères constitués de nanoparticules inorganiques et de polymères organiques représentent une nouvelle classe de matériaux qui ont des propriétés plus performances comparées à celles de leurs homologues de microparticules. Les particules inorganiques assurent une stabilité mécanique et thermique et de nouvelles fonctionnalités qui dépendent de la nature chimique, de la structure, de la taille et de la cristallinité des nanoparticules inorganiques (silice, oxydes de métaux de transition, nanocellulose, phosphates métalliques, chalcogénures métalliques et nanométalliques).

Divers procédés sont utilisés pour la préparation de nanocomposites inorganiques à base de polymères. Les plus importants sont :

- ✚ Intercalation de nanoparticules dans le polymère à partir d'une solution.
- ✚ Polymérisation intercalaire in-situ.
- ✚ Intercalation en fusion.
- ✚ Mélange direct de polymères et de particules.
- ✚ Synthèse chimique.
- ✚ Polymérisation in situ.

3.2.4. Méthodes synthèses électrochimiques et application de polypyrrole/MnO₂

D'après littérature plusieurs chercheurs ont élaboré un nanocomposite à base de polypyrrole/MnO₂ par différentes méthodes de synthèse pour différents domaines d'applications. Bahloul et al., ont synthétisé une poudre de MnO₂ par la méthode hydrothermal afin de modifier le pyrrole par électropolymérisation pour tester sa capacité en tant que matériau d'électrode active possible pour application dans un supercondensateur électrochimique aqueux (SC) [32]. Zhang et al. ont préparé un composite de polypyrrole et le dioxyde de manganèse par la synthèse chimique, cette méthode économique et efficace d'obtenir un matériel largement applicable dans différents domaines. Leur objectif était d'obtenir un nouveau matériau d'électrode présentant une bonne qualité et performance électrochimique [33], et R. Sharma, a élaboré un nanocomposite (PPy/MnO₂) par voie électrochimique déposé sur un substrat de graphite poli, pour une application dans les supercondensateurs [34]. Tandis que M. HE et al., préparent un nanocomposite de dioxyde de manganèse/polypyrrole sur un feutre de graphite (GF) par électrodéposition afin de fabriquer un feutre de polypyrrole/dioxyde de manganèse/graphite (PYMG) qui pouvant être utilisé comme nouvelle électrode autonome pour les supercapacités [35].

Chapitre I. Etude bibliographique

Dans notre cas, on a élaboré un film noir de nanocomposite polypyrrole et dioxyde de manganèse (MnO_2) par voie électrochimique qui est déposé sur un substrat en acier inoxydable pour application en tant qu'électrode dans un supercondensateur.

Chapitre II

Procédure expérimentale et techniques de caractérisations

1. Méthodes électrochimiques de déposition et de caractérisation utilisées

1.1. Voltampérométrie cyclique

1.1.1. Principe

C'est la technique la plus utilisée en électrochimie car elle possède la particularité de pouvoir à la fois élaborer un matériau et ensuite de le caractériser. La Voltampérométrie cyclique (VC) mesure le potentiel d'oxydation et de réduction d'un constituant chimique dans une solution par rapport à une électrode de référence. C'est une méthode d'analyse dans un état non-stationnaire qui consiste à suivre l'évolution du courant lors d'un balayage de potentiel appliqué à l'électrode de travail [12].

Le principe de cette technique consiste à balayer en potentiel, à partir d'une valeur initiale (U_0), à une vitesse constante v (mV/s), et de mesurer la réponse en courant I (mA). Le potentiel U (V), qui varie linéairement avec le temps t (s), est donné par l'équation :

$$U(t) = U_0 \pm v t \quad (1)$$

- Le signe (+) dans l'équation précédente correspond à un balayage vers les tensions positives.
- Le signe (-) correspond à un balayage vers les tensions négatives.

Où :

U_0 : est la valeur initiale de la tension d'électrode.

v : est la vitesse de balayage en tension.

La Voltampérométrie cyclique consiste à inverser le sens du balayage à un potentiel déterminé pour observer la réponse en retour, ce qui donne des informations sur la réversibilité du système. Les valeurs du potentiel (initiale et inversée) sont choisies 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. Le voltampérogramme d'un supercondensateur idéal est parfaitement rectangulaire comme le montre la (figure II.1.a). Il n'y a aucune résistance dans ce cas. En réalité, il existe toujours une résistance soit en série (figure II.1.b), soit en parallèle (figure II.1.c) qui apparaît dans le voltampérogramme avec des écarts à la forme rectangulaire idéale. On observe très souvent des pics d'oxydation ou de réduction sur le voltampérogramme des supercondensateurs réels (figure II.1.d). Ces pics sont expliqués par la présence de réactions faradiques parasites durant le cyclage potentiodynamique.

Chapitre II. Procédure expérimentale et techniques de caractérisation

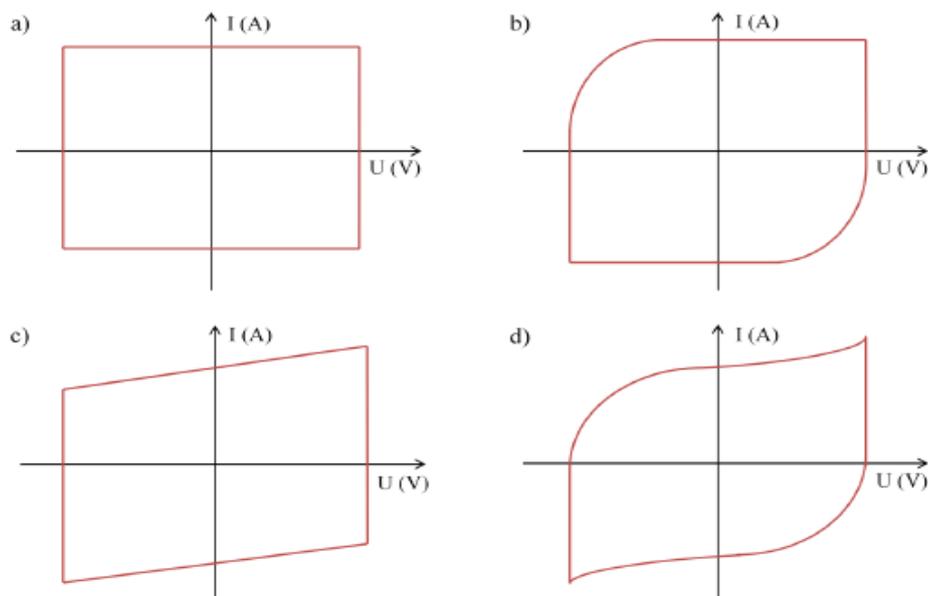


Figure II.1 : Voltampérogramme : a) d'un condensateur diélectrique, b) d'un condensateur et d'une résistance montée en série, c) ou en parallèle, d) d'un supercondensateur réel.

1.1.2. Avantages de la Voltampérométrie

Parmi les principaux avantages de la Voltampérométrie cyclique on peut citer :

- La rapidité de mesure.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel.
- L'étude de la ré-oxydation des produits formés aux électrodes.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses.

1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

1.2.1. Principe

Le principe de base de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) repose sur l'analyse de la réponse d'une interface métal/électrolyte à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence, autour d'un point de polarisation d'une courbe stationnaire courant-tension du système électrochimique. L'excitation du système par un signal de faible amplitude permet de réaliser la mesure dans des conditions quasi-linéaires et donc de séparer les différentes réactions ayant des cinétiques différentes.

- Si ces éléments du circuit électrique sont placés en série, l'expression mathématique de l'impédance totale sera décrite par l'équation (2)

$$\mathbf{Z}_{\text{totale}} = \Sigma \mathbf{Z}_i \quad (2)$$

Chapitre II. Procédure expérimentale et techniques de caractérisation

Où Z_i représente l'impédance de chacune des composantes du circuit.

- Dans le cas où les éléments du circuit sont placés en parallèles, l'impédance totale deviendra alors :

$$Z_{\text{totale}} = \sum 1/Z_i \quad (3)$$

Le modèle de Randles permet de décrire l'impédance électrochimique d'une interface et s'applique particulièrement aux phénomènes physicochimiques tels que l'adsorption et la formation de film à la surface d'une électrode.

Cette technique permet de déterminer la résistance de transfert de charge de l'interface solution/électrode. En général, le potentiel est fixé au potentiel d'équilibre du système redox et la fréquence est variée. Le graphe, partie imaginaire en fonction de la partie réelle de cette impédance est le plus utilisée afin d'extraire la résistance de transfert de charge comme présenté à la figure (II.3).

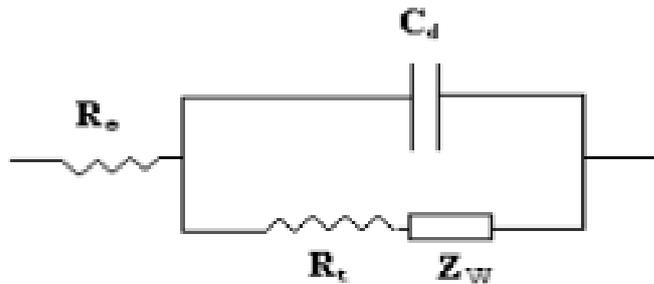


Figure II.2 : Circuit électrique équivalent de Randles.

Ce circuit comprend :

- R_e : résistance de l'électrolyte.
- R_t : résistance de transfert de charge.
- C_d : capacité de la double couche.
- Z_w : impédance de diffusion de Warburg.

La (figure II.3.a) montrée diagramme de Nyquist d'un pseudo- supercondensateur idéal. Le demi-cercle à hautes fréquences permet de déterminer les grandeurs comme R_t , R_e et C_d . En diminuant la fréquence, on observe une ligne verticale qui correspond à un comportement capacitif. Le demi-cercle n'est souvent pas observable car de trop faible intensité (du fait de la rapidité et de la réversibilité des réactions pseudo capacitives) comme le montre la (figure II.3.b). De plus, dans le cas d'un pseudo- supercondensateur réel, le diagramme peut être représenté par un condensateur idéal possédant une résistance interne R_S , augmentée d'une

Chapitre II. Procédure expérimentale et techniques de caractérisation

résistance distribuée équivalente (EDR, équivalent Distributed résistance en anglais) dans la zone de faibles fréquences (figure II.3.b).

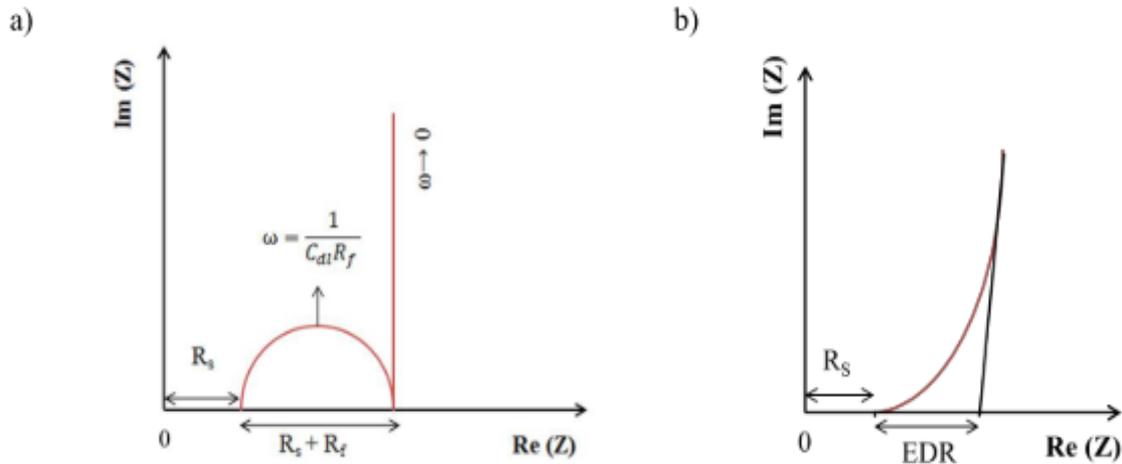


Figure II.3 : Diagramme de Nyquist d'un pseudo-supercondensateur : a) idéal ; b) réel.

1.2.2. Avantages de la méthode

Parmi les avantages de cette méthode d'analyse on peut citer :

- La possibilité d'effectuer des mesures expérimentales de grande précision car la réponse peut être stable et être moyennée sur une longue période du temps.
- Au moyen de cette méthode, on peut aussi identifier aisément à partir de la réponse du système, les contributions liées à l'électrolyte et celle liées à l'électrode.

Ces avantages ouvrent un champ d'application vaste tel que :

- La mesure de la conductivité des électrolytes, dans les liquides ou dans des matériaux solides (polymères organiques conducteurs conjugués).
- L'étude de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes, (application à la corrosion, accumulateurs....) où les mécanismes réactionnels sont composés d'une séquence d'étapes, chimiques et électrochimiques et chacune est caractérisée par ses propres paramètres électriques.

Chapitre II. Procédure expérimentale et techniques de caractérisation

1.3. Chronoamperometrie

La Chronoamperometrie est une technique électrochimique qui consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à une surtension ou à une soudaine augmentation du potentiel de l'électrode de travail. Le courant résultant de cette augmentation de potentiel, provenant d'un processus faradique et se produisant à l'électrode, est relevé en fonction du temps. Lorsque la tension est suffisamment élevée, $I=f(t)$ est exprimée par l'équation de Cottrell dans le cas d'une limitation diffusionnelle.

$$I_{lim} = nFAC_o [(D/\pi t)^{1/2}] \quad (2-1)$$

Où : I_{lim} : est le courant limite de diffusion, n : le nombre d'électrons échangés, F : la constante de Faraday, A : la surface de l'électrode, C_o : la concentration initiale de l'électrolyte et D : le coefficient de diffusion.

Si une espèce électroactive est oxydée ou réduite au potentiel appliqué, une variation de la densité de courant est observée en fonction du temps. L'aire sous la courbe de Chronoamperometrie représente alors la quantité totale d'électricité (Q) passant par l'interface. Cette charge est exprimée en coulomb et elle est liée à la quantité d'espèces consommées au cours de l'électrolyse.

Cette méthode électrochimique permet d'obtenir des informations sur les propriétés de diffusion des espèces électrochimiques et sur la cinétique des réactions transitoires [10].

1.4. Chronopotentiometrie

La Chronopotentiométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un courant à l'électrode et enregistrer la variation du potentiel en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts polymériques. Elle permet notamment dans le cas des dépôts polymériques. Elle permet la préparation des films adhérents avec une épaisseur contrôlée, et des films de stabilité remarquable [11].

2. Méthodes physiques de caractérisation utilisées

2.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la topographie ou la morphologie d'une surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante. Son principe consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons finement localisé

Chapitre II. Procédure expérimentale et techniques de caractérisation

pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le spectromètre utilisé électrons rétrodiffusés.

3. Conditions expérimentales

3.1. Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un système formé de trois électrodes : électrode de travail, contre électrode (électrode auxiliaire) et électrode de référence, le tout est plongé dans un bêcher qui contient l'électrolyte d'étude dans un milieu aéré à température ambiante. (Figure II.4)

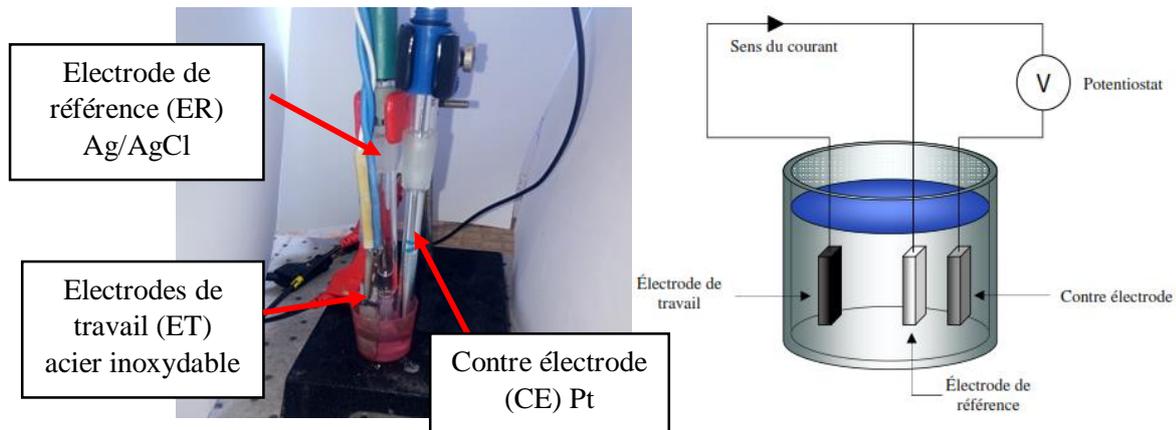


Figure II.4 : Schématisation de la cellule électrochimique montage à trois électrodes.

3.2. Dispositifs expérimentaux

Toutes les mesures électrochimiques (voltamétrie, le suivi de potentiel à l'abandon, Chronopotentiometrie, impédance électrochimique et les décharges de piles) ont été effectuées par un Potentiostat/Galvanostat type 128N de marque AUTOLAB.

Les électrodes de travail (ET), référence (ER) et la contre électrode (CE) sont reliées au Potentiostat/Galvanostat. Le tout est piloté par un micro-ordinateur, grâce à un logiciel d'application développé sous Windows. Ce dernier contient plusieurs fonctions permet l'acquisition et le stockage des données expérimentales et signal de mesure qui sont ensuite traitées en temps différé.



Figure II.5 : Dispositif expérimental (station électrochimique type AUTOLAB 128N).

3.3. Electrode de travail

Nous avons utilisé une plaque en acier inoxydable d'une surface de $S=3\text{cm}^2$ (la surface électroactive est de 1cm^2). Avant chaque utilisation, la surface de l'électrode a été soumise à un nettoyage méticuleux. Elle était polie à sec sur papier émeri à grosseur de grains décroissante. L'électrode avait ensuite lavée et séchée.

3.4. Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode Ag/AgCl. Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte.

3.5. Contre électrode

Appelée aussi électrode auxiliaire, c'est une électrode inattaquable, constituée d'une plaque de platine (Pt), son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique (montage à 3 électrodes voir la figure II.4).

