

N° d'ordre :FS / UMBB / 2023

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



CDTA

Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie de l'environnement

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

RATNI Imad
BENAMANE Imane

Thème

**Synthèse et caractérisation chimique et électrochimique
d'un copolymère (PANI/PEDOT:PSS) pour application en
supercondensateurs**

Le 17 Juillet 2023

Devant les membres de jury :

KHEFFACHE Djafer	MCA	FS-UMBB	Président
HAMDANI Souad	MCA	FS-UMBB	Examinateur
GHEBACHE Zohra	MCA	USTHB	Invitée
BOUDIEB Naima	MCB	FS-UMBB	Promoteur
LOUCIF Seiad Mohamed	MCB	CDTA-Alger	Co-Promoteur

Année universitaire : 2022 /2023

Remerciements

Avant tout nous remercions Dieu tout puissant, de nous avoir accordés la force, le courage et les moyens pour la réalisation de ce travail.

*Nous tenons tout particulièrement à témoigner notre profonde gratitude et nos vifs remerciements à Madame **BOUDIEB Naima**. C'est grâce à elle, que nous avons pu, en effet, découvrir le monde de la recherche et vivre cette expérience très riche sur le plan scientifique et humain. Nous sommes très reconnaissantes de sa méthode attentive et de ses qualités qui nous ont été d'un grand soutien ;*

*Nous remercions notre Co-encadreur **LOUCIF SEIAD Mohamed** pour l'accueil au laboratoire et pour tous les conseils et les encouragements qu'il nous a prodigué pendant toute la durée de ce travail.*

*Nous adressons nos plus sincères remerciements à Monsieur **D. KHEFFACHE**, nous sommes très sensibles à l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de notre soutenance et à Madame **S. HAMDANI** pour avoir accepté d'examiner notre travail de recherche.*

*Nous remercions également Madame **GHEBACHE Zohra**, Maître de conférences à l'USTHB pour l'honneur qu'elle nous fait en examinant ce mémoire.*

*Nous tenons à remercier également l'équipe de Laboratoire de Traitement et Mise en Forme des Polymères (LTMFP) précisément Mme **GHEMMIT Naima**, Mme **BOUGEUTTAYA Nadia** et Melle **DERRADJI Ouahiba** pour leurs aides et disponibilité.*

Nous remercions chaleureusement à :

*Monsieur **A. NAITBOUDA** pour les mesures à Diffraction de rayon X,*

*Monsieur **N. HAMIDI** pour les analyses spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF),*

*Madame **S. CHAMI** pour les analyses microscopie électronique à balayage MEB.*

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenu de près ou de loin à la réalisation de ce travail de mémoire.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A toi mon père qui as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi. Je te dois ce que je suis aujourd'hui et je ferai toujours de mon mieux pour être source de ta fierté. Qu'Allah, le tout puissant, te préserve et t'accorde santé et bonheur.

A toi maman qui m'as comblé de tendresse et d'affection tout au long de ma vie. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études.

A mes frères Sofiane, Lynda et Nesrine,

A toute ma famille,

A tous mes amis,

Sans oublier mon binôme BENAMANE Imane pour l'aide et l'effort qu'il a fourni pour ce travail.

Tous ceux qui souhaitent ma réussite et mon bonheur,

Et À tous ceux qui auront le plaisir de lire ce mémoire.

MERCI à vous tous !

RAJNI Imad

Dédicace

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers :

À mon Père,

"L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect.

Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que Dieu te Préserve et te procure santé et longue vie. "

À ma Mère,

"Tu m'as donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir. Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte.

En témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont tu m'as toujours entourée. "

A mes frères et mes sœurs Salah, Mohamed El Sadak, Ikhlas et Ihsane que ce travail soit pour vous un exemple à suivre et vous incite à mieux faire,

A toute ma famille,

A mes amies Soraya, Yasmine, Dihia et Bouchra, que dieu protège notre amitié,

A mon binôme RAJNI Imad pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet,

Et à tous qui compulse ce modeste travail.

BENAMANE Imane

Liste des figures

Chapitre I : Recherche Bibliographique

Figure I.1 : Histoire des supercondensateurs depuis le premier brevet (a) jusqu'à l'introduction du séparateur poreux (b) et l'architecture moderne bobinée (c).....	5
Figure I.2 : Evolution du marché des supercondensateurs.....	6
Figure I.3 : Les constituants du supercondensateur.....	7
Figure I.4 : Structure microscopique d'une électrode à charbon actif.....	8
Figure I.5 : Structure microscopique d'une électrode en oxydes métallique (a) et polymères conducteurs (b).....	8
Figure I.6 : Schéma d'un supercondensateur à l'état déchargé (a) et à l'état chargé (b).....	11
Figure I.7 : Diagramme de Ragone représentant la puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique des différents systèmes de stockage de l'énergie.....	14
Figure I.8: Exemple de quelques polymères conducteurs.....	22
Figure I.9 : Formule topologique de principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système π conjugué.....	24
Figure I.10 : Conductivité électrique de divers PCI (en fonction de la procédure de dopage) et de matériaux classiques.....	25
Figure I.11 : Structure de la polyaniline.....	26
Figure I.12 : Schéma de la synthèse chimique de la polyaniline.....	27
Figure I.13 : Formation du cation radical de l'aniline.....	28
Figure I.14 : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical avec le monomère.....	29
Figure I.15 : Couplage de deux cations-radicaux.....	29
Figure I.16 : Propagation de la chaîne polymère.....	29
Figure I.17 : Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline.....	30
Figure I.18 : Transformation de l'état totalement oxydé ($y=0$) à l'état semi-oxydé ($y=0.5$).....	30
Figure I.19 : a) Structures chimiques du PEDOT et du PSS. b) Structure hiérarchique de PEDOT/PSS.....	32
Figure I.20 : (a) Structure schématique des films solides PEDOT:PSS. b) Image TEM en fond clair d'un film solide PEDOT:PSS vierge. c) Image TEM en fond clair d'un film PEDOT/PSS dopé EMIM TCB (tétracyanoborate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium).....	33

Figure I.21: Hydrogels à base de PEDOT:PSS. (a) Ions Cu^{2+} favorisant la gélification des particules de microgel PEDOT:PSS. b) Micrographie électronique à balayage montrant la structure poreuse d'un hydrogel PEDOT/PSS.....35

Chapitre II : Matériels et méthodes

Figure II.1 : Equipement électrochimique Autolab 302N.....	37
Figure II.2 : Cellule électrochimique à double parois.....	38
Figure II.3 : Electrode de référence.....	39
Figure II.4 : Electrode d'auxiliaire.....	39
Figure II.5 : l'Electrode de travail.....	40
Figure II.6 : polisseuse automatique MINITECH 233.....	41
Figure II.7 : Electrode de travail en graphite.....	41
Figure II.8 : Les plaques d'acier inoxydable avec le dépôt de la polyaniline.....	43
Figure II.9 : Dépôts de PANI/PEDOT:PSS sur les plaques d'acier inoxydable par la méthode drop-casing.....	44
Figure II.10 : Dépôts de composite PANI/PEDOT:PSS sur les plaques d'acier inoxydable par la méthode électrochimique.....	45
Figure II.11 : le microscope électronique à balayage.....	45
Figure II.12 : Spectroscopie d'adsorption infrarouge.....	46
Figure II.13 : spectrophotomètre UV-Visible.....	47
Figure II.14 : Diffraction des rayons X.....	48

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1 : spectre IR de PANI poudre.....	52
Figure III.2 : Spectre UV-visible de PANI synthétisé par OX/ménagé dans DMSO, DMF et H_2SO_4	54
Figure III.3 : Diffractogramme des rayons X (DRX) de PANI formé par la méthode d'oxydation ménagée.....	54
Figure III.4 : Images de MEB de PANI/EB formée par la méthode d'oxydation ménagée a) 500 μm , b) 50 μm ; c)10 μm ; d) 3 μm	55
Figure III.5 : Evolution de potentiel d'abandon de polyaniline synthétisé par OX ménagée.....	56

Figure III.6 : Voltamogramme cyclique de PANI synthétisé par OX ménagée en milieu H ₂ SO ₄ à 0.5M, la vitesse de balayage est de 50 mV /s.....	57
Figure III.7 : Voltampérogrammes cycliques de PANI synthétisé par OX ménagée, 1 cycle et 100 cycle, la vitesse de balayage 50 mV/s.....	59
Figure III.8 : Voltampérogrammes cycliques de PANI synthétisé par OX ménagée, avec différentes vitesses de balayage (10, 20, 50, 100 et 300 mV/s).....	60
Figure III.9 : Variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage (10, 20, 50, 100, 300 mV/S).....	61
Figure III.10 : Diagrammes de Nyquist de PANI synthétise par la méthode d'OX ménagée avant et après cyclage.....	62
Figure III.11 : Circuit équivalent de PANI synthétise par la méthode d'oxydation ménagée avant et après cyclage.....	62
Figure III.12 : Voltampérogramme de polymérisation de l'aniline dans un milieu cyclique dans H ₂ SO ₄ à 0.5M avec 0.1 ml d'aniline.....	64
Figure III.13 : Voltampérogramme de polymérisation de l'aniline dans un milieu cyclique dans H ₂ SO ₄ à 0.5M avec 0.3 ml d'aniline.....	65
Figure III.14 : Voltampérogramme de polymérisation de l'aniline dans un milieu cyclique dans H ₂ SO ₄ à 0.5M avec 0.5 ml d'aniline.....	65
Figure III.15 : Produits de dégradation de la polyaniline.....	66
Figure III.16 : Spectre UV-visible de PANI formé électro chimiquement dans DMSO.....	67
Figure III.17 : Diffraction des rayons X (DRX) de film de polyaniline formé par la méthode électrochimique.....	68
Figure III.18 : Evolution de la tension d'abandon de l'interface PANI/ acier inoxydable en milieu H ₂ SO ₄ à 0.5M.....	69
Figure III.19 : Voltamogrammes cycliques des systèmes inox/PANI en milieu H ₂ SO ₄ à 0.5 M.....	71
Figure III.20 : Voltammogramme cyclique de PANI synthétisé électrochimiquement pour les différents films déposés sur les électrodes de l'acier inoxydable 1 cycle et 100 cycles.....	72
Figure III.21 : Voltampérogrammes cycliques de PANI, avec différentes vitesses de balayage (10, 20, 50, 100 et 300 mV/s).....	74
Figure III.22 : Variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage pour les différents films de PANI.....	75
Figure III.23 : Diagrammes de Nyquist de PANI formé à 0.1 ml d'aniline avant cyclage....	76

Figure III.24 : Diagrammes de Nyquist de PANI formé à 0.5 et à 0.3 ml d'aniline avant cyclage.....	76
Figure III.25 : Diagrammes de Nyquist de PANI à 0.1 ml d'aniline après cyclage.....	77
Figure III.26 : Diagrammes de Nyquist de PANI à 0.5 et à 0.3 ml d'aniline après cyclage.....	77
Figure III.27 : circuit électrique équivalent des systèmes PANI : acier inoxydable pour les différentes concentrations en aniline (0.1,0.3 et 0.5M) dans H ₂ SO ₄ à 0.5M avant et après cyclage.....	78
Figure III.28 : Voltampérogrammes cycliques de formation de composite (PANI/PEDOT:PSS) dans H ₂ SO ₄ à 0.5M avec 0.3 ml d'aniline et 0.1 ml de PEDOT:PSS.....	80
Figure III.29 : Voltampérogrammes cycliques de formation de composite (PANI/PEDOT/PSS) dans H ₂ SO ₄ à 0.5M avec 0.3 ml d'aniline et 0.2 ml de PEDOT/PSS.....	80
Figure III.30 : Voltampérogrammes cycliques de formation de composite (PANI/PEDOT/PSS) dans H ₂ SO ₄ à 0.5M avec 0.3 ml d'aniline et 0.3 ml de PEDOT/PSS.....	81
Figure III.31 : Evolution de la tension d'abandon de composite PANI/PEDOT:PSS dans la solution H ₂ SO ₄ à 0.5 M.....	82
Figure III.32 : Voltamogrammes cycliques des systèmes inox/PANI/PEDOT:PSS en milieu H ₂ SO ₄ à 0.5 M, avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.....	83
Figure III.33 : voltampérogrammes cycliques de composite (PANI/PEDOT:PSS) à différents rapport PEDPT/PSS, avec différentes vitesses de balayage (10, 20, 50, 100 et 300 mV/s).....	85
Figure III.34 : Variation de la capacité spécifique C _s en fonction de la vitesse de balayage des différents matériaux synthétisés PANI/PEDOT:PSS.....	86
Figure III.35 : Diagrammes de Nyquist de composite (PANI/PEDOT:PSS) formé à différents volumes avant cyclage.....	87
Figure III.36 : Diagrammes de Nyquist de composite (PANI/PEDOT:PSS) formé à différents volumes après cyclage.....	87
Figure III.37 : Circuit électrique équivalent des systèmes PANI/PEDOT:PSS pour les différents volumes en PEDOT:PSS (0,1, 0,2 et 0,3 ml) dans H ₂ SO ₄ à 0,5M avant et après cyclage.....	88
Figure III.38 : Spectre UV-visible de PEDOT:PSS dans l'eau, l'éthanol et DMSO.....	89

Figure III.39 : Spectre UV-visible de PANI/PEDOT:PSS dans DMSO.....	89
Figure III.40 : Images MEB de composite PANI/PEDOT:PSS déposé électrochimiquement, a) composite (0.3 ml aniline/0.1 ml PEDET:PSS), b) composite (0.3 ml aniline/0.2 ml PEDET:PSS), c) composite (0.3 ml aniline/0.3 ml PEDET:PSS).....	91
Figure III.41 : Diffraction des rayons X (DRX) des films de composite PANI/PEDOT:PSS pour des différents volumes formés par la méthode électrochimique.....	91
Figure III.42 : Dépôts de PANI/PEDOT/PSS sur les plaques d'acier inoxydable par la méthode drop-casting.....	93

Liste des tableaux

Chapitre II : Matériels et méthodes

Tableau II.1 : Les différents volumes de PANI et de PEDOT:PSS utilisés pour le dépôt de composite.....	43
Tableau II.2 : Les différents volumes utilisés pour la formation de composite PANI/PEDOT:PSS.....	44
Tableau II.3 : Solvants utilisés pour l'analyse Uv-visible des échantillons.....	47

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1 : Valeurs de capacité de PANI synthétisé par OX ménagée.....	59
Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques de PANI avant cyclage dans H ₂ SO ₄ à 0.5M obtenus à partir des diagrammes de SIE.....	63
Tableau III.3 : Valeurs des potentiels libres de l'interface acier inoxydable/PANI.....	70
Tableau III.4 : Valeur des capacités spécifique de PANI synthétisé électrochimiquement entre le premier cycle et le dernier cycle.....	73
Tableau III.5 : Valeurs des potentiels libres de l'interface acier inoxo/PANI/PEDOT:PSS dans H ₂ SO ₄ à 0.5M.....	81
Tableau III.6 : charges et capacités des différentes composites PANI/PEDOT:PSS.....	84

Liste d'abréviation et symbole

SC : supercondensateurs
EDLC : Les supercondensateurs à double couche électrochimiques
C : la capacité de la double couche (F)
Q : la charge électrique (C)
U : la tension de cellule (V)
Cs : la capacité surfacique (F. m²)
 ϵ_0 : la permittivité du vide (F.m⁻¹)
 ϵ_r : la permittivité relative du diélectrique ou de l'électrolyte
Sdev : la surface développée sur les électrodes (m²)
De : la distance entre les deux électrodes (m)
S : la surface géométrique des électrodes (m²)
U : La tension aux bornes
C : la capacité
Em : Densité d'énergie
Pm : Densité de puissance
PVPP : Polyvinyles de para-phényle
PCE : Polymères conducteurs extrinsèques
PCI : Polymères conducteurs intrinsèques
PAC : Polyacétylène
PPP : Polyparaphénylène
PPy : Polypyrrole
PTh : Polythiophene
PANI : Polyaniline
APS : Persulfate d'ammonium
OM : Oxidation ménagée
WE : Electrode de travail
REF : électrode de référence
CE : contre-électrode
PEDOT:PSS : Poly (3,4-éthylènedioxythiophène):poly (styrène sulfonate)

Remerciements

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations et symboles

Sommaire

Introduction générale.....1

Chapitre I : recherche bibliographique

I.1. Les supercondensateurs.....	5
I.1.1. Historique de condensateur et supercondensateur.....	5
I.1.2. Définition des supercondensateurs.....	6
I.1.3. Constitution du supercondensateur.....	7
I.1.3.1. Electrodes.....	7
a. Supercondensateurs à stockage d'énergie électrostatique.....	7
b. Supercondensateurs à stockage d'énergie électrochimique.....	8
c. Supercondensateurs à stockage d'énergie asymétrique.....	9
I.1.3.2. Electrolytes.....	9
I.1.3.3. Séparateurs.....	10
I.1.4. Les différents types de supercondensateurs.....	10
I.1.4.1. Les supercondensateurs à double couche électrochimiques (EDLC).....	10
I.1.4.2. Les supercondensateurs pseudo-capacitifs.....	11
I.1.4.3. Les supercondensateurs asymétriques et hybrides.....	12
I.1.5. Le fonctionnement des supercondensateurs.....	13
I.1.6. Les différents types de stockage de l'énergie électrique.....	13
I.1.6.1. Stockage de type condensateur: processus non faradiques.....	14
I.1.6.2. Stockage de type accumulateur: Processus faradiques.....	15
I.1.6.3. Stockage de type pseudo-supercondensateur: processus faradiques avec une réponse capacitive.....	16
I.1.7. Grandeurs caractéristiques des supercondensateurs.....	16
I.1.7.1. La tension aux bornes (U).....	16
I.1.7.2. La capacité (C).....	16

I.1.7.3. La densité d'énergie (E_m).....	17
I.1.7.4. La densité de puissance (P_m).....	17
I.1.8. Application des supercondensateurs.....	18
I.1.9. Avantages et inconvénients.....	18
I.1.9.1. Les avantages des supercondensateurs par rapport aux batteries.....	18
I.1.9.2. Les inconvénients des supercondensateurs par rapport aux batteries.....	19
I.2. Les polymères conducteurs.....	20
I.2.1. Généralités sur les polymères.....	20
I.2.1.1. Historique sur les polymères.....	20
I.2.1.2. Définition d'un polymère.....	20
I.2.1.3. Définition d'un polymère conducteur.....	21
I.2.1.4. Types de polymères conducteurs.....	22
a. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE).....	22
b. Polymères conducteurs ioniques.....	23
c. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....	23
I.2.1.5. Dopage et structure des polymères conducteurs.....	23
I.2.2. La polyaniline.....	25
I.2.2.1. Structures de la polyaniline.....	26
I.2.2.2 Synthèse de polyaniline.....	27
a. Synthèse chimique.....	27
b. La synthèse par voie électrochimique.....	28
c. Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline.....	28
I.2.2.3. Application de polyaniline.....	30
I.2.3. Poly (3,4-éthylènedioxythiophène):poly (styrène sulfonate) (PEDOT:PSS).....	31
I.2.3.1. Morphologie de PEDOT:PSS.....	31
a. PEDOT:PSS Dispersions aqueuses.....	31
b. PEDOT:PSS Solid films.....	32
c. PEDOT:PSS hydrogels.....	34
I.2.3.2. Applications de PEDOT:PSS.....	35

Chapitre II : Matériels et Méthode

II.1. Equipement électrochimique.....	37
II.1.1. Potentiostat/galvanostat.....	37
II.1.2. Cellule électrochimique.....	38

II.1.3. Electrodes.....	39
a. Electrode de référence.....	39
b. Electrode auxiliaire (contre électrode).....	39
c. Electrode de travail.....	39
II.1.4. Composition et préparation des électrodes de travail.....	40
a. Compositions des électrodes.....	40
b. Préparation des électrodes de travail.....	40
✚ Electrode de travail en acier inoxydable.....	40
✚ Electrode de travail en graphite.....	41
II.1.5. Electrolytes.....	41
a. Solution de formation de PANI.....	42
b. Solution de formation de composite.....	42
II.1.6. Méthodes de préparation.....	42
a. Synthèse chimique de polyaniline.....	42
b. Synthèse électrochimique de polyaniline par la voltammétrie cyclique.....	42
c. Synthèse chimique de PANI/PEDOT:PSS par la méthode drop-casting.....	43
d. Synthèse électrochimique de composite PANI/PEDOT:PSS par la voltammétrie cyclique.....	44
II.2. Méthodes de caractérisation.....	45
II.2.1. La caractérisation physico-chimique.....	45
a. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	45
b. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	46
c. Spectroscopie UV-Visible.....	46
d. Caractérisation par DRX.....	47
II.2.2. Caractérisation électrochimique.....	48
a. Caractérisation par voltamétrie cyclique.....	48
b. Potentiel à circuit ouvert (OCP).....	49
c. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	49
d. Exploitation des résultats par un circuit électrique équivalent.....	49
e. Résistance de polarisation.....	50
f. Méthode de Tafel.....	50

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Caractérisation de PANI synthétisé par voie chimique.....	52
III.1.1. Caractérisation physico-chimique de PANI.....	52
III.1.1.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	52
III.1.1.2. UV-Visible.....	53
III.1.1.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	54
III.1.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	55
III.1.2. Caractérisation électrochimique de PANI synthétisé par oxydation ménagée.....	56
III.1.2.1. Potentiel à circuit ouvert (OCP).....	56
III.1.2.2. Caractérisation par voltammétrie cyclique.....	57
a. Cycle charge/décharge de PANI.....	57
b. Influence de la vitesse de balayage du potentiel.....	60
III.1.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	61
III.2. Synthèse et caractérisation électrochimique de la polyaniline (PANI).....	63
III.2.1. Synthèse de la polyaniline par voltammétrie cyclique.....	63
III.2.2. Caractérisation de PANI par voie physico-chimique.....	66
III.2.2.1. UV-Visible.....	66
III.2.2.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	67
III.2.3. Caractérisation électrochimique de PANI synthétisé par voie électrochimique.....	69
III.2.3.1. Potentiel à circuit ouvert (OCP).....	69
III.2.3.2. Caractérisation par voltammétrie cyclique.....	70
a. Influence de nombre de cycle.....	70
b. Influence de la vitesse de balayage du potentiel.....	73
III.2.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	75
III.3. Etude de composite (PANI/PEDOT:PSS).....	79
III.3.1. Caractérisation électrochimique.....	79
III.3.1.1. Electrodéposition de composite PANI/PEDOT:PSS par votammétrie cyclique.....	79
III.3.2.2. Potentiel à circuit ouvert (OCP).....	81
III.3.1.3. Caractérisation par voltammétrie cyclique.....	82
a. Influence de nombre de cycle.....	82
b. Influence de la vitesse de balayage du potentiel.....	84
III.3.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	86
III.3.2. Caractérisation phisico-chimique de composite PEDOT/PSS et PANI/PEDOT.....	88

III.3.2.1. Uv-visible.....	88
III.3.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	90
III.3.2.3. La diffraction des rayons X (DRX).....	91
III.4. Formation de film PANI-PEDOT : PSS par la méthode drop casting.....	92
Conclusion générale.....	95

Références bibliographiques

Annexe I

Annexe II

Annexe III

Introduction

générale

Le développement des polymères aujourd'hui présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés, et pour répondre à un ensemble de besoins de plus en plus grandissant, un important effort de recherche a été entrepris ces dernières années dans plusieurs domaines technologiques allant de la microélectronique, transducteurs, optoélectronique, supercondensateurs...etc. Dans ce contexte, la demande en évolution des de ces derniers utilisant des polymères conducteurs est considérablement augmentée.

Un grand nombre de mélanges à base des polymères conducteurs ont été étudiés ces dernières années. Depuis, l'élaboration de polymère conducteur. La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés et les plus attractifs. C'est un candidat parfait pour un large éventail applications grâce à une bonne conductivité électrique, une synthèse simple, une haute stabilité environnementale et propriétés optiques.

En parallèle le polymère conducteur poly (3,4-éthylènedioxythiophène):poly (styrènesulfonate) (PEDOT:PSS) a été considéré comme l'un des candidats les plus prometteurs comme matériaux d'électrode, en raison de ses avantages de traitement en solution aqueuse, d'une excellente stabilité et d'une transparence élevée supérieure à 90 % et une conductivité élevée supérieure à 10^3 S/cm. La conductivité électrique de PEDOT:PSS dépend fortement du rapport de PEDOT et PSS, de l'arrangement PEDOT et de la morphologie du film, qui peut être fortement modifiée via un second dopage ou des traitements sur le film. Il a été rapporté que la conductivité électrique de PEDOT:PSS peut être améliorée sur deux ou trois ordres de grandeur en dopant des solvants organiques polaires tels que le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'éthylène glycol (EG), le glycérol et le sorbitol. Le surfactant est un autre dopant efficace pour augmenter à la fois la conductivité électrique et la propriété de mouillage des films PEDOT:PSS.

Cette grande famille de composés combine à la fois certaines propriétés de transport de charge des matériaux conducteurs et semi-conducteurs conventionnels et les avantages des polymères donnant lieu à de nombreuses applications en tant que conducteurs ou semi-conducteurs électroniques. Parmi ces mélanges on cite le composite PANI/PEDOT PSS.

La recherche sur les supercondensateurs continue de progresser, avec des efforts visant à améliorer leur capacité de stockage d'énergie et leur efficacité, ce qui pourrait éventuellement conduire à des systèmes de stockage d'énergie plus avancés et plus performants. Cet intérêt est essentiellement dû aux considérations environnementales, de

sécurité et de contrôle de procédé. Un champ de connaissance et d'application très vaste ouvrant de nouvelles voies dans la recherche fondamentale et appliquée.

Dans ce travail de mémoire nous sommes intéressés à :

- La synthèse par voie chimique et électrochimique des polymères PANI et PANI/PEDOT:PSS en milieu H_2SO_4 à 0.5M.
- L'étude du comportement électrochimique de PANI et PANI/PEDOT:PSS et leurs applications en supercondensateurs.

Le présent mémoire comporte trois chapitres :

- ***Le premier chapitre*** est une revue bibliographique, s'articule sur deux parties :

La première partie est consacrée aux supercondensateurs. La deuxième partie est axée sur le polymère conducteur étudié, à savoir : PANI, PEDOT/PSS et PANI/PEDOT/PSS, les formes de ces dernières, le mécanisme de polymérisation ainsi que les applications courantes de ces polymères sont présentés.

- ***Le deuxième chapitre***, aborde les travaux réalisés et la méthodologie expérimentale qui fusionnent la synthèse de la PANI, et PANI/PEDOT/PSS et les méthodes de caractérisation utilisées et leur principe de fonctionnement par différents méthodes chimique (MEB, UV-visible, FTIR, DRX) et électrochimique (OCP, VC, SIE, RPL, test de Tafel).

- ***Le troisième chapitre***, aborde les résultats obtenus et leurs discussions.

Une conclusion générale et perspectives clôt ce travail.