3.6. Produit utilisé

3.6.1. Pour le dépôt

- Solution de pyrrole de 0,1M
- Solution de H_2SO_4 de 0.5M
- $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de 0.3M

Chapitre II. Procédure expérimentale et techniques de caractérisation

3.6.2. Pour la caractérisation électrochimique et l'application

- Solution de Na_2SO_4 à 1M

Remarque : Tous les produits sont du grade analytique et toutes les solutions ont été préparées avec l'eau di-ionisée.

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

Nous avons structuré ce chapitre en trois parties, la première concerne les résultats de la synthèse par électropolymérisation de pyrrole (PPy) sous forme d'un film déposé sur l'acier inoxydable et dopé par les nanoparticules du MnO_2 (film polypyrrole/ MnO_2 nanocomposite PPy/ MnO_2), la deuxième partie pour la caractérisation physique et électrochimique et la troisième partie consacré à l'application des films préparés en tant électrode dans un supercondensateur.

Nous avons développé davantage les résultats de l'électropolymérisation de Pyrrole, MnO_2 et polypyrrole/ MnO_2 en présentant les courbes enregistrées par différentes méthodes utilisés de voltamétrie cyclique (CV), Chronoampérométrie (CA) et chronopotentiométrie (CP) en cours de différentes opérations de synthèse et sous l'influence de divers facteurs.

1. Préparation d'un film de polypyrrole (PPy) par électropolymérisation

Le film de polypyrrole a été électrodéposé sur des substrats en acier inoxydable d'une solution aqueuse contenant 0,1 mol/L de pyrrole par la voltamétrie cyclique. Au cours de l'électropolymérisation, le potentiel a été balayé dans la gamme de potentiel de -0.7 à +1.4 V/ (Ag/AgCl) à une vitesse de balayage du potentiel de 100 mV/sec, 50 cycles représenté dans la Fig.III.1. Les voltammogramme cycliques dans Fig. III.1 montrent l'évolution de la densité de courant en fonction du potentiel. Une augmentation de la densité de courant dans le sens anodique a été observée à partir +0,3 V/ (Ag/AgCl) dans voltammogramme cyclique, elle correspond à la formation de cations radicalaires de pyrrole Py^\bullet à partir de monomères de pyrrole par oxydation anodique. L'oxydation du pyrrole a été observée également lors des balayages suivants, ainsi que une réduction du polypyrrole qui se produise à des potentiels inférieurs à +0.2 V/ (Ag/AgCl).

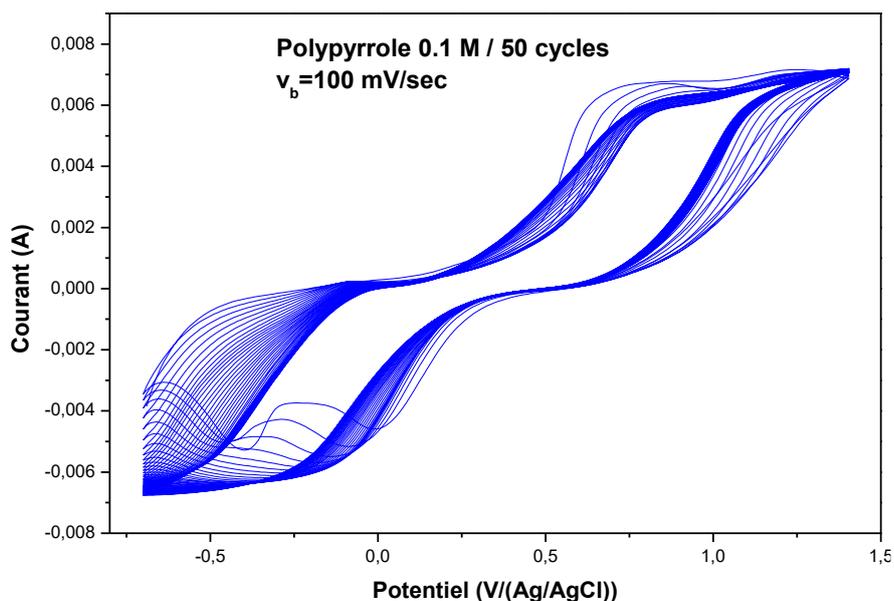


Figure III.1 : Voltammogramme cyclique de dépôt de polypyrrole sur un substrat en acier inoxydable (50 cycles à $v_b=100$ mV/sec, la concentration du monomère pyrrole = 0.1 M).

1.1. Préparation d'un film du MnO_2 par électrodéposition

La figure III.2 représente les courbes de voltamétrie cyclique et potentiométrique obtenues lors de l'électrodéposition d'un film de MnO_2 sur une électrode en acier inoxydable, en fixant la concentration de $[Mn^{2+}]$ à 0.3 M, le pH à 4, (figure II.2.a) en balayage de potentiel dans la gamme de potentiel de -0.7 à 1.4 V/(Ag/AgCl), la vitesse de balayage $v_b=10$ mV/s. La figure II.2.b montre le tracé $i=f(t)$ en appliquant le potentiel de pic d'oxydation 1.1 V/ (Ag/AgCl) et en enregistre le courant en fonction du temps.

En balayage anodique dans la Fig.III.2a, un pic se situe à 1.1 V/ (Ag/AgCl) est bien remarquable, qui correspond à l'oxydation de Mn^{2+} en MnO_2 . Au côté cathodique, on remarque l'apparition de deux pics, le premier se situe à 0.6 V/ (Ag/AgCl) correspond à la réduction de MnO_2 en $MnOOH$ et le deuxième aux alentours de -0.2 V/ (Ag/AgCl) correspond à la réduction de $MnOOH$ en Mn^{2+} [19]. La Fig. III.2b montre que la réaction de l'électrodéposition du film MnO_2 par mode potentiostatique est contrôlée par la diffusion d'ions actifs par ce que les espèces électroactive de la solution de dépôt autour de l'électrode sont consommées rapidement dans le temps.

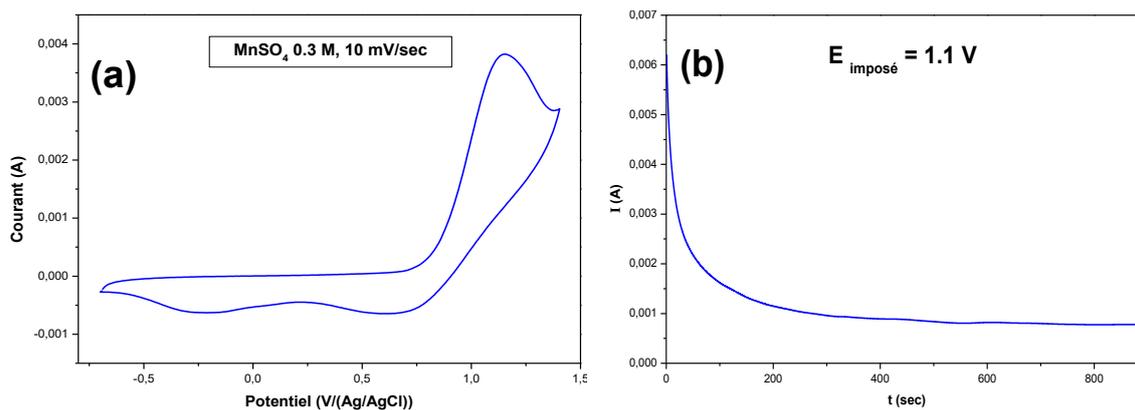


Figure III.2 : Courbes de dépôt de film MnO_2 : (a) dépôt par voltamétrie cyclique à $vb=10$ mV/sec, (b) dépôt par chronopotentiométrie $E=1.1$ V.

1.1.1. Préparation d'un film nanocomposite de Polypyrrole- MnO_2

Nous avons développé davantage les résultats de synthèse des films nanocomposite de Polypyrrole/ MnO_2 par voie électrochimique (électrodéposition) en présentant les courbes enregistrées au cours de différentes opérations de synthèse par différentes méthodes et sous l'influence de divers facteurs.

Le film polypyrrole/ MnO_2 nanocomposite a été électrodéposé sur des substrats en Acier inoxydable d'une solution aqueuse contenant 0,1 M de pyrrole et 0.3 M de $MnSO_4 \cdot H_2O$.

1.1.2. Electrodeposition par voltamétrie cyclique

Le film nanocomposite polypyrrole/ MnO_2 a été préparé à la fois par Co-déposition et électropolymérisation sur un substrat en acier inoxydable par voltamétrie cyclique dans une solution aqueuse contenant 0,1 mol/L de pyrrole et 0.3 mol/L de $MnSO_4 \cdot H_2O$.

La figure III.3 représente les voltammogramme cyclique des films PPy, MnO_2 et PPy- MnO_2 déposés sur un substrat en acier inoxydable. Les courbes présentes des pics anodiques (A_i) et cathodique (R_i) spécifique, le pic A2 situé aux alentours de 1,1 V, correspond à l'électroxydation des ions de Mn^{2+} à MnO_2 à travers une réaction qui se déroule dans un milieu acide [37]. Le pic R2 situé aux alentours de -0,4 V correspond à la réduction de MnO_2 en $MnOOH$ [19], tandis que le pic A1 situé aux alentours de 0,3 V correspond l'oxydation anodique du pyrrole qui représente la formation pyrrole radicalaire Py^\bullet pour former le polypyrrole.

Chapitre III : Résultats et discussions

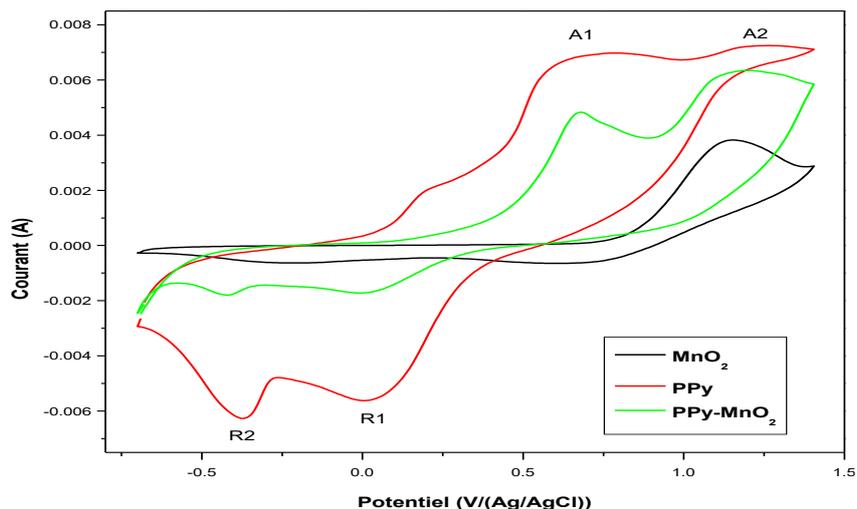
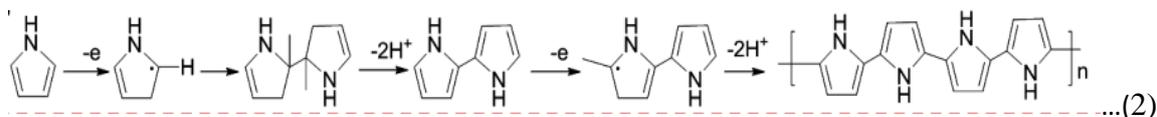


Figure III.3 : Voltammogramme cyclique de déposition de polypyrrole, MnO_2 et $PPy-MnO_2$.

Les réactions 1 et 2 montrent les mécanismes de déposition électrochimique du MnO_2 et Polypyrrole proposé dans la littérature [38-39-40] :



À partir de ce voltammogramme cyclique, il a été décidé de procéder à une électrodéposition potentiostatique et galvanostatique du $PPy-MnO_2$ à potentiel imposé de +1.1 V/ (Ag/AgCl) et à courant imposé de 4 mA, afin de déterminer l'influence de la méthode de dépôt sur les propriétés de surface des films nanocomposites de $PPy-MnO_2$.

1.1.2.1. Influence de vitesse de balayage sur le voltammogramme de déposition

La Figure III.4 représente les voltammogramme cycliques des films nanocomposite $PPy-MnO_2$ déposés par voltamétrie cyclique à différentes vitesses de balayage (10-100 mV/sec). On remarque que les voltammogramme cycliques dans le Figure III.4 présentent la même forme que les voltammogramme précédents avec des pics anodiques et cathodiques et on constate que la densité du courant augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Cette augmentation de la densité de courant de réponse lors de dépôt de film MnO_2 - PPy peut être attribuée à la diminution de la résistance interne du fait que les chaînes PPy hautement conductrices adhèrent rapidement aux particules de MnO_2 [41]. Pour la suite de ce travail on fixe la vitesse de balayage à 100 mV/s.

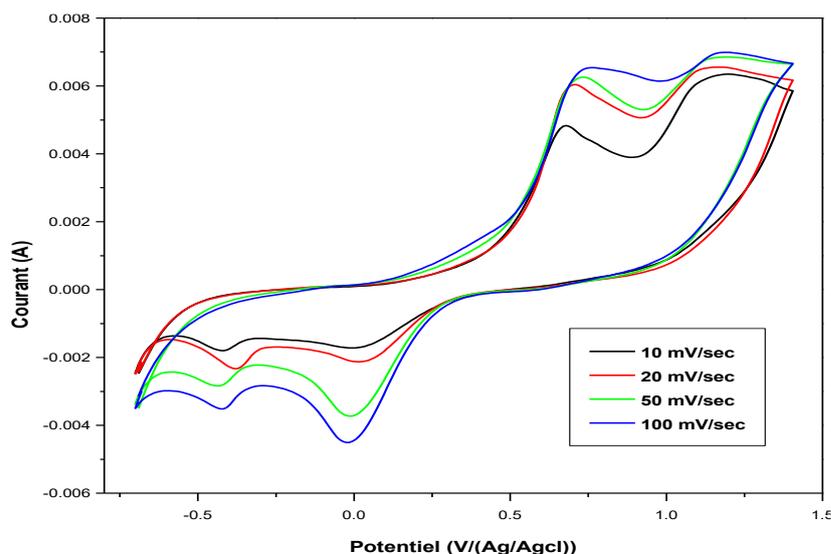


Figure III.4 : Voltammogramme cyclique de Co-déposition de dépôt PPy- MnO_2 a différentes vitesses de balayage.

1.1.2.2. Influence de nombre de cycle sur le voltammogramme de dépôt

La Figure III.5 représente les voltammogramme cycliques des films nanocomposite PPy- MnO_2 déposés par CV à différents nombre de cycles de balayage et à $v_b=100$ mV/sec.

On remarque dans les voltammogramme cycliques dans la figure II.5 que les deux pics d'oxydation sont présentés sous forme d'un palier et un petit rétrécissement de la courbe a été observé en fonction de nombre de cycles. Ceci peut être du le fait que la quantité du dépôt augmente avec l'augmentation de nombre de cycle par conséquent l'épaisseur du film augment engendrera la fermeture des sites actifs dans le film (diminution des pores) qui présente une résistance de transfert de charge élevée (confirmé par les tracés SIE plus loin) et diminution dans la réponse des courants.

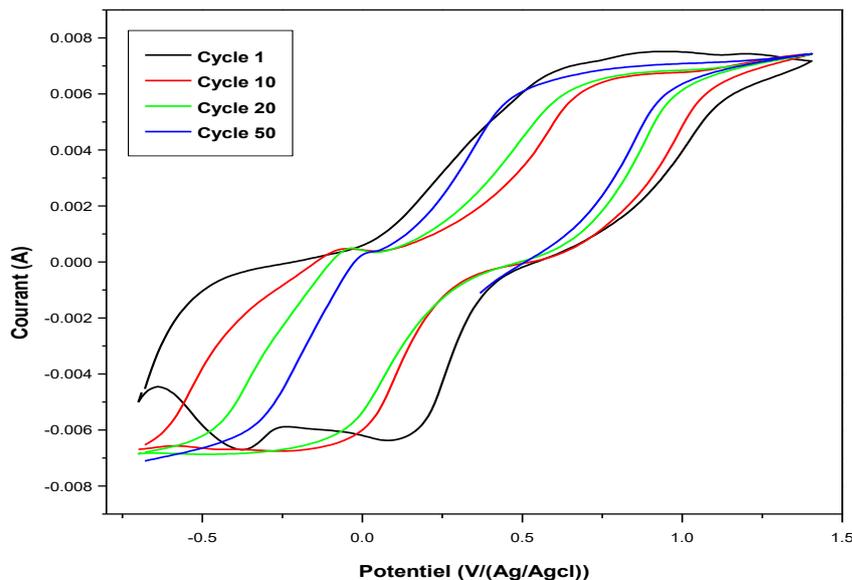


Figure III.5 : Voltamogrammes cycliques des films nanocomposite PPy- MnO₂ déposés par CV à différentes nombre de cycles de balayage et à 100 mV/sec.

1.1.3. Dépôt potentiostatique

Dans cette partie nous avons préparé des films nanocomposites PPy/MnO₂ par la méthode potentiostatique, il s'agit d'appliqué un potentiel et d'enregistré la réponse de courant en fonction du temps de dépôt. Ce potentiel a été fixé à partir des courbes de voltamétrie cycliques qui correspond au potentiel de pic d'oxydation. Cette méthode de Chronoampérométrie a été utilisée pour explorer les mécanismes de nucléation et de croissance de film nanocomposite PPy-MnO₂ au cours d'électrodéposition.

La figure III.6 représente le tracé $i=f(t)$ de dépôt de film PPy-MnO₂ à un potentiel E imposé 1.1V. Les premiers instants de polymérisation dans la courbe $i=f(t)$ de la figure III. 6 montres le processus de nucléation et croissances du film PPy-MnO₂ caractérisé par la diminution et l'augmentation du courant aux premiers instants de dépôt (30 sec). Ensuite, la réaction est contrôlée par la diffusion d'ions actifs dans la solution de dépôt car les espèces électroactive autour de l'électrode sont consommées rapidement dans le temps caractérisé par la diminution progressive de courant avec le temps dans la Fig.III.6.

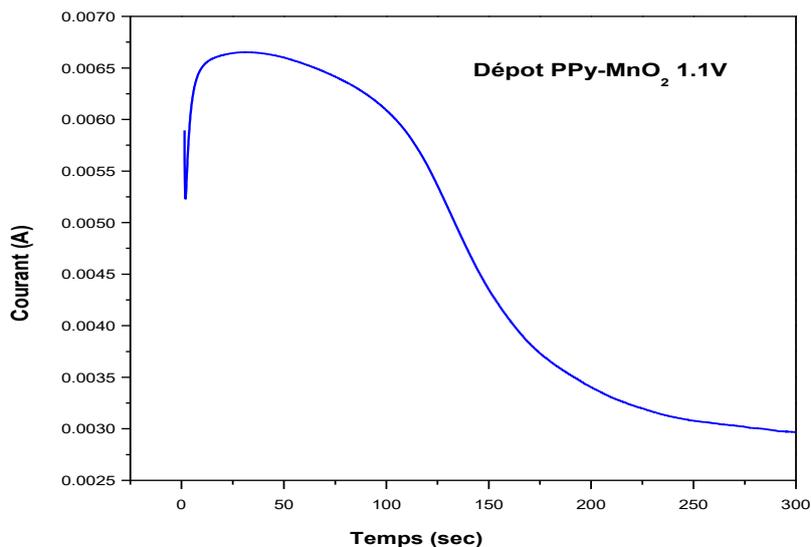


Figure III.6 : Courbe potentiostatique de dépôt du film nanocomposite PPy- MnO₂ à E= 1.1 V.

1.1.4. Déposition galvanostatique

Dans cette partie nous avons préparé des films nanocomposites PPy-MnO₂ par la méthode galvanostatique, il s'agit d'appliquer un courant et d'enregistrer la réponse de potentiel en fonction du temps de dépôt. Ce courant a été fixé à partir des courbes de voltamétrie cycliques à 4 mA.

La figure III.7 représente le tracé E=f(t) de dépôt de film nanocomposite PPy-MnO₂ à courant imposé I= 4 mA.

La courbe nous montre deux étapes distinctes, dont la première est une augmentation de potentiel vers des valeurs plus positives, ceci peut correspondre à la formation d'une couche d'oxyde fine sur substrat (passivation du Fer dans l'acier inoxydable), cette première étape de la réaction peut être considérée aussi comme la période d'induction de l'électrodéposition de PPy. Après que le potentiel atteigne une valeur maximale de 0.95 V/ (Ag/AgCl) à la fin de la première étape ; le potentiel diminue ensuite rapidement et atteint une valeur stable (état stationnaire) lorsque les films noirs ont commencé à se former [42]. Cette procédure a donné lieu à des dépôts de polypyrrole-MnO₂ adhérents et lisses, comme le montre les photos MEB ci-après.

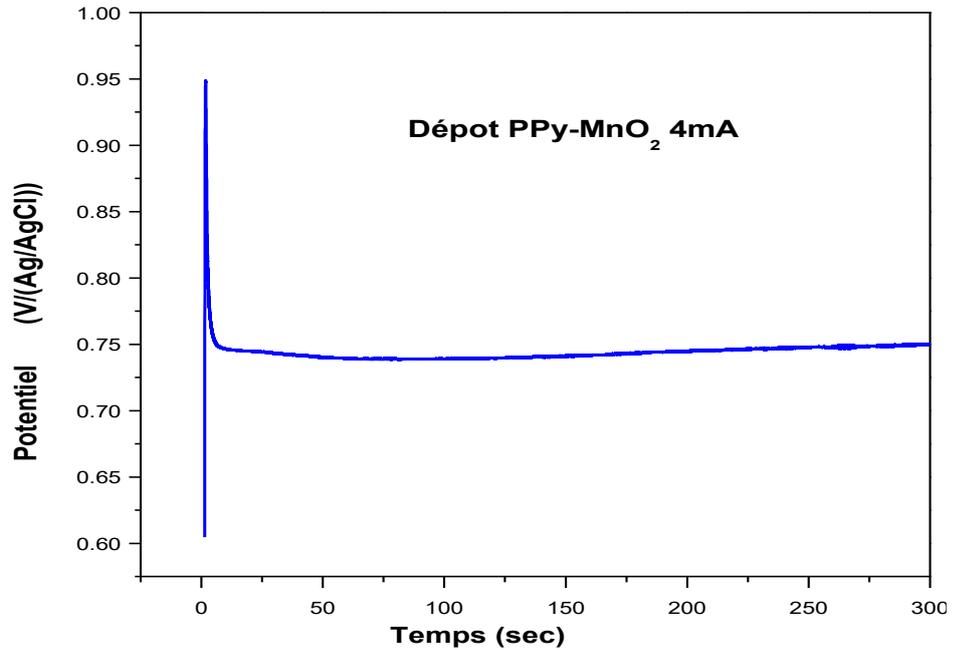


Figure III.7 : Courbe intentiostatique de dépôt du film nanocomposite PPy- MnO₂ à I= 4 mA.

2. Caractérisation physique

2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure III.8 représente les images MEB de la surface du substrat et avant et après dépôt : (a) le substrat, (b) polymère PPy (c) MnO₂.

L'image (a) du substrat montre des rayures due au polissage, l'image (b) du film PPy montre que le PPy est déposée en petits agglomérats repartis sous forme de chou-fleur [12], et l'image (c) du film MnO₂ montre la présence d'une texture poreuse sous forme Wall-like correspond en feuillets comme des pétales de rose des sables [16].

Chapitre III : Résultats et discussions

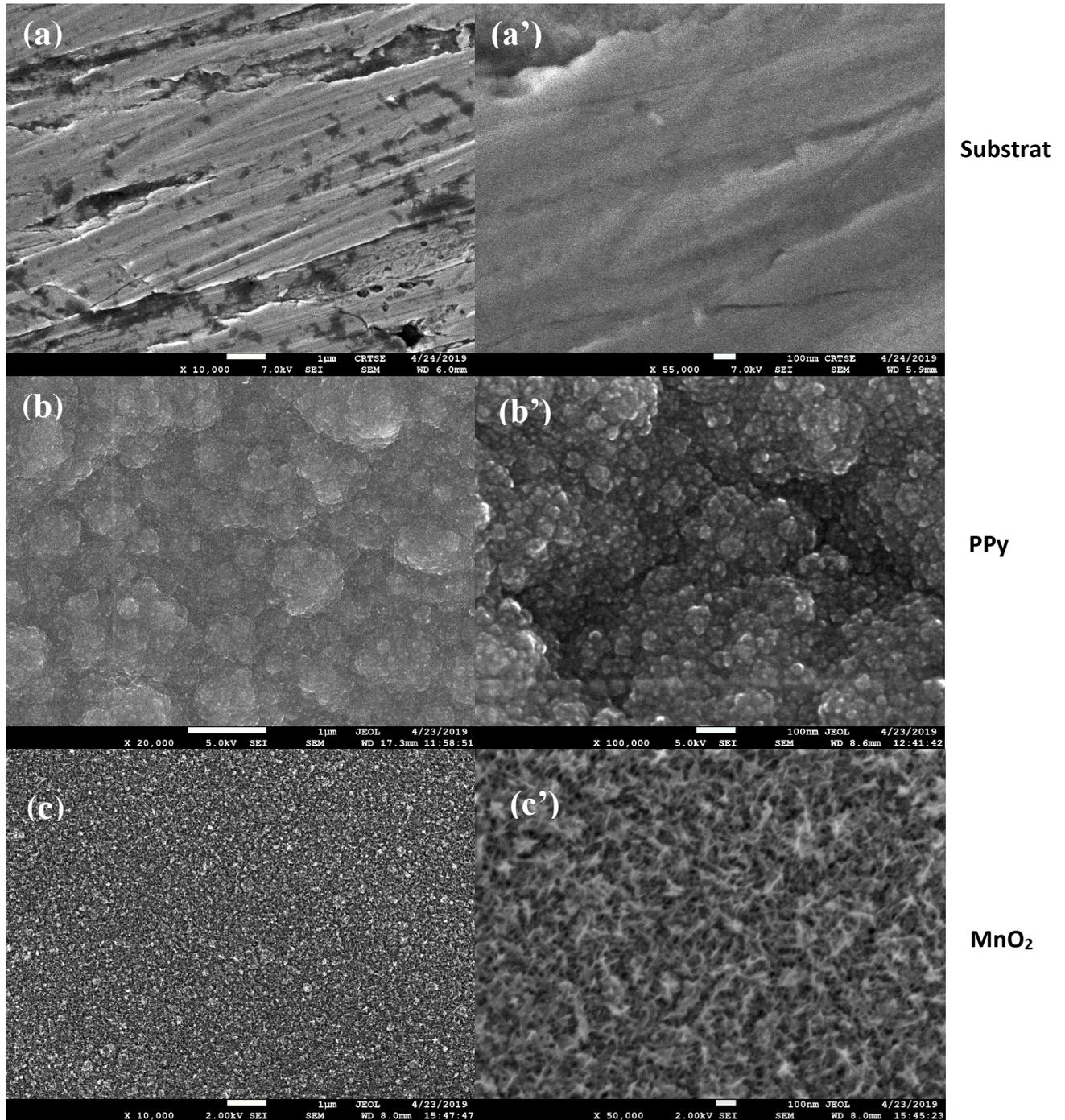


Figure III.8 : Images MEB de la surface du substrat avant et après dépôt : (a) le substrat, (b) film du PPy et (c) film du MnO₂.

La Figure III.9 représente les images MEB des films nanocomposite du MnO₂-PPy électrodéposé sur acier inoxydable par différentes méthodes : (a) voltamétrie cyclique ; (b) Galvanostatique I= 4 mA et (c) Potentiostatique E= 1.1 V.

Les images (a), (b), (c) des films nanocomposite du PPy-MnO₂ électrodéposé sur l'acier inoxydable montrent une surface uniforme sur toute la surface du substrat avec une morphologie granulaire sous forme de chou-fleur déjà observée pour le PPy, cependant au

Chapitre III : Résultats et discussions

dépôt galvanostatique (4 mA) on remarque une apparition de petites sphères, peut être due à la co-déposition du MnO_2 .

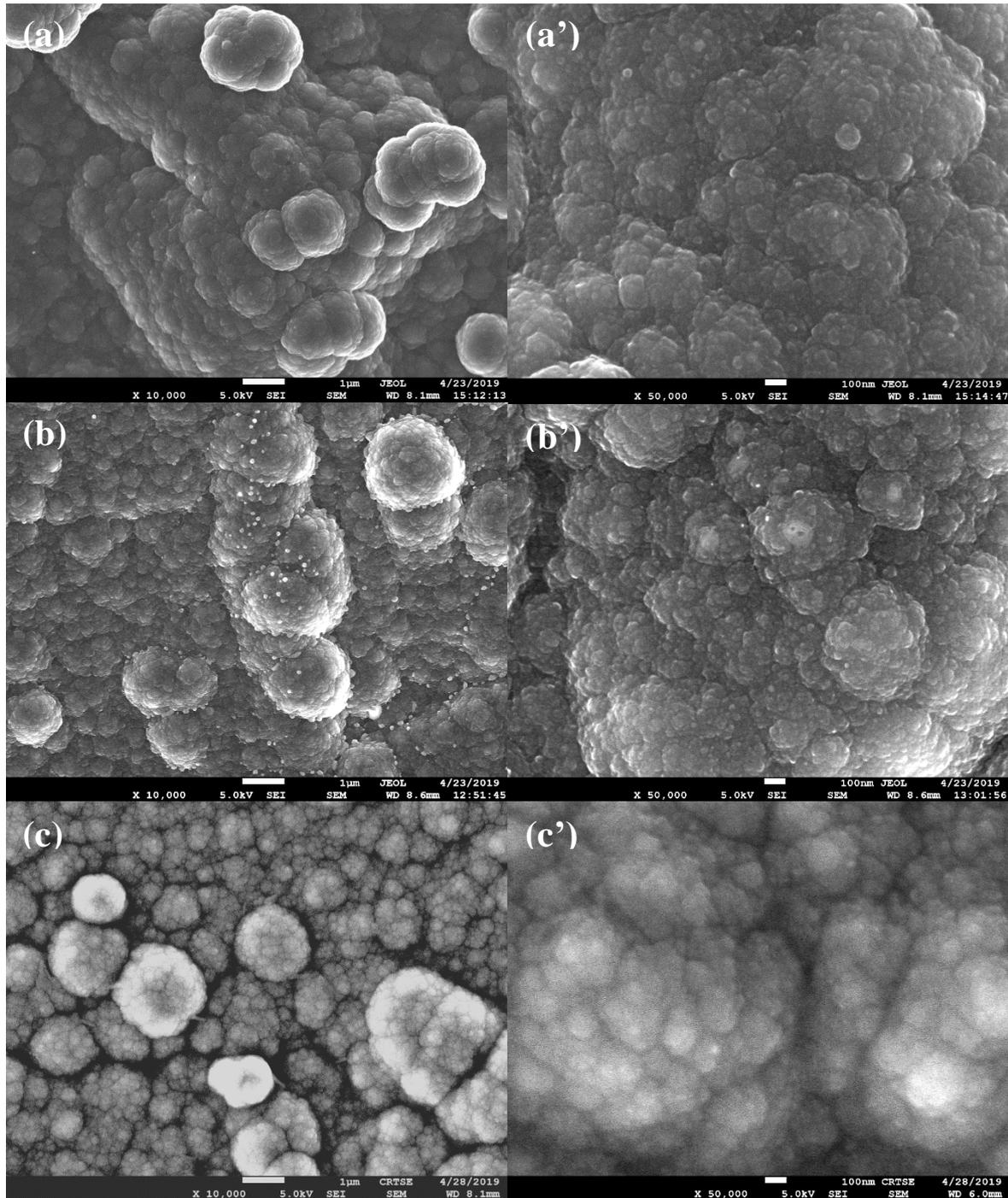


Figure III.9 : Images de MEB les images MEB des films nanocomposite du MnO_2 -PPy électrodéposés sur acier inoxydable par différentes méthodes : (a) Voltamétrie cyclique, (b) Galvanostatique $I = 4 \text{ mA}$ et (c) Potentiostatique $E = 1.1 \text{ V}$.

2.2. Angle de contact

La Figure III.10 représente les images d'angles de contacts d'une goutte d'eau présent sur le substrat (a) et les films de PPy (b), MnO₂ (c) et PPy-MnO₂ (d).

Le substrat en acier inoxydable et le film PPy dans les photos (a) et (b) montrent un caractère hydrophobe avec une valeur d'angle de contact $\Theta = 91.4^\circ$ et 73.8° , respectivement. La photo (c) montre que le film du MnO₂ présente un caractère hydrophile avec une valeur d'angle de contact $\Theta = 9.9^\circ$. Tandis que le film PPy/MnO₂ dans la photo (d) présente un angle de contact de $\Theta = 37.4^\circ$ (caractère hydrophile), on peut dire donc l'incorporation du MnO₂ dans le film nanocomposite améliore la mouillabilité du PPy en diminuant l'angle de contact d'une manière très significative de $\Theta = 73.8^\circ$ à 37.4° . Cette mouillabilité facilite la diffusion de l'électrolyte dans l'espace intérieur de l'électrode (surface active augmentée) et ainsi réduit la résistance de transfert de charge due à la longueur de diffusion des ions réduite pendant le processus de charge-décharge [43].

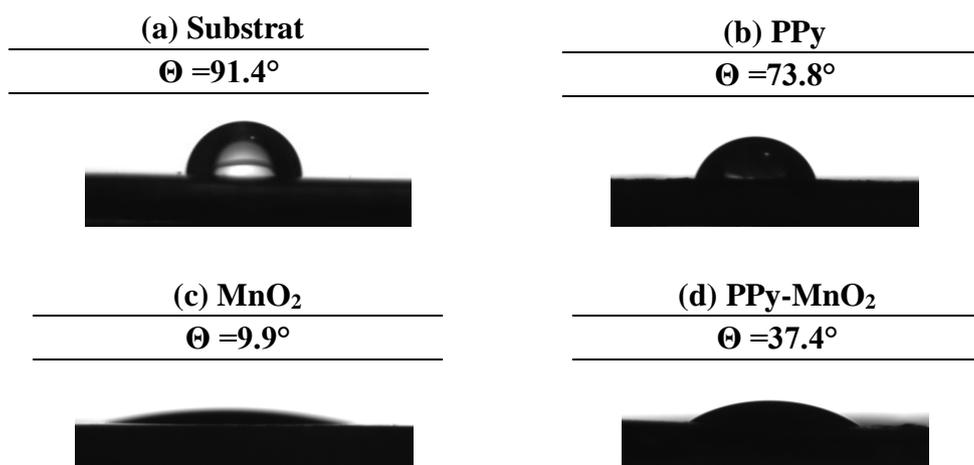


Figure III.10 : Images d'angle de contact d'une goutte d'eau d'une goutte d'eau présent sur le substrat (a) et les films de PPy (b), MnO₂ (c) et de PPy-MnO₂ (d).

3. Caractérisation électrochimique

Les films de polypyrrole, de MnO₂ et de nanocomposite PPy-MnO₂ préparés par différentes méthodes et différents paramètres ont été caractérisés par différentes techniques électrochimiques à savoir la voltamétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique ainsi que des tests de charge-décharge dans un milieu neutre de Na₂SO₄ 1 M.

3.1. Voltamétrie cyclique

Le comportement capacitif des films du polypyrrole et le MnO₂ ont été caractérisé par voltamétrie cyclique dans une solution aqueuse de 1 M de Na₂SO₄. Le potentiel a été balayé

Chapitre III : Résultats et discussions

dans la gamme de potentiel de -0.4 à +0.6 V/ (Ag/AgCl) à différentes vitesses de balayage de 10 à 500 mV/sec.