Chapitre I :
Recherche
Bibliographique

I.1. Les supercondensateurs

I.1.1. Historique de condensateur et supercondensateur

Le concept de stockage d'énergie à l'interface électrode/électrolyte a été découvert et interprété à la fin du 19^{ème} siècle. Il a néanmoins fallu attendre 1957 et le brevet de General Electric pour voir le premier système de stockage d'énergie s'apparentant aux supercondensateurs. Malheureusement ce système n'était pas utilisable en pratique du fait qu'il nécessitait que les électrodes soient plongées dans un bain de solution et éloignées pour éviter tout court-circuit électrique ce qui créait un encombrement spectaculaire en regard de la faible quantité d'énergie stockée. Le système ne fut jamais commercialisé, néanmoins les grandes valeurs de capacité obtenues ouvraient le champ des possibles. C'est ainsi qu'en 1962 les recherches de Becker furent reprises par Robert A Rightmire, un chimiste de la Standard Oil Company of Ohio (SOHIO). L'utilisation d'un séparateur papier entre les électrodes donne leur forme actuelle aux SC. La figure I.1 représente les grandes étapes du premier brevet à la constitution actuelle des SC commerciaux [1].

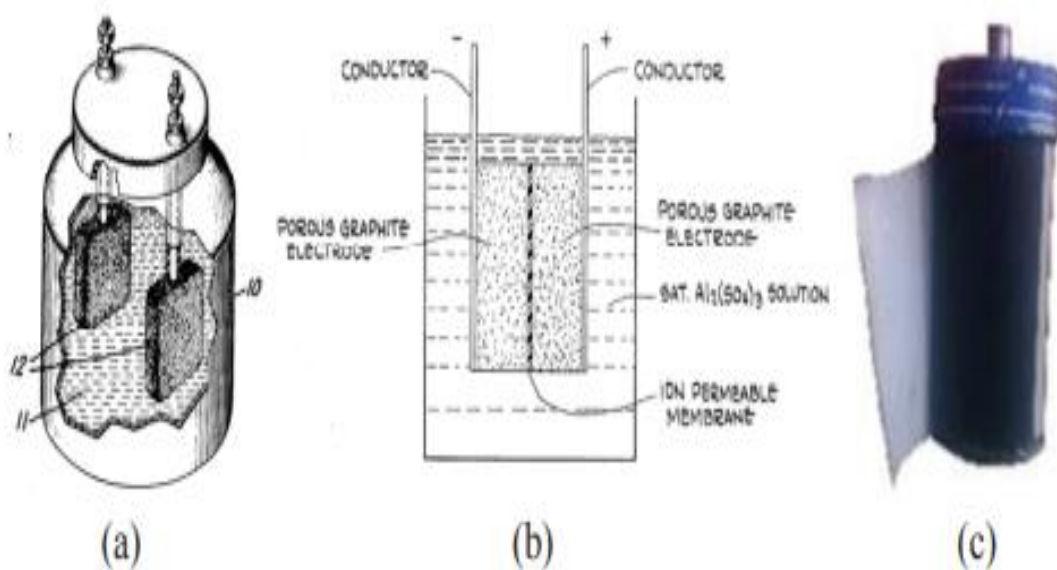


Figure I.1 : Histoire des supercondensateurs depuis le premier brevet [2] (a) jusqu'à l'introduction du séparateur poreux (b) et l'architecture moderne bobinée (c) [3]

En 1978 l'introduction commerciale des premiers supercondensateurs NEC et Panasonic Goldcap marque un tournant. L'invention de la fin du 19^{ème} siècle est devenue aujourd'hui une industrie pesant plusieurs centaines de millions de dollars comme le

montre la figure I.2. Il s'en suit, à partir des années 80, une rapide évolution de la capacité nominale maximale des éléments jusqu'à arriver aux capacités actuelles pouvant atteindre 9000 F [4].

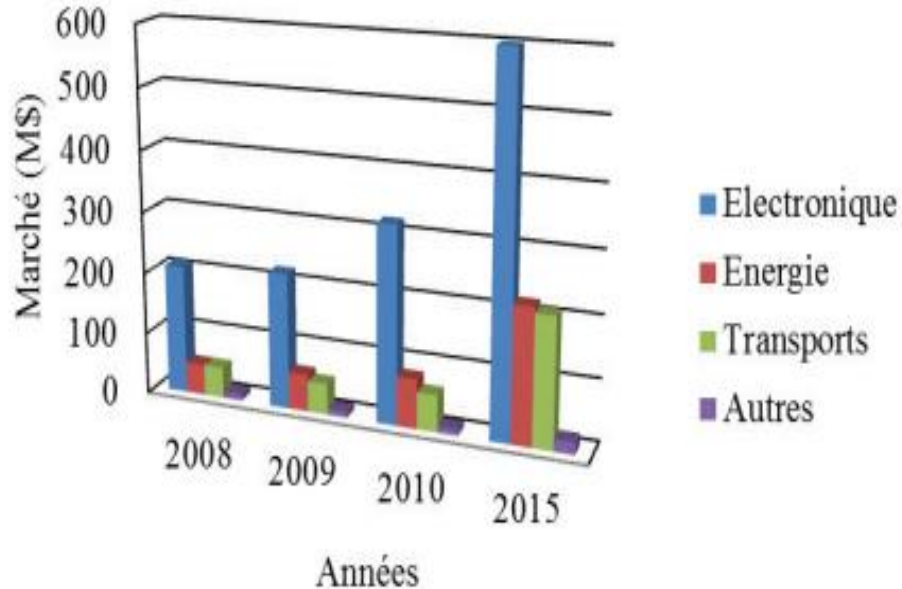


Figure I.2 : Evolution du marché des supercondensateurs [5]

I.1.2. Définition des supercondensateurs

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage de l'énergie électrique constitués de deux électrodes immergées dans un électrolyte et séparées par une membrane poreuse appelée séparateur. À la différence des piles, qui ne sont pas rechargeables, et des piles à combustible qui transforment de l'énergie chimique en énergie électrique, les supercondensateurs, comme les accumulateurs, présentent l'avantage de se recharger. Ils se retrouvent dans la littérature anglosaxonne sous le nom de supercapacitor mais aussi sous d'autres termes génériques tels que "ultracapacitor", "double-layer capacitor", ultracondensateurs et electrochemical supercapacitor [6].

Les supercondensateurs sont des systèmes qui peut stocker une grande quantité d'énergie, généralement 10 à 100 fois plus d'énergie par unité de masse ou de volume par rapport aux condensateurs électrolytiques utilisant le phénomène de double couche (un ion maintenu face à une charge électronique). Ils sont préférés aux batteries en raison de sa charge plus rapide, plus simple et de la livraison plus rapide [7].

I.1.3. Constitution du supercondensateur

Le supercondensateur est constitué de deux électrodes qui sont plongées dans un électrolyte. Les deux électrodes sont séparées par un séparateur qui laisse les ions migrer (Figure I.3) [8].

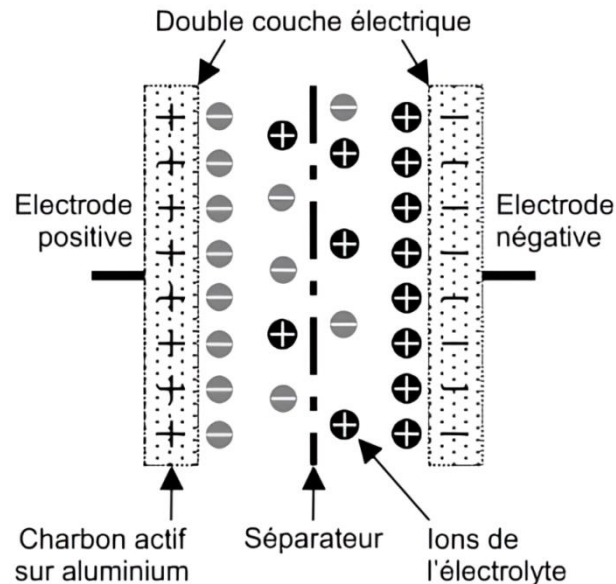


Figure I.3 : Les constituants du supercondensateur [9]

I.1.3.1. Electrodes

Les trois catégories de supercondensateurs en fonction de la nature des électrodes sont les suivantes :

- *Les supercondensateurs à stockage d'énergie électrostatique* : technologie d'électrodes au charbon actif,
- *Les supercondensateurs à stockage d'énergie électrochimique* : technologie d'électrodes aux oxydes métalliques ou aux polymères conducteurs,
- *Les supercondensateurs à stockage d'énergie électrochimique et électrostatique* : technologie d'électrodes hybride.

a. Supercondensateurs à stockage d'énergie électrostatique

Actuellement, la technologie la plus répandue est celle au charbon actif, dont les surfaces spécifiques dépassent $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et peuvent atteindre $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [10] (figure

I.4). Ces supercondensateurs fonctionnent selon un principe de type électrostatique : l'électricité est stockée par accumulation d'ions dans la double couche électrique existant à l'interface électrode-électrolyte. L'absence de véritables réactions chimiques permet une excellente réversibilité et une durée de vie importante (de plus de 1000 000 cycles). Citons deux autres particularités de ces supercondensateurs :

- ✚ le faible coût des procédés de fabrication et surtout de la matière première.
- ✚ le stockage d'énergie principalement électrostatique leur confère une puissance spécifique potentiellement élevée, typiquement d'un seul ordre de grandeur inférieure à celle des condensateurs électrolytiques.

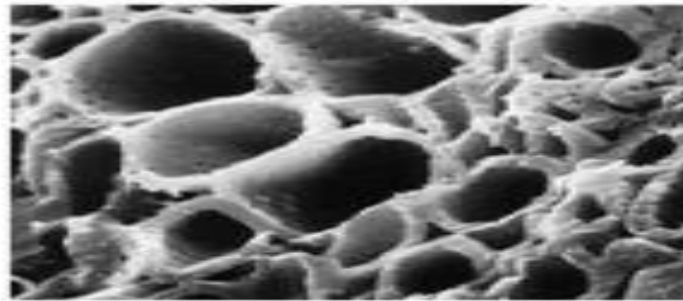


Figure I.4 : Structure microscopique d'une électrode à charbon actif

b. Supercondensateurs à stockage d'énergie électrochimique

Cette technologie utilise des matériaux d'électrodes permettant d'obtenir une interface électrode électrolyte pseudo-capacitive. Deux types de matériaux sont utilisés: les oxydes métalliques conducteurs électroniques ou les polymères conducteurs électroniques (Figure I.5).

Concernant les oxydes métalliques, il est impératif que ceux-ci ne se dissolvent pas dans l'électrolyte, ce qui limite le nombre des oxydes possibles. Quant aux polymères conducteurs électroniques, ils permettent d'obtenir des capacités spécifiques élevées, de l'ordre de 200 F.g^{-1} et pouvant atteindre 400 F.g^{-1} .

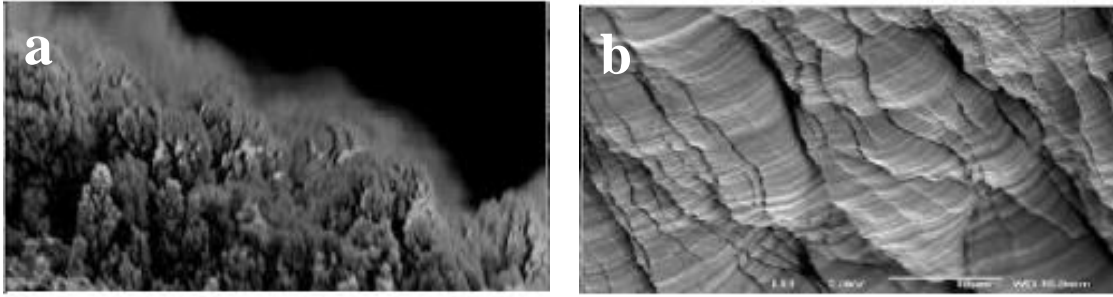


Figure I.5 : Structure microscopique d'une électrode en oxydes métallique (a) et polymères conducteurs (b)

c. Supercondensateurs à stockage d'énergie asymétrique

Ce type de supercondensateur dispose de deux électrodes de nature différente, par exemple une de carbone poreux et une d'oxyde de nickel mais nous pouvons aussi en trouver avec des polymères. Le but est d'exploiter les propriétés de la double couche et l'effet pseudo-capacitif. La densité d'énergie obtenue est supérieure à celle des composés carbonés toutefois les caractéristiques de charge/décharge sont non-linéaires [10].

I.1.3.2. Electrolytes

Dans les supercondensateurs, la résistance interne est composée de deux termes. Le premier est associé à la conduction électronique et est donc dépendant de la qualité électrique des électrodes. Le second, associé à la conduction ionique, dépend de la conductivité de l'électrolyte, ainsi que de l'aptitude des ions à migrer plus ou moins aisément dans la porosité de l'électrode jusqu'à la double couche.

La densité d'énergie des supercondensateurs dépend fortement de leur tenue en tension, paramètre étroitement lié à la stabilité électrochimique du solvant électrolytique. C'est le second critère majeur, guidant le choix des électrolytes utilisés dans la fabrication des supercondensateurs.

Ainsi trouve-t-on deux types d'électrolyte pour supercondensateurs :

- **Les électrolytes aqueux :** tels que l'acide sulfurique ou la potasse,
- **Les électrolytes organiques :** tels que le carbonate de propylène et l'acétonitrile.

Les électrolytes aqueux furent historiquement les premiers employés pour la réalisation industrielle des supercondensateurs, en raison de leur excellente conductivité ionique (de l'ordre de 1 S.cm^{-1}). Les dispositifs associés présentent des puissances

spécifiques élevées, typiquement de quelques kW.kg^{-1} . En revanche, la tenue en tension des supercondensateurs à électrolyte aqueux est limitée à 1,2 V, tension d'électrolyse de l'eau. Par conséquent, l'énergie spécifique de ces dispositifs est faible, typiquement de 1 Wh.kg^{-1} . En outre, la nature corrosive de l'électrolyte aqueux impose des restrictions dans le choix des matériaux d'électrode.

L'utilisation d'électrolytes organiques a pour but l'obtention de tensions de polarisation, sans effets faradiques, plus importantes. Actuellement, la tension nominale des dispositifs à électrolyte organique est de 2,5 à 2,7 V. La densité d'énergie, de l'ordre de 5 Wh.kg^{-1} , est donc considérablement accrue. Cependant, la conductivité ionique de ces composés étant médiocre (elle dépasse difficilement $0,03 \text{ S.cm}^{-1}$). Plusieurs travaux sont actuellement menés pour améliorer la conductivité des électrolytes organiques [10].

I.1.3.3. Séparateurs

La construction des supercondensateurs demande la mise en place d'une membrane isolante poreuse conductrice ionique pour séparer les deux électrodes imprégnées d'électrolyte. Ces membranes séparatrices sont minces et robustes, elles occupent peu d'espace, ainsi les supercondensateurs peuvent fournir une densité d'énergie très élevée. Toutefois elles introduisent un terme supplémentaire dans le calcul de la résistance totale du composant qui est fonction du taux de porosité [10].

I.1.4. Les différents types de supercondensateurs

Il existe trois types de supercondensateurs différenciés par leur mode de fonctionnement qui est reliée à la matière active utilisée:

- Les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC),
- Les supercondensateurs pseudo-capacitifs,
- Les supercondensateurs hybrides.

I.1.4.1. Les supercondensateurs à double couche électrochimiques (EDLC)

Les supercondensateurs à double couche électrochimique stockent l'énergie de manière purement électrostatique. Les armatures métalliques du condensateur sont remplacées par des électrodes en carbone poreux de grande surface spécifique et le diélectrique par l'électrolyte. Dans les supercondensateurs, les ions de l'électrolyte sont

adsorbés (charge) et désorbés (décharge) à la surface de la matière active (généralement du carbone) lorsqu'un champ électrique est appliqué entre les deux électrodes. La figure I.6 ci-dessous présente schématiquement la structure du supercondensateur à double couche électrochimique à l'état déchargé (figure I. 6.a), c'est-à-dire lorsque aucune différence de potentiel n'est appliquée entre les deux électrodes et à l'état chargé (figure I.6.b) lorsque les électrodes sont polarisées.

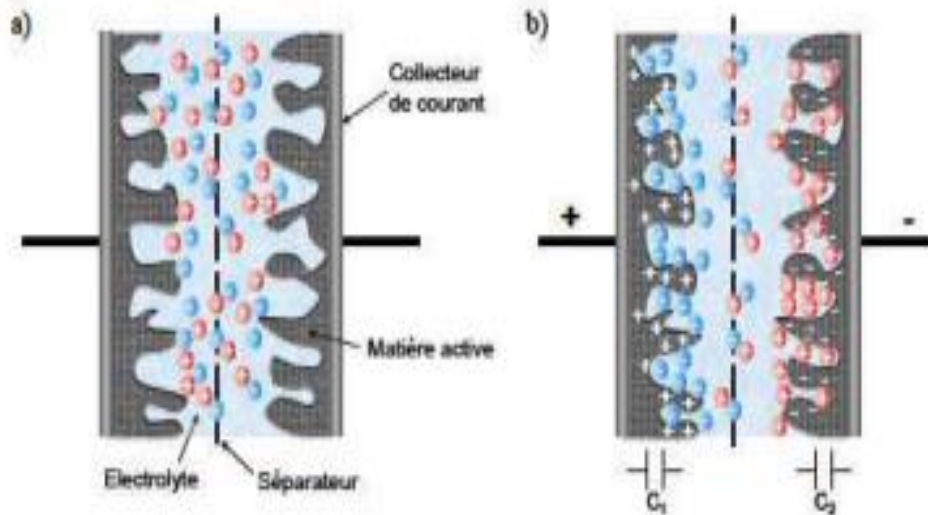


Figure I.6 : Schéma d'un supercondensateur à l'état déchargé (a) et à l'état chargé (b)

Lors de la charge du système, les anions de l'électrolyte sont adsorbés dans les pores de la matière active à la surface de l'électrode chargée positivement et à l'inverse les cations sont adsorbés à la surface de l'électrode chargée négativement. Lors de ce processus, il y a formation d'une double couche électrochimique à l'interface matière active/électrolyte [11].

Durant les quinze dernières années, la densité d'énergie et de puissance de ces supercondensateurs n'a fait qu'augmenter pour atteindre respectivement environ 5 Wh.kg^{-1} et 20 kW.kg^{-1} pour les plus performants. Leur domaine d'application a été très largement élargi, notamment dans le domaine des transports (les véhicules électriques ou hybrides et les transports en commun urbains). L'enjeu des prochaines années est de doubler la densité d'énergie de ces systèmes pour continuer à étendre leur domaine d'application.

I.1.4.2. Les supercondensateurs pseudo-capacitifs

Dans les supercondensateurs dits pseudo-capacitifs, aussi appelés pseudo supercondensateurs, des réactions faradiques réversibles et rapides ont lieu à la surface de la matière active. La capacité et leur densité d'énergie sont donc augmentées mais leur vieillissement pendant le cyclage est plus rapide que pour les supercondensateurs à double couche électrochimique. Ce type de supercondensateur est donc adapté pour des applications ne nécessitant pas un grand nombre de cycles mais une importante densité d'énergie.

La capacité stockée est dépendante de la quantité de charges transférées (elle-même dépendante de la tension appliquée). Ainsi, plus les réactions redox à la surface de la matière active mettent en jeu un nombre maximal de degrés d'oxydation dans la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé, plus la capacité stockée sera importante.

La capacité (C) est donnée par l'équation I.1:

$$C = \frac{dQ}{dU} \quad (\text{Equation I.1})$$

Avec :

- C : la capacité (F)
- Q : la charge électrique (C)
- U : la tension de cellule (V)

Trois types de matériaux permettant d'obtenir une pseudo-capacité sont particulièrement étudiés : les oxydes métalliques tels que RuO₂, MnO₂ et les polymères conducteurs électroniques dans une moindre mesure car leur signature n'est pas parfaitement pseudo-capacitive. Le carbone fonctionnalisé avec des molécules électroactives n'est pas un matériau pseudo-capacitif car il présente à la fois un stockage capacitif et un stockage faradique bien défini à un potentiel qui dépend de l'électroactivité des molécules greffées. Toutefois, il s'agit d'une stratégie intéressante pour augmenter significativement la capacité des supercondensateurs à double couche classique, au même titre que les matériaux pseudo-capacitifs. Ces matériaux présentent un intérêt certain puisque la pseudo-capacité obtenue avec de tels systèmes est supérieure à celle des matériaux carbonés utilisant un stockage de double couche.

I.1.4.3. Les supercondensateurs asymétriques et hybrides

Les supercondensateurs asymétriques et hybrides sont composés de deux électrodes dissymétriques : une électrode purement capacitive et une électrode stockant pseudo-capacitive ou de type batterie (Ni(OH)_2 , PbO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, etc...). Ils bénéficient des avantages de chaque type de fonctionnement : une grande densité d'énergie pour l'électrode faradique ou pseudo capacitive et une grande densité de puissance pour l'électrode capacitive. Plusieurs associations existent : une électrode à base de carbone avec une électrode pseudo capacitive à base d'oxyde métallique ou de polymère conducteur électroniques ou avec une électrode à insertion de lithium ou composite à base de Li.

Toutefois, ces systèmes sont stables sur un nombre de cycles de charge/décharge plus limité que les supercondensateurs à double couche électrochimique (environ quelques dizaines de milliers). Ils sont donc destinés à des applications spécifiques nécessitant une grande densité d'énergie et de puissance mais une durée de vie limitée [12].

I.1.5. Le fonctionnement des supercondensateurs

Le principe de fonctionnement d'un supercondensateur est basé sur le stockage de l'énergie par distribution des ions provenant de l'électrolyte au voisinage de la surface des deux électrodes. En effet, lorsque l'on applique une tension aux bornes d'un supercondensateurs, on crée une zone de charge d'espace aux deux interfaces électrode-électrolyte. C'est ce que l'on appelle la double couche électrique. Le stockage de l'énergie est donc électrostatique et non pas faradique comme dans le cas des batteries, puisqu'il n'y a pas de réaction électrochimique. Un supercondensateur a une structure anode-cathode à base de charbon actif, permettant de disposer d'une surface active considérablement élevée par rapport aux condensateurs traditionnels, et donc d'obtenir des valeurs très élevées de capacités (1 à 5000 F). Ceci fait des supercondensateurs des éléments potentiels de stockage d'appoint, idéalement complémentaires aux batteries ou à la pile à combustible. L'utilisation de structures série parallèle de plusieurs cellules de supercondensateurs permet d'atteindre une tension et un courant de sortie élevés [13].

I.1.6. Les différents types de stockage de l'énergie électrique

Les dispositifs de stockage de l'énergie (accumulateurs, batteries, supercondensateurs,...) sont caractérisés par deux grandeurs principales: l'énergie qui correspond à la quantité de charges électriques pouvant être stockées, et la puissance qui est définie par la quantité d'énergie par unité de temps que peut fournir le système. Le diagramme de Ragone (densité de puissance en fonction de la densité d'énergie) permet de comparer les performances des différents dispositifs (figure I.7).

L'énergie électrique peut être stockée suivant deux mécanismes: l'un impliquant des processus faradiques, c'est-à-dire des réactions électrochimiques et l'autre impliquant des processus non faradiques, c'est-à-dire le stockage de l'énergie est électrostatique et n'implique aucune réaction chimique. Les caractéristiques des systèmes (capacité, énergie, puissance, stabilité,...) sont différentes suivant le mécanisme mis en jeu.

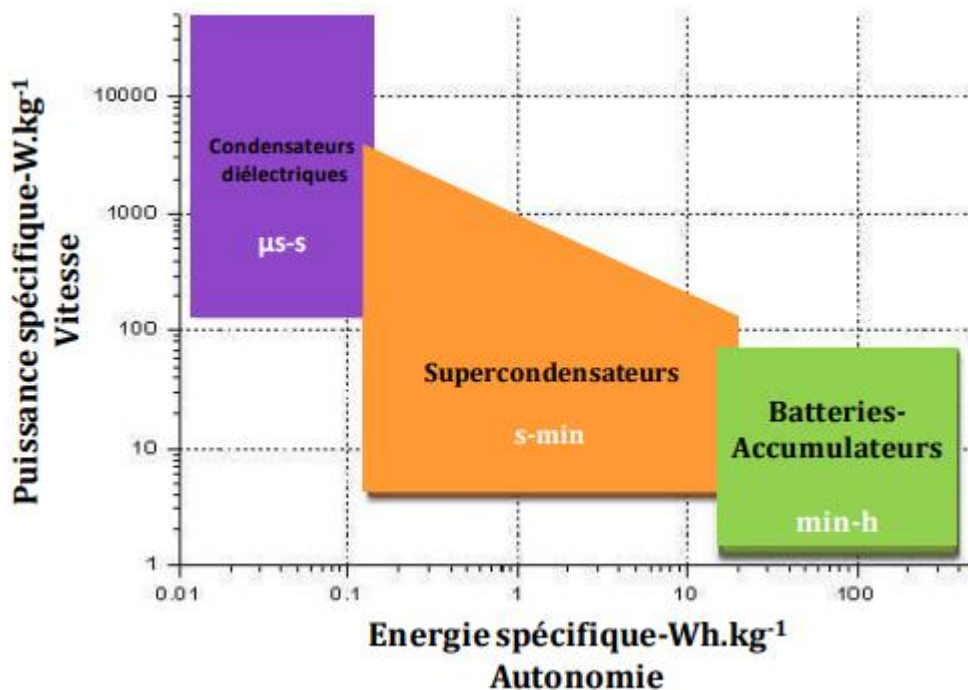


Figure I.7 : Diagramme de Ragone représentant la puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique des différents systèmes de stockage de l'énergie [14]

I.1.6.1. Stockage de type condensateur : processus non faradiques

Les condensateurs diélectriques et les supercondensateurs purement capacitifs stockent l'énergie suivant un processus non-faradique. L'énergie est stockée grâce à l'accumulation de charges (condensateurs diélectriques) ou d'ions (supercondensateurs) à la surface des électrodes. Il n'implique aucune modification chimique ou structurale du matériau. Il est donc rapide et entièrement réversible. Ces systèmes permettent donc de délivrer de grandes densités de puissance pendant une durée de vie théoriquement illimitée. En réalité, dans le cas des supercondensateurs, elle est limitée à environ 1 000 000 cycles à cause de la dégradation de l'électrolyte, de la matière active ou la corrosion des collecteurs de courant lors du cyclage électrochimique [15].

La quantité de charge stockée à la surface des matériaux est proportionnelle à la fois à la tension appliquée et à la surface développée aux électrodes (Equation I.2). Dans un condensateur diélectrique ou un supercondensateur, la capacité surfacique (C_s) peut être calculée selon la l'équation I.2.

$$C_s = \frac{\epsilon_0 \times \epsilon_r \times S_{dev}}{d_e \times S} \quad (\text{Equation I.2})$$

Avec :

- C_s : la capacité surfacique (F. m²)
- ϵ_0 : la permittivité du vide (F.m⁻¹)
- ϵ_r : la permittivité relative du diélectrique ou de l'électrolyte
- S_{dev} : la surface développée sur les électrodes (m²)
- d_e : la distance entre les deux électrodes (m)
- S : la surface géométrique des électrodes (m²)

I.1.6.2. Stockage de type accumulateur : Processus faradiques

Les accumulateurs et les piles stockent l'énergie via des processus faradiques, c.à.d. des réactions d'oxydo-réduction. Ces dernières ont lieu dans tout le volume du matériau et permettent donc de stocker de grandes densités d'énergie. Toutefois, leur densité de puissance est limitée à cause de la cinétique des réactions et du transport de matière aux électrodes.