La figure III.11 représente les voltamogrammes cycliques des films PPy et MnO₂ déposés sur les substrats d'acier inoxydable. On remarque que l'allure des voltamogrammes dans Fig.III.11a et Fig.III.11b présentent un comportement pseudo-capacitif mais possèdent une surface fermée. Notez que l'aire d'une courbe CV représente la charge stockée sur l'électrode. On remarque que l'augmentation de la vitesse de balayage conduit à une distorsion progressive de la forme des voltampérogrammes due au comportement résistif [44]. Ce comportement résistif bien marqué traduit une faible conductivité de l'électrode.

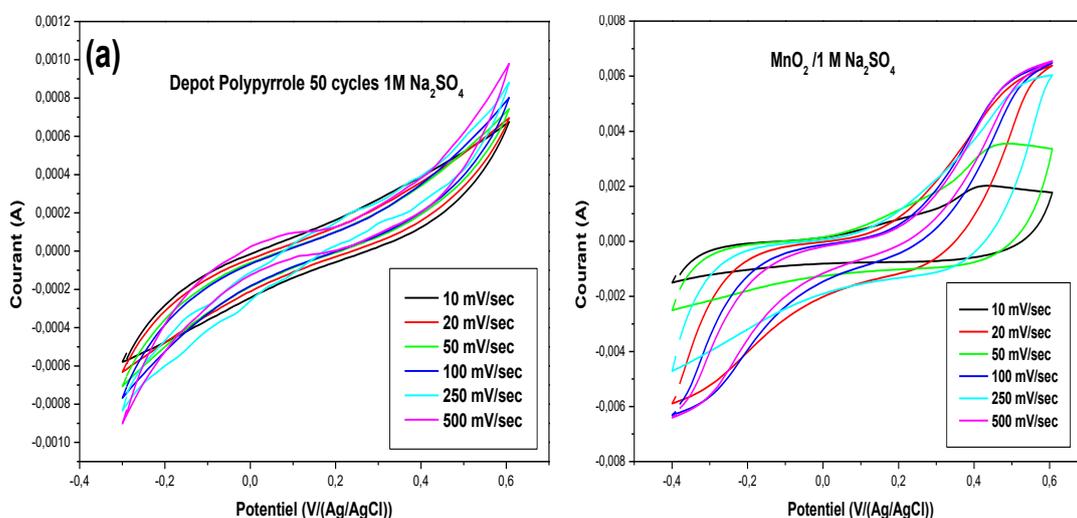


Figure III.11 : Voltamogrammes cycliques des films du PPy (a) et MnO₂ (b) déposés sur les substrats d'acier inoxydable tracés à différentes vitesses de balayage.

3.1.1. Influence de nombre de cycle CV de dépôt sur le comportement capacitif des films préparés par voltamétrie cyclique

La Figure III.12 représente les voltamogrammes cycliques du comportement capacitif des films PPy-MnO₂ dans Na₂SO₄ 1 M, $v_b = 20$ mV/s (films préparés par CV à différents nombres de cycles). Les voltamogrammes cycliques pour tous les films PPy-MnO₂ déposés à différents nombres de cycles présentent un comportement pseudo-capacitif (voir ANNEXE Figure A1). On remarque que le film déposé à 10 cycles présente le meilleur comportement capacitif mais possède une surface large nettement plus grande et une densité de courant de réponse élevée. Le dépôt de film à 10 cycles représente une surface optimale pour avoir le meilleur comportement capacitif, observé en fonction du nombre de cycles. Ceci peut être dû à l'épaisseur du film (la quantité du dépôt) augmente avec l'augmentation du nombre de cycles.

Chapitre III : Résultats et discussions

engendrera la fermeture des sites actifs dans le film qui diminue des pores par conséquent diminue la surface du contact entre l'électrolyte et la matière active.

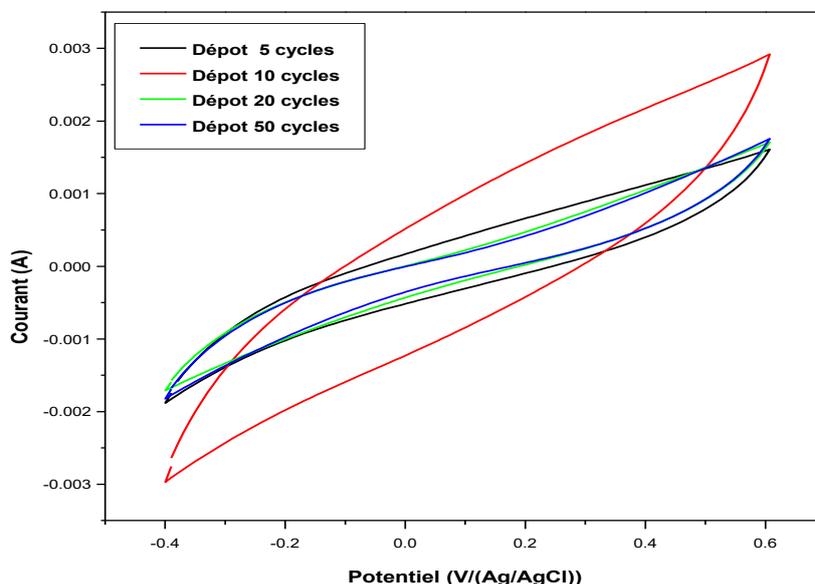


Figure III.12 : Voltammogrammes cycliques du comportement capacitif des films PPy- MnO_2 dans Na_2SO_4 1 M, $vb= 20$ mV/s (films préparés par CV à différent nombre cycles).

3.1.2. Influence de Méthode de dépôt sur le comportement capacitif des films préparés

La figure III.13 représente les voltammogramme cycliques des films PPy- MnO_2 dans Na_2SO_4 1 M (films déposée par différentes méthodes à savoir : la voltamétrie cyclique à 10 cycles, potentiostatique $E=1.1$ V et galvanostatique $I= 4$ mA). Les voltammogrammes cycliques du comportement des films PPy- MnO_2 déposés par la méthode potentiostatique $E=1.1$ V sont présentés dans l'ANNEXE Figure A3. On remarque que le film déposé par la galvanostatique $I=4$ mA présente des densités de courant plus grandes et montre une large surface de voltammogramme qui traduit un meilleur comportement capacitif par rapport aux autres films déposés par les autres méthodes. Il pourrait être associé à un meilleur espacement des sites actifs et à une faible compacité de la structure facilitant la diffusion des ions d'électrolyte au sein de la structure en augmentant la surface du contacte et la capacité du stockage des charges électriques. A partir de ces voltammogramme on sélection la méthode de dépôt galvanostatique (4 mA) pour la suite de notre travail.

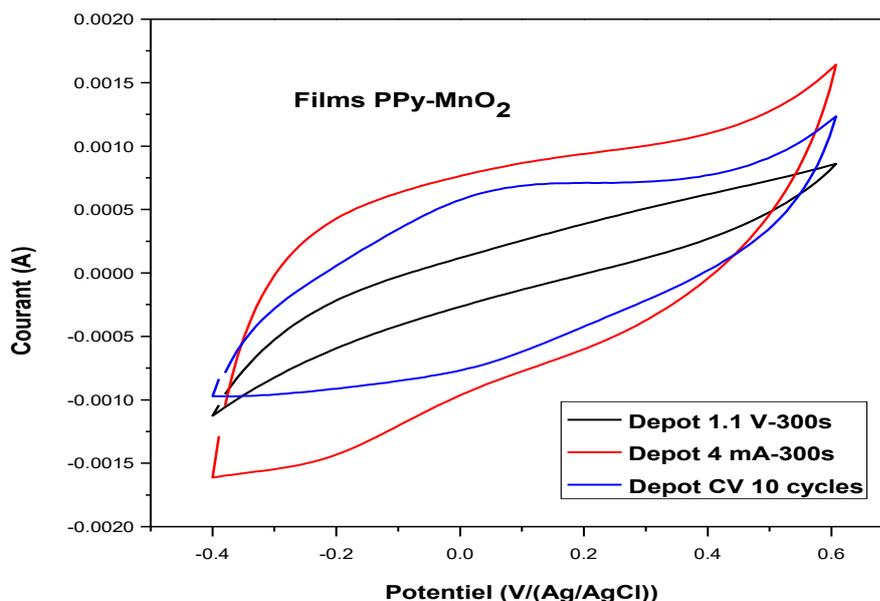


Figure III.13 : Voltammogramme cycliques des films PPy- MnO_2 dans 1 M Na_2SO_4 1 M (films déposée par différentes méthodes à savoir : la voltamétrie cyclique à 10 cycles, potentiostatique $E=1.1$ V et galvanostatique $I= 4$ mA).

3.1.3. Influence de pH de la solution de dépôt sur le comportement capacitif des films PPy- MnO_2

La figure III.14 représente les voltammogrammes cycliques du comportement capacitif des films PPy- MnO_2 dans Na_2SO_4 1 M, $v_b= 20$ mV/sec (Films préparés par galvanostatie 4 mA, déposé dans différent pH de la solution). Le pH de la solution de dépôt a été fixé par l'ajout de l'acide sulfurique 1 M. Les voltammogrammes cycliques pour tous les films PPy- MnO_2 déposés à différents pH présentent un comportement capacitif (voir ANNEXE Figure A2). On remarque que la courbe du film PPy- MnO_2 déposé à pH=1 présente le meilleur comportement capacitif approche du comportement idéale rectangulaire traduit par la largeur du voltammogramme. On remarque que l'aire des voltammogrammes diminue de manière significative lorsque les valeurs de pH augmentent de 1 à 4. Cela peut s'expliquer par le fait que la diminution du pH augmente la présence des H^+ et SO_4^{2-} permet l'augmentation de la solvataion du monomère PPy et permis d'augmenté l'oxydation des ions Mn^{2+} en MnO_2 favorisant le processus de co-déposition et électropolymérisation en améliorant les performances des films préparés [45].

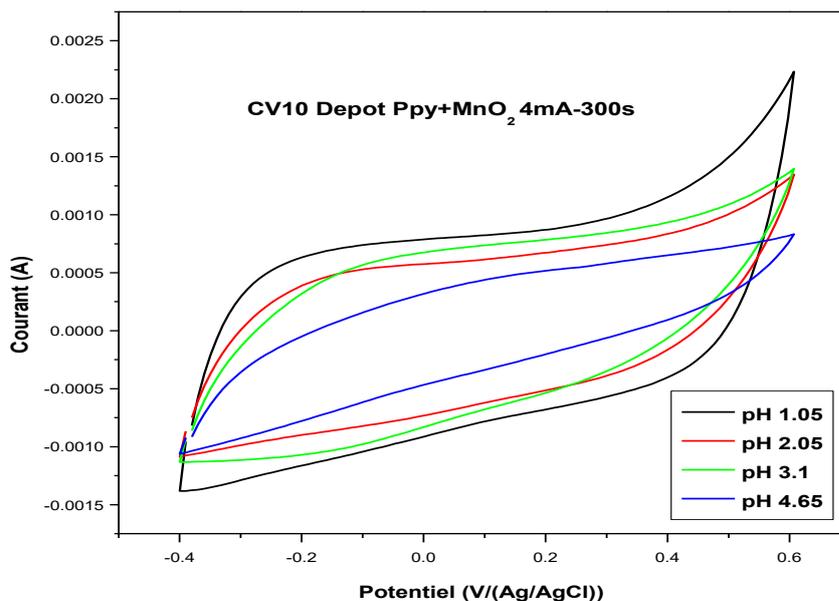


Figure III.14 : Voltamogrammes cycliques du comportement capacitif des films PPy- MnO₂ dans Na₂SO₄ 1 M, vb= 20 mV/sec (Films préparés par galvanostampe 4 mA, déposés dans différents pH de la solution).

3.1.4. Comparaison du comportement capacitif des films du PPy, MnO₂ et PPy-MnO₂

La Figure III.15 représente les voltamogrammes cycliques du comportement capacitif des films du PPy, MnO₂ et PPy-MnO₂. On observe une nette amélioration dans le comportement capacitif du film PPy-MnO₂ peut être attribuée à la diminution de la résistance interne du fait que les chaînes PPy hautement conductrices adhèrent aux particules du MnO₂ [45]. L'électrode nanocomposite PPy-MnO₂ présente une meilleure capacité de stockage de charge.

Chapitre III : Résultats et discussions

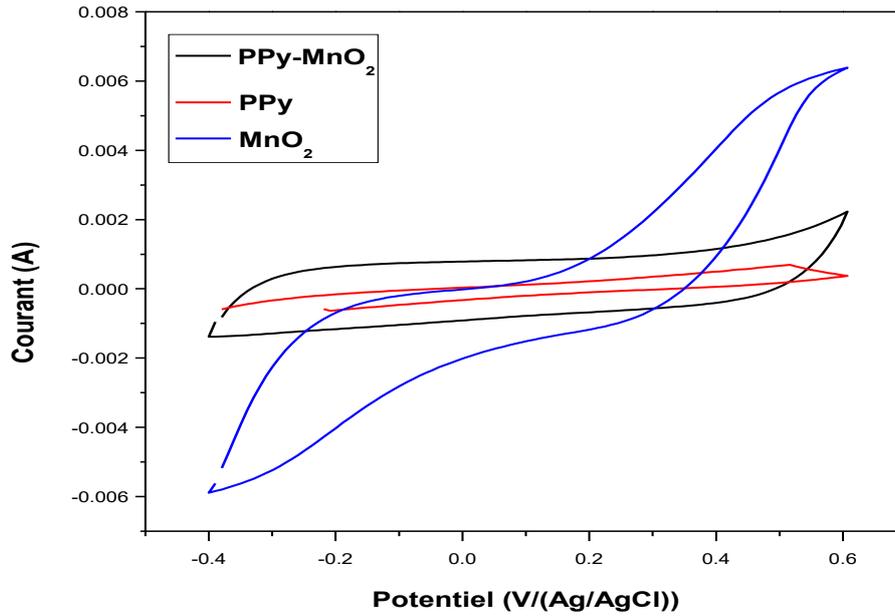


Figure III.15 : Voltamogrammes cyclique du comportement capacitif des films du PPY, MnO_2 et PPY- MnO_2 dans Na_2SO_4 1 M, $vb= 20$ mV/sec.

3.1.5. Calcul de la capacité et l'énergie spécifiques

La capacité spécifique capacitance, C_s (F/cm²) et l'énergie spécifiques, ont été estimé à partir des voltamogrammes cyclique en utilisant les équations suivantes [46] :

$$C_s = \frac{\int j dV}{2.V.r}$$

$$E_s = \frac{1}{2} C_s . V$$

C_s = capacité spécifique (F/cm²)

j = densité de courant (A/cm²)

V = fenêtre de potentiel (V)

r = taux de balayage (V/cm²)

E_s = l'énergie spécifique (Wh/cm²)

La Figure III.16 présente les tracés de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage des films de polypyrrole et MnO_2 . Nous remarquons que l'augmentation de la vitesse de balayage engendre la diminution de la capacité spécifique de l'électrode. Selon Yang et Liu [47], l'augmentation de la vitesse de balayage a un effet direct sur la diffusion des ions de l'électrolyte à la surface de l'électrode.

Chapitre III : Résultats et discussions

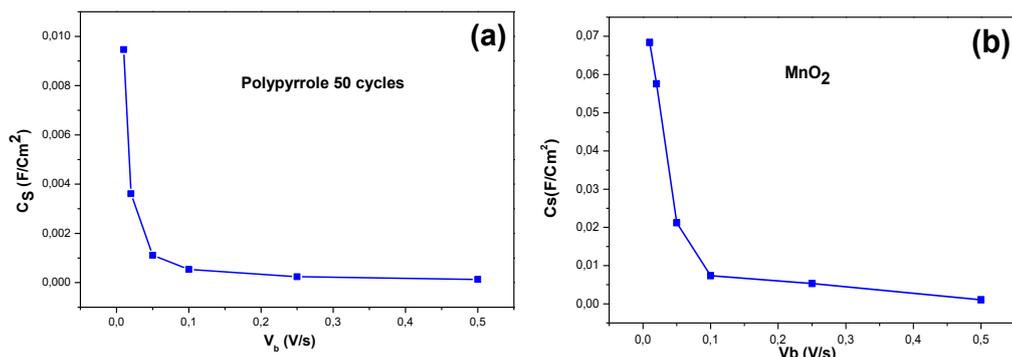


Figure III.16 : Tracés de la capacité spécifique en fonction de vitesse de balayage : (a) film de PPy et (b) film de MnO_2 .

Les tableaux III.1 et III.2 représentent les valeurs des capacités et énergies spécifiques des films de PPy et MnO_2 calculés à partir des Courbes CV. Le film de PPy présente les meilleures capacités et énergie spécifiques de 9.46 mF/cm^2 et $0,00473 \text{ Wh/cm}^2$ à une vitesse de 10 mVs^{-1} . Tandis qu'elles sont de 68.4 mF/cm^2 et $0,0341 \text{ wh/cm}^2$ pour le film de MnO_2 .