De plus, les réactions électrochimiques mises en jeu n'ont généralement pas un rendement de 100 % à cause des réactions parasites pouvant se produire (décomposition du solvant, perte du contact électronique avec le collecteur de courant dû à un changement de phase...).

En résumé, les accumulateurs et les piles possèdent une grande densité d'énergie, avec une faible densité de puissance et une durée de vie limitée. La quantité d'énergie stockée dépend de la quantité de matière sur les électrodes [12].

I.1.6.3. Stockage de type pseudo-supercondensateur : processus faradiques avec une réponse capacitive

Les pseudo-supercondensateurs stockent l'énergie via des réactions d'oxydoréductions rapides et réversibles en surface du matériau. La signature électrochimique est semblable à celle des supercondensateurs purement capacitifs : la charge dépend linéairement de la tension appliquée.

En résumé, les pseudo-supercondensateurs stockent l'énergie grâce à des réactions faradiques mais avec une réponse globale capacitive.

Les pseudo-supercondensateurs permettent de stocker une densité d'énergie plus élevée mais une puissance plus faible que les supercondensateurs purement capacitifs. D'autre part, leur durée de vie est généralement plus courte car les électrodes se dégradent plus rapidement à cause des réactions d'oxydoréductions mises en jeu pendant le cyclage [12].

I.1.7. Grandeurs caractéristiques des supercondensateurs

La tension maximale (U_{\max}), la capacité (C), la densité d'énergie (E_m) et la densité de puissance (P_m) spécifique sont les caractéristiques principales d'un supercondensateur. Ils sont aussi évalués par leur stabilité au cyclage et l'autodécharge [16].

I.1.7.1. La tension aux bornes U

La différence de potentiel maximale aux bornes du supercondensateur (U_{\max}) dépend de la nature de l'électrolyte et des collecteurs de courant choisis. Les électrolytes aqueux ont un domaine de stabilité théorique de 1,2 V. Au contraire, les électrolytes organiques ont un domaine de stabilité beaucoup plus étendu, de l'ordre de 3 V. La différence de potentiel maximale aux bornes des supercondensateurs peut également être limitée par la

corrosion du collecteur de courant et/ou l'oxydation du matériau actif d'électrode positive [17].

I.1.7.2. La capacité (C)

A l'état chargé, le supercondensateur est équivalent à deux électrodes de capacité C_1 et C_2 en série. La capacité totale (C) du système s'écrit alors selon l'équation I.3.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (\text{Equation I.3})$$

Avec :

- C la capacité totale du système (F)
- C_1 et C_2 les capacités de chaque électrode

La capacité est aussi reliée à la surface développée des électrodes (Equation I.3). Plus celle-ci est importante, plus la capacité sera élevée [12].

I.1.7.3. La densité d'énergie (E_m)

La densité d'énergie (E_m), en Wh.kg⁻¹, correspond au nombre de charges stockées par unité de masse. Elle est calculée à partir de l'équation I.4.

$$E_m = \frac{C \times U^2}{2 \times m \times 3600} \quad (\text{Equation I.4})$$

Avec :

- E_m : la densité d'énergie massique (Wh.kg⁻¹)
- U : la tension aux bornes du supercondensateur (V)
- C : la capacité totale du supercondensateur (F)
- M : la masse du supercondensateur des électrodes ou de la matière active (kg)

I.1.7.4. La densité de puissance (P_m)

La densité de puissance (P_m), en W.kg⁻¹, correspond à la quantité d'énergie fournie par unité de temps par unité de masse. Elle est donnée par l'équation I.5.

$$P_m = \frac{U^2}{4 \times ESR \times m} \quad (\text{Equation I.5})$$

Avec :

- U : la tension aux bornes du supercondensateur (V)
- ESR : la résistance équivalente en série (Ω)
- m : la masse du supercondensateur, des électrodes ou de la matière active (kg).

La densité de puissance déterminée pour les supercondensateurs correspond à la densité de puissance maximale (P_{\max}). Elle est calculée en remplaçant la tension (U) par la tension maximale (U_{\max}) [14].

I.1.8. Application des supercondensateurs

Dans le domaine des transports terrestres, les applications envisagées pour les supercondensateurs regroupent :

- ✚ l'automobile, en particulier les nouvelles architectures de chaîne de traction hybride,
- ✚ le transport collectif urbain : bus, tramways, métros,
- ✚ les trains.

Sur le segment de l'automobile la technologie des supercondensateurs satisfait les fonctions :

- ✚ de démarrage, en particulier les contraintes à faible température ;
- ✚ d'organe de puissance des chaînes de traction hybride des architectures 42 V Les concepts de véhicules hybrides parallèles, c'est-à-dire utilisant le moteur électrique comme complément du moteur thermique sur des durées de quelques secondes, sont appelés à se développer de façon massive. En effet, ils répondent aux aspirations de réduction de consommation et d'émissions, d'électrification croissante des équipements et d'intégration de nouvelles fonctions de confort.
- ✚ les supercondensateurs permettent d'améliorer le rendement énergétique des tramways et métros en permettant la récupération de l'énergie du freinage, ce qui autorise une augmentation du trafic sans investissement réseau et réduit le coût de possession,
- ✚ l'application des principes d'hybridation automobile aux bus urbains permet de réduire la consommation de plus de 20% et de satisfaire les exigences des politiques d'urbanisme et de transport [18].

I.1.9. Avantages et inconvénients

I.1.9.1. Les avantages des supercondensateurs par rapport aux batteries

Par rapport aux batteries, les supercondensateurs présentent les avantages et suivants :

- ✚ Durée de vie pratiquement illimitée : la durée de vie des supercondensateurs est considérée 1000 fois plus importante que celle des batteries.
- ✚ Faible résistance série : grâce à cette propriété, les pertes pendant la charge et la décharge sont plus faibles que pour les batteries.
- ✚ Dynamique rapide : les supercondensateurs peuvent supporter en charge ou en décharge des variations rapides de régime de fonctionnement.
- ✚ Densité de puissance élevée : correspondant à plusieurs fois celles des batteries [19].

I.1.9.2. Les inconvénients des supercondensateurs par rapport aux batteries

En contrepartie, l'utilisation d'un supercondensateur induit les inconvénients suivants :

- ✚ faible densité d'énergie : la densité d'énergie est plus faible que les batteries (10 % à 20 % de celle d'une batterie) ;
- ✚ nécessité d'un équilibrage de tension : cet équilibrage de tension est exigé si plus de trois supercondensateurs sont reliés en série ;
- ✚ Composants basses tensions : des mises en série sont nécessaires pour obtenir des tensions plus élevées que les quelques volts d'une cellule élémentaires ;
- ✚ prix : le prix des supercondensateurs est plus élevé que celui des batteries [19].

I.2. les polymères conducteurs

I.2.1. Généralités sur les polymères

I.2.1.1. Historique sur les polymères

Le développement industriel des polymères commence avec la fabrication du nitrate de cellulose (1833) et la synthèse de la première matière plastique : le « celluloid » en 1865. A la fin de XIX^{ème} siècle, de nouvelles substances, telle que la « bakélite » (Baekeland, 1909), furent obtenues à partir des goudrons d'huile et des produits de pyrolyse du bois.

Jusqu'en 1920, les polymères furent considérés comme des agglomérats de petites molécules liées entre elles par des liaisons faibles. En 1922, cette hypothèse fut contredite par Staudinger (prix Nobel 1953), le père de la chimie des hauts polymères et le créateur du mot « macromolécule », qui affirma que ces liaisons sont covalentes. Carothers confirma ces résultats en 1926, avec la synthèse des polyamides (nylon 6.6). Ainsi, fut naitre « la chimie macromoléculaire ». Les recherches se poursuivirent après, tantôt pour développer les théories (Flory et Huggins, 1942), tantôt pour développer de nouvelles méthodes de synthèse (Ziegler et natta, Chauvin, Schrock et Grubbs, etc.).

Aujourd'hui, l'accent est mis sur le développement de nouvelles techniques de polymérisation en vue d'obtenir des polymères d'architecture variée et de structure bien définie. De plus les polymères biodégradables ou issus de la biomasse sont en plus utilisés pour certaines applications [20].

I.2.1.2. Définition d'un polymère

Le mot polymère vient du grec « poly » signifiant plusieurs et « meros » parties ou unités. Un polymère est un composé de masse moléculaire élevée formé à partir de petites molécules appelées monomères. Leur nombre peut varier de 100 à 100 000 unités. Les propriétés d'un polymère ne varient pas si l'on fait varier ce nombre, en plus ou en moins, de quelques unités [21, 22].

Relevant de la chimie organique, ils associent par des liaisons covalentes des atomes de carbone et des atomes d'hydrogènes, d'oxygène, d'azote plus éventuellement des atomes de chlore, de fluor, de soufre, etc. chaque atome de carbone, tétravalent, est relié

aux atomes voisins par quatre liaisons covalentes. Le nombre moyen de monomère dans les macromolécules d'un polymère représente le degré de polymérisations.

Le monomère ou encore la mère est la molécule de base qui a la propriété d'être très réactive avec elle même parce qu'elle possède soit une double liaison (alcène, dialcène, etc.), soit un groupe fonctionnel double (diacide, diamine, dialcool, disocyanate, etc., ou encore acide-amine, acide-alcool, etc.) [23].

I.2.1.3. Définition d'un polymère conducteur

Les polymères conducteurs sont de différentes natures. Ils peuvent être des dérivés de polysulfurinitride, de poly (p-phenylène) ou de monomères aromatiques (pyrrole). Fabriqués synthétiquement, tous ces polymères nécessitent un dopage chimique ou électrochimique. Ainsi, leur conductivité peut atteindre les $10^2 - 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$. Largement étudiés à partir des années 1960, ils sont utilisés dans des applications électrochimiques type batterie, super capacité, ou pour des surfaces antistatiques.

Pour réaliser un polymère électro-actif ionique, le polymère conducteur est mis en association avec un électrolyte afin d'engendrer des réactions d'oxydoréductions. Ces dernières traduisent une absorption/expulsion d'ion et de solvant au sein du polymère conducteur, soit un changement de volumes au sein du matériau électro-actif.

Les polymères conducteurs développent d'importantes forces utiles ($>350 \text{ kN.m}^{-2}$) et des déplacements modérés (2%) sous de faibles tensions d'alimentation (2V). Ils sont flexibles car leur module de Young vaut 0,8GPa, et travaillent sur une très large plage de fréquence de 10^{-3} à 10^5 Hz [24].

Les principales classes de polymères conducteurs organiques sont les polyacétylènes, les polypyrroles, les polythiophènes, les polyanilines et les polyvinyles de para-phényle (PVPP) illustrés sur la figure I.8 [25].

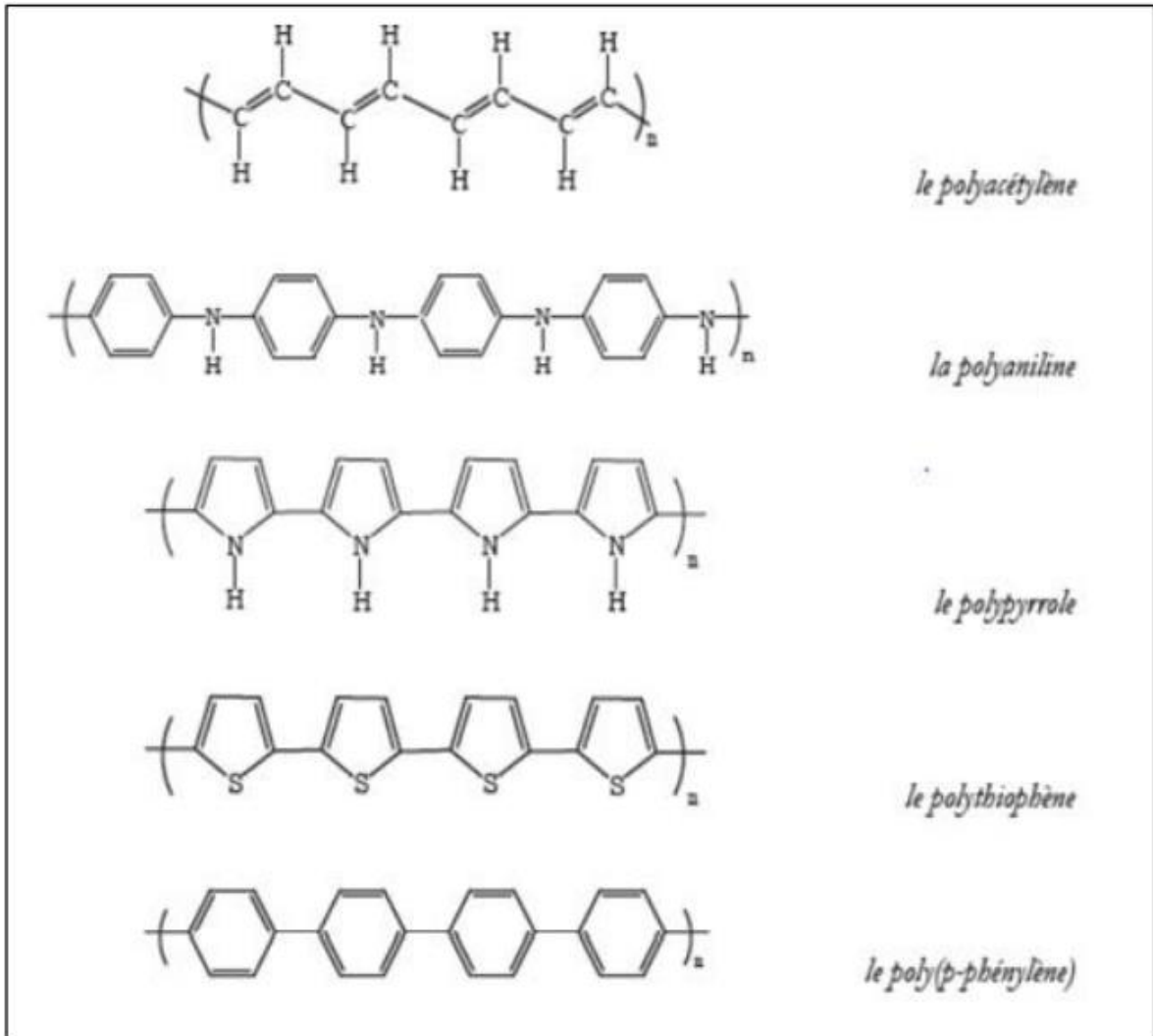


Figure I.8: Exemple de quelques polymères conducteurs.

I.2.1.4. Types de polymères conducteurs

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués.

a. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Appelés également composites conducteurs, ils sont constitués d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques finement divisées, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de noir de carbone, afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composites trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés et dans les protections anticorrosion.

b. Polymères conducteurs ioniques

Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, ont été utilisés comme électrolytes solides pour la première fois par Michel Armand dès les années 80. Ils sont appliqués dans les batteries Li-polymère et les membranes des piles à combustible.

c. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique. La conductivité étant de type polaro-ionique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible. C'est donc l'ajout de charges qui permet d'obtenir de fortes conductivités [25].

Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, on appelle dopage le processus qui consiste à introduire ces charges dans la chaîne polymérique pour obtenir un état conducteur, et ce bien que les phénomènes mis en jeu dans le cas des conducteurs organiques soient tout à fait différents. Le dopage des polymères π -conjugués peut se résumer en une réaction d'oxydation ou de réduction, et dans certains cas, en une réaction acide/base [25].

I.2.1.5. Dopage et structure des polymères conducteurs

Tous les PCI sont réalisés à partir de matériaux polymères conjugués. Il s'agit de polymères qui ont la particularité de se présenter sous la forme de molécules reliées ensemble par une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles. Ceci permet d'avoir, tout au long de la chaîne moléculaire, une légère délocalisation des charges qui assurent ces liaisons conjuguées. Dans cet état, les PCI ont des propriétés qui se rapprochent de celles d'un semi-conducteur. Pour le rendre conducteur, il est nécessaire d'effectuer un dopage sous la forme d'une oxydation ou d'une réduction. Ce terme « dopage » est emprunté de la physique des semi-conducteurs, bien que le dopage des polymères conducteurs intrinsèques présente une nature chimique totalement différente. L'effet du dopage est d'accentuer très fortement la délocalisation des charges

électroniques. La structure électronique ainsi constituée permet le déplacement par sauts des charges le long de la chaîne carbonée et le polymère devient conducteur.

Parmi tous les PCI, la conductivité maximale rapportée à ce jour est de l'ordre de 10^7 S/m ce qui est comparable à celle du cuivre (5.7×10^7 S/m). Ce record a été atteint avec du polyacétylène (PAC). Malgré sa forte conductivité, le PAC n'est pas un bon candidat pour concurrencer les métaux. Les caractéristiques chimiques qui lui ont donné sa conductivité électrique sont malheureusement responsables de son instabilité à l'oxygène de l'air [26]. A la suite de ces premiers travaux effectués sur le polyacétylène (PAC), les recherches se sont orientées sur le développement de nouvelles familles de polymères conducteurs électroniques stables en atmosphère ambiante. Rapidement, d'autres polymères conjugués ont pris la relève : le polyparaphénylène (PPP), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) ou encore la polyaniline (PANI) (figure II.1). Au cours de ces deux dernières décennies, les efforts de recherche ont porté :

- ✚ d'une part sur l'ingénierie et la synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques, optiques et la mise en œuvre (solubilité en particulier), ainsi que l'amélioration de la tenue au vieillissement.
- ✚ d'autre part sur la compréhension des mécanismes fondamentaux de transport dans les polymères conjugués au sens large.

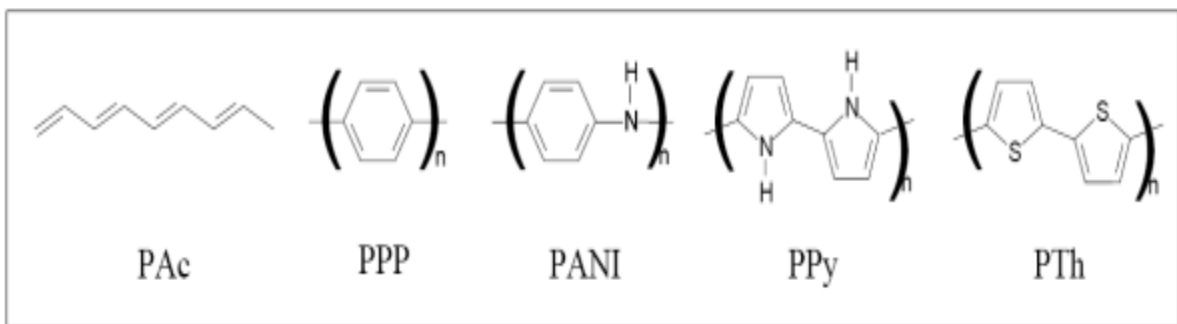


Figure I.9 : Formule topologique de principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système π conjugué.

Les principaux PCI stables à l'ambiante sont le polyparaphénylène (PPP), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) ou encore la polyaniline (PANI) (Figure I.9). Parmi eux, la polyaniline semble être le meilleur candidat étant donné la forte stabilité chimique, le bas coût de monomère aniline, les nombreux dopages potentiels existant pour faciliter la mise en œuvre et la facilité de contrôler la conductivité par le taux de dopage.

Dans la (figure I.10), nous montrons les valeurs de conductivité électrique des principaux PCI en fonction de la procédure de dopage. Toutes ces valeurs sont issues de la littérature. A des fins de comparaisons est indiquée également la conductivité de matériaux plus « classiques » allant de l'isolant au conducteur en passant par le semi-conducteur [26].

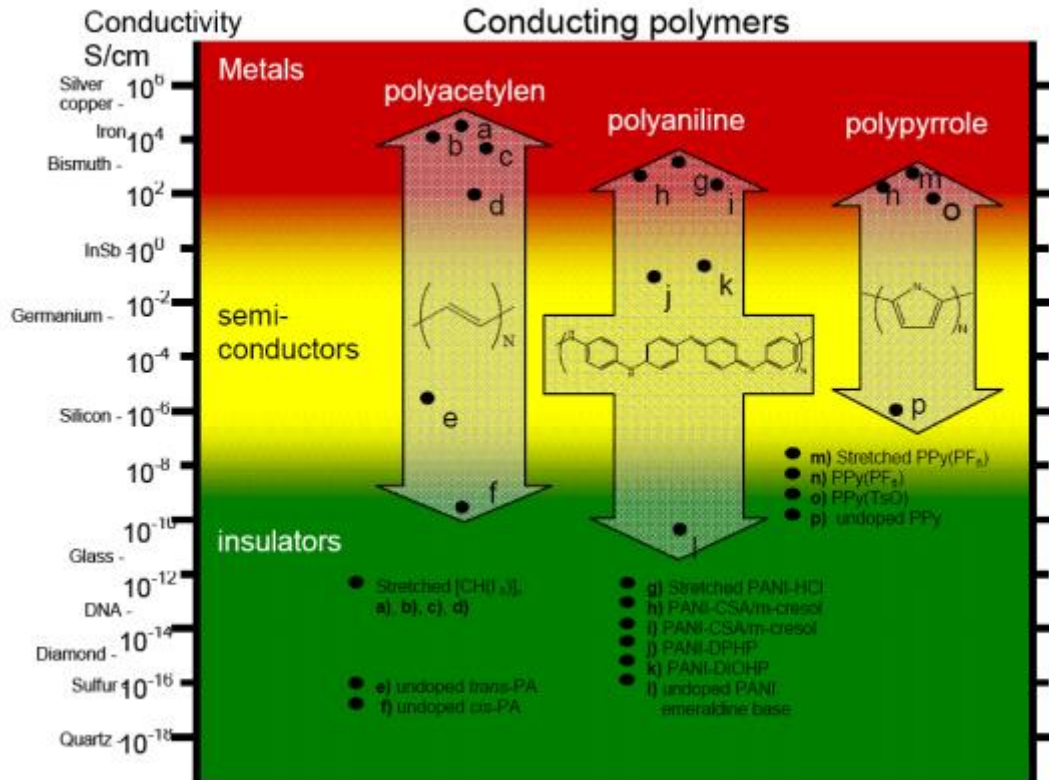


Figure I.10 : Conductivité électrique de divers PCI (en fonction de la procédure de dopage) et de matériaux classiques.

I.2.2. La polyaniline

La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conjugués les plus étudiés, elle attire l'attention des chercheurs en raison de ses propriétés électroniques et de ses applications uniques. Son existence remonte à plus de 180 ans où elle a été obtenue au hasard par Runge et décrite comme un dépôt noir indésirable sur l'anode pendant une électrolyse de l'aniline, plusieurs chercheurs ont essayé de synthétiser la PANI par des méthodes différentes mais l'étude de ce polymère en tant que nouveau matériau pour des diverses applications a commencé sérieusement après les travaux de MacDiarmid 1986 qui a décrit la PANI comme un polymère conducteur électronique.

La PANI est devenue le matériau de choix par rapport aux autres polymères conducteurs pour les applications conductimétriques en raison de sa stabilité chimique, de sa bonne conductivité par dopage et de ses propriétés d'oxydo-réduction dynamiques. Alors que la plupart des études préliminaires se sont concentrées sur la caractérisation de la chimie complexe de la PANI, les applications de ce matériau ont fait l'objet de plusieurs études, à titre d'exemple, la PANI est utilisée pour la passivation des métaux afin de prévenir la corrosion. Cela implique la dispersion de la PANI dans des solvants polaires ou non polaires pour former une couche de fond qui peut être facilement appliquée à la surface du métal. D'autres applications du PANI sont variées. Parmi elles, nous citons leur utilisation dans le domaine de stockage d'énergie comme les supercondensateurs, et aussi comme matériau électrochromes grâce à ses propriétés réversibles de dopage/dédopage [27,28,29,30].

I.2.2.1. Structures de la polyaniline

Le terme polyaniline est un nom générique pour une famille entière de polymères qui se distinguent par leur degré d'oxydation dont la formule générale est donnée sur la (Figure I.11) [31].

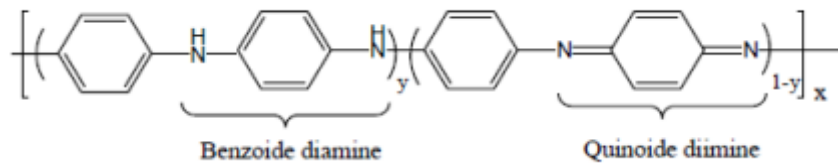


Figure I.11 : Structure de la polyaniline [29].

Benzoïde diamine et quinoïde diimine représentent les cycles (C_6H_4) respectivement dans leur forme benzoïque et quinoléique. Le paramètre (X) représente le degré d'oxydation du polymère, quant au paramètre (Y), il indique le taux de dopage. Les différents degrés d'oxydation sont directement liés à la présence des atomes d'azote sur la chaîne principale; ils jouent aussi un rôle fondamental dans le processus de dopage, et sont ainsi responsables des différentes propriétés physico-chimiques associées à la polyaniline [31].

I.2.2.2 Synthèse de polyaniline

Il existe différentes voies de polymérisation chimique et électrochimique pour la polyaniline, ils ont été étudiés et optimisés depuis une trentaine d'années.

a. Synthèse chimique

La polyaniline peut être synthétisée par une polymérisation oxydative radicalaire de l'aniline. Il s'agit d'une réaction en milieu homogène, à savoir que le monomère, l'oxydant et le solvant de ces deux premiers réactifs constituent une seule et même phase.

La méthode la plus utilisée est l'oxydation de la monomère aniline par des oxydants tels que le persulfate d'ammonium (APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), l'iodate de potassium (KIO_3), le permanganate de potassium (KMnO_4), le chlorure de fer (FeCl_3), le chromate de potassium (K_2CrO_4), le bromate de potassium (KBrO_3), le trioxochlorate de potassium (KClO_3). Le persulfate d'ammonium est l'oxydant le plus utilisé en raison de sa meilleure solubilité dans l'eau. (Figure I.12) en milieu aqueux acide H_2SO_4 , pour un pH entre 1 et 3. A priori, cette polymérisation oxydative requiert 2 électrons par molécule d'aniline. Le rapport oxydant/monomère devrait donc être 1:1. Mais une quantité inférieure d'oxydant sera souvent utilisée, pour éviter la dégradation oxydative du polymère formé (une suroxydation, en quelque sorte) [32, 33].

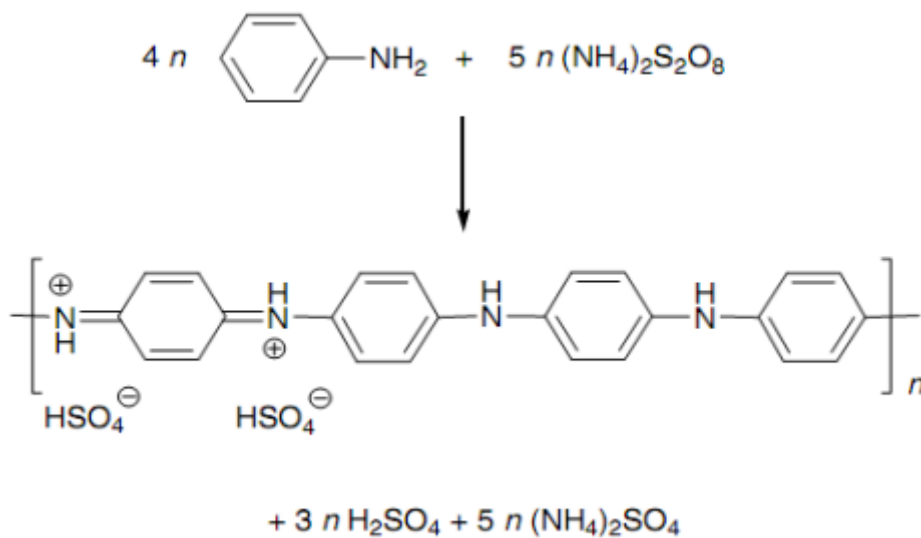


Figure I.12 : Schéma de la synthèse chimique de la polyaniline

b. La synthèse par voie électrochimique

L'électropolymérisation consiste à faire croître des chaînes de polymères conjugués à la surface d'une électrode en appliquant un potentiel. Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques en milieu acide [34]. Les cellules électrochimiques généralement utilisées sont constituée d'une solution électrolytique contenant le monomère et trois électrodes : une électrode de travail (WE) sur laquelle le polymère est déposé, une électrode de référence (REF) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) appelée aussi électrode auxiliaire qui permet le passage du courant.

L'électropolymérisation de l'aniline peut s'effectuer par différentes manières : en appliquant un potentiel constant, un courant constant ou bien un potentiel cyclique (variation linéaire entre deux potentiels). Elles permettent un contrôle précis de la réaction et donc des propriétés du polymère obtenu. Plusieurs paramètres influent sur les propriétés du produit obtenu, comme : nature de l'électrode de travail, nature de l'acide et la nature du solvant [35].

c. Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline

Le mécanisme de la polymérisation de l'aniline a été étudié par plusieurs auteurs. La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère, afin d'obtenir un cation radical (Figure I.13).

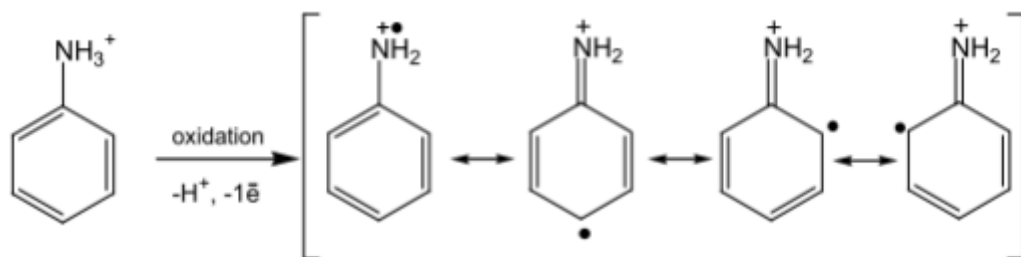


Figure I.13 : Formation du cation radical de l'aniline.

Dans la suite, deux mécanismes sont proposés :

- le couplage du cation radical formé avec une molécule neutre de l'aniline (Figure I.14).

- ou le couplage de deux cations radicaux (Figure I.15).

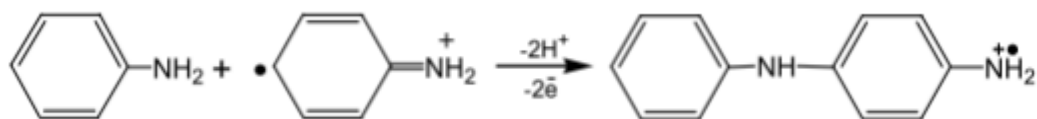


Figure I.14 : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical avec le monomère

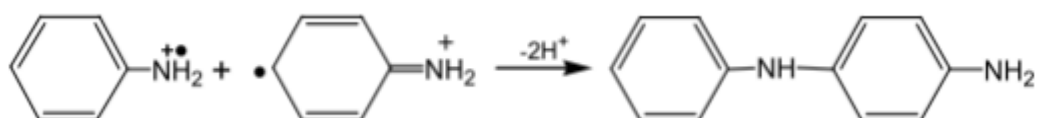


Figure I.15 : Couplage de deux cations-radicaux

Le deuxième mécanisme est plus largement accepté dans la littérature. Dans l'étape de propagation de la chaîne polymère, le dimère est oxydé en un cation radical, puis est à nouveau couplé avec (i) un cation radical produit par l'oxydation de l'aniline ou (ii) un autre dimère de type cation radical (Figure I.16).

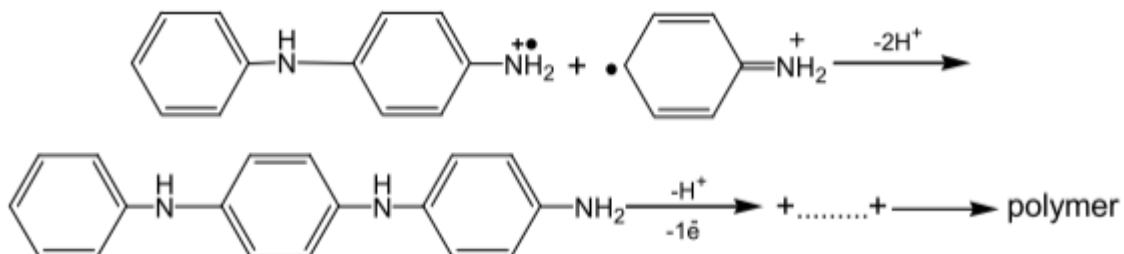


Figure I.16 : Propagation de la chaîne polymère.

La chaîne polymère obtenue par le mécanisme décrit ci-dessus est sous la forme réduite (leucoéméraldine). Lors de l'étape de propagation, cette forme est alors oxydée et se transforme en pernigraniline comme présenté sur la figure I.17.

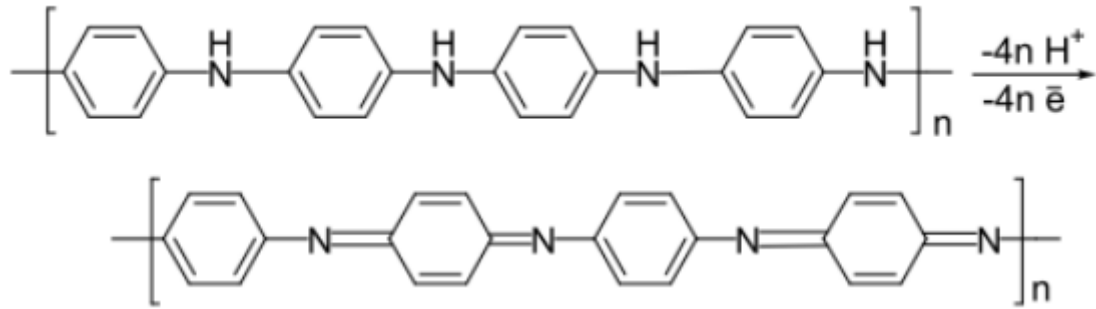


Figure I.17 : Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline.

Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à l'état semi-oxydé (éméraldine) par l'intermédiaire de réactions d'oxydo- réduction du monomère (Figure I.18).

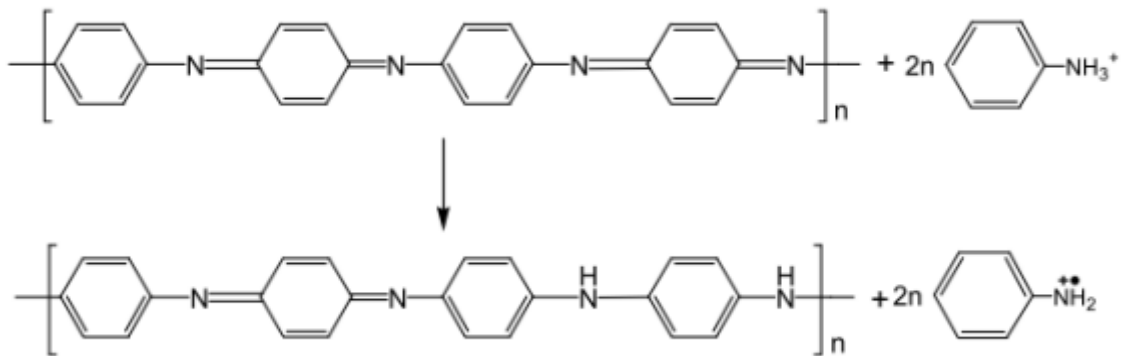


Figure I.18 : Transformation de l'état totalement oxydé ($y=0$) à l'état semi-oxydé ($y=0.5$)

En réalité, la polymérisation se fait dans un milieu acide, ce qui permet simultanément la protonation de la forme base de la polyaniline. À ce stade de réaction, la polyaniline est sous sa forme sel d'éméraldine [36].

I.2.2.3. Application de polyaniline

La polyaniline est parmi les polymères conducteurs les plus commercialisés des polymères conducteurs. Parmi les premières applications de la polyaniline, on trouve le domaine des batteries organiques, grâce au caractère réversible de leur dopage. La PANI peut être employée dans la protection des métaux contre la corrosion, ils sont utilisés dans le secteur aéronautique, naval, ou dans la récupération des eaux usées. Du fait de leur niveau élevé de conductivité, de leur constante diélectrique qui est inférieure à celle des métaux, la polyaniline et ses composites sont des bons candidats pour le blindage

électromagnétique. Enfin, on peut citer d'autres applications : emballage anti-statique et dans la microélectronique : comme condensateurs, miroirs et fenêtres électrochromiques, diodes lumineuses... [37].

I.2.3. Poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate) (PEDOT:PSS)

Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène)/poly(styrène sulfonate) (PEDOT/PSS) est l'un des polymères conducteurs les plus prometteurs. Au cours des deux dernières décennies, la recherche sur PEDOT/PSS a considérablement augmenté. Des polymères PEDOT/PSS avec diverses compositions, dopage et modifications chimiques ont été développés pour répondre à différentes exigences d'application. PEDOT/PSS a attiré beaucoup d'attention commercialement, et son marché continue de croître, avec une valeur annuelle estimée à 50 milliards de dollars. Les principaux avantages de PEDOT/PSS incluent la conductivité réglable, bonne transparence à la lumière visible, excellente stabilité thermique, et un haut niveau de biocompatibilité, ce qui le rend appliqué avec succès dans les revêtements électrostatiques, l'électronique flexible, bioélectronique, stockage de l'énergie et l'ingénierie tissulaire. Étant donné que le PEDOT/PSS commercial se présente généralement sous la forme d'une dispersion aqueuse, Il est compatible avec de nombreux procédés de fabrication basés sur des solutions, tels que les techniques de revêtement (par exemple, le revêtement par immersion, le revêtement par goutte, le revêtement par centrifugation et le revêtement par pulvérisation), les techniques d'impression (par exemple, l'impression à jet d'encre et la sérigraphie) et la lithographie (par exemple, la lithographie douce et la lithographie par nanoimpression) [38].

I.2.3.1. Morphologie de PEDOT:PSS

a. PEDOT:PSS Dispersions aqueuses

Les structures chimiques du PEDOT et du PSS sont illustrées à la figure I.19.a). Des dispersions aqueuses PEDOT:PSS avec différents rapports de PEDOT et de PSS peuvent être obtenues par polymérisation oxydative de monomères de 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) en présence d'une matrice PSS. Les chaînes PEDOT complètement oxydées dans des conditions idéales possèdent un porteur de charge pour trois monomères. Le PSS chargé négativement sert de contre-ion pour équilibrer les charges positives de PEDOT et, avec la matrice PEDOT, forme une dispersion aqueuse homogène et stable.

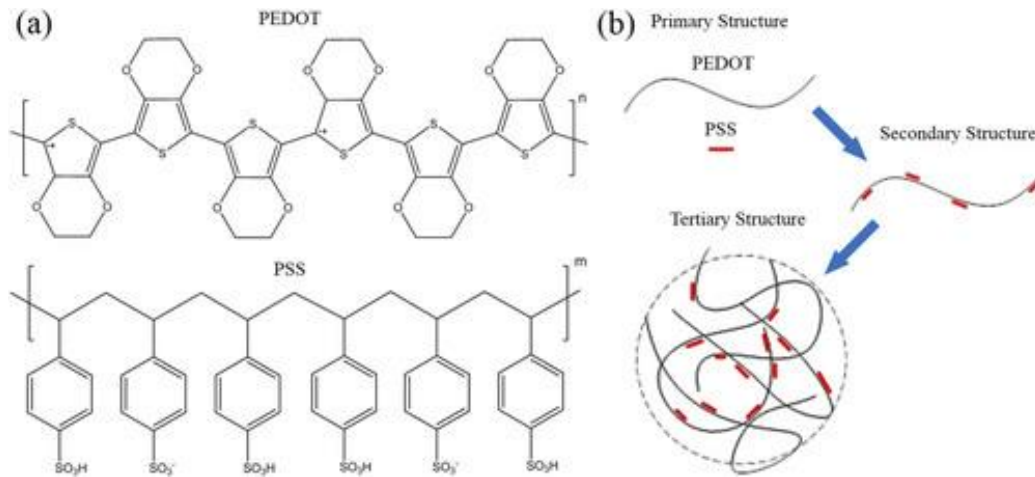


Figure I.19 : a) Structures chimiques du PEDOT et du PSS. b) Structure hiérarchique de PEDOT:PSS.

La dispersion aqueuse PEDOT:PSS présente une structure tertiaire typique. Comme le montre la Figure I.19.b), les unités EDOT et sulfonate de styrène représentent la structure primaire du polymère. Des chaînes PEDOT chargées positivement relativement courtes s'attachent électrostatiquement aux chaînes PSS plus longues chargées négativement, formant la structure secondaire. Le complexe polyionique est finalement dispersé dans l'eau sous forme de particules colloïdales, avec une coquille hydrophile riche en PSS et un noyau hydrophobe riche en PEDOT (structure tertiaire). À titre de référence, la taille des particules de PEDOT:PSS en solution aqueuse varie de 20 à 200 nm pour le Clevios P disponible dans le commerce. Le rayon hydrodynamique des particules colloïdales en solution aqueuse PEDOT:PSS pour Orgacon ICP 1050 est d'environ 250 nm. Les particules de gel colloïdal se repoussent en raison de la coque PSS électronégative, formant une dispersion d'eau uniforme et stable. Les interactions entre les particules de gel colloïdal sont dominées par les forces électrostatiques.

b. PEDOT:PSS Solid films

PEDOT vierge: Les films solides PSS ont généralement une structure multicouche. Des particules de gel colloïdal distribuées au hasard précipitent pendant le processus d'évaporation de l'eau, formant une structure semblable à une crêpe [figure I.20.a)]. Chaque « crêpe » possède un noyau hydrophobe et conducteur riche en PEDOT et une coquille hydrophile et isolante riche en PSS. À titre de référence, le diamètre moyen des « crêpes » PEDOT:PSS est de 30 à 50 nm, avec une coque riche en PSS de 5 à 10 nm d'épaisseur (un film solide de 25 nm d'épaisseur fabriqué à partir de Clevios P non filtré).

La force de cohésion entre les « crêpes » est basée sur la liaison hydrogène entre les groupes acide sulfonique et l'empilement π -orbital entre les chaînes PEDOT. Ce modèle de crêpe est conforme à la structure granulaire observée en microscopie électronique à transmission à fond clair (MET), comme le montre la Figure I.20.b). Dopage secondaire et post-traitement modifier les microstructures des films solides PEDOT:PSS, en améliorant leur conductivité. Par exemple, l'échange de contre-ions entre un liquide ionique et PEDOT:PSS conduit à un réarrangement des chaînes PEDOT et PSS. Des nanofibrilles cristallines PEDOT interconnectées sont observées dans des films solides PEDOT:PSS dopés à des liquides ioniques sous TEM, comme le montre la Figure II.13.c). En outre, il a été démontré que le film produit par PEDOT:PSS présente une excellente stabilité thermique, une stabilité chimique et une durabilité. Par exemple, il conserve une conductivité électrique élevée stable après avoir été testé pendant 60 jours dans un environnement très humide à 65 °C.

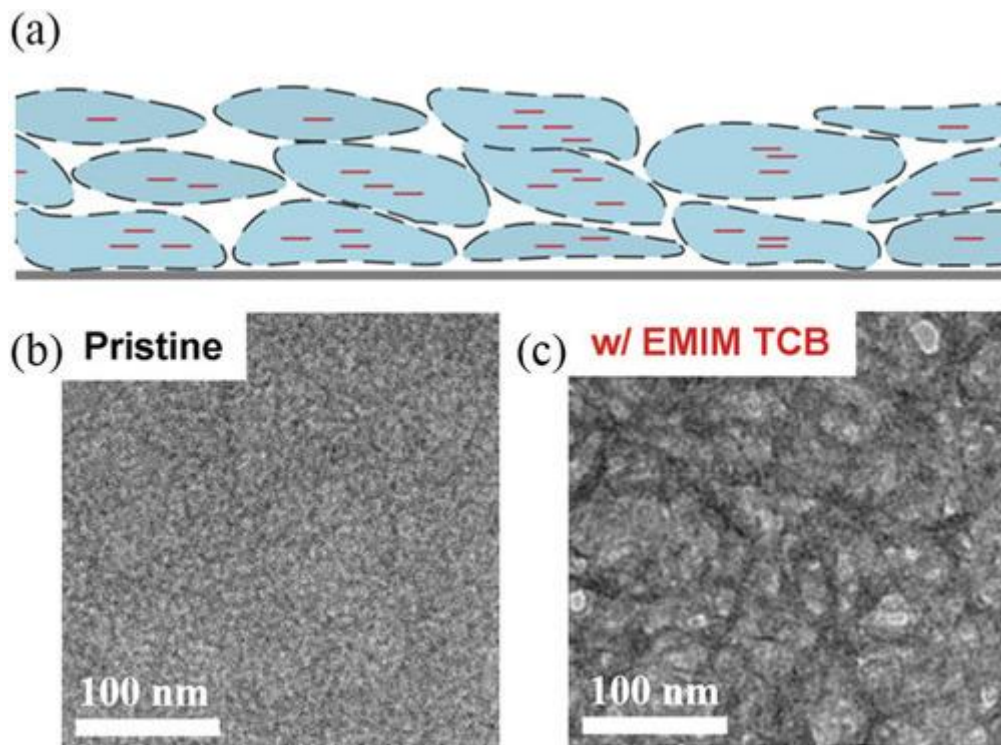


Figure I.20 : (a) Structure schématique des films solides PEDOT:PSS. b) Image TEM en fond clair d'un film solide PEDOT:PSS vierge. c) Image TEM en fond clair d'un film PEDOT:PSS dopé EMIM TCB (tétracyanoborate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium).

c. PEDOT:PSS hydrogels

Les hydrogels conducteurs peuvent être utilisés pour compenser l'inadéquation mécanique entre les biomatériaux et les matériaux inorganiques. Leurs propriétés mécaniques supérieures, ainsi que leur stabilité dans l'eau, font des hydrogels conducteurs l'un des meilleurs candidats pour des applications dans les interfaces neuronales et l'ingénierie tissulaire. Par rapport aux autres hydrogels conducteurs, les hydrogels à base de PEDOT:PSS sont dotés d'une conductivité élevée même à faible teneur en solides (46 S/m à une teneur en solide de 0,78%). Les hydrogels à base de PEDOT:PSS à forte teneur en eau présentent normalement une structure 3D poreuse, comme le montre la Figure I.21. Cette porosité des hydrogels PEDOT:PSS les rend compatibles avec une variété de méthodes de post-traitement pour ajuster leurs performances mécaniques ou introduire de nouvelles capacités. Par exemple, des monomères polymères peuvent être injectés dans la structure poreuse pour former un hydrogel à double réseau. De plus, PEDOT:PSS est biocompatible et non toxique, ce qui lui permet d'agir comme un échafaudage pour la prolifération et la différenciation cellulaire. En outre, PEDOT:PSS a une superbe stabilité environnementale dans les environnements acides, alcalins, à haute température et autres environnements difficiles. Les hydrogels à base de PEDOT:Les hydrogels à base de PSS devraient avoir un large éventail d'applications dans les domaines de l'ingénierie tissulaire, de l'administration de médicaments, de l'étanchéité, du pansement, de l'ingénierie d'interface, du contrôle de la pollution de l'environnement, des capteurs, des actionneurs, de la bioélectronique, du stockage d'énergie et de la catalyse.

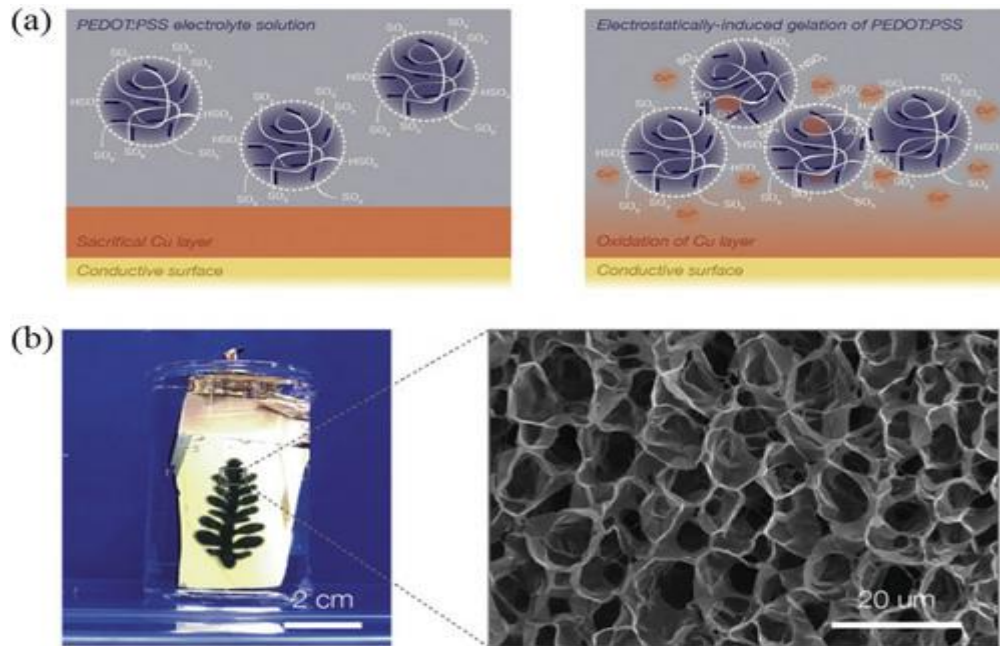


Figure I.21: Hydrogels à base de PEDOT:PSS. (a) Ions Cu^{2+} favorisant la gélification des particules de microgel PEDOT:PSS. b) Micrographie électronique à balayage montrant la structure poreuse d'un hydrogel PEDOT:PSS.

Actuellement, les hydrogels à base de PEDOT:PSS disponibles décrits dans la littérature comprennent les hydrogels PEDOT:PSS eux-mêmes, PEDOT:PSS mélange d'hydrogels de polymères fabriqués à partir de combinaisons de PEDOT:PSS et d'un ou plusieurs autres composants polymères, et PEDOT:PSS hydrogels composites composé de PEDOT:PSS et de matériaux inorganiques. Les hydrogels de mélange de polymères PEDOT:PSS ont été appliqués avec succès dans l'ingénierie tissulaire et d'autres domaines. Cependant, les hydrogels PEDOT:PSS en sont encore à leurs débuts, avec de nouvelles techniques de fabrication en cours de développement et de nouvelles applications émergentes.

I.2.3.2. Applications de PEDOT:PSS

Les principales applications de PEDOT:PSS sont dans les dispositifs électroniques flexibles et imprimés, tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les cellules solaires, les écrans, etc. comme électrode ou comme couche intermédiaire. Il peut également être utilisé pour le blindage EMI.

Le PEDOT:PSS et ses formulations peuvent être appliqués à l'aide d'imprimantes à jet d'encre, de sérigraphies, de couches à fente ainsi que d'autres outils d'impression et de revêtement, ainsi que d'un pinceau [39].

Chapitre II :

Matériels et méthodes

Ce chapitre présente les conditions expérimentales de l'étude ainsi que le matériel utilisé, les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation des polymères mise en œuvre. Une description des électrodes, de l'électrolyte, des montages effectués, des techniques utilisés et les conditions expérimentales appliquées, permet dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt dans l'étude des supercondensateurs. Les méthodes d'analyse physico-chimique des polymères permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

II.1. Equipement électrochimique

II.1.1. Potentiostat/galvanostat

Les mesures électrochimiques ont été réalisées avec un potentiostat/galvanostat (Autolab 302N, logiciel NOVA version 1.7). L'Autolab 302N est utilisé sur des plages de courant entre 100 à 10 nA et en tension 0 à 20 V (ou + 10 V). La gamme de fréquences pouvant être utilisée en impédance est comprise entre 10^5 Hz et 1 mHz. L'équipement est piloté par un ordinateur via le logiciel NOVA 1.7 pour l'acquisition et le traitement des données. Les protocoles sont chargés et lancés à partir de l'ordinateur. Les données sont mémorisées temporairement au niveau du logiciel nova 1.7 puis transférées à l'ordinateur pour y être stockées. L'Autolab 302N (Figure II.1) permet de paramétrer un protocole, de visualiser en direct les résultats des manipulations et est composé de nombreux outils pour le dépouillement, l'analyse et le traitement des résultats. Certains des paramètres d'enregistrement peuvent être modifiés en cours d'acquisition, tels que les bornes limites de tension, la vitesse de balayage, la densité et l'équivalent gramme du métal...etc.

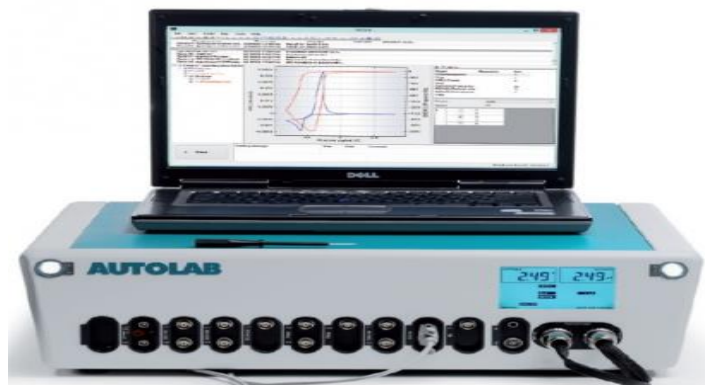


Figure II.1 : Equipement électrochimique Autolab 302N

Plusieurs techniques électrochimiques ont été lancées dans ce travail de mémoire à partir de logiciel NOVA 1.7 dans une cellule électrochimique standard.