Selon Zhang et al. [48], les vitesses de balayage faibles permettent la diffusion des ions de l'électrolyte vers toute la surface de l'électrode, 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 dans les figures A1 et A2 dans l'annexe. Les mêmes conclusions ont été signalées par Wang et al. Dans le cas du nanocomposite $MnO_2/poly$ (aniline-co-o-anisidine) [49]. En général, les études sur des électrodes de supercondensateurs sont restreintes à des vitesses de balayage faibles. Ces conditions sont néanmoins suffisantes pour des systèmes industriels qui nécessitent des performances limitées au domaine du portable [50]. De nombreux travaux présentés dans la littérature donnent différentes valeurs de la capacité spécifique selon la méthode de synthèse utilisée.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1 : Valeurs des capacités et énergies spécifiques de film polypyrrole calculés à partir des courbes CV.

v_b (V/sec)	surface	Capacité spécifique (F/cm ²)	Energie spécifique (Wh/cm ²)
0,01	1,89E-04	0,009465978	0,004732989
0,02	1,44E-04	0,003608745	0,001804372
0,05	1,11E-04	0,001112048	0,000556024
0,1	1,07E-04	0,000536184	0,000268092
0,25	1,18E-04	0,000235709	0,000117855
0,5	1,28E-04	0,000127649	6,38247E-05

Tableau III.2 : Valeurs des capacités et énergies spécifiques de MnO₂ calculés à partir des courbes CV.

v_b (V/sec)	Surface	Capacité spécifique (F/cm ²)	Energie spécifique (Wh/cm ²)
0,01	1,37E-03	6,84E-02	0,034189013
0,02	2,30E-03	5,76E-02	0,028791217
0,05	2,12E-03	2,12E-02	0,010606265
0,1	1,47E-03	7,34E-03	0,003672121
0,25	2,66E-03	5,32E-03	0,002658311
0,5	1,04E-03	1,04E-03	0,000519273

La figure III.17 représente la courbe de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage de film PPy-MnO₂ préparé par CV à différentes nombre cycles. On remarque que les films de PPy/MnO₂ présente le même comportement que les films du PPy et MnO₂, la capacité spécifique diminue avec l'augmentation de la vitesse de balayage. D'après les résultats dans le tableau III.3 ci-dessus, la meilleure capacité et l'énergie spécifique ont été présenté par le dépôt D10 (le film déposé à 10 cycles) par rapport aux autres films (D5, D20 et D50), elles sont de 39.42 mF/cm² et 5.47 10⁻⁶ Wh/cm² respectivement, dans $v_b=10$ mV/sec. Selon Yang et Liu [48], l'augmentation de la vitesse de balayage a un effet direct sur la diffusion des ions de l'électrolyte à la surface de l'électrode.

Chapitre III : Résultats et discussions

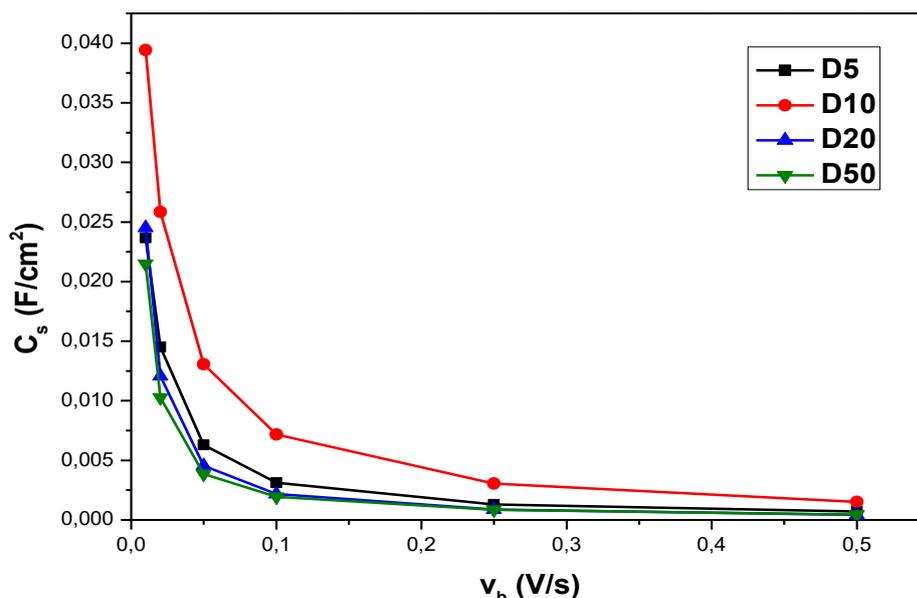


Figure III.17 : Tracés de la capacité spécifique en fonction de vitesse de balayage des films PPy-MnO₂ dans Na₂SO₄ 1 M, (films préparés par CV à différent nombre cycles).

Tableau III.3 : Valeurs des capacités et énergies spécifiques des films PPy/MnO₂ préparés par CV à différent nombre cycles.

v_b (V/sec)	Capacité spécifique (F/cm ²)				Energie spécifique (Wh/cm ²)			
	D5	D10	D20	D50	D5	D10	D20	D50
0,01	2,37E-02	0,039426975	0,024511695	0,021494238	3,28601E-06	5,47597E-06	3,4044E-06	2,98531E-06
0,02	1,45E-02	0,025829777	0,012079318	0,010267166	2,01469E-06	3,58747E-06	1,67768E-06	1,426E-06
0,05	6,29E-03	0,013057404	0,004549695	0,00385553	8,74216E-07	1,81353E-06	6,31902E-07	5,3549E-07
0,1	3,13E-03	0,007163791	0,002174447	0,001940098	4,35052E-07	9,94971E-07	3,02007E-07	2,69458E-07
0,25	1,30E-03	0,003060299	0,000869155	0,000840873	1,7987E-07	4,25042E-07	1,20716E-07	1,16788E-07
0,5	7,08E-04	0,001506097	0,000429885	0,000449648	9,83264E-08	2,0918E-07	5,97062E-08	6,24511E-08

La Figure III.18 présente les tracés de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage des films PPy/MnO₂ dans Na₂SO₄ 1 M (films déposés par différentes méthodes à savoir : la voltamétrie cyclique à 10 cycles, potentiostatique E=1.1 V et galvanostatique I= 4 mA). Nous remarquons dans tous les tracés que l'augmentation de la vitesse de balayage engendre la diminution de la capacité spécifique de l'électrode qui a un effet direct sur la diffusion des ions de l'électrolyte à la surface de l'électrode. Le film de PPy/MnO₂ déposé par la méthode galvanostatique I= 4 mA montre les capacités spécifiques plus élevées dans toutes les vitesses de balayages. Le film de PPy/MnO₂ préparé I= 4 mA présente la

Chapitre III : Résultats et discussions

meilleures capacité et énergie spécifiques de 76.2 mF/cm² elle de 39.42 et 20.65 mF/cm² à une vitesse de 10 mVs⁻¹ pour les dépôts CV 10 et à E=1.1 V, respectivement.

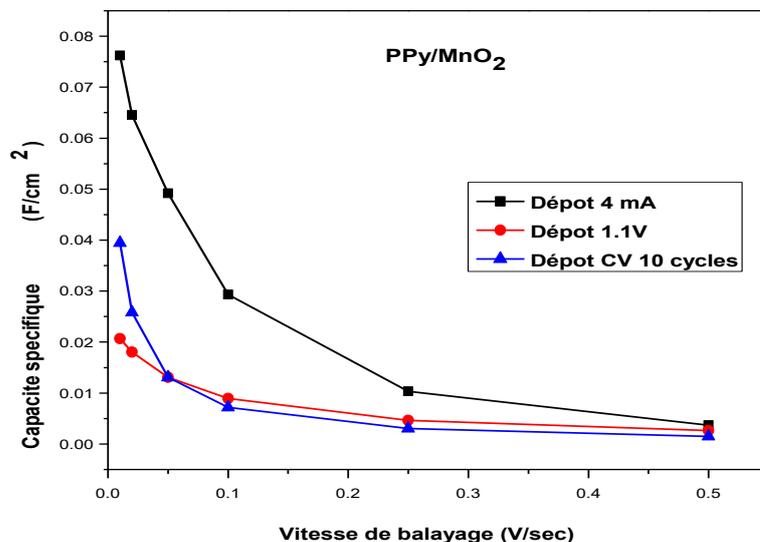


Figure III.18 : Tracés de la capacité spécifique en fonction de vitesse de balayage des films PPy-MnO₂ dans Na₂SO₄ 1 M (films déposée par différentes méthodes à savoir : la voltamétrie cyclique à 10 cycles, potentiostatique E=1.1 V et galvanostatique I= 4 mA).

Tableau III.4 : Valeurs des capacités et énergies spécifiques des films PPy- MnO₂ préparés par la méthode potentiostatique E=1.1 V).

v_b (V/sec)	Surface	Capacité spécifique (F/cm ²)	Energie spécifique (Wh/cm ²)
0,01	4,13E-04	0,020654415	0,010327208
0,02	7,21E-04	0,018025091	0,009012545
0,05	1,31E-03	0,013074981	0,00653749
0,1	1,78E-03	0,008912539	0,004456269
0,25	2,33E-03	0,004655761	0,00232788
0,5	2,63E-03	0,002627967	1,31E-03

La figure III.19 représente la courbe de la capacité spécifique de PPy-MnO₂ à 4 mA en fonction de vitesse de balayage à différent pH. Nous remarquons que l'augmentation de la vitesse de balayage engendre la diminution de la capacité spécifique de l'électrode. Le film préparés à pH=1 présente les capacités spécifiques les plus élevées et les meilleure capacités et énergies spécifiques ont été atteint 76.2 mF/cm² et 1.05 10⁻⁵ Wh/cm² à une vitesse de 10 mV/sec (Tableau II.5).

Chapitre III : Résultats et discussions

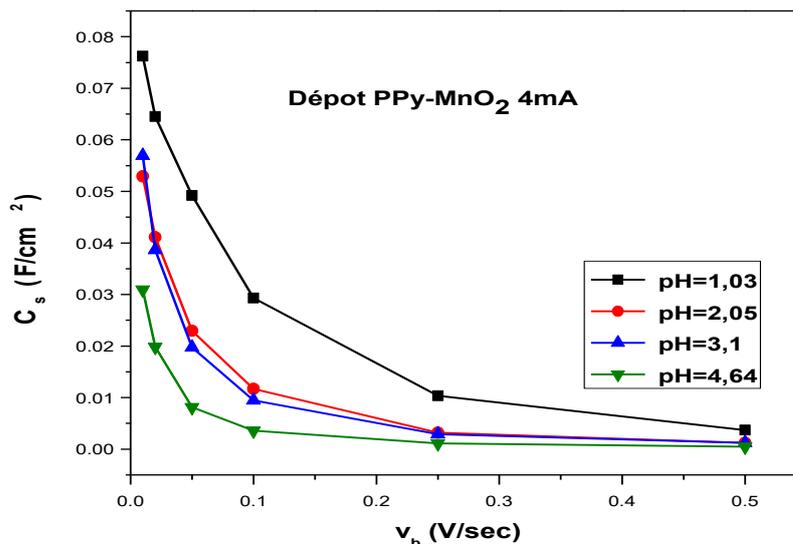


Figure III.19 : Tracés de la capacité spécifique en fonction de vitesses de balayage des films PPy-MnO₂ préparés par galvanomètre $I=4$ mA à différent pH de la solution de dépôt.

Tableau III.5 : Valeurs des capacités et énergies spécifiques des films PPy- MnO₂ préparés par galvanomètre $I=4$ mA à différent pH.

v_b (V/sec)	Capacité spécifique (F/cm ²)				Energie spécifique (Wh/cm ²)			
	pH 1,03	pH 2,05	pH 3,1	pH 4,64	pH 1,03	pH 2,05	pH 3,1	pH 4,64
0,01	7,62E-02	0,052900425	0,056904542	0,030939606	1,05857E-05	7,34728E-06	7,90341E-06	4,29717E-06
0,02	6,45E-02	0,041097837	0,038632092	0,019832483	8,95834E-06	5,70803E-06	5,36557E-06	2,75451E-06
0,05	4,92E-02	0,022954022	0,019738278	0,00814585	6,83222E-06	3,18806E-06	2,74143E-06	1,13137E-06
0,1	2,93E-02	0,011705371	0,009446315	0,00358587	4,06826E-06	1,62575E-06	1,31199E-06	4,98038E-07
0,25	1,04E-02	0,003203596	0,002904114	0,001128802	1,43844E-06	4,44944E-07	4,03349E-07	1,56778E-07
0,5	3,71E-03	0,001203651	0,001196049	0,000456379	5,15698E-07	1,67174E-07	1,66118E-07	6,3386E-08

Une telle comparaison peut être clairement observée sur la figure III.20. À la faible vitesse de balayage de 10 mV/sec, les électrodes de MnO₂ et nanocomposite PPy-MnO₂ présentent des capacités et énergies spécifiques élevées sont de 68.4 mF/cm², 76.2 mF/cm² et 0.034 Wh/cm², 1.058 Wh/cm² respectivement, tandis que à toutes autres vitesses de balayage l'électrode nanocomposite PPy-MnO₂ fournit toujours une capacité spécifique et l'énergie spécifique plus élevée par rapport au PPy et MnO₂.

La capacité spécifique grandement améliorée de nanocomposite PPy-MnO₂ est principalement attribué à la conductivité accrue et les effets synergiques du MnO₂ et du PPy. D'autre part, la présence de MnO₂ peut relier les chaînes PPy et offrir de courts trajets

d'électrons entre les chaînes conjuguées PPy, facilitant ainsi le comportement conducteur de PPy et permis le maximum possible du stockage charge [51].

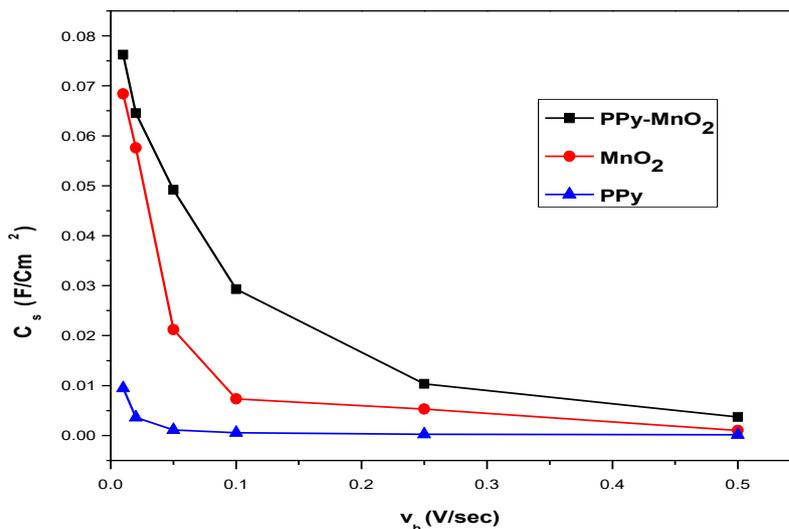


Figure III.20 : Comparaison des tracés de la capacité spécifique en fonction de vitesses de balayage des films PPy, MnO₂ et PPy- MnO₂.

3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Nous avons effectué la caractérisation électrochimique par le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique (SIE) des films de PPy, MnO₂ et PPy-MnO₂ dans une solution de Na₂SO₄ 1 M au potentiel d'abandon (potentiel en circuit ouvert).

La figure III.21 représente les diagrammes d'impédances électrochimiques obtenues dans Na₂SO₄ 1 M des films PPy-MnO₂ déposés par voltamétrie cyclique à différents cycles.

Les diagrammes dans la figure III.22 traduisent la prédominance de deux processus. Aux fréquences élevées, on observe une boucle capacitive ou demi-cercle qui peut être attribué à la résistance de transfert de charge et à la capacité de double couche ; il s'agit donc d'un processus régi par le transfert de charge. Ce demi-cercle capacitif est suivi d'une branche ascendante caractéristique d'un processus pseudo-capacitif présenté par un angle d'inclinaison entre 45° et 90°. En effet, le diamètre de la boucle haute fréquence représentée sur la courbe de films PPy/MnO₂ déposé à 10 cycles se réduit par rapport à d'autres films, donc le film D10 présente une faible résistance au transfert de charge et une résistance à la diffusion ionique, elle de 200 Ω (Tableau III.6), ce qui entraîne une faible polarisation et une conductivité électrique supérieure. Re représente la résistance d'électrolyte elle à 5 Ω. Il est évident que nombre de cycle de déposition (autrement reflète l'épaisseur du film) a diminué la résistance au transfert de charge, ce qui reflète l'augmentation de transfert de charge sur les

Chapitre III : Résultats et discussions

sites actifs de film. Ce qui peut être attribué à la diminution de la longueur du trajet de diffusion en raison de la présence de porosité dans l'électrode. Ceci est en concordance avec les résultats du CV ci-décus.

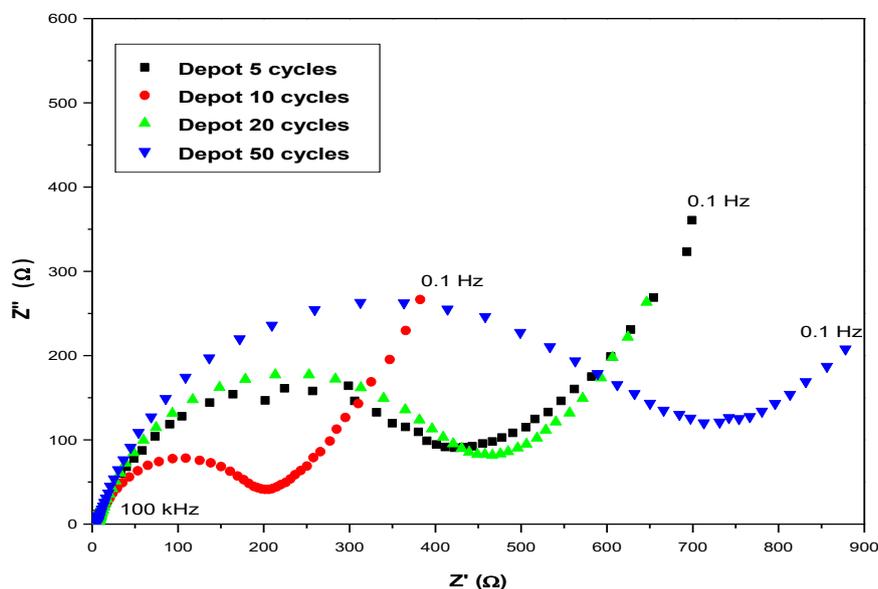


Figure III.21 : Diagramme SIE des films PPy- MnO₂ déposés par voltamétrie cyclique à différents cycles.

Tableau III.6 : Valeurs des résistances d'électrolyte et de transfert de charge des films PPy- MnO₂ déposés par voltamétrie cyclique à différents cycles déterminées à partir des diagrammes SIE.

nbre de cycles de dépôt	D5	D10	D20	D50
Re (Ω)	5	5	5	5
Rt (Ω)	450	200	500	750

La figure III.22 représente les diagrammes d'impédances électrochimiques obtenues dans Na₂SO₄ 1 M des films PPy-MnO₂ déposés par différentes méthodes à savoir voltamétrie cyclique (10 cycles), galvanostatique (4 mA) et potentiostatique (1.1 V).