II.1.2. Cellule électrochimique

La cellule utilisée est une cellule d'électrochimie standard de doubles parois en verre pyrex qui a un volume de 100 ml. La double-enveloppe permet la régulation de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostaté. La cellule est munie d'un couvercle à cinq orifices permettant de placer de façon fixe les différentes électrodes (figure II.2).

- L'orifice central destiné au passage de l'électrode de travail.
- Deux orifices parallèles, qui sont destinés aux passages des électrodes auxiliaires en graphite, platine ou d'autres types.
- Un orifice pour le passage de l'électrode de référence.
- Un orifice pour le passage de l'évent du barboteur des gaz N_2 ou CO_2 .

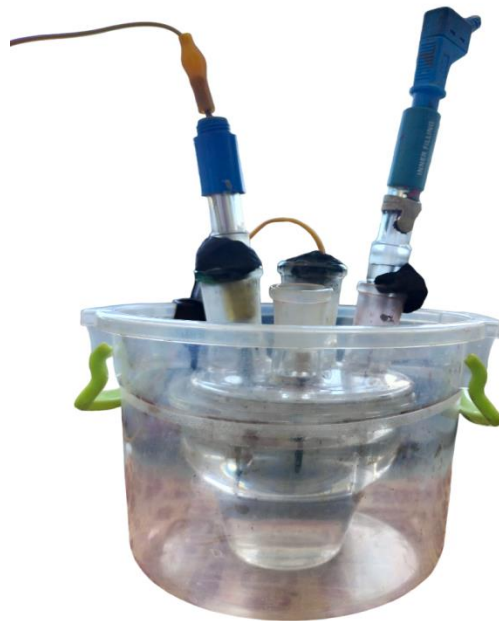


Figure II.2 : Cellule électrochimique à double parois

II.1.3. Electrodes

a. Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée (Figure II.3) est une électrode de couple (Ag/AgCl ; $E=0.222 \text{ V}/\text{ENH}$). Elle permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail par rapport à lui. Les deux électrodes (référence et l'électrode du travail) sont placées proche l'un de l'autre (quelques μm ou nm).



Figure II.3 : Electrode de référence

b. Electrode auxiliaire (contre électrode)

Est une électrode en platine (Figure II.4), elle permet la mesure de l'intensité de courant qui travers la cellule, et elle est placée en parallèle à l'électrode de travail afin obtenir une bonne homogénéité du champ électrique, et une répartition d'un courant uniforme dans la cellule. Dans le cas des solutions où la conductivité est faible une deuxième électrode auxiliaire est nécessaire.



Figure II.4 : Electrode d'auxiliaire

c. Electrode de travail

L'électrode utilisée est sous forme carrée, à base d'acier inoxydable (II.4.1) de section égale à 4 cm^2 (Figure II.5).

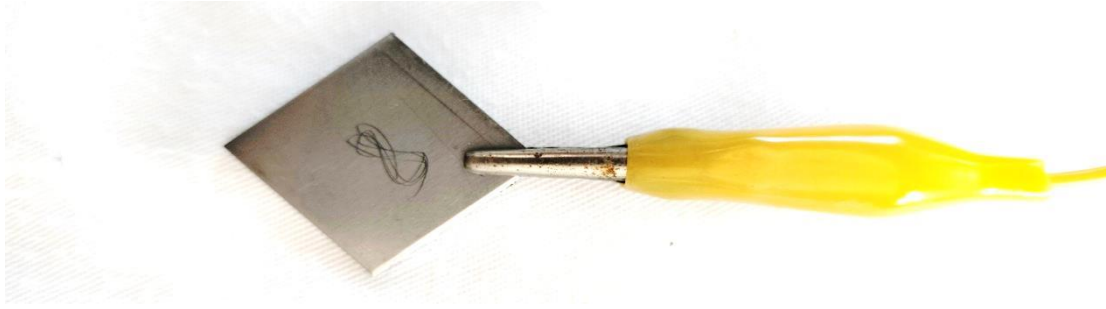


Figure II.5 : l'Electrode de travail.

II.1.4. Composition et préparation des électrodes de travail

a. Compositions de l'électrode de travail

Le substrat utilisé dans notre étude est un acier inoxydable de type 304, avec des dimensions de 4 cm². Ce matériau est largement utilisé dans l'industrie et est également connu sous le nom « Inox A₂ ». Il s'agit d'un alliage appartenant à la famille des aciers austénitiques, La variante utilisée dans notre travail est l'acier inoxydable 304, connue sous le nom de "18/8", contient 18 % de chrome et 8 % de nickel.

b. Préparation des électrodes de travail

✚ Electrode de travail en acier inoxydable

Les électrodes de travail sont des plaques en acier inoxydable de forme carrée. Afin d'assurer la productibilité et la validité des essais, la préparation des échantillons avant les tests électrochimique passe par deux étapes, la première est mécanique consiste un polissage mécanique se fait automatiquement à l'aide d'une polisseuse de la gamme MINITECH 233 (figure II.6) avec de papier abrasif au carbone de silicium grade P600, P800 et P1200. La deuxième étape est un prétraitement chimique en utilisant trois solvants : l'acétone, l'éthanol et l'eau distillée respectivement avec des volumes égaux pendant 10 min pour chaque solvant dans l'ultrason, et à la fin l'électrode est séchée à l'aire libre.



Figure II.6 : polisseuse automatique MINITECH 233

✚ électrode de travail en graphite

Cette électrode a été utilisée pour caractériser le PANI synthétisé chimiquement. Pour ce faire, nous avons rempli l'électrode (figure II.7) de graphite avec 5 mg de PANI, ce dernier est plongé dans le milieu H_2SO_4 à 0.5M afin d'obtenir les caractéristiques électrochimique de PANI.



Figure II.7 : Electrode de travail en graphite

II.1.5. Electrolytes

Une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 0.5M a été préparée à partir de la solution concentrée de H_2SO_4 97%, $\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$.

Plusieurs solutions à base d'acide sulfurique H_2SO_4 ont été préparées dans ce travail à savoir :

a. Solutions de formation de PANI

Le milieu est constitué par la solution électrolytique d'acide sulfurique H_2SO_4 à 0,5M on rajoutant des différents volumes d'Aniline (0,1, 0,3 et 0,5 mL).

b. Solutions de formation de PANI/PEDOT:PSS

Le milieu est constitué par la solution électrolytique d'acide sulfurique H_2SO_4 à 0,5M et la solution d'aniline 0,3 ml. La solution obtenue est mélangée avec la solution de PEDOT:PSS (0,1, 0,2 et 0,3 ml).

II.1.6. Méthodes de synthèse de PANI et PANI/PEDOT:PSS

a. Synthèse chimique de polyaniline

La PANI est préparée par la méthode d'oxydation ménagée basée sur l'oxydation de l'aniline avec le peroxydisulfate d'ammonium en milieu aqueux. Dans cette méthode, deux solutions sont préparées, l'une contenant le peroxydisulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_8$ (5,7g) dissous dans 50 ml de HCl 1M, et l'autre l'aniline (4,5ml) également dissous dans 50 ml de HCl 1 M. La polymérisation est amorcée par l'addition goutte à goutte de la solution d'oxydant à la solution de monomère, après 2h de réaction, la PANI est filtrée et lavée avec HCl (0.2M) et l'acétone jusqu'au où le filtrat devient incolore, la poudre fine obtenue séché à l'étuve a 45°C pendant 24. Les étapes de la synthèse sont présentées sur la figure 1 ANNEXE II.

b. Synthèse électrochimique de polyaniline par la voltammétrie cyclique

Dans un montage à 3 électrodes, l'électrode d'acier inoxydable est immergée dans de l'acide sulfurique 0,5M en présence d'aniline (0,1, 0,3 et 0,5mL). L'électrode est ensuite cyclée entre le potentiel de -0.4 jusqu'à 1 V. Les dépôts de la polyaniline sur l'électrode de l'inox (figure II.8) ont été obtenus par voltampérométrie cyclique durant 50 cycles avec une vitesse de balayage de 10 mV/s dans une solution d'acide sulfurique 0.5M avec l'aniline. Les cycles débutent au potentiel de -0.4 et atteint 1 V/Ag/AgCl. Les cycles suivants suivent les mêmes domaines de balayage de potentiel. Ce domaine correspond au domaine de formation de la polyaniline. Après polymérisation l'électrode obtenu avec le dépôt est transférée dans une cellule qui contient de l'acide sulfurique 0.5M afin d'étudier l'efficacité de ce dépôt polymérique.



Figure II.8 : Les plaques d’acier inoxydable avec le dépôt de la polyaniline

c. Dépôt de PANI/PEDOT:PSS par la méthode drop-casting

Le composite PANI/PEDOT:PSS est préparée par la méthode chimique en utilisant la méthode de dépôt drop-casting

Deux solutions sont préparées, l’une contenant 40 mg de PANI dissous dans 20 ml DMSO, et l’autre contenant 1ml de PEDOT:PSS dissous dans 10 ml d’éthanol, le mélange de deux solutions est préparé sous agitation pendant 15 min à température ambiante.

La composition des différents mélanges préparés sont regroupés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Les différents volumes de PANI et de PEDOT:PSS utilisés pour le dépôt de composite

Produits utilisé		PANI	PEDOT:PSS
Volumes en %	(90%,10%)	2,7	0,3
	(80%,20%)	2,4	0,6
	(70%,30%)	2,1	0,9
	(60%,40%)	1,8	1,2
Volume (ml) de PANI constant/ Volume (ml) de PEDOT:PSS varié		1,5	1,5
		1,5	1
		1,5	0,5

Dans la méthode drop-casting, le dépôt a été effectué à l’aide d’une seringue de 1ml. La solution de composite est déposée sur la surface de substrat métallique goutte à goutte. L’électrode est chauffée en parallèle sur une plaque chauffante avec une température 80°C L’étape de dépôt de composite sur le substrat métallique est répétée jusqu’à l’obtention d’un film mince. Cette expérience est répétée pour les 7 mélanges obtenus (Figure II.9).

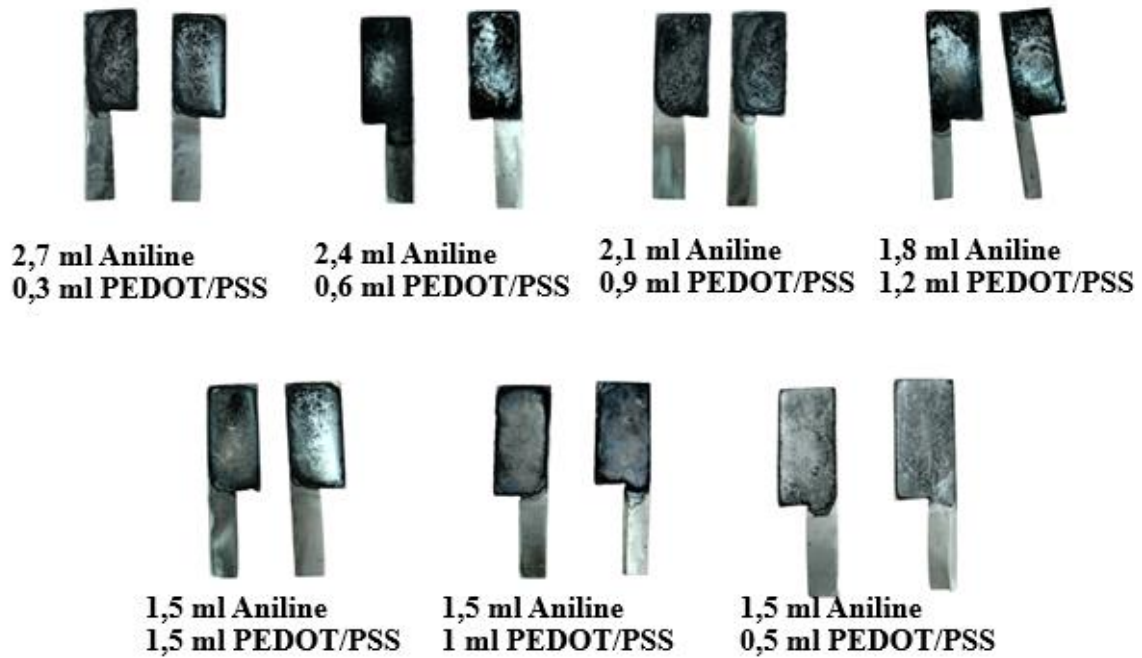


Figure II.9 : Dépôts de PANI/PEDOT:PSS sur les plaques d’acier inoxydable par la méthode drop-casting

d. Synthèse électrochimique de composite PANI/PEDOT:PSS par la voltammétrie cyclique

Avec le même montage électrochimique, même cellule électrochimique et la même solution d’acide sulfurique (0.5M), nous avons injecté l’aniline pour un volume fixe de 0,3 ml et un volume de PEDOT:PSS varié, nous avons obtenus trois essais. Les volumes utilisés sont indiqués dans le tableau II.2. L’électrode cyclée entre un potentiel de -0,2 jusqu’à 1V, les dépôts du copolymère sur les plaques d’acier inox ont été obtenus par voltammétrie cyclique (figure II.10) durant 50 cycles avec une vitesse de balayage de 30 mV/s.

Tableau II.2 : Les différents volumes utilisés pour la formation de composite PANI/PEDOT:PSS

Produits utilisés	Aniline	PEDOT:PSS
Volume (ml)	0,3	0,3
	0,3	0,2
	0,3	0,1

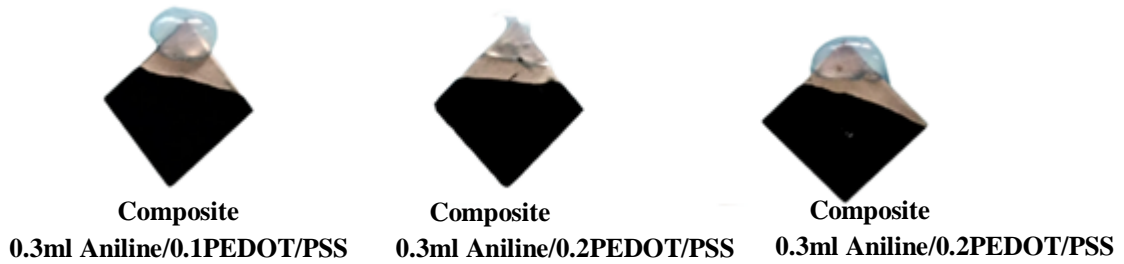


Figure II.10 : Dépôts de composite PANI/PEDOT:PSS sur les plaques d'acier inoxydable par la méthode électrochimique

II.2. Méthodes de caractérisation

II.2.1. Caractérisation physico-chimique

a. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

Dans cette étude l'appareil utilisée est de type FEI modèle quanta 650 filament en tungstène (W), avec un courant d'accélération de 80 A et une tension de 30 kV (figure II.11). L'image MEB a été formée en utilisant des électrons transmis (au lieu de la lumière visible) qui peuvent produire un grossissement jusqu'à 1.00.000 X avec une résolution jusqu'à 100 Å.



Figure II.11 : le microscope électronique à balayage

b. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Le principe de la spectroscopie infrarouge est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Les spectres d'absorption ont été obtenus dans la région du moyen infrarouge $4000-400\text{ cm}^{-1}$, sur un spectromètre de marque Shimadzu type 8400 S (figure II.12) avec un nombre de scans égal à 60 et une résolution de 2 cm^{-1} .



Figure II.12 : Spectroscopie d'adsorption infrarouge

c. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible est une technique très utilisée dans les laboratoires et l'industrie.

Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre Thermo scientific évolution 201 UV-visible spectrophotometer (figure II.13). Les détecteurs UV-Visible mesurent l'absorption de la lumière du matériau à la sortie pour des longueurs d'onde de 300 à 800 nm. Ces mesures ont été réalisées au sein du laboratoire de Traitement et Mise en Forme des Polymères (LTMFP) à l'Université de Boumerdès.



Figure II.13 : spectrophotomètre UV-Visible

Le tableau II.3 résume les solvants utilisés pour chaque échantillon (PANI, PEDOT:PSS, PANI/PEDOT:PSS)

Tableau II.3 : Solvants utilisés pour l'analyse Uv-visible des échantillons

	DMSO	H ₂ SO ₄	DMF	Ethanol	Eau
PANI formé électrochimiquement	×				
PANI formé chimiquement	×	×	×		
PEDOT:PSS	×			×	×
PANI/PEDOT:PSS	×				

d. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique qui permet d'élucider la structure cristalline des matériaux. Lorsqu'un faisceau de photon X interagit avec un échantillon cristallin, une partie du rayonnement est diffractée selon des angles θ bien définis, dont les valeurs sont directement reliées aux distances d entre plans atomiques.

Les diffractogrammes ont été enregistrés à l'aide de l'instrument D8Advance XRD (BRUKER axs) (Figure II.14) à température ambiante équipé d'une source de rayonnement Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) et avec des angles 2θ allant de 5° à 80° .



Figure II.14 : Diffraction des rayons X

II.2.2. Caractérisation électrochimique

a. Caractérisation par voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est un type particulier de mesure électrochimique potentiodynamique [40,41]. Elle permet en effet de :

- Situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans une gamme de potentiel.
- Donner une valeur approximative de la tension standard des couples Red/Ox qui interviennent et d'apprécier le degré de réversibilité.

La voltampérométrie cyclique est une méthode utilisée pour la mesure des variations du courant en fonction de la tension appliquée aux bornes d'une cellule d'électrolyse. Elle permet aussi d'imposer entre l'électrode de travail et celle de référence une variation de potentiel $E(t)$ et d'enregistrer l'évolution de l'intensité du courant $I(t)$ qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode. Les courbes de polarisation $i = f(E)$, aussi appelées voltampérogrammes, ainsi obtenues, nous renseignent sur les processus électrochimiques mis en jeu. Elle permet également de mesurer la capacité de la matière active [42].

b. Potentiel à circuit ouvert OCP

La plus simple des techniques électrochimiques est celle du potentiel en circuit ouvert. Elle précède normalement chacune des autres techniques. Elle est utilisée pour atteindre l'équilibre électrochimique d'un système particulier. La différence de potentiel est mesurée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence jusqu'à l'obtention du régime permanent. Le potentiel en régime permanent d'un système électrochimique se nomme le potentiel de corrosion. Le potentiel de corrosion est le potentiel que prend spontanément une électrode qui subit une corrosion lorsque la vitesse de la réaction cathodique devient égale à celle de la réaction anodique. La formation des couches d'oxydes stables est étudiée par cette technique.

c. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La mesure de l'impédance électrochimique repose sur l'analyse de la réponse d'une interface métal/électrolyte à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude, autour d'un point de polarisation d'une courbe stationnaire courant-tension (I, E) du système électrochimique. La condition d'excitation du système par un signal électrique de petite amplitude permet de réaliser la mesure de la réponse dans des conditions quasi-linéaires.

L'étude de la réactivité électrochimique des composites par voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique a été réalisée en utilisant un équipement Autolab. Ce potentiostat/galvanostat permet de mesurer un courant de l'ordre de 10 A, il est donc particulièrement bien adapté pour un système ayant une très grande impédance. Pour les mesures d'impédance, l'amplitude du signal alternatif est de 10 mV avec un balayage de fréquence de 10^5 Hz à 1 mHz.

d. Exploitation des résultats par un circuit électrique équivalent

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes d'impédances expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques comme la résistance R, la capacité C, etc.

Dans cette étude, l'ajustement des diagrammes expérimentaux a été réalisé à l'aide de logiciel Nova 1.7.

e. Résistance de polarisation

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe $E=f(I)$ au voisinage du potentiel de corrosion à +20 mV. Elle est la pente $\Delta E/\Delta I$ de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est exprimée en Ω/cm^2 .

La résistance de polarisation est donc inversement proportionnelle au courant de corrosion. Cette méthode de mesure simple et rapide suppose la linéarité d'une portion de courbe $E=f(I)$ au voisinage de E_{corr} .

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes.

f. Méthode de Tafel

Les courbes de Tafel sont lancés sur un domaine de balayage en potentiel entre 1300 mV ou ± 250 mV par rapport au potentiel de circuit ouvert avec des faibles vitesses de balayage (0,02; 0,2 mV/s), après la stabilisation du système en circuit ouvert [43]. Les paramètres électrochimiques sont déterminés par extrapolation des droites de Tafel cathodique de la réduction des protons (pente β_c) et anodique (pente β_a) de l'oxydation du plomb en sulfate de plomb dans une solution d'acide sulfurique [44]. Il est important d'avoir une vitesse de balayage assez faible afin de considérer le système dans un état stationnaire. L'affinement des courbes de polarisation et la détermination des paramètres associés ont été obtenus à partir des logiciel Nova 1.7, une fois la courbe expérimentale obtenue, l'affinement est effectué automatiquement via la fonction Tafel Fit (corrosion rate, Fit) du logiciel. Une fois que la courbe affinée est superposée à la courbe expérimentale le logiciel calcul automatiquement les paramètres associés.

Chapitre III :

Résultats et

Discussion

Ce chapitre résume l'ensemble des résultats et discussion obtenus par les différentes caractérisations physico-chimiques et électrochimiques de PANI et de PANI/PEDOT:PSS après synthèse chimique et électrochimique. Plusieurs dépôts des composites de PANI et de PANI/PEDOT:PSS ont été obtenir afin de synthétisés des nanofibres avec différentes épaisseurs et formes.

L'influence du rapport Aniline/PEDOT sur la stabilité des films de PANI et sur les propriétés de PANI/PEDOT:PSS ont été étudiés.

Plusieurs techniques physico-chimique et électrochimiques respectivement ont été utilisés afin de caractérisés les différents films obtenus : FTIR, UV-Visible, DRX, microscopie électronique à balayage (MEB), potentiel à circuit ouvert (OCP), méthode de polarisation linéaire (Rp), méthode de Tafel, voltammétrie cyclique (VC) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

III.1. Caractérisation de PANI synthétisé par voie chimique

III.1.1. Caractérisation physico-chimique de PANI

III.1.1.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La figure III.1 représente le spectre FTIR de PANI poudre synthétisé chimiquement par la méthode d'oxydation ménagée dans un domaine entre 500-4000 cm^{-1} .

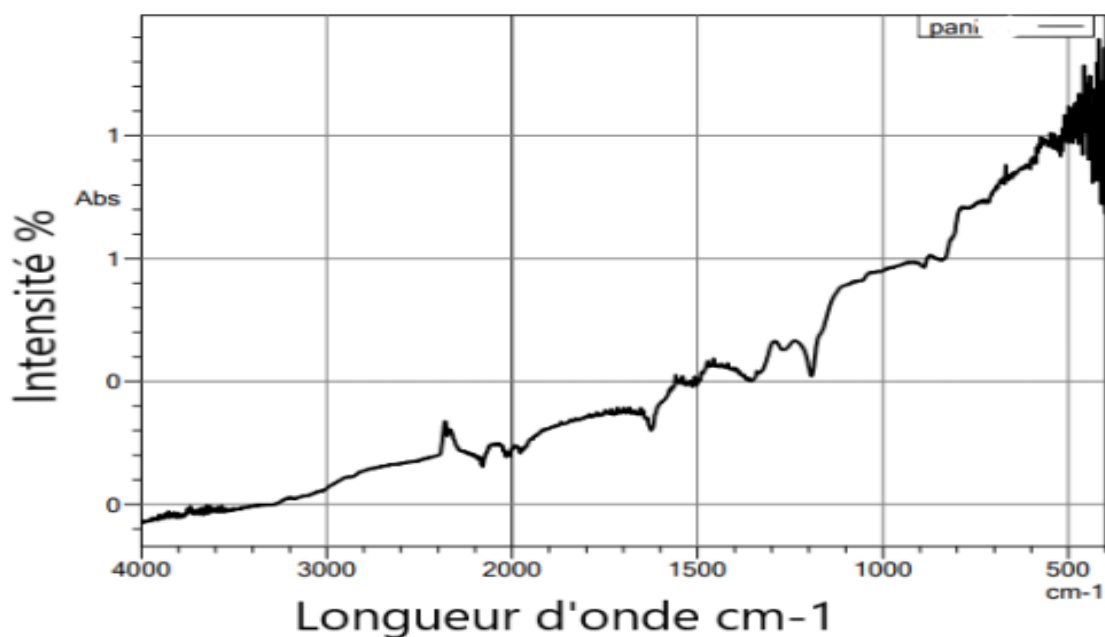


Figure III.1 : spectre IR de PANI poudre.

Ce spectre montre la présence des bandes d'absorption caractéristiques de la polyaniline (PANI). Une bande à 1610 cm^{-1} associée aux vibrations de valence des liaisons (C=C) des cycles quinoïdes. Cette bande donne des informations qualitatives sur le degré d'oxydation de la polyaniline. Les bandes à 1350 cm^{-1} et 1260 cm^{-1} correspondent aux élongations (C-N) du polymère. Celle qui apparaît vers 1200 cm^{-1} correspond au mode de vibration (B-NH⁺=Q) formé lors de la protonation de la PANI. Cette bande confirme la protonation de l'émeraaldine

Les bandes à 1563 et 1480 cm^{-1} dans la PANI sont associés respectivement aux cycles quinonoïdes et benzenoïdes. Ces deux bandes se déplacent vers des nombres d'onde plus élevés (1578 et 1484 cm^{-1}) sur les spectres de la PANI. L'intensité comparable des bandes à 1578 cm^{-1} et 1484 cm^{-1} est en accord avec la structure de la PANI obtenue. Elongations P-C à 700 cm^{-1} , élongation P=O à 1050 cm^{-1} [45].

III.1.1.2. UV-Visible

La figure III.2 montre le spectre UV-Visible de PANI synthétisé chimiquement par la méthode d'oxydation ménagée, dans trois solvants : DMSO, DMF et H₂SO₄ dans un domaine entre 300-750 nm. On remarque l'existence d'une bande d'absorption dans à 355 nm dans les trois solvants testés, cette bande a été assignée au transition π - π^* et une seconde bande à 610 nm, attribuée à un transfert de charge local entre un cycle quinoïde et un cycle benzénique dans DMF et dans DMSO.

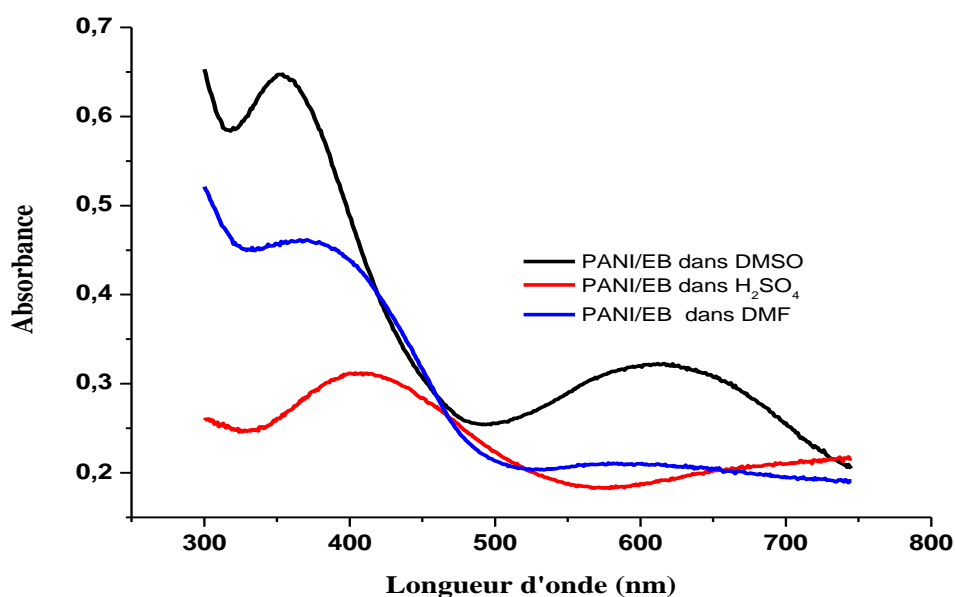


Figure III.2 : Spectre UV-visible de PANI synthétisé par OX/ménagé dans DMSO, DMF et H₂SO₄

III.1.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Dans le but d'évaluer le degré de cristallinité de PANI. La figure III.3 présente le diffractogramme de diffraction des rayons X aux grands angles de PANI préparée à partir de l'aniline en solution H₂SO₄ à 0.5 M par la méthode d'oxydation ménagée.