Les diagrammes dans la figure III.22 présentent le même comportement que les premiers tests, transfert de charge suivi par le comportement pseudo-capacitif. En remarque bien que le film obtenu par dépôt galvanostatique (4 mA) montre une baisse très significative dans la résistance au transfert de charge elle de 120 Ω (voir le tableau III.7) ce qui traduit une conductivité électrique supérieure. Ceci reflète l'augmentation de transfert de charge sur les sites actifs de film. Ce résultat il est en concordance avec les résultats du CV ci-décus.

Chapitre III : Résultats et discussions

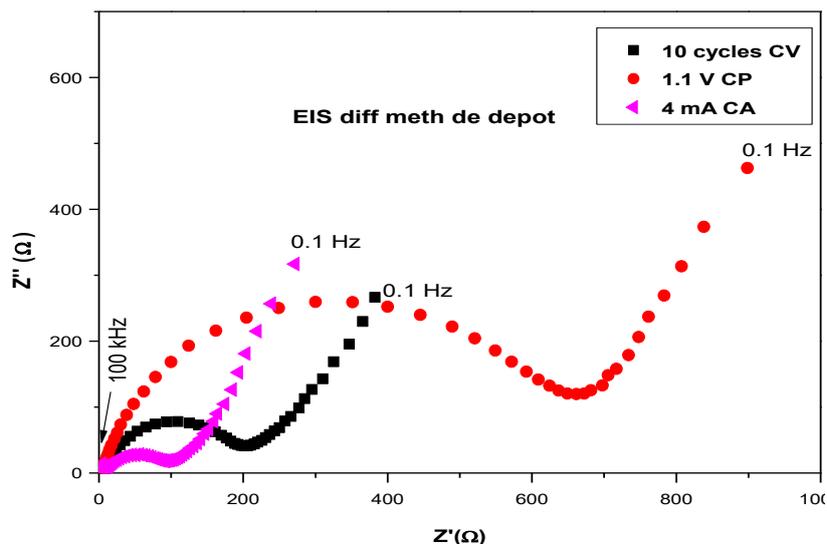


Figure III.22 : Diagramme SIE des films PPy- MnO_2 préparés par différentes méthodes : voltamétrie cyclique à 10 cycles, potentiostatique $E=1.1$ V et galvanostatique $I= 4$ mA).

Tableau III.7 : Valeurs des résistances d'électrolyte et de transfert de charge des films PPy- MnO_2 déposés par différentes méthodes déterminées à partir des diagrammes SIE.

Méthode de dépôt	10 cycles CV	1.1 V CP	4 mA CA
Re (Ω)	5	5	5
Rt (Ω)	120	750	100

La figure III.23 représente les diagrammes d'impédances électrochimiques obtenues dans Na_2SO_4 1 M des films PPy- MnO_2 obtenus par déposition galvanostatique (4 mA) à différents pH de la solution de dépôt.

Les diagrammes dans la figure III.23 présente le même comportement que les premiers tests, transfert de charge suivi par le comportement pseudo-capacitif. En remarque bien que le film obtenu par déposition galvanostatique (4 mA) montre une diminution dramatique dans la résistance au transfert de charge elle de 65 Ω (voir le tableau III.8) ce qui traduit une très bonne conductivité électrique. Ceci reflète l'augmentation de transfert de charge sur les sites actifs de film. Ce résultat est très encourageant et confirme bien les résultats obtenu par les tracés du CV ci-déçus.

Chapitre III : Résultats et discussions

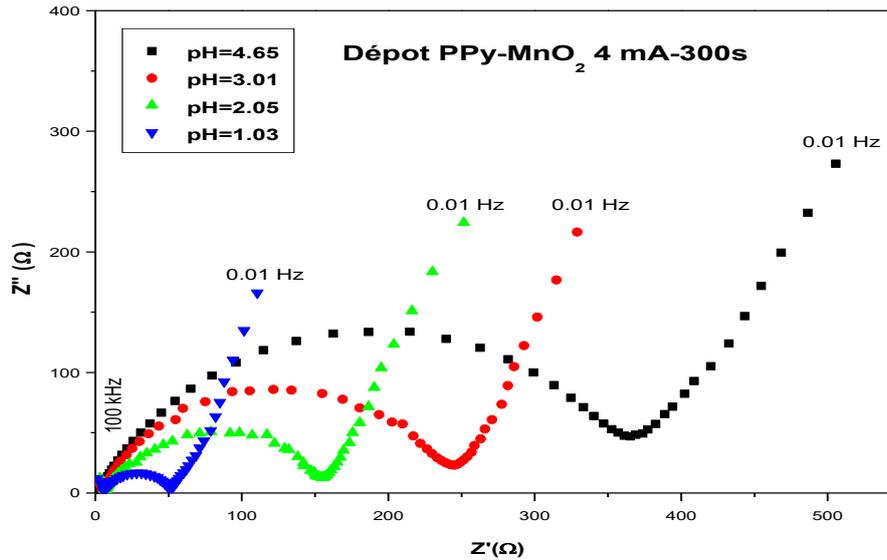


Figure III.23 : Diagramme SIE des films PPy- MnO₂ préparés par galvanométrie I= 4 mA à différent pH.

Tableau III.8 : Valeurs des résistances d'électrolyte et de transfert de charge des films PPy- MnO₂ déposés à différents pH de la solution déterminées à partir des diagrammes SIE.

pH	1.03	2.05	3.01	4.65
Re (Ω)	5	5	5	5
Rt (Ω)	65	160	250	380

La figure III.24 représente la comparaison des digrammes d'impédance électrochimique des films de PPy, MnO₂ et PPy-MnO₂ dans 1 M Na₂SO₄.

Toutes les courbes sont composées d'un arc dans la région des hautes fréquences et d'une ligne droite dans la gamme des basses fréquences. Le diamètre de l'arc 1 dans la courbe de film PPy-MO₂ est inférieur ($R_{tc} = 65 \Omega$) à celui de PPy et MnO₂ ($R_{tc} = 750$ bet 1600Ω respectivement, Tableau III.9), ce qui signifie que les charges peuvent être transférées plus facilement dans PPy-MO₂, car le diamètre de l'arc correspond à la résistance de transfert de charge de l'électrode. De plus, le film PPy-MO₂ présente une ligne plus verticale dans la gamme des basses fréquences que les deux autres, indiquant sa résistance à la diffusion est inférieure. Ces résultats suggèrent que le film PPy-MO₂ présente de meilleures performances capacitives avec une faible résistance au transfert de charge et une résistance à la diffusion.

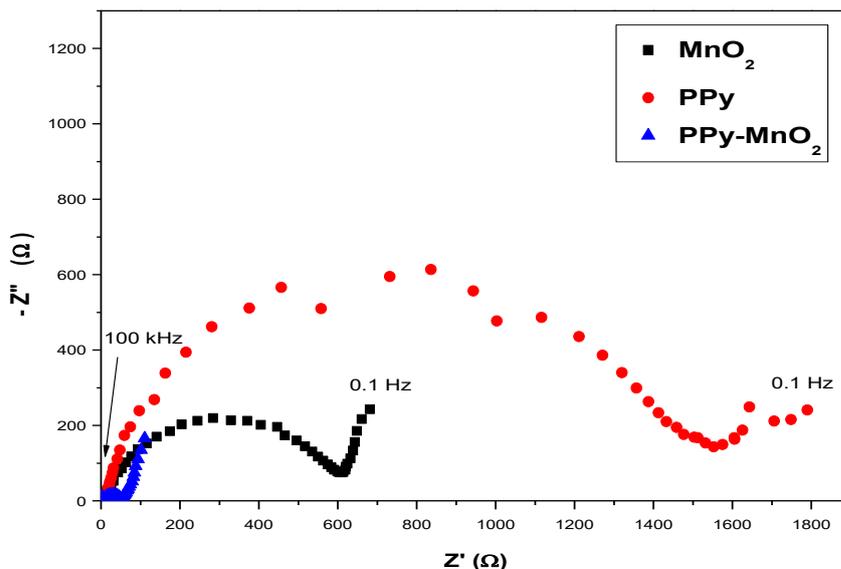


Figure III.24 : représentation la comparaison de spectroscopie d'impédance électrochimique entre le PPy, MnO₂ et PPy- MnO₂.

Tableau III.9 : Valeurs des résistances d'électrolyte et de transfert de charge des films PPy, MnO₂ et nanocomposite PPy- MnO₂ déterminées à partir des diagrammes SIE.

Film	MnO ₂	PPy	PPy-MnO ₂
Re (Ω)	5	5	5
Rt (Ω)	1600	750	65

3.3. Charge-décharge galvanostatique

Afin d'évaluer les performances électrochimiques (capacité du stockage de charge) des films nanocomposites du PPy-MnO₂ préparés, nous avons enregistré les courbes de charge-décharge galvanostatique (courant imposé) d'un demi supercondensateur dans une solution aqueuse de Na₂SO₄ 1 M (système à trois électrodes).

La capacité spécifique, Cs (F/cm²), a été estimée à partir des courbes de charge-décharge galvanostatique en utilisant l'équation suivante [52] :

$$Cs = \frac{I \Delta t}{m \Delta V}$$

Cs : capacité spécifique (F/cm²)

I : courant de décharge (A)

T : temps de décharge (sec)

M : la masse des matières actives (g)

ΔV : fenêtre de potentiel (V)

Chapitre III : Résultats et discussions

La figure III.25 représente les cycles de charge-décharge obtenus avec les films de polypyrrole (a) et de MnO_2 (b) a courant imposé de 0.5 mA. Ces cycles ont permis de calculer la capacitance spécifique de la demi-surcapacité. La valeur de capacitance spécifique à une densité de courant de 0.5 mA est d'environ de 39.915 mF/cm^2 pour le MnO_2 et de 8.52 mF/cm^2 pour polypyrrole. La demi-surcapacité de MnO_2 montre un temps de décharge plus long que celle de PPy qui est de 78 sec et 24 sec, respectivement. Les demi-surcapacités montrent une chute ohmique, il est d'environ 0.2 V pour le MnO_2 et de 0.6 V pour le PPy confirmant le comportement résistif bien marqué dans les courbes CV.

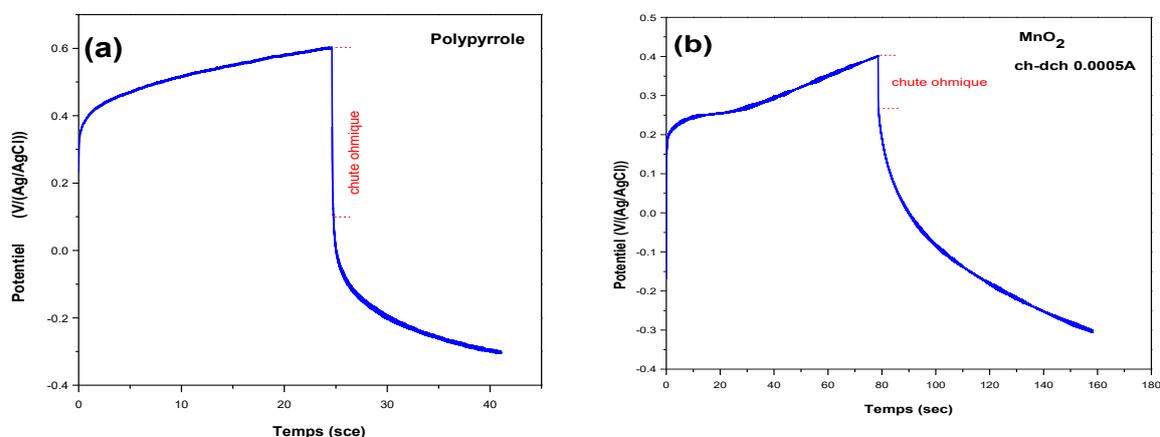


Figure III.25 : Courbe de charge-décharge des demi-capacités des films : a) polypyrrole et b) MnO_2 , au courant de 0.5 mA.

La figure III.26 montre les cycles de charge-décharge obtenus a courant de 0.5 mA avec les films PPy- MnO_2 déposés par voltamétrie cyclique à différent cycles. Les demi-surcapacités montrent une chute ohmique dans tous les cas. Le film D10 du PPy- MnO_2 diminue la chute de 0.6 V jusqu'à 0.15 V. De plus, la demi-surcapacités du film préparé à 10 cycles montre le meilleur temps de décharge avoisine les 194 sec, avec une meilleure capacitance spécifique de 95.46 mF/cm^2 à une densité de courant de 0.5 mA. On constate que l'incorporation du MnO_2 dans le film de PPy améliore sa conductivité par conséquent sa capacité de stockage de charge confirmant les résultats des courbes CV et SIE.

Chapitre III : Résultats et discussions

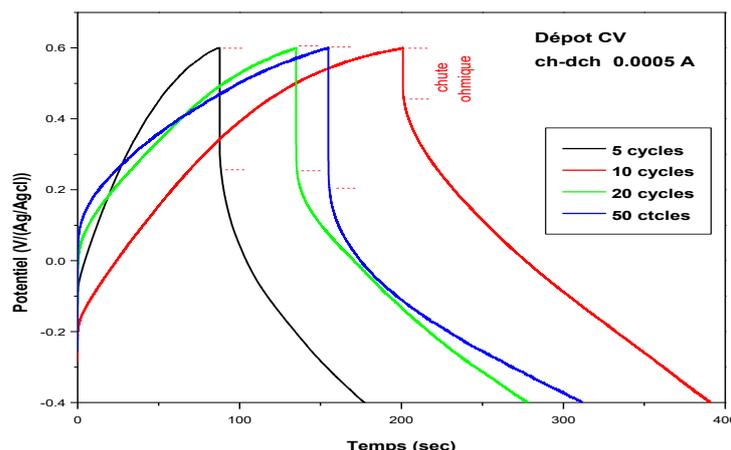


Figure III.26 : Courbes de charge-décharge obtenus a courant imposé de 5 mA avec les films PPy-MnO₂ déposés par voltamétrie cyclique à différent cycles.

La figure III.27 représente les cycles de charge-décharge obtenus a courant de 0.5 mA avec les films PPy-MnO₂ préparés par différentes méthodes : voltamétrie cyclique à 10 cycles, potentiostatique E=1.1 V et galvanostatique I= 4 mA.

On constate que toutes les courbes montrent une chute ohmique. Le demi-supercapacités film déposé à 4 mA montre le meilleur temps de décharge avoisine les 200 sec, avec une meilleure capacitance spécifique par rapporte aux autres méthodes de dépôt.

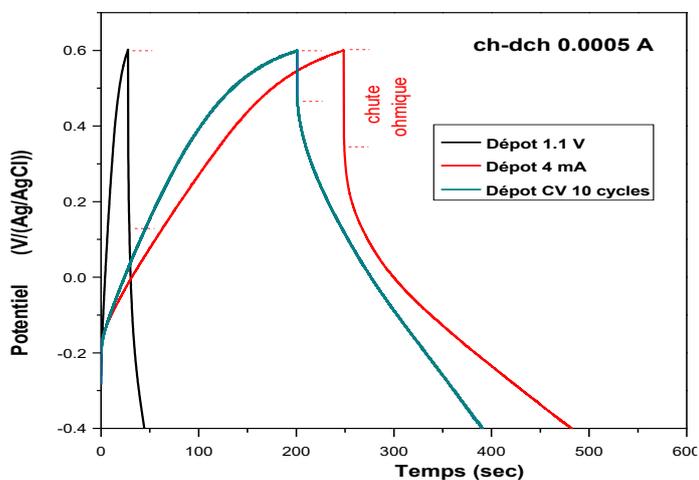


Figure III.27 : Courbes de charge-décharge obtenus a courant de 0.5 mA avec les films PPy/ MnO₂ préparés par différentes méthodes : voltamétrie cyclique à 10 cycles, potentiostatique E=1.1 V et galvanostatique I= 4 mA).

La figure III.28 représente les cycles de charge-décharge obtenus a courant de 0.5 mA avec les films PPy/MnO₂ préparés par la galvanostatique (I= 4 mA) à différents pH de la solution. Les demi-surcapacités montrent une petite chute ohmique dans ce cas de dépôt. Le film du PPy-MnO₂ déposé à pH=1.03 diminue la chute d'une manière dramatique jusqu'à 0.02 V. De plus, sa demi-supercapacités montre un temps de décharge plus long (244 sec)

Chapitre III : Résultats et discussions

avec une meilleure capacitance spécifique de 102.235 F/cm^2 à une densité de courant de 0.5 mA . On constate que cette méthode de dépôt à pH très acide améliore nettement la conductivité des films nanocomposites PPy-MnO₂ par conséquent leur capacité de stockage de charge confirmant les résultats obtenus des courbes CV et SIE.

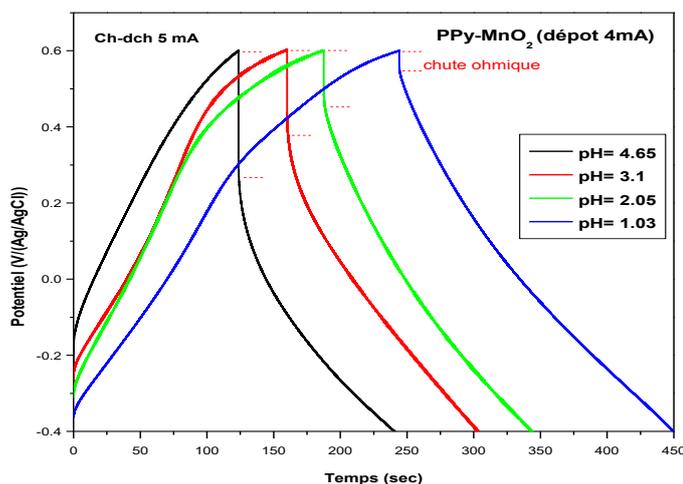


Figure III.28 : Courbes de charge-décharge obtenus a courant de 0.5 mA avec les films PPy- MnO_2 préparés par la galvanostatique ($I= 4 \text{ mA}$) à différents pH de la solution.

La figure III.29 représente les courbes comparatives de charge-décharge des demi-capacités des films du polypyrrole, MnO₂ et au courant de 0.5 mA .

La demi-supercapacités du nanocomposite PPy-MnO₂ montre les meilleures performances par rapport à celles de Polypyrrole et de MnO₂, temps de décharge plus long et une capacitance spécifique meilleure. Révélant la contribution synergique et pseudo-capacitive du PPy et les particules de MnO₂ [53].

On constate que la méthode de dépôt galvanostatique à pH très acide améliore nettement la conductivité des films nanocomposites PPy-MnO₂ et leur capacité de stockage de charge électrique. Par conséquent, le nanocomposite PPy-MnO₂ est un matériau prometteur pour la fabrication d'un supercondensateur hautes performances.

Chapitre III : Résultats et discussions

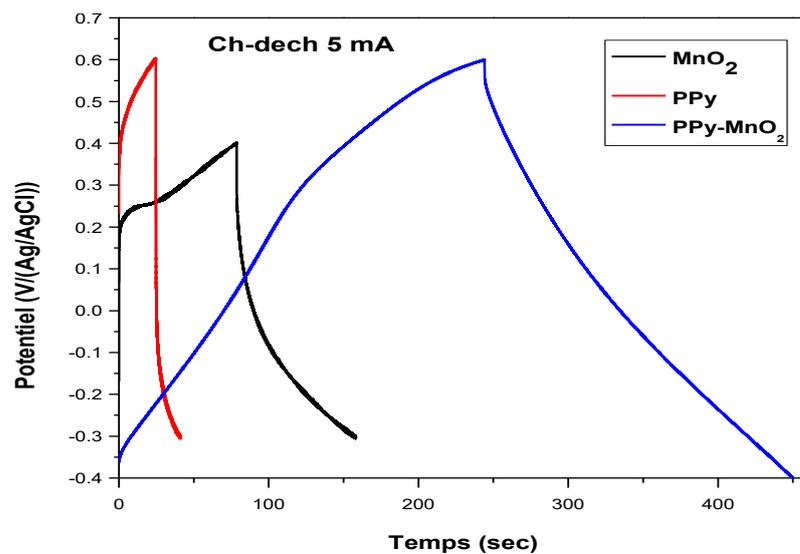


Figure III.29 : Représentation la comparatif des courbes de charge-décharge des demi capacités des films : a) polypyrrole et b) MnO_2 , et c $PPy-MnO_2$, au courant de 0.5 mA.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de recherche a porté sur l'élaboration et la caractérisation des films nanocomposites à base d'un polymère conducteur polypyrrole (PPy) et l'oxyde métallique dioxyde de manganèse (MnO_2) utilisé comme matrice et renforts afin d'améliorer leurs conductivité électrique et les performances capacitives, en vue d'utiliser comme électrodes dans les supercondensateurs.

En premier lieu, nous avons élaborés des films de polypyrrole, MnO_2 et PPy- MnO_2 par électrodéposition sur un substrat d'acier inoxydable dans un électrolyte aqueux contenant 0.1 M du monomère de pyrrole et $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.3 M. L'influence de plusieurs facteurs de synthèse a été examinée pour obtenir les paramètres optimaux. L'étude de l'influence de la méthode de déposition, le nombre de cycles de dépôt par voltamétrie cyclique et le pH sur l'électrodéposition fait ressortir l'obtention du meilleur rendement de dépôt par la méthode galvanostatique à $\text{pH}=1.03$ pendant 300 sec.

Les résultats de la caractérisation morphologique par MEB des films préparés sur l'acier inoxydable ont montré que le PPy est déposé en petits agglomérats repartis sous forme de chou-fleur, le MnO_2 montre une texture poreuse sous forme Wall-like correspond en feuillets comme des pétales de rose des sables et les nanocomposites du PPy- MnO_2 montrent une surface uniforme sur toute la surface du substrat avec une morphologie granulaire sous forme de chou-fleur, cependant au dépôt galvanostatique (4 mA) montre de petites sphères, peut être due à la co-déposition du MnO_2 .

L'analyse angle de contact du film PPy montre un caractère hydrophobe $\Theta = 73.8^\circ$ et le film du MnO_2 présente un caractère hydrophile $\Theta = 9.9^\circ$. Tandis que le film PPy- MnO_2 montre un caractère hydrophile $\Theta = 37.4^\circ$, donc l'incorporation du MnO_2 dans le film nanocomposite améliore la mouillabilité du PPy.

Le comportement électrochimique (capacitif) des films du PPy, MnO_2 et PPy- MnO_2 a été examiné moyennant les techniques électrochimiques. L'investigation consistait en l'enregistrement de courbes de courant-tension (voltamétrie cyclique) et de spectres d'impédance électrochimique (SIE) et les tests de charge-décharges charge-décharge galvanostatique à intensité de courant constante d'un demi-supercondensateur dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 1 M (système à trois électrodes).

Conclusion générale

On a observé que les films nanocomposites PPy-MnO₂ présentent des meilleures performances capacitives avec une faible résistance au transfert de charge et une résistance à la diffusion les performances à ceux de PPy et MnO₂.

L'électrode nanocomposite PPy-MnO₂ montre une meilleure capacité de stockage de charge par rapport à PPy et MnO₂. Cette amélioration peut être attribuée à la diminution de la résistance interne du fait que les chaînes PPy hautement conductrices adhèrent aux particules du MnO₂.

Le film nanocomposite PPy-MnO₂ préparés par la méthode galvanostatique à pH=1 présente un meilleur comportement capacitif avec une très bonne conductivité électrique traduit par une faible résistance de transfert de charge de 65 Ω . Il présente les capacités et énergies spécifiques les plus élevées atteint 76.2 mF/cm² et 1.05 10⁻⁵ Wh/cm² à une vitesse de 10 mV/sec. De plus, la demi-surcapacité du film du PPy-MnO₂ déposé à pH=1.03 diminue la chute ohmique d'une manière dramatique jusqu'à 0.02 V et il montre un temps de décharge plus long (244 sec) avec une meilleure capacitance spécifique de 102.235 F/cm² à une densité de courant de 0.5 mA. On constate que cette méthode de dépôt à pH très acide améliore nettement la conductivité des films nanocomposites PPy-MnO₂ par conséquent leur capacité de stockage de charge.

La méthode d'électrodéposition galvanostatique en milieu très acide donc améliore la conductivité des films nanocomposites PPy-MnO₂ et leur capacité de stockage de charge électrique. On peut dire que, le nanocomposite PPy-MnO₂ préparé par cette méthode est un matériau prometteur pour la fabrication d'un supercondensateur hautes performances.

L'investigation menée nous a permis l'application de nombreuses méthodes expérimentales dont certaines n'ont pas été traitées dans les cursus des études de graduation LMD, ce travail a donc été très enrichissant sur le plan complément de formation. S'agissant d'une initiation à la recherche, il est certain que ce travail demande des développements et approfondissements, dans le cadre de perspectives, aux fins d'optimisation des procédés et interprétations relatifs à l'électrosynthèse, à l'analyse et caractérisation, ceci d'une part, et d'autre part de contribuer davantage à l'élaboration de mécanismes réactionnels voire de modèles, ainsi qu'à l'amélioration des applications industrielles.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] Gao F, Lewes-Malandrakis G, Wolfer MT, Müller-Sebert W, Gentile P, Aradilla D, Schubert T, Nebel CE (2015) Diamond-Coated Silicon Wires for Supercapacitor Applications in Ionic Liquids. *Diamond and Related Materials* 51:1-6.
- [2] Frackowiak E, Beguin F (2001) Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors. *Carbon* 39:937-950.
- [3] J. Prensier and L. Les, “Annexe : Principe de fonctionnement et constituants d ’ une batterie,” pp. 1–4, 2004.
- [4] T. Ty and M. Dinh, “Développement de filières technologiques pour la réalisation de micro-supercondensateurs intégrés sur silicium,” 2014.
- [5] F. Belhachemi, “Modélisation et caractérisation des supercondensateurs puissance To cite this version :,” 2006.
- [6] C. Largeot, “Développement de supercondensateurs carbone/carbone : relation entre la taille des ions de l’électrolyte et la taille des pores de la matière active,” 2009.
- [7] J. Come, “Caractérisation électrochimique de matériaux à insertion de Li pour supercondensateurs hybrides à haute densité d ’ énergie,” 2012.
- [8] G. Alcicek, “ Contribution à l’étude du vieillissement et à l’intégration des supercondensateurs dans une chaîne de propulsion électrique (CPE) haute tension pour des applications véhicule électrique,”08/12/1014.
- [9] A. Monnin, “Fonctionnalisation et caractérisations de surfaces par des films polthiophènes et dépôts de particules composites,” 2010.
- [10] A. FAKHRY, “Synthèse par voie électrochimique de nanostructures de polymères conducteurs sans emploi d’une matrice support : applications aux (bio) capteurs Université Pierre et Marie Curie,” 2015.
- [11] H. Kahina. & G. Akila, “Synthèse sonochimique et caractérisation d’un film de polypyrrole déposé sur un support en papier décoré de nanotubes de carbone. Etude de son activité électrocatalytique.,” 2018.
- [12] M. L. Lamiri, “Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l ’ électrocopolymérisation,” 2011.
- [13] Y. Madaoui, “Synthèses et caractérisations des polymères conducteurs composites Polypyrrole / Maghnite.”
- [14] B. Ahmed, “ Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC + MnO₂ comme matériaux d’électrodes dans les piles Zn-MnO₂,” 2011.
- [15] B. BIDEAU, “ Développement d'un composite polypyrrole nanocellulose,” 2017.
- [16] Chabre Y, Pannetier J (1995) Structural and Electrochemical Properties of the Proton/Γ-Mno₂ System. *Progress in Solid State Chemistry* 23:1-130.
- [17] Corathers LA (2013) Mineral Commodity Summaries–Manganese 2013. US Geological Survey 100-101.
- [18] Kolosnitsyn V, Minnikhanova E, Karaseva E, Dmitriev YK, Muratov M (2005) Effect of Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, and Al³⁺ Ions on the Deposition of Electrolytic Manganese Dioxide from Chloride Solutions. *Russian journal of applied chemistry* 78:737-740.
- [19] F. Moulai, “ Electrosynthèse et caractérisation de MnO₂ nanostructuré: applications énergétique et environnementale,” 2018.

Bibliographie

- [20] CHERCHOUR N (2012) Université de A. MIRA-BEJAIA (ALGERIE) / Université PARIS VI (FRANCE)
- [21] Ruetschi P (1984) Cation-Vacancy Model for MnO₂. *Journal of The Electrochemical Society* 131:2737-2744
- [22] Wang J-G, Yang Y, Huang Z-H, Kang F (2013) Shape-Controlled Synthesis of Hierarchical Hollow Urchin-Shape A-MnO₂ Nanostructures and Their Electrochemical Properties. *Materials Chemistry and Physics* 140:643-650
- [23] Qu D (2003) Application of Ac Impedance Technique to the Study of the Proton Diffusion Process in the Porous MnO₂ Electrode. *Electrochimica Acta* 48:1675-1684
- [24] L. BENHADDAD, "Elaboration et caractérisation de poudres nanostructurées de MnO₂ et de polypyrrole: Application comme matériaux d'électrodes dans des dispositifs de stockage de l'énergie," 2013.
- [25] Benhaddad L, Gamby J, Makhloufi L, Pailleret A, Pillier F, Takenouti H (2016) Improvement of Capacitive Performances of Symmetric Carbon/Carbon Supercapacitors by Addition of Nanostructured Polypyrrole Powder. *Journal of Power Sources* 307:297-307.
- [26] Chabre Y, Pannetier J (1995) Structural and Electrochemical Properties of the Proton/Γ-MnO₂ System. *Progress in Solid State Chemistry* 23:1-130.
- [27] Desai BD, Dhume R, Kamat Dalal V (1988) Applicability of Four Recent Models to the Discharge Behaviour of Different Phases of MnO₂ in Alkaline and Acidic/Neutral Electrolytes. *Journal of applied electrochemistry* 18:62-74.
- [28] Brousse T, Toupin M, Dugas R, Athouël L, Crosnier O, Bélanger D (2006) Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society* 153:A2171-A2180.
- [29] Devaraj S, Munichandraiah N (2008) Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties. *The Journal of Physical Chemistry C* 112:4406-4417
- [30] Fernandes JB, Desai BD, Dalal VK (1985) Manganese Dioxide—a Review of a Battery
Chemical Part I. Chemical Syntheses and X-Ray Diffraction Studies of Manganese Dioxides. *Journal of power sources* 15:209-237.
- [31] T. BARIZA, "Elaboration et Caractérisation de nanocomposites hybrides : Oxydes métalliques/polymères," 2017.
- [32] A. Bahloul *et al.*, "Polypyrrole-covered MnO₂ as electrode material for supercapacitor," *J. Power Sources*, vol. 240, pp. 267–272, 2013.
- [33] A. Q. Zhang, Y. H. Xiao, L. Z. Lu, L. Z. Wang, and F. Li, "Polypyrrole/MnO₂ composites and their enhanced electrochemical capacitance," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, no. 3, pp. 1327–1331, 2013.
- [34] R. K. Sharma, A. C. Rastogi, and S. B. Desu, "Manganese oxide embedded polypyrrole nanocomposites for electrochemical supercapacitor," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 26, pp. 7690–7695, 2008.
- [35] M. HE, Y. ZHENG, and Q. DU, "ELECTRODEPOSITION OF POLYPYRROLE/MnO₂ nanocomposite on graphite felt as free-standing electrode for supercapacitors,"

Bibliographie

- Nano*, vol. 08, no. 02, p. 1350020, 2013.
- [36] B. Samir, "Synthèse chimique et caractérisation du terpolymère poly(aniline-co-orthométhoxyaniline-co-orthotoluidine) : application en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans le milieu NaCl 3%," 2012.
- [37] S. Phonsa, P. Sreearunothai, S. Charojrochkul, and K. Sombatmankhong, "Electrodeposition of MnO₂ on polypyrrole-coated stainless steel to enhance electrochemical activities in microbial fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 316, no. November 2017, pp. 125–134, 2018.
- [38] Fatsah Moulai, Nabila Cherchour, Bouzid Messaoudi, Larbi Zerroual. « Electrosynthesis and characterization of nanostructured MnO₂ deposited on stainless steel electrode: a comparative study with commercial EMD ». *Ionics* (2017) 23:453–460; <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1842-7>
- [39] Fatsah Moulai, Ouarda Fellahi, Bouzid Messaoudi, Toufik Hadjersi, Larbi Zerroual. «Electrodeposition of nanostructured γ -MnO₂ film for photodegradation of Rhodamine B ». *Ionics* (2018) 24:2099-2109, <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2440-7>
- [40] Shaoyun Chen, Hui Liu, Yuan Wang, Shaoqin Xu, Wenfeng Liu, Dan He, Xeuqing Liu, Jiyan Liu, Chenglong Hu "Electrochemical Capacitance of Spherical Nanoparticles Formed by Electrodeposition of Intrinsic Polypyrrole onto Au Electrode" *Electrochimica Acta* (2017); <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.electacta.2017.02.133>
- [41] L. Yuan, C. Wan, and L. Zhao, "Facial in-situ synthesis of MnO₂/PPy composite for supercapacitor," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, no. 11, pp. 9456–9465, 2015.
- [42] R. Aitout, L. Makhloufi, and B. Saidani, "Kinetics of copper electrodeposition onto Polypyrrole films previously synthesised onto iron in oxalic aqueous solution. Application to electrocatalysis," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 1992–1997, 2006.
- [43] M. H. Bai, R. Liu, X. B. Yang, Z. Yu, Y. Wang, and Z. Zhao, "Polypyrrole and Manganese Oxide Composite Materials with High Working Voltage and Excellent Cycling Stability," *ChemistrySelect*, vol. 3, no. 38, pp. 10574–10579, 2018.
- [44] M. M. Cherif, "L'élaboration et la caractérisation de matériaux nanostructurés, à savoir le MnO₂ et le composite PPy/TiO₂ en vue d'application aux générateurs électrochimiques et à la dépollution.," 2016.
- [45] W. Huang, J. Li, and Y. Xu, "Nucleation/growth mechanisms and morphological evolution of porous MnO₂ coating deposited on graphite for supercapacitor," *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 10, 2017
- [46] L. Yuan, C. Wan, and L. Zhao, "Facial in-situ synthesis of MnO₂/PPy composite for supercapacitor," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, no. 11, pp. 9456–9465, 2015.
- [47] F. Moulai, T. Hadjersi, M. Ifires, A. Khen, and N. Rachedi, "Enhancement of Electrochemical Capacitance of Silicon Nanowires Arrays (SiNWs) by Modification with Manganese Dioxide MnO₂," *Silicon*, 2019.

Bibliographie

- [48] C. Yang, P. Liu; *Synthetic Met.* 160 (2010) 768.
- [49] J. Zhang, L. B. Kong, J. J. Cai, Y. C. Luo, L. Kang; *Electrochim. Acta* 55 (2010) 8067.
- [50] X. F. Yang, G. C. Wang, R. Y. Wang, X. W. Li; *Electrochim. Acta* 55 (2010) 5414.
- [51] M. Tackeray; *Prog. J. Solid State Chem.* 25 (1997) 1.
- [52] X. Fan, X. Wang, G. Li, A. Yu, and Z. Chen, “High-performance flexible electrode based on electrodeposition of polypyrrole/MnO₂ on carbon cloth for supercapacitors,” vol. 326, pp. 357–364, 2016.
- [53] R. P. Mahore, D. K. Burghate, S. B. Kondawar, and A. P. Mahajan, “Polypyrrole/MnO₂ nanocomposites as potential electrodes for supercapacitor,” vol. 9, no. 8, pp. 538–543, 2018.