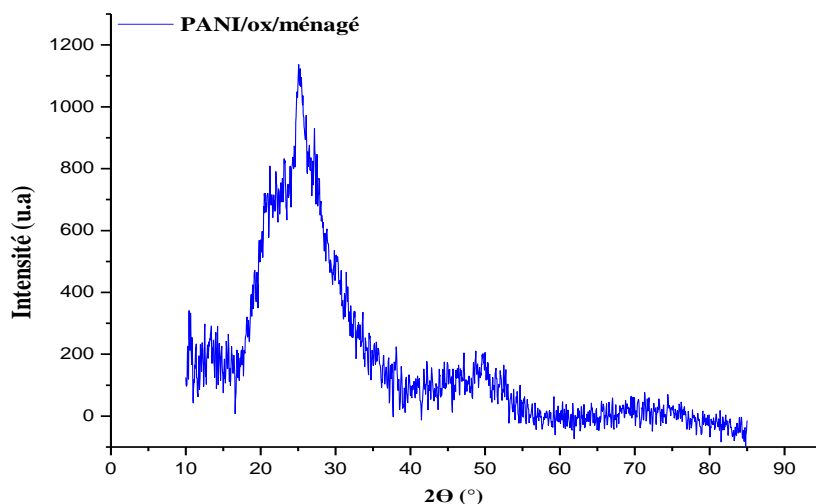


Figure III.3 : Diffractogramme des rayons X (DRX) de PANI formé par la méthode d'oxydation ménagée

Le diffractogramme de PANI est caractéristique de polymère semi-cristallins et présente deux pics caractéristiques de la polyaniline dopée à $2\theta = 20^\circ$ et $2\theta = 25^\circ$ (distance inter-réticulaire = 4.5 et 5 Å) correspondants respectivement aux plans (001) et (110) [46]. Le polymère de PANI synthétisé par la méthode d'oxydation ménagée est de structure amorphe.

III.1.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure III.4 présente les images de MEB de PANI formé par la méthode oxydation ménagée dans les conditions de polymérisation citées précédemment (chapitre II, II.1.6.a) La morphologie de PANI par le MEB, montre la présence des particules de forme variées. Ces particules semblent constituées d'agglomérats de nanofibres. Un aspect granulaire des particules sous forme des gros agrégats avec un nombre des poreux limité. Même si la détermination de la taille des particules est délicate en raison de leur agglomération, leur taille et formes apparaît irrégulières.

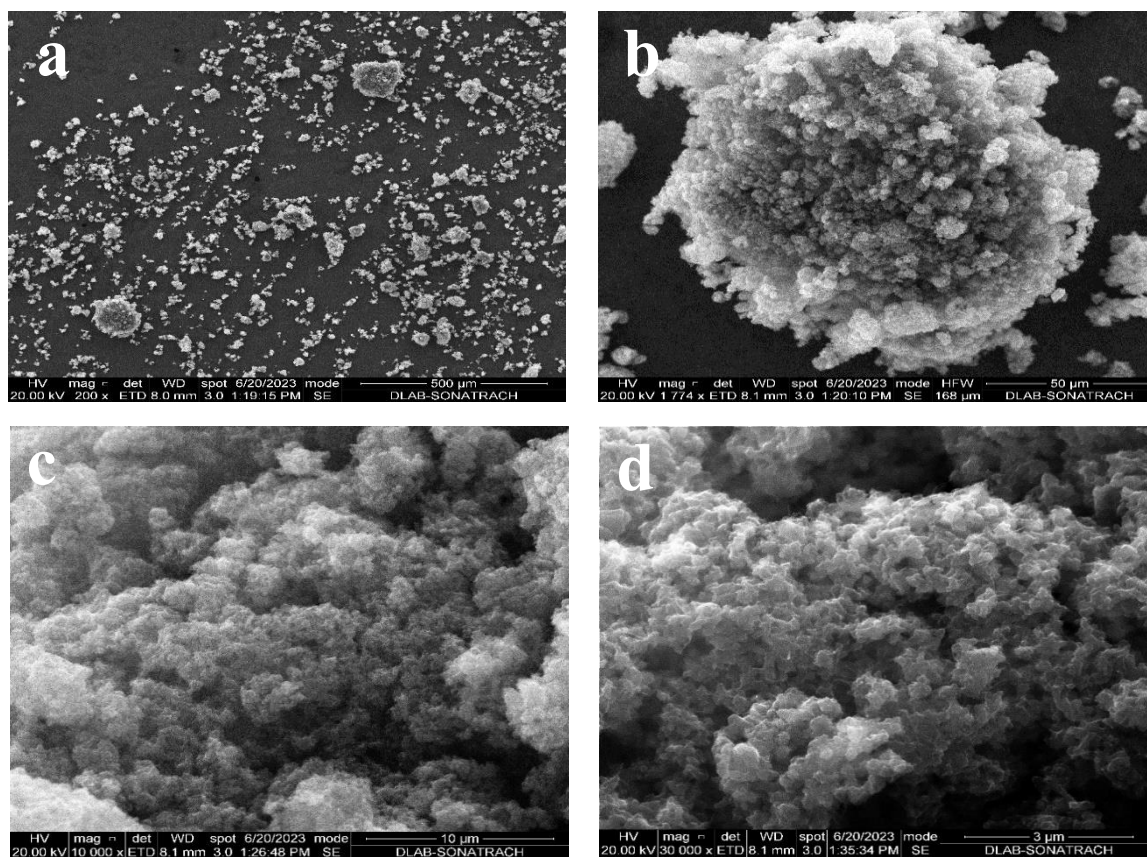


Figure III.4 : Images de MEB de PANI/EB formée par la méthode d'oxydation ménagée
a) 500 μm; b) 50 μm; c) 10 μm; d) 3 μm

Les nanofibres se forment dans la première étape de la polymérisation, puis, en raison de la croissance secondaire des particules entre eux, ces nanofibres se rassemblent entre eux pour former de gros agrégats.

III.1.2. Caractérisation électrochimique de PANI synthétisé par oxydation ménagée

III.1.2.1. Potentiel à circuit ouvert (OCP)

Avant d'étudier le comportement de PANI dans H_2SO_4 à 0.5M par les différentes techniques électrochimiques, il est important de suivre l'évolution de potentiel de PANI en fonction de temps d'immersion jusqu'à sa stabilité (figure III.5). Les valeurs de ce potentiel sont fixées par les réactions OX/Red qui se déroulent à la l'interface PANI/ H_2SO_4 à 0.5 M. Ce test du potentiel donne des informations préliminaires sur le comportement de PANI en milieu H_2SO_4 à 0.5M.

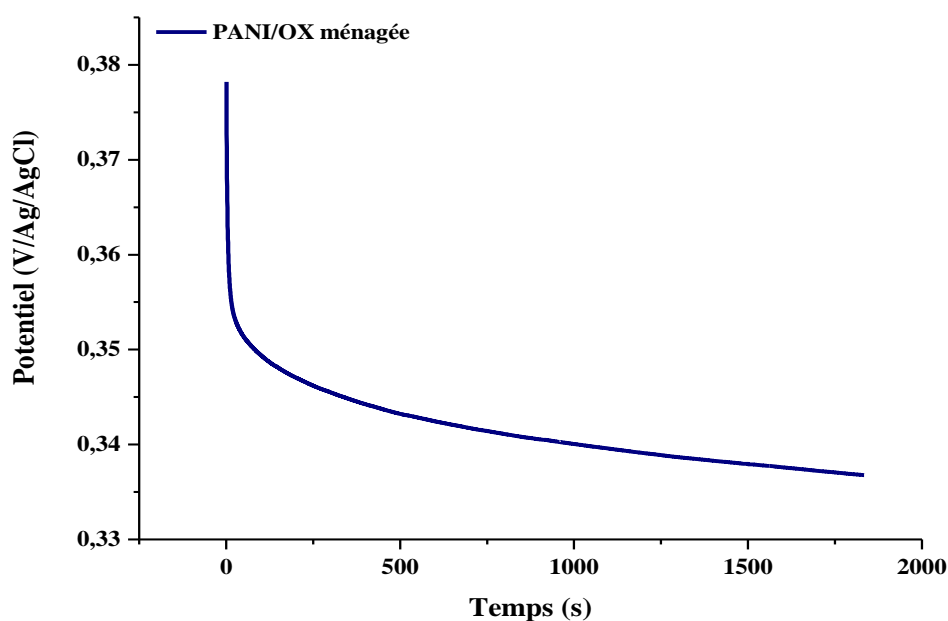


Figure III.5 : Evolution de potentiel d'abandon de polyaniline synthétisé par OX ménagée

Le potentiel de PANI en milieu H_2SO_4 à 0.5 M se déplace vers des valeurs moins anodiques jusqu' à une valeur de 0.33 V/Ag/AgCl. Cette diminution de potentiel est due à la réduction de l'hydrogène en milieu acide où à la réaction de réduction de PANI avec l'eau. Le PANI contient des fonctions capables de réagir avec l'eau qui conduit à des réactions de réduction à l'interface PANI/ H_2SO_4 à 0.5M.

III.1.2.2. Caractérisation par voltammétrie cyclique

a. Cycle charge/décharge de PANI

Les cycles charge/décharge de de la polyaniline à la surface de l'électrode de carbone a été réalisée dans une cellule à trois électrodes dont une électrode de référence de AgAg/Cl, une électrode de travail de carbone et une contre électrode de platine. La solution d'étude est H₂SO₄ à 0.5M. Le cyclage de PANI a été effectuée par voltampérométrie cyclique à partir du potentiel -0.4 jusqu'à un potentiel anodique de 1V/ AgAg/Cl, Les cycles ont été réalisés dans le domaine de l'électroactivité de la polyaniline, c'est-à-dire entre -0,4 et 1V/ Ag/AgCl avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. []

Le voltamogramme cyclique de la figure III.6 montre une augmentation du courant vers 1 V/Ag/AgCl lors du premier cycle qui correspond à l'oxydation d'une espèce à la surface de l'électrode de carbone. Lors des cycles subséquents, le courant de cycle augmente suite à l'augmentation de nombre de cycles. La diminution du courant caractéristique du polymère à la surface de l'électrode de carbone. Ainsi au fur et à mesure de cycle charge/décharge, l'intensité augmente avec l'augmentation de l'aire de votammogramme.

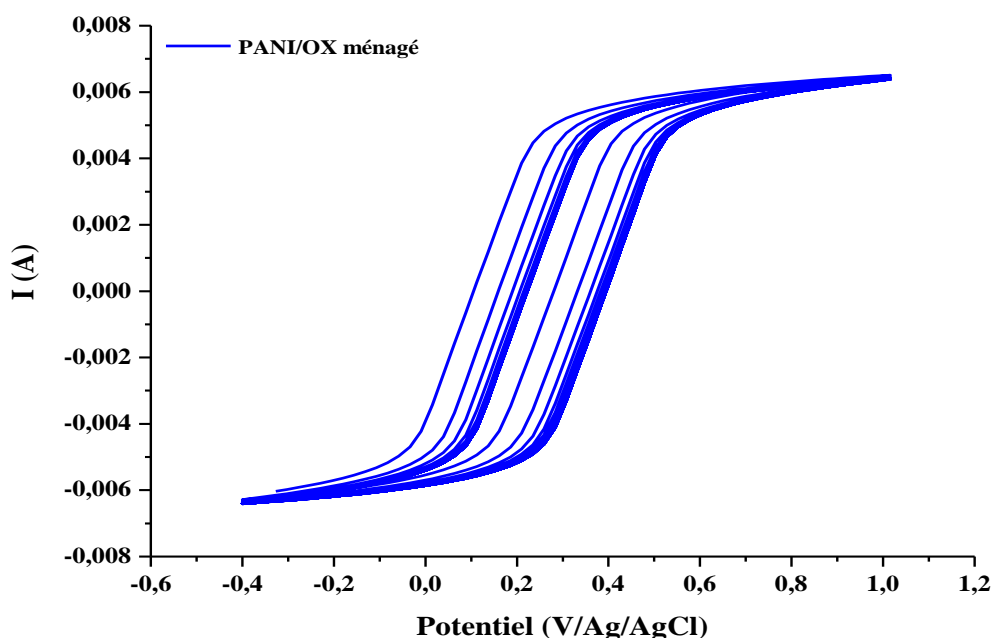


Figure III.6 : Voltamogramme cyclique de PANI synthétisé par OX ménagée en milieu H₂SO₄ à 0.5M, la vitesse de balayage est de 50 mV /s

Le voltampérogramme cyclique PANI poudre synthétisé par OX ménagée (figure III.6) montre un comportement capacitif apparaît comme une forme rectangulaire. Cependant, dans des conditions réelles, les systèmes des condensateurs présentent une forme similaire. Le calcul de la capacité des différents systèmes testés a été obtenu par l'équation III.1 [47].

$$C = \frac{dQ}{dE} = \left| \frac{Q}{E_1 - E_2} \right| \dots \dots \dots \text{III.1}$$

La charge accumulé, Q est mesurée par l'aire de voltammogramme entre une fenêtre de potentiel. En divisant l'aire de voltammogramme par la différence de potentiel qu'elle couvre $|E_f - E_i|$, la capacité C a été calculé par le logiciel NOVA 1.7.

La figure III.7 présente le votammogramme de PANI après cyclage pour un cycle et 100 cycles. Les voltammogrammes obtenus montrent l'absence des pics d'oxydation et de réduction, le PANI testé garde le comportement capacitif (forme rectangulaire) après 100 cycles. Le PANI garde sa performance après cyclage. Après les caractéristiques de PANI physico-chimique et électrochimiques, le polymère de PANI est applicable dans les supercondensateurs.

La charge accumulée pour ce polymère a été calculée entre -0,4 et 1V pour plus de cohérence puisque des résultats plus élevés pourraient être obtenus dans différentes fenêtres de potentiel. En utilisant l'équation de capacité, une comparaison de capacités en fonction de nombre de cycle a été obtenue tableau III.1.

Dans la suite de ce travail on a étudié l'application de PANI synthétisé électrochimiquement avec le PEDOT:PSS en supercondensateurs et la déposition de PANI/PEDOT par la méthode drop casting sur les électrodes d'acier inoxydable.

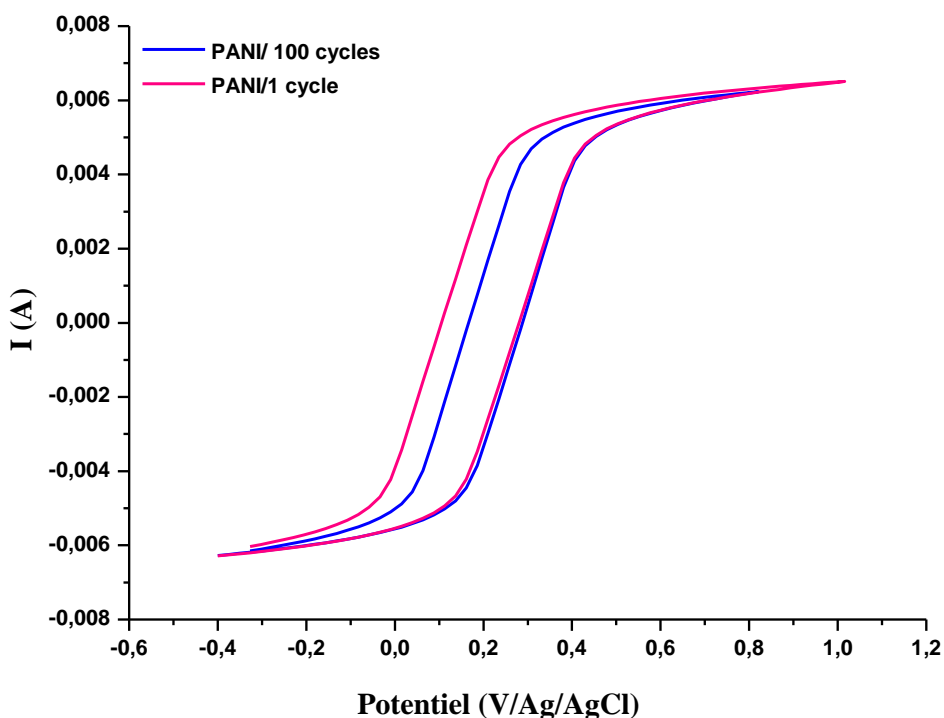


Figure III.7 : Voltampérogrammes cycliques de PANI synthétisé par OX ménagée, 1 cycle et 100 cycle, la vitesse de balayage 50 mV/s.

Cependant, la valeur de capacité n'est pas suffisante pour déterminer les performances puisque la taille et le poids des matériaux influencent grandement cette valeur. Par conséquent, la capacité spécifique, qui est la capacité par unité de masse d'un matériau, a été calculée par l'équation III.2 [47].

$$C_s = \frac{C}{m} \text{F/g} \dots\dots\dots 2$$

Tableau III.1 : Valeurs de capacité de PANI synthétisé par OX ménagée

Nombre de cycle	Capacité (F/g)
1	200.4
100	200.3

b. Influence de la vitesse de balayage du potentiel

La cinétique d'oxydation et de réduction de PANI a été étudiée en utilisant la voltammétrie cyclique. La figure III.8 présente les voltammogrammes cycliques enregistrées dans un domaine de balayage de potentiel de -0.4 à 1V/Ag/AgCl à différentes vitesses de balayage

Les voltammogrammes obtenus montrent une augmentation de l'intensité des zones anodique et cathodique avec la diminution de la vitesse de balayage. Cela indique que la réaction de charge/décharge sont des phénomènes lents.

L'analyse de la dépendance des courants des pics en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage indique que les potentiel et les courants des pics sont sous contrôle de la résistance ohmique. Une dépendance linéaire entre les courants des pics et la racine carrée de la vitesse a été observée.

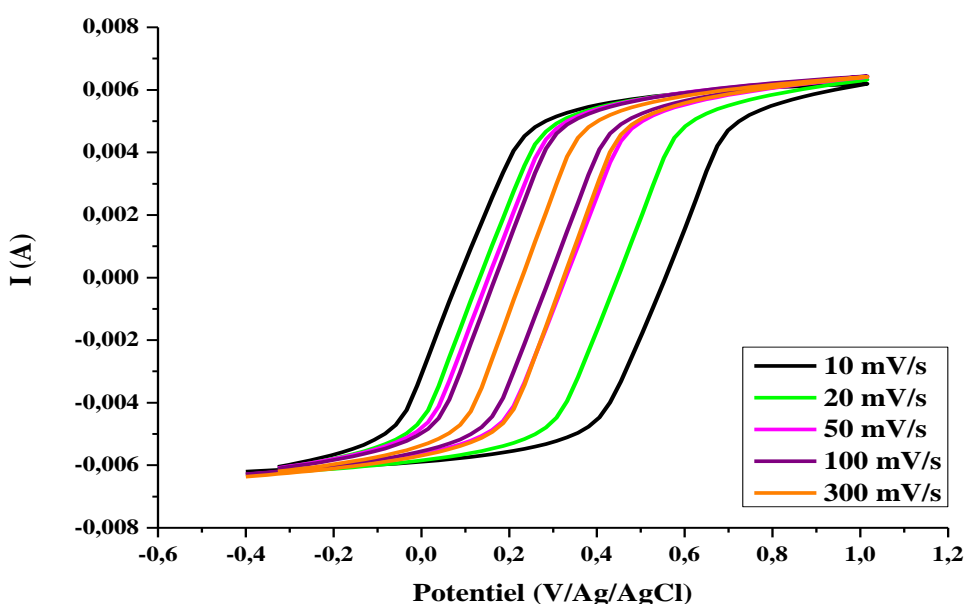


Figure III.8 : Voltampérogrammes cycliques de PANI synthétisé par OX ménagée, avec différentes vitesses de balayage (10, 20, 50, 100 et 300 mV/s).

A partir des voltammérogrammes cycliques de PANI (Figure III.8), les capacités spécifiques de PANI synthétisé chimiquement ont été obtenues par le calcul de l'aire des courbes des voltammogrammes. La figure III.9 présente la variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage.

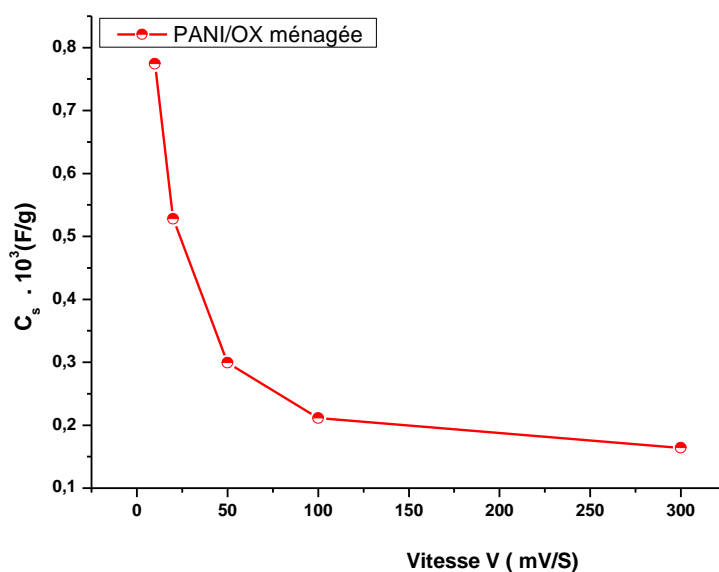


Figure III.9 : Variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage (10, 20, 50, 100,300 mV/S).

La variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse est exponentielle, la vitesse augmente et la capacité spécifique diminue. Cette variation est en accord avec les résultats des supercondensateurs. Les valeurs de capacités sont entre 774 F/g (10mV/s) et 164 F/g (300mV/s) (tableau 1 ANNEXE II).

III.1.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'obtenir des informations sur les propriétés des phénomènes de conduction et de diffusion dans les polymères. L'étude est effectuée dans une solution H_2SO_4 à 0.5M, sur une gamme de fréquence comprise entre 100 KHz et 1mHz avec une amplitude de 10 mV. Ces diagrammes d'impédance au potentiel d'abandon caractérisent et complètent la compréhension des mécanismes de PANI en milieu H_2SO_4 à 0.5 M. La figure III.10 présente les diagrammes de Nyquist de l'interface PANI/ H_2SO_4 avant et après cyclage voltamétrique (après 100 cycles).

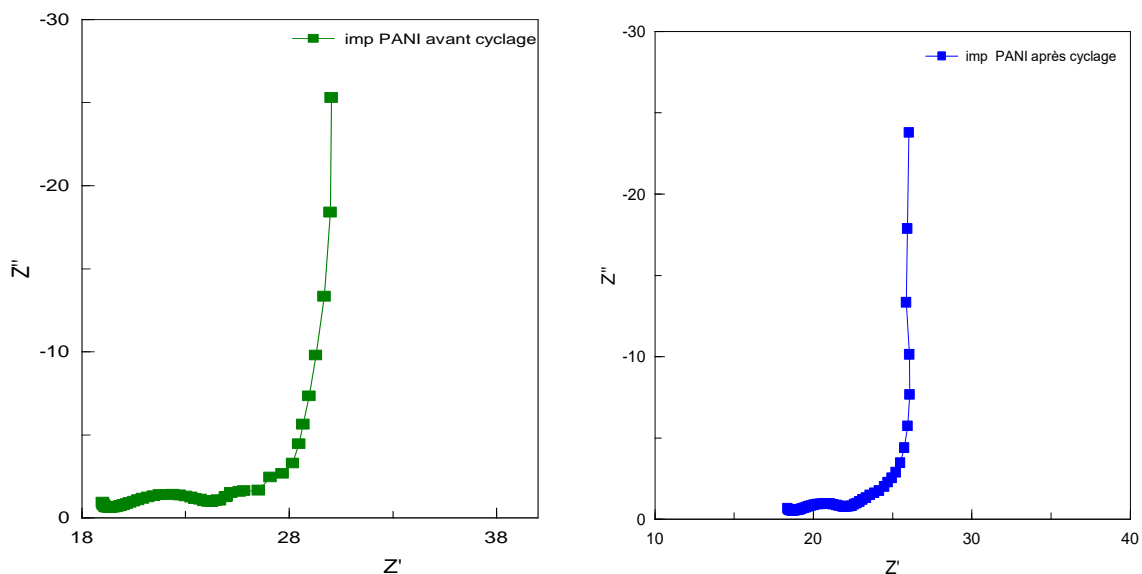


Figure III.10 : Diagrammes de Nyquist de PANI synthétise par la méthode d’OX ménagée avant et après cyclage.

Les diagrammes d’impédance (Figure III.10) présentent un demi-cercle aux hautes fréquences, attribuées au phénomène d’un processus de transfert de charge. Vers les basses fréquences, une droite presque verticale est attribuée à un comportement capacitif correspondant à la charge accumulée à la surface du polymère et au processus de diffusion dans le polymère.

Afin d’accéder aux paramètres électrochimiques, nous avons simulé les systèmes électrochimiques (les diagrammes d’impédances) par les circuits électriques équivalents (Figure III.11). Le tableau III.2 résume les différents paramètres électrochimiques obtenus

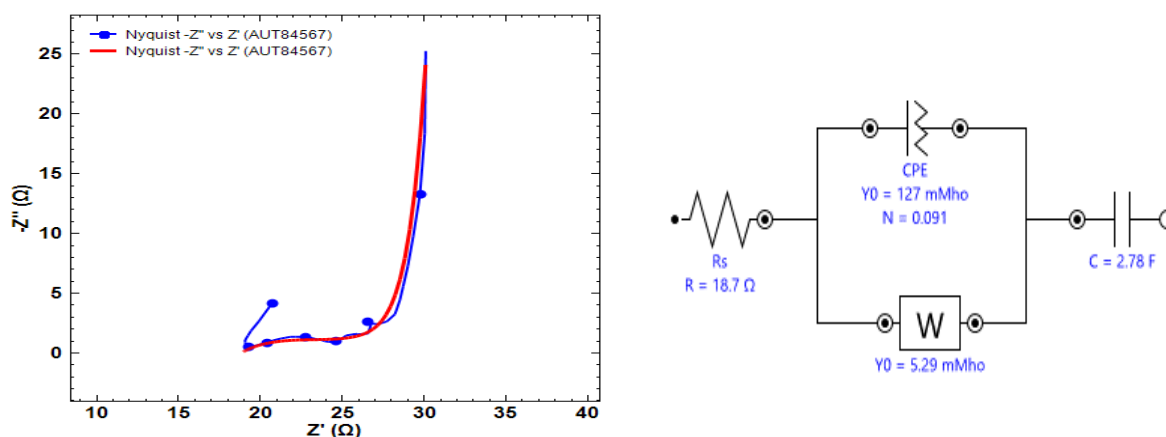


Figure III.11 : Circuit équivalent de PANI synthétise par la méthode d’oxydation ménagée avant cyclage.

Tableau III.2. Paramètres électrochimiques de PANI avant cyclage dans H₂SO₄ à 0.5M obtenus à partir des diagrammes de SIE.

Elément	Re (Ω)	CPE		W ₁	
		Q ₁ C	N	Y ₀	C
Valeur	18.74	0.12	0.091	0.00529	2.77
Erreur %	1.68	4.21	10	42.05	5.07

Le circuits équivalent simplifiés des systèmes mesurés avant et après cyclage sont similaires. Les paramètres intervenant dans la modélisation des systèmes représentés à la figure III.11 sont résumés dans le tableau III.2. Pour les deux systèmes, le circuit électrique correspond à un circuit équivalent de Randles où Re représente la résistance d'électrolyte, CPE la capacité de double de couche tandis que la résistance de Warburg Zw est liée à la diffusion des ions H₂SO₄ dans les molécules de polymères de couche de diffusion infinie.

III.2. Synthèse et caractérisation électrochimique de la polyaniline (PANI)

III.2.1. Synthèse de la polyaniline par voltammétrie cyclique

Les figures : III.12, III.13 et III.14 présentent les voltammogrammes cycliques des systèmes acier inox/PANI en milieu H₂SO₄ 0.5M pour des concentrations de l'aniline 0.1, 0.3 et 0.5ml d'aniline respectivement. Le voltampérogramme cyclique de la figure III.12 montre une brusque augmentation du courant vers 1 V/AgAgCl lors du premier cycle qui correspond à l'oxydation d'une espèce à la surface de l'électrode de l'acier inoxydable (pic 1, figure III 12). Ce pic anodique est le seul à qui il ne correspond aucun pic cathodique sur le voltampérogramme cyclique. Ceci suggère qu'il est associé à l'oxydation de l'aniline pour former de la polyaniline et que cette réaction est irréversible. Plus exactement, il s'agit de l'oxydation de la forme soluble en milieu acide de l'aniline ; soit l'anilinium. Mu et al. [48] se sont intéressés à cette réaction et voulaient déterminer si la réaction mettait en jeu des radicaux libres ou des radicaux cations. Ils ont démontré que la première étape de formation de polyaniline correspond à l'oxydation des cations anilinium en radicaux cations (figure 12-b).

Lors des cycles subséquents, le courant anodique du pic 1 diminue suite à l'augmentation de la surface recouverte par le polymère et entraîne une diminution de l'oxydation des monomères et l'intensité des signaux des pics 2 à 7 de la figure III.12 a augmenté

continuellement. Ces pics sont caractéristiques de la croissance du polymère à la surface de l'électrode de l'acier inoxydable. Ainsi au fur et à mesure de la polymérisation, l'intensité augmente avec l'épaisseur du film de polymère.

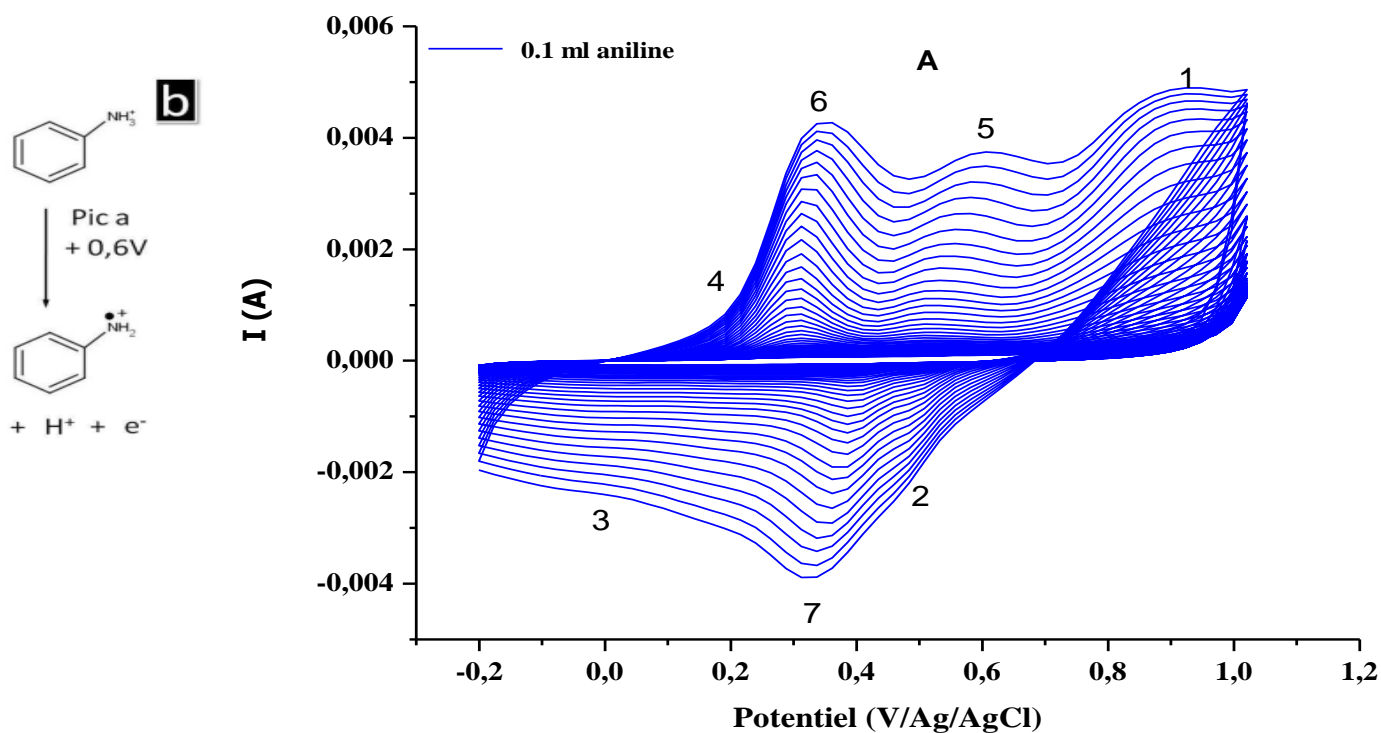


Figure III.12 : Voltampérogramme de polymérisation de l'aniline dans un milieu cyclique dans H₂SO₄ à 0.5M avec 0.1 ml d'aniline.

Les processus électrochimiques supplémentaires à ceux caractéristiques de la polyaniline correspondent aux réactions d'oxydation (pic 6, figure III.12-a) et de réduction (pic 7, figure III.12-a) du couple hydroquinone/benzoquinone [49]. Ce sont les produits de dégradation du polymère de polyaniline en milieu acide. La réaction de dégradation de la polyaniline est due à la coupure des chaînes du polymère et est représentée à la figure III.15.

Les mêmes pics d'oxydo réduction ont été observés sur les voltampégramme cycliques, lors de la formation de PANI pour 0.3 et 0.5 ml d'aniline, nous avons remarqué qu'il y a une diminution de l'épaisseur de film de PANI formé quand nous avons diminué le volume d'aniline introduit.

Les pics d'oxydations semblent être associés avec deux pics de réduction. Au-delà du 18^{ème} et 12^{ème} cycle pour 0.3 et 0.5 ml d'aniline respectivement et à partir de 25^{ème} cycle pour 0.1 ml d'aniline, on n'observe une augmentation significative de l'intensité des pics redox lors des balayages successifs, ce qui révèle une bonne formation et stabilité électrochimique des films déposés.

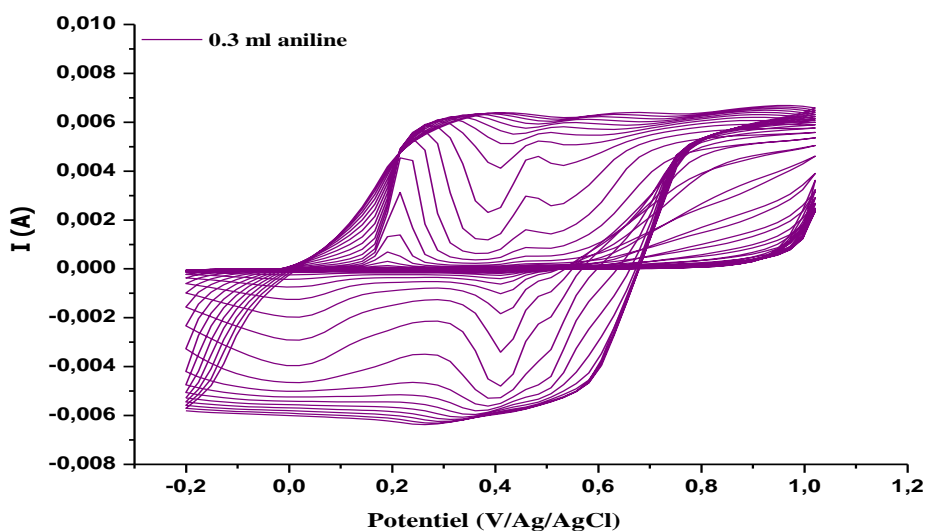


Figure III.13 : Voltampérogramme de polymérisation de l'aniline dans un milieu cyclique dans H_2SO_4 à 0.5M avec 0.3 ml d'aniline.

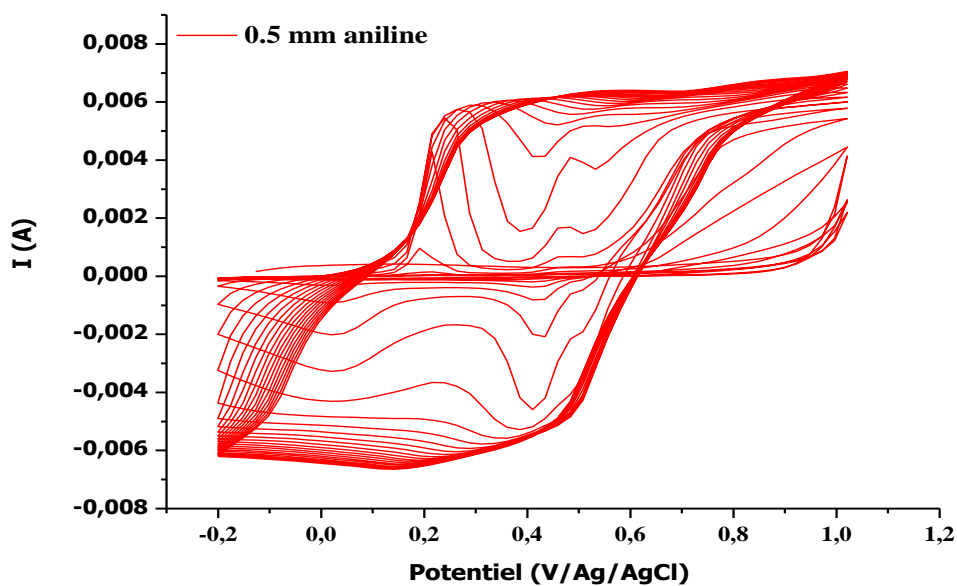


Figure III.14 : Voltampérogramme de polymérisation de l'aniline dans un milieu cyclique dans H_2SO_4 à 0.5M avec 0.5 ml d'aniline.

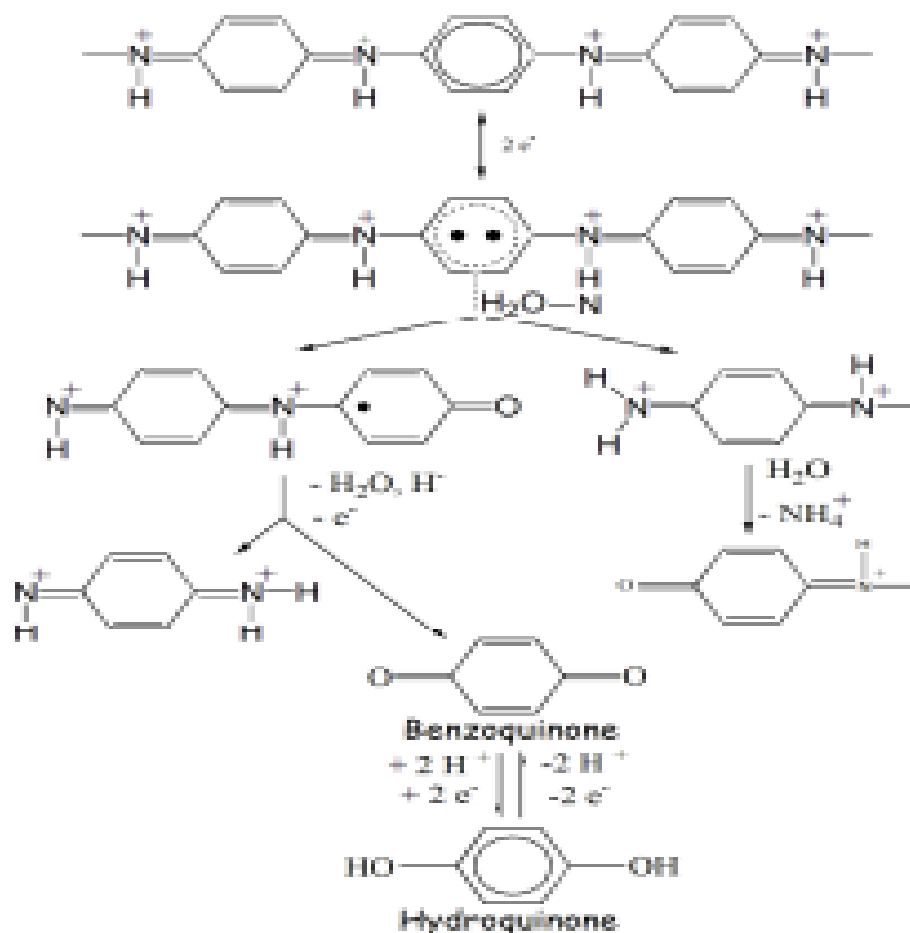


Figure III.15 : Produits de dégradation de la polyaniline [49]

III.2.2. Caractérisation de PANI par voie physico-chimique

III.2.2.1. UV-Visible

La spectroscopie UV-visible est une méthode simple pour déterminer l'état d'oxydation de la polyaniline chimique. En effet, les différentes formes de polyaniline exhibent des bandes d'absorption caractéristiques de leur état d'oxydation. La polyaniline dans sa forme totalement réduite (LEB), présente seulement une bande d'absorption à 360 nm assigné à la transition électronique ($\pi - \pi^*$) des cycles benzéniques entre les bandes de valence et de conduction du polymère.

La forme semi-oxydée (EB) montre une bande ($\pi - \pi^*$) similaire à 327 nm, et une seconde bande à 637 nm, attribuée à un transfert de charge local entre un cycle quinoïde et un cycle benzénique. Le sel d'éméraldine (l'éméraldine base dopée) montre typiquement 3 bandes d'absorption : La transition ($\pi - \pi^*$) à 280 nm, π -polaron à 340 nm et polaron- π^* à 835 nm.

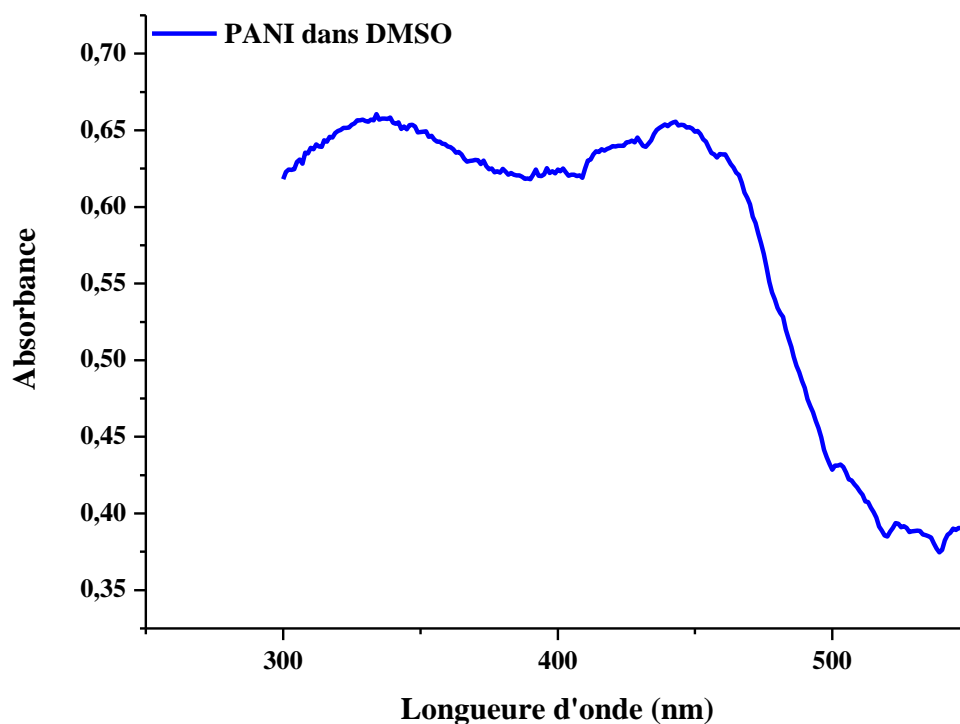


Figure III.16 : spectre UV-visible de PANI formé électro chimiquement dans DMSO

III.2.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation de l'état solide des films synthétisés par voie électrochimique est effectuée par diffraction des rayons X dans le but d'évaluer le degré de cristallinité de chaque produit. La figure III.17 présente le diffractogramme de polymère PANI synthétisé électro chimiquement.

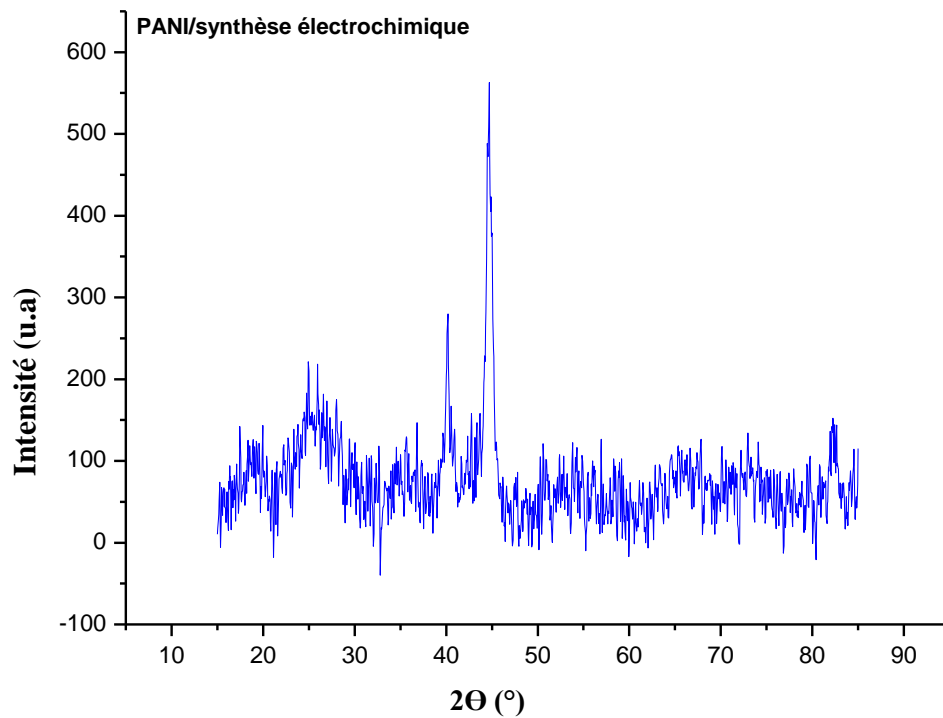


Figure III.17 : Diffraction des rayons X (DRX) de film de polyaniline formé par la méthode électrochimique.

La figure III.17 montre que le film de PANI présente une structure semi cristalline. Deux pics relativement fins à $2\theta = 20^\circ$ $2\theta = 25^\circ$ lié à la structure de PANI et deux pics à $2\theta = 40^\circ$ et $2\theta = 40^\circ$ qui correspond aux éléments de l'acier inoxydable. Ce type de spectre est caractéristique de la poly-aniline de structure amorphe [50].

III.2.3. Caractérisation électrochimique de PANI synthétisé par voie électrochimique

Afin d'éliminer les produits secondaires formés lors de la polymérisation de PANI dans le milieu H_2SO_4 à 0.5M. les films de polyaniline obtenus ont été transférés dans une cellule similaire à la cellule de synthèse dans un milieu H_2SO_4 à 0.5M afin d'étudier le comportement électrochimique de polymère synthétisé.

III.2.3.1. Potentiel à circuit ouvert (OCP)

Le test de potentiel à circuit ouvert donne des informations préliminaires sur le comportement du polymère en milieu H_2SO_4 à 0.5M. La figure III.18 présente l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion de l'acier inoxydable/PANI/pour les différentes film formés de PANI.

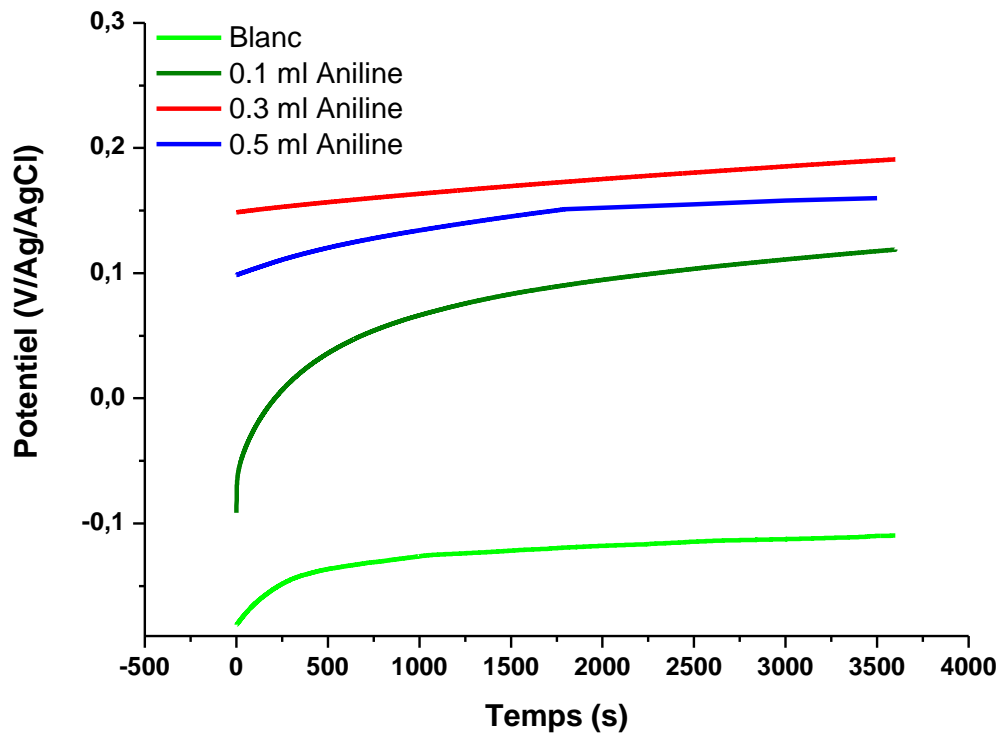


Figure III.18 : Evolution de la tension d'abandon de l'interface PANI/ acier inoxydable en milieu H_2SO_4 à 0.5M.

En présence de PANI, on observe un déplacement du potentiel vers des valeurs plus anodiques par rapport au potentiel de l'essai à blanc (métal nu). L'évolution du potentiel

libre, dans ce cas, traduit une protection anodique de ce polymère de l'acier inoxydable. Les valeurs de potentiel enregistrées sont regroupées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Valeurs des potentiels libres de l'interface acier inoxydable/PANI

Volume (ml) d'aniline	0	0.1	0.3	0.5
E (V/Ag/AgCl)	-0.110	0.151	0.119	0.191

Le potentiel de PANI/Acier inoxydable devient plus anodique avec l'augmentation de la concentration en aniline. Les valeurs de PANI sont entre 0.151 et 0.191 V/AgAg/Cl.

Remarque : les résultats électrochimique de l'acier inox (métal nu) se trouvent dans l'ANNEXE III.

III.2.3.2. Caractérisation par voltammétrie cyclique

a. Influence de nombre de cycle

Dans le cadre de caractériser le film de PANI formé sur la surface de l'électrode d'acier inoxydable et de contrôler les réactions d'oxydo-réduction de PANI, un voltampérogramme cyclique a été enregistré sur le système PANI/acier inoxydable en milieu H_2SO_4 à 0.5M avec une vitesse de balayage de 30 mV/s et un nombre de cycle est égal à 100 cycles. La figure III.19 représente le voltampégramme cycliques obtenus.

Les conclusions tirées précédemment se vérifient à nouveau lors de l'étude en dispositif symétrique. Aux vitesses de balayage choisies, le PANI synthétisé présente un profil caractéristique de matériau polymère capacitif, à savoir des voltamogrammes quasi rectangulaires. Ceci peut être dû au gain de conductivité électronique apporté par le PANI dans les conditions de synthèses choisies.

Les voltammogrammes gardent leurs formes même avec les problèmes liés à la limitation de la diffusion des espèces ioniques dans la porosité du matériau polymère. Les espèces ioniques ont plus de temps de diffuser correctement au sein du matériau polymère et les réactions faradiques liées à la présence des molécules de polymères se déroulent plus facilement.