ANNEXE

Annexe

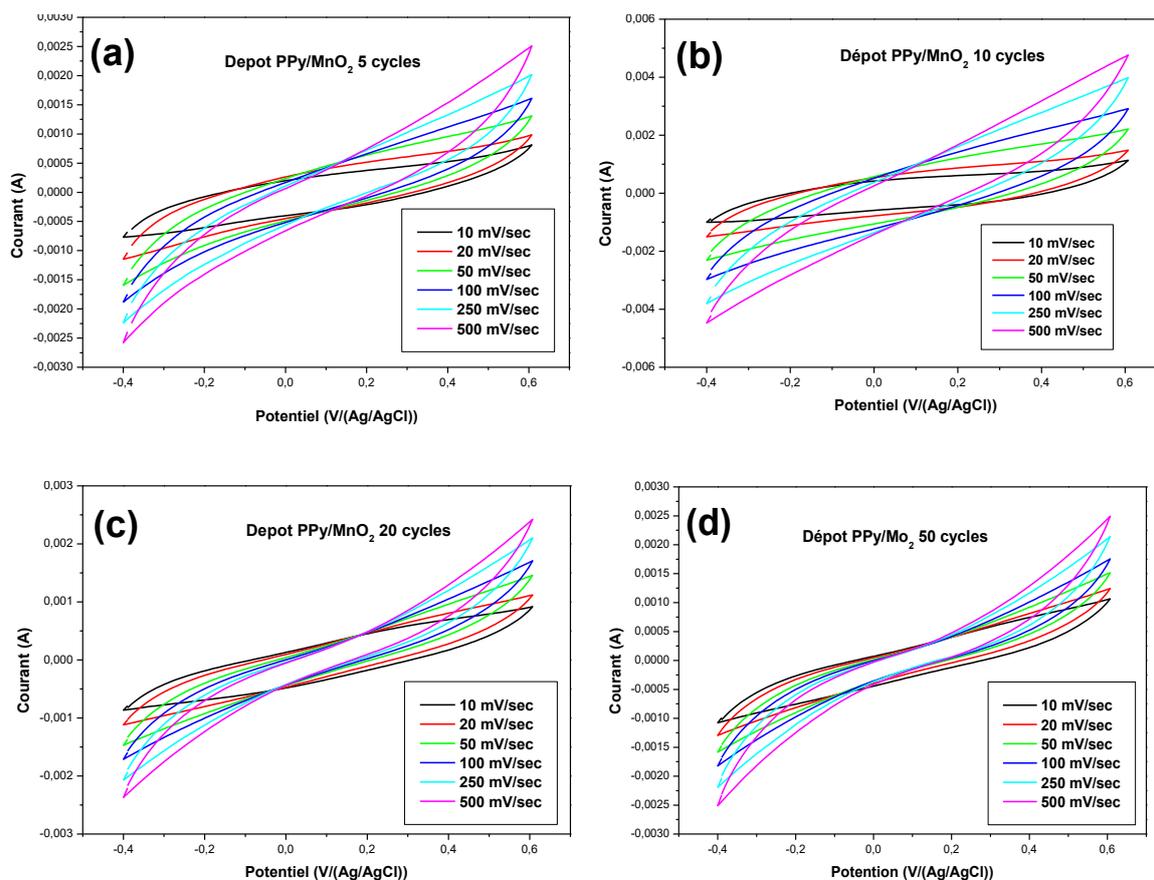


Figure A1 : Voltammogrammes cycliques du comportement capacitif des films de PPy-MnO₂ dans Na₂SO₄ 1M à différentes vitesse de balayage (préparés par CV à différentes vitesse de balayages): (a) dépôt de 6 cycles, (b) dépôt de 10 cycles, (c) dépôt de 20 cycles, (d) dépôt de 50 cycles.

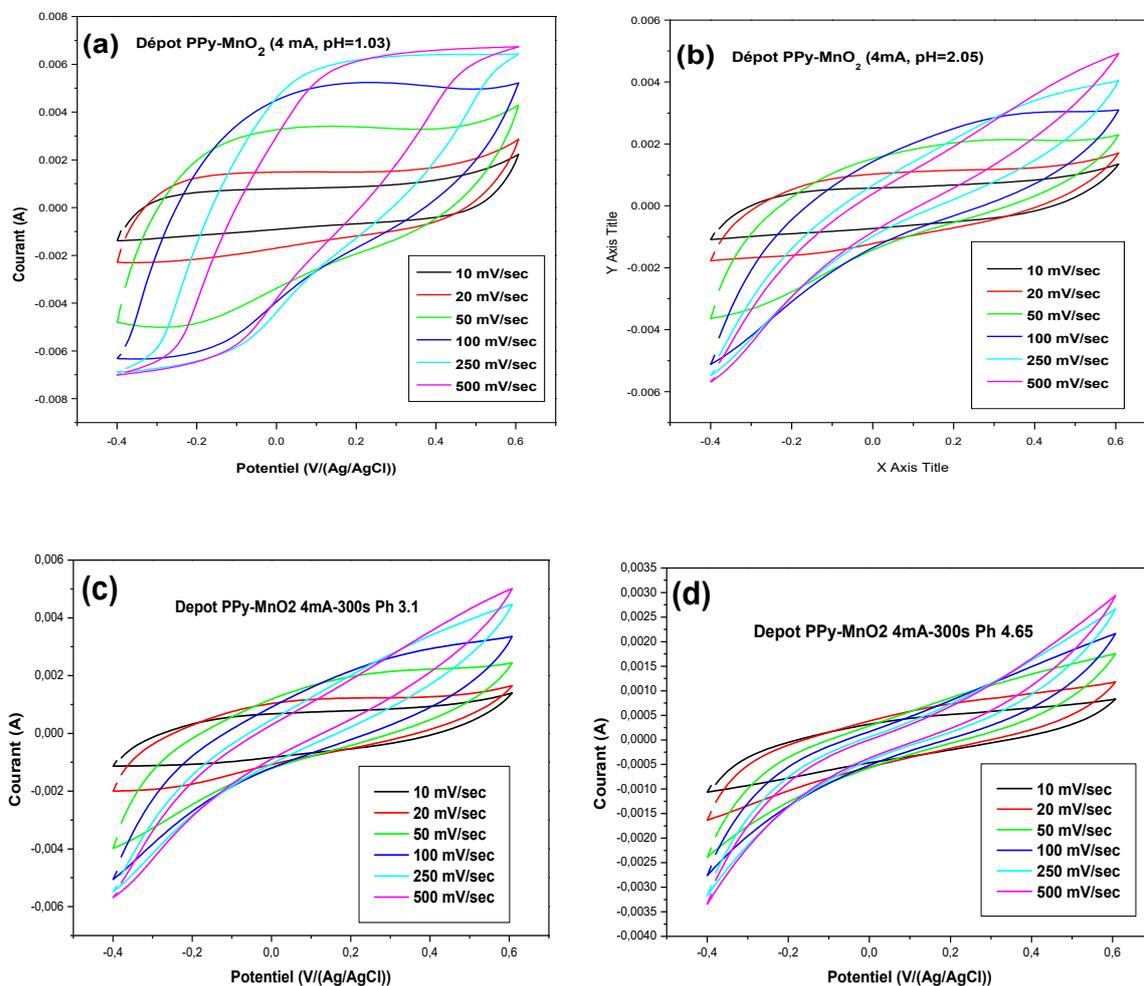


Figure A2 : Voltamogrammes cycliques du comportement capacitif des films PPy-MnO₂ dans Na₂SO₄ 1 M à différentes vitesse de balayage (Films préparés par galvanostampe 4 mA, déposé dans différent pH de la solution).

Annexe

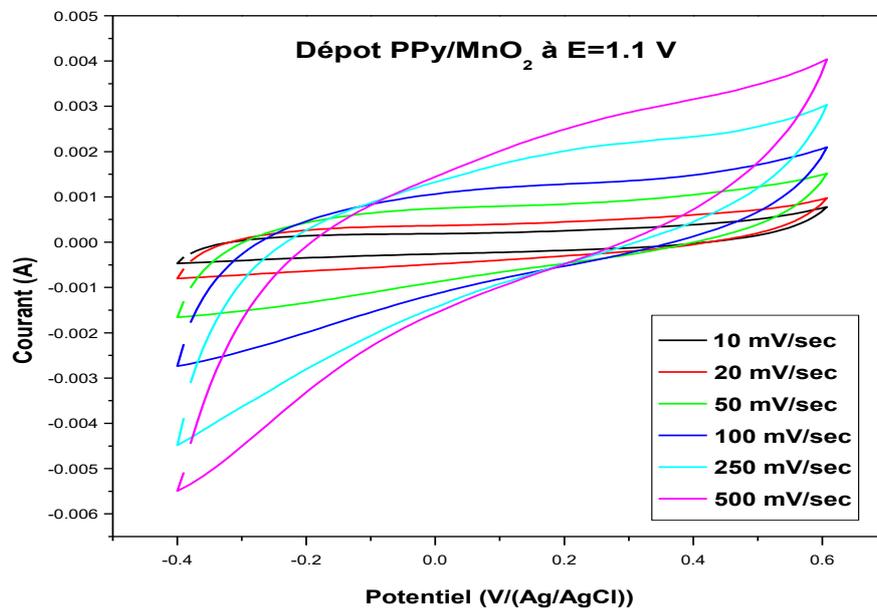


Figure A3 : Voltammogrammes cycliques du comportement capacitif des films PPy-MnO₂ dans Na₂SO₄ 1 M à différentes vitesse de balayage (Films préparés par potentiomètre E=1.1 V).

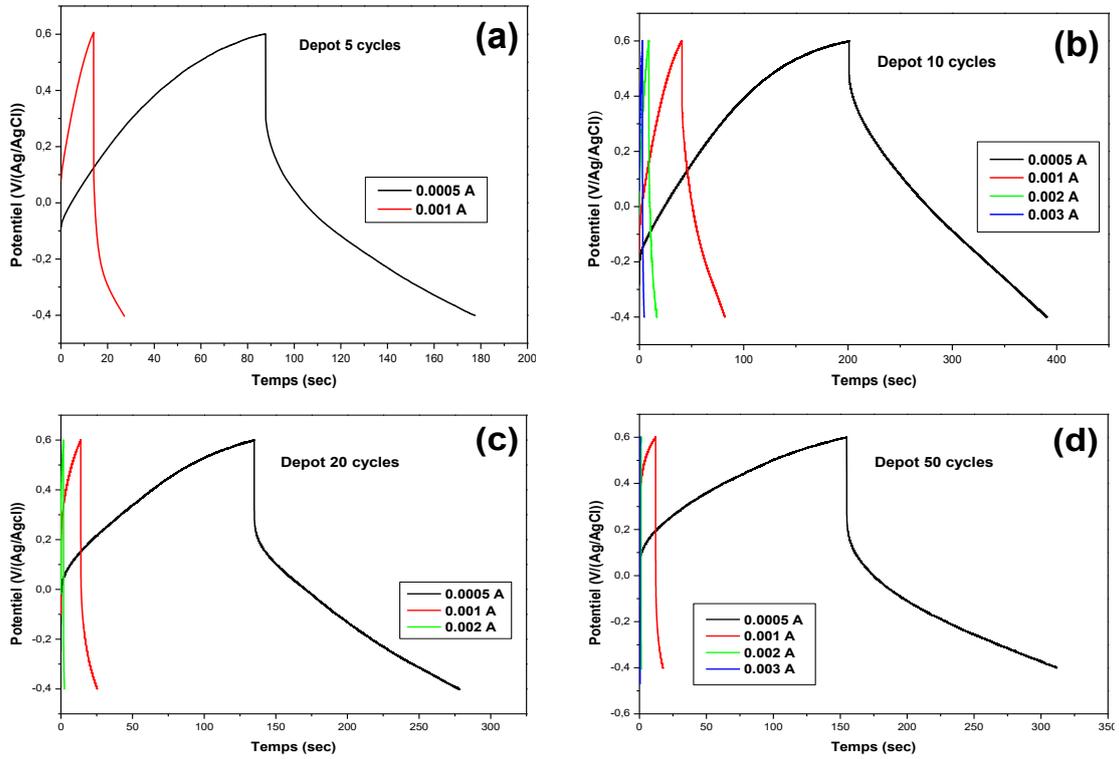


Figure A4 : *courbe charge- décharge des films PPy-MnO₂ dans Na₂SO₄ (1M) à différent courants. (a) dépôt préparés par CV à différent nombre de cycles :(a) D5, (b) D10, (c) D20 et(d) D50.*

Abstract

This research work focuses on the development and characterization of polypyrrole-based conductive nanocomposites as matrix, manganese dioxide MnO_2 as reinforcements was deposited on a substrate of a stainless steel (SS), with electrical conductivity and improved capacitive performance, which can be used as a new stand-alone electrode for supercapacitors.

The development of PPy/ MnO_2 nanocomposite was carried out by electrochemical polymerization in an aqueous medium. Several parameters are taken into account during this synthesis, namely the influence of scanning speed and number of cycles, the influence of deposition method (galvanostatic deposition, potentiostatic deposition) and influence of pH, in order to improve the characteristics of nanocomposite. The morphology and structure of the materials were characterized by scanning electron microscopy SEM, and contact angle. The electrochemical properties of the composite were studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic charge, cyclic voltammetry (CV).

The optimization of these parameters led us to obtain PPy/ MnO_2 nanocomposite, presented a better capacitive behavior with a time value of charge $t = 220\text{s}$, a good resistance of PPy/ MnO_2 , and a behavior of specific capacitance of the composite electrode is 76.2 mF/cm^2 in a $1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ electrolyte, which is much higher than that of 9.46 mF/cm^2 and 68.4 mF/cm^2 of PPy and MnO_2 , respectively. A practical and effective technique has been developed for the fabrication of promising PPy and MnO_2 composite materials for the design of new SC supercapacitors.

Keywords: Conductive nanocomposite PPy/ MnO_2 , Polypyrrole, MnO_2 , specific capacitance, galvanostatic, potentiostatic, SC supercapacitors.

Résumé

Ce travail de recherche et porte sur l'élaboration et la caractérisation de nanocomposite conducteurs à base de polypyrrole comme matrice, dioxyde de manganèse MnO_2 comme renforts a été déposé sur un substrat d'un acier inoxydable (SS), avec de conductivité électrique et des performances capacitives améliorées, qui peuvent être utilisé comme nouvelle électrode autonome pour les supercondensateurs.

L'élaboration de nanocomposite PPy/ MnO_2 a été réalisée par la polymérisation électrochimique en milieu aqueux. Plusieurs paramètres sont pris en considération lors de cette synthèse, à savoir l'influence de vitesse de balayage et nombre de cycles, l'influence de méthode de dépôt (dépôt galvanostatique, dépôt potentiostatique) et influence de pH, en vue d'améliorer les caractéristiques de nanocomposite. La morphologie et la structure des matériaux ont été caractérisées par Microscopie Electronique à Balayage MEB, et angle de contact. Les propriétés électrochimiques du composite ont été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et de charge galvanostatique, voltamétrie cyclique (CV).

L'optimisation de ces paramètres nous a conduits à l'obtention de nanocomposite PPy/ MnO_2 , présenté un meilleur comportement capacitif avec une valeur de temps de charge $t = 220\text{s}$, une bonne résistance de PPy/ MnO_2 , et un comportement de capacité spécifique de l'électrode composite est de 76.2 mF/cm^2 dans un électrolyte de Na_2SO_4 à 1 mol/L , ce qui est beaucoup plus élevé que celui de 9.46 mF/cm^2 et de 68.4 mF/cm^2 de PPy et MnO_2 , respectivement. Une technique pratique et efficace a été mise au point pour la fabrication de matériaux composites à base de PPy et de MnO_2 prometteurs pour la conception de nouveaux supercondensateurs SC.

Mots-clés : Nanocomposite conducteurs PPy/MnO₂, Polypyrrole, MnO₂, capacité spécifique, galvanostatique, potentiostatique, supercondensateurs SC.

ملخص

يركز هذا البحث على تطوير وتوصيف المركبات النانوية الموصلة المستندة بوليبيروول مثل المصنوفة، وثاني أكسيد المنغنيز MnO₂ حيث تم ترسيب التعزيزات على ركيزة من الفولاذ المقاوم للصدأ (SS)، مع التوصيل الكهربائي وتحسين الأداء بالسعة، والذي يمكن استخدامه كقطب كهربائي مستقل جديد للمكثفات الفائقة.

تم تطوير بوليبيروول/ ثاني أكسيد المنغنيز بمركب متناهي في الصغر بواسطة بلمرة كهروكيميائية في وسط مائي. يتم أخذ العديد من المعلمات في الاعتبار أثناء هذا التوليف، أي تأثير سرعة المسح وعدد الدورات، وتأثير طريقة الترسيب (الترسب الكلفاني، الترسيب القوي) وتأثير الرقم الهيدروجيني، من أجل تحسين درجة الحموضة خصائص مركب النانو. تميزت بنية وهيكال المواد عن طريق المسح الإلكتروني المجهر SEM، وزاوية الاتصال. تمت دراسة الخواص الكهروكيميائية للمركب بواسطة التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية والشحنة الكلفانية، قياس الجهد الدوري (CV).

قادنا تحسين هذه المعلمات إلى الحصول على مركب نانو بوليبيروول/ ثاني أكسيد المنغنيز، قدم سلوكًا سعيًا أفضل بقيمة زمنية تبلغ $220 =$ ثانية، ومقاومة جيدة لـ بوليبيروول/ ثاني أكسيد المنغنيز، وسلوك ذات سعة محددة القطب المركب هو 76.2 mF/cm^2 في 1 mol/l Na₂SO₄ وهو أعلى بكثير من 9.46 mF/cm^2 و 68.4 mF/cm^2 من بوليبيروول وثاني أكسيد المنغنيز، على التوالي. تم تطوير تقنية عملية وفعالة لإنتاج مركبات بوليبيروول وثاني أكسيد المنغنيز الواعدة لتصميم المكثفات الفائقة SC الجديدة.

الكلمات المفتاحية: الموصلات النانوية المركبة بوليبيروول/ ثاني أكسيد المنغنيز، بوليبيروول، ثاني أكسيد المنغنيز، السعة المحددة، المكثفات الفائقة الكلفانية، الجهد العالي، SC.