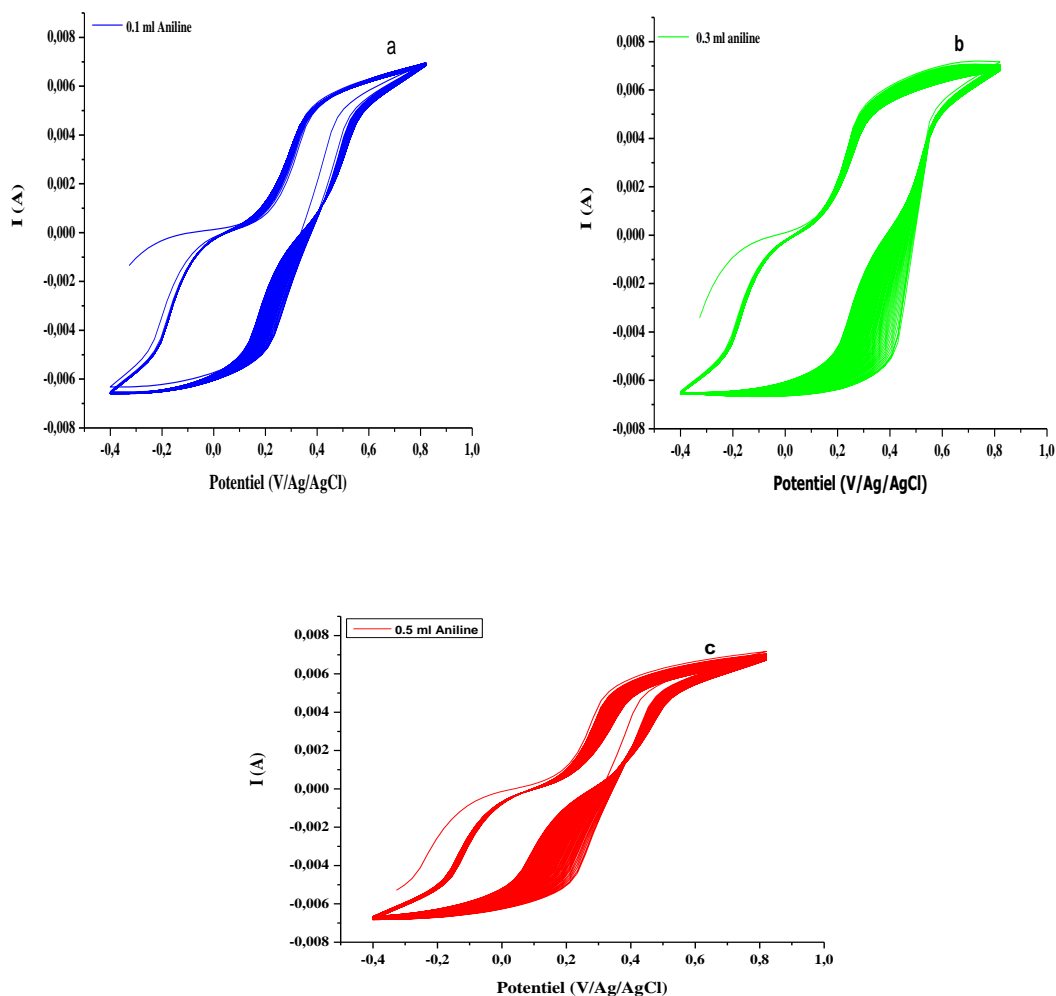


Figure III.19 : Voltammogrammes cycliques des systèmes inox/PANI en milieu H_2SO_4 à 0.5 M, a) 0.1 aniline ; b) 0.3 anilina ; 0.5 aniline avec une vitesse de balayage de 30 mV/s.

A partir des voltammogrammes cycliques (figures III.19) nous avons obtenus les capacités spécifiques des films de PANI entre le premier cycle et le centième cycle. La figure III.20 présente les voltammogrammes obtenus entre le premier cycle et le dernier cycle pour les différents films de PANI obtenus.

Le tableau III .4 présente les valeurs de capacité spécifique obtenues en utilisant l'aire des voltammogrammes.

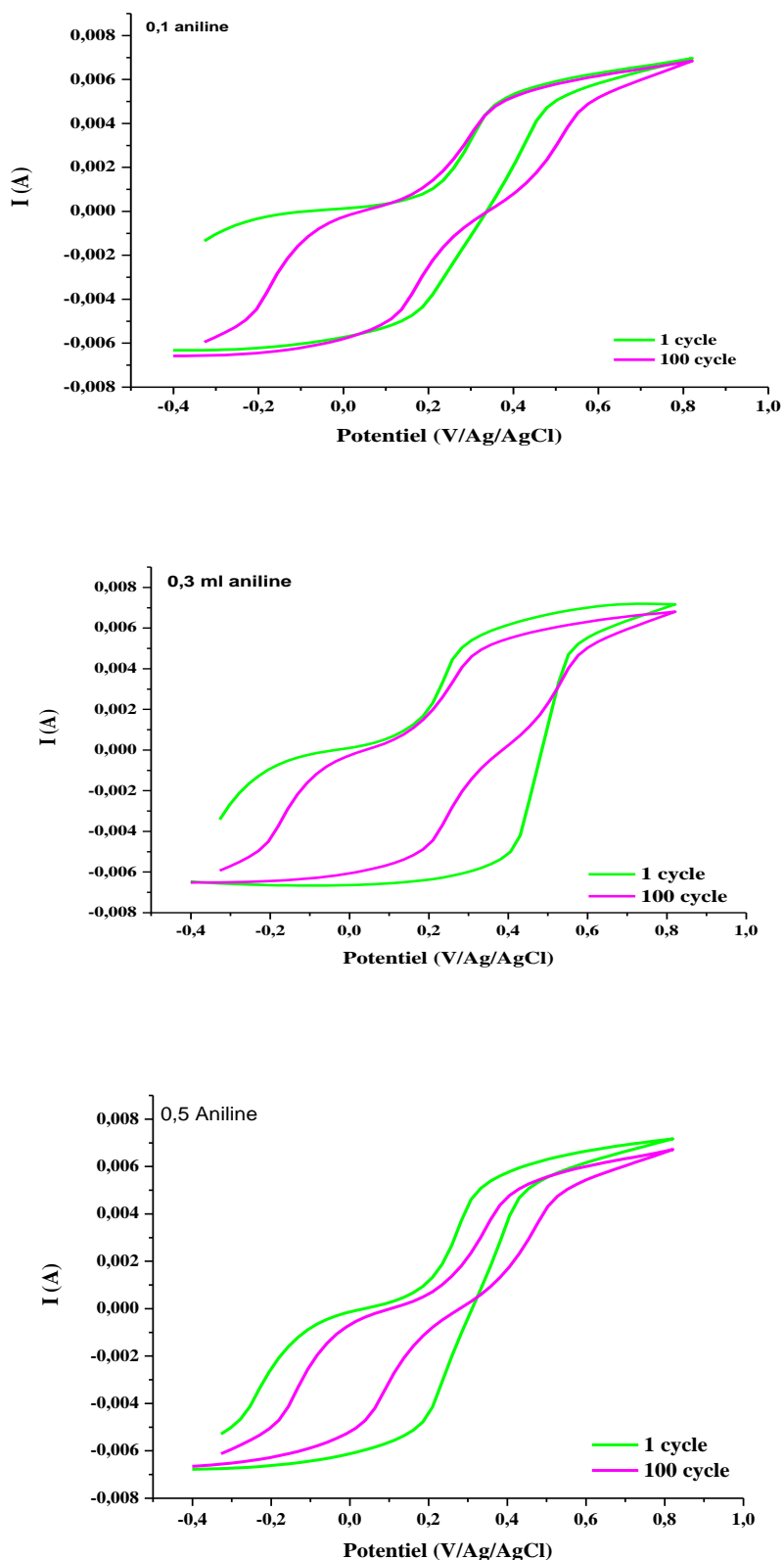


Figure III.20: Voltammogramme cyclique de PANI synthétisé électrochimiquement pour les différents films déposés sur les électrodes de l'acier inoxydable 1 cycle et 100 cycles.

Tableau III.4 : Valeur des capacités spécifique de PANI synthétisé électro-chimiquement entre le premier cycle et le dernier cycle.

		Q (C)	C(F)	Cs (F/g)
0.1 ml Aniline	1 cycle	4.341	3.617	723.4
	100 cycles	3.535	2.945	589
0.3 ml Aniline	1 cycle	6.915	5.762	1152.4
	100 cycles	4.297	3.580	716
0.5 ml Aniline	1 cycle	3.726	3.105	621
	100 cycles	2.183	1.819	363.8

Le système PANI synthétisé avec 0.3 ml d'aniline présente une valeur de capacité meilleur 1152.4F/g (acycle) et 716 F/g (100cycle) par rapport aux deux autres systèmes.

b. Influence de la vitesse de balayage du potentiel

La cinétique d'oxydation et de réduction de PANI a été étudiée en utilisant la méthode de la voltammétrie cyclique. La figure III.21 présente les voltampérogrammes cycliques enregistrées dans un domaine de balayage de potentiel de -0.4 à 0.8 V/Ag/AgCl pour les différentes vitesses de balayage (10, 20, 50, 100 et 300 mV/s).

La capacité des différents films de PANI synthétisés a été obtenu en utilisant l'aire des voltamogrammes (figure III.21). Les valeurs des différents calculs de la charge et de la capacité sont regroupées dans le tableau 2 ANNEXE II. La figure III.22 présente la variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage.

Le système PANI/acier inoxydable obtenu à partir de 0.1ml d'aniline présentes les meilleures performances par rapport aux deux autres systèmes.

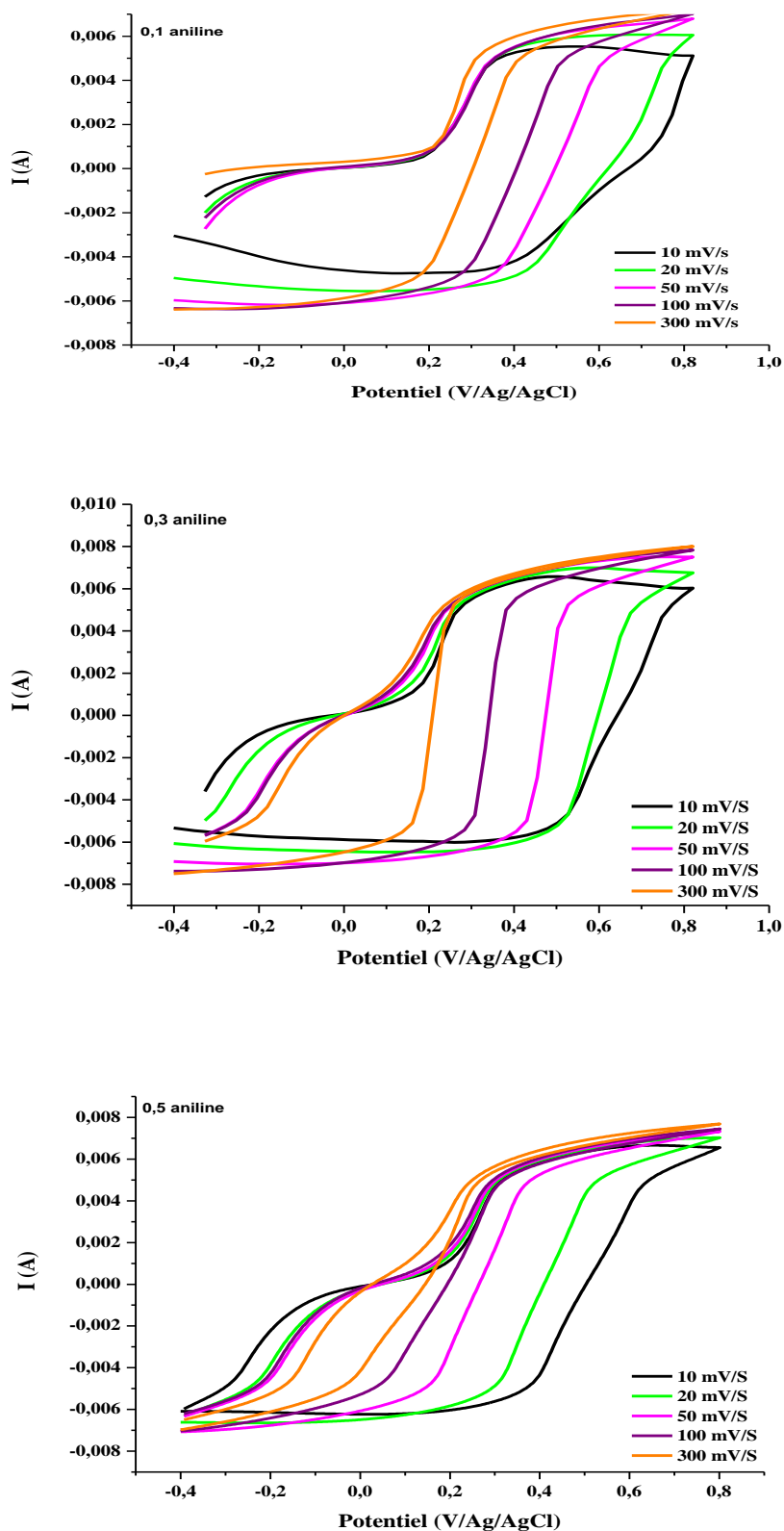


Figure III.21 : Voltampérogrammes cycliques de PANI, avec différentes vitesses de balayage (10, 20, 50, 100 et 300 mV/s).

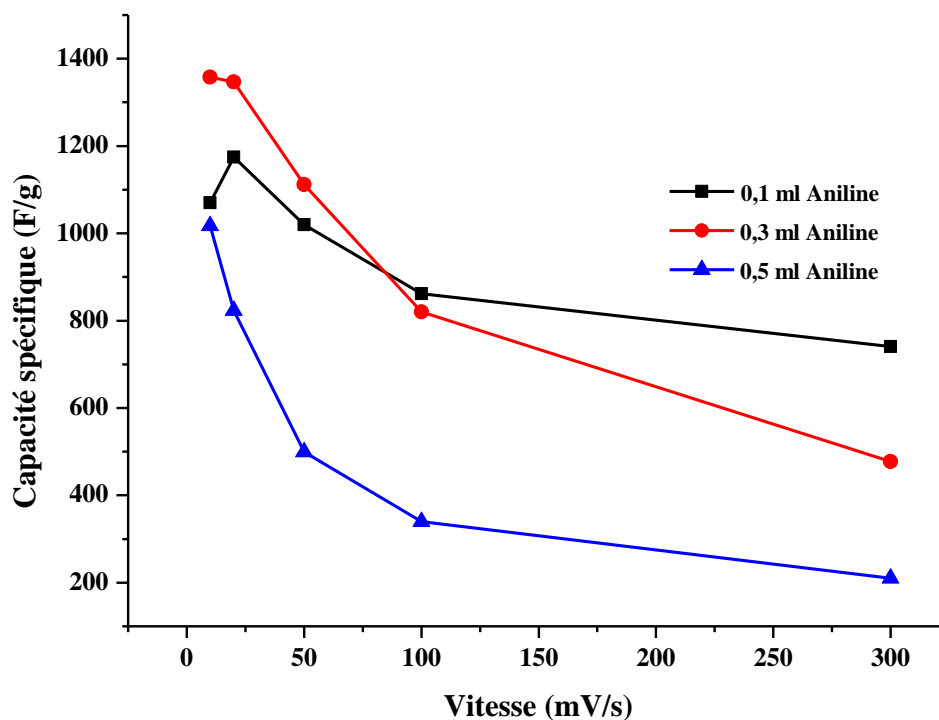


Figure III.22 : Variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage pour les différents films de PANI.

III.2.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Dans les mêmes conditions décrites précédemment, des tests en SIE ont été effectués. Ces tests ont été réalisés après de la voltammétrie cyclique à longue durée et après OCP sur les électrodes inox/PANI pour les différents films de polyaniline élaborés en milieu H_2SO_4 à 0,5M en présence des différentes concentrations en aniline (0.1, 0.3 et 0.5 ml).

Les mesures de SIE ont été réalisées dans un intervalle de fréquences comprises entre 10^5Hz et 1 mHz autour du potentiel de circuit ouvert avec une amplitude de 10 mV. L'électrode est introduite en solution, puis la mesure d'impédance est lancée après le temps de stabilisation en circuit ouvert. Comme pour les mesures en polarisation, les échantillons ont été testés par spectroscopie d'impédance en fonction de la concentration en monomères d'aniline comprise entre 0.1 et 0.5 M.

Les figures III.23, III.24, III.25 et III.26 représentent les diagrammes de Nyquist obtenus avant et après cyclage de voltammétrie cyclique.

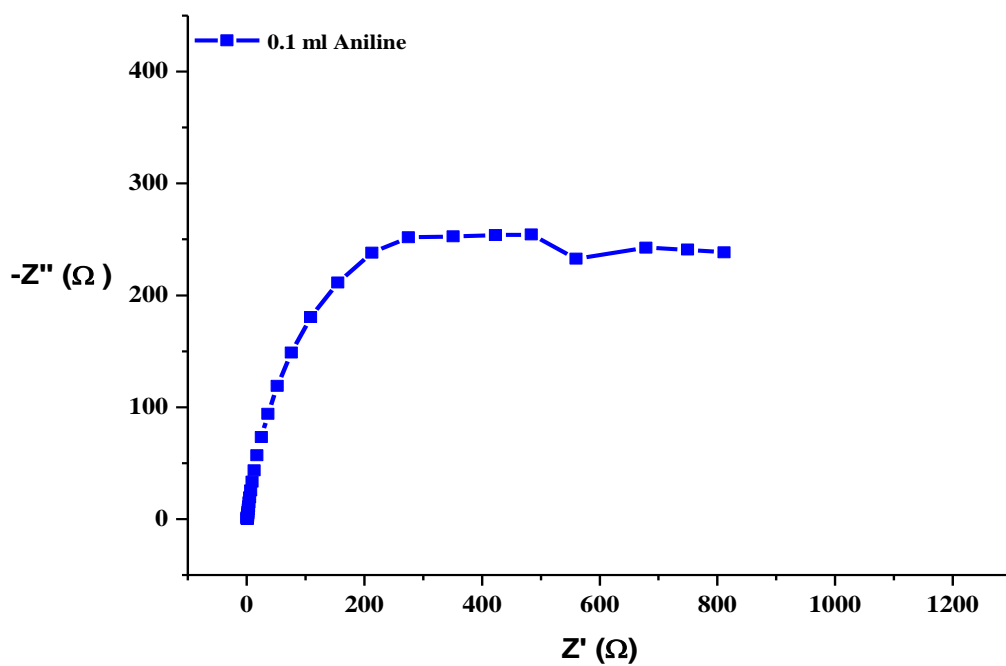


Figure III.23 : Diagrammes de Nyquist de PANI formé à 0.1 ml d'aniline avant cyclage.

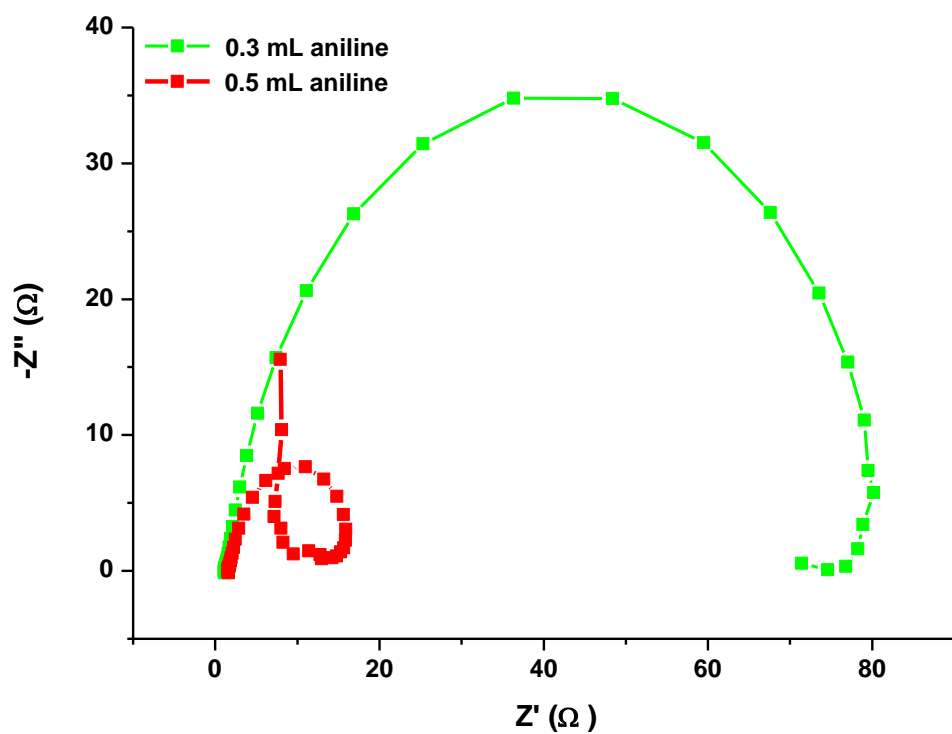


Figure III.24 : Diagrammes de Nyquist de PANI formé à 0.5 et à 0.3 ml d'aniline avant cyclage.

Les diagrammes de Nyquist (figure III.23-III.24) pour les systèmes testés à haute fréquences sont caractérisés par un demi-cercle dont le rayon est homogène à une résistance. Rigoureusement, les abscisses sont homogènes à la résistance (partie réelle de l'impédance) et les ordonnées correspondent à la réactance (partie imaginaire de l'impédance).

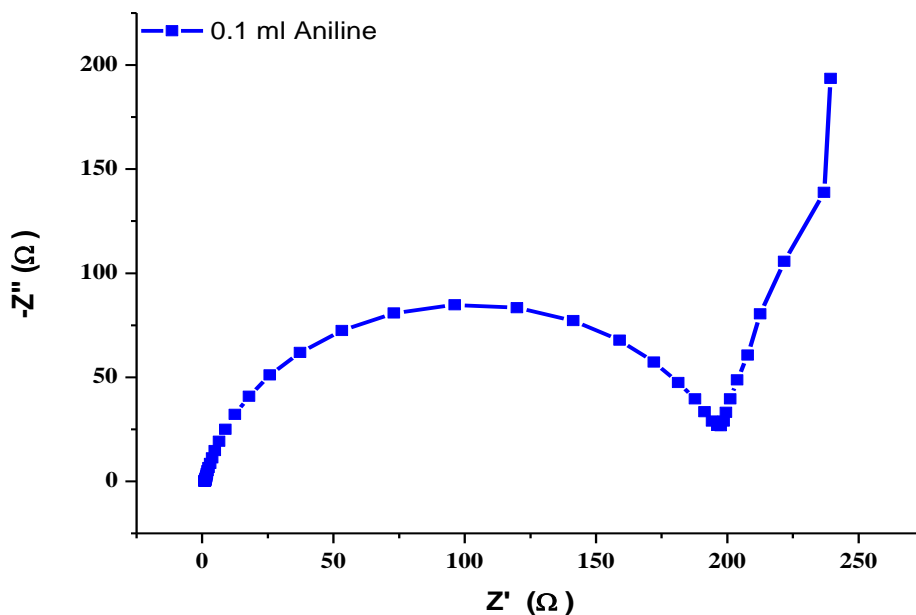


Figure III.25 : Diagrammes de Nyquist de PANI à 0.1 ml d'aniline après cyclage.

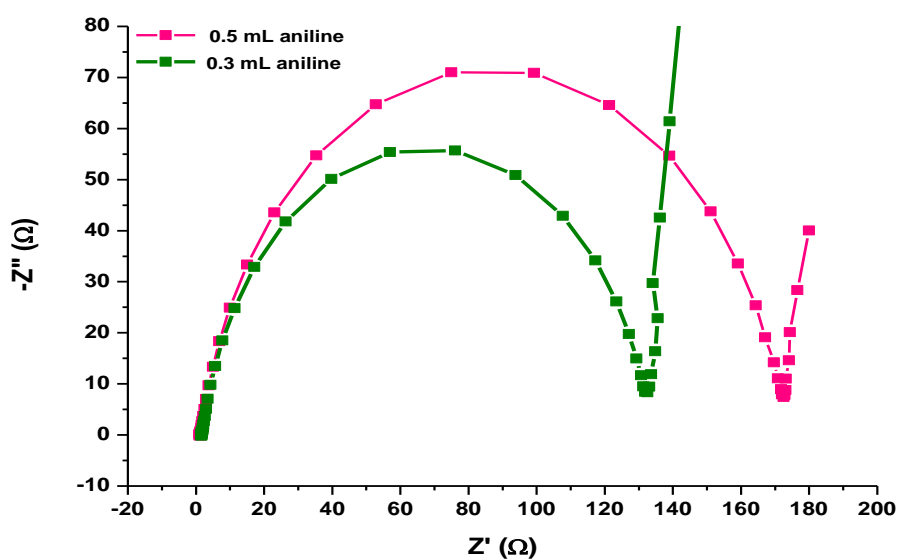


Figure III.26 : Diagrammes de Nyquist de PANI à 0.5 et à 0.3 ml d'aniline après cyclage.

Les diagrammes de Nyquist obtenus pour le système PANI/acier inoxydable dans l'acide sulfurique en présence d'aniline Figures (III.23-26) sont très similaires à ceux déjà observés dans la littérature pour des modélisations de recouvrement non homogène ou pour supercondensateurs [51].

Le circuit électrique correspond à un circuit équivalent de Randles associé à un circuit équivalent de Nernst caractérisant une couche de diffusion d'épaisseur finie, où R_s représente la résistance d'électrolyte, CPE élément à phase constante ou la capacité de double couche lié à une résistance de polarisation et d'une résistance de Warburg W (figure III.27).

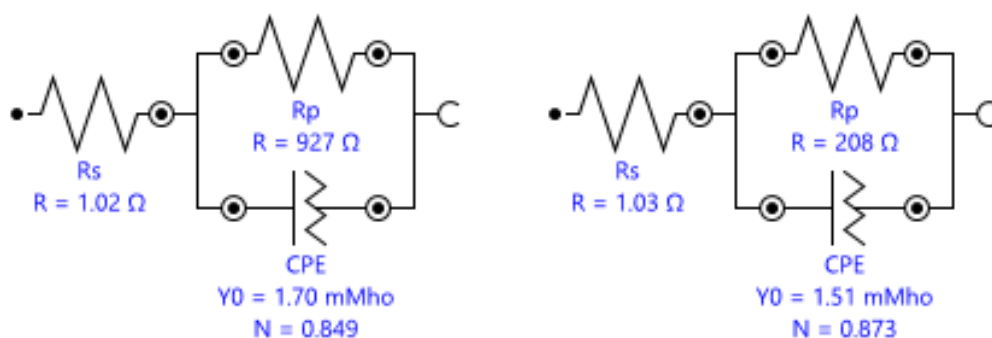


Figure III.27 : circuit électrique équivalent des systèmes PANI : acier inoxydable pour les différentes concentrations en aniline (0.1, 0.3 et 0.5M) dans H_2SO_4 à 0.5M avant et après cyclage.

III.3. Etude de composite (PANI/PEDOT:PSS)

III.3.1. Caractérisation électrochimique

III.3.1.1. Electrodeposition de composite PANI/PEDOT:PSS par voltammétrie cyclique

Des films polymères de haute qualité ont été préparés sur l'électrode d'acier inoxydable. Les voltammogrammes cycliques typiques du dépôt électrochimique de PANI/PEDOT:PSS sur électrode acier inoxydable sont illustrés sur les figures III.28, III.29 et III.30. Trois mélanges d'aniline/PEDOT:PSS ont été utilisés : 0.3 ml d'aniline mélangé avec 0.1, 0.2 et 0.3 ml de PEDOT:PSS avec un domaine du potentiel entre -0.2 et 1V/Ag/AgCl et une vitesse de balayage de 30mV/S.

La formation de la "boucle de nucléation" [51] du premier cycle a été observée lors de l'électrodeposition des films polymères PANI/PEDOT:PSS. La formation de processus de nucléation [52] de le 1er cycle a été observé pendant la polymérisation des trois films de polymère (PANI/PEDOT:PSS). Les vagues des voltammogrammes sont typique aux polymères conducteurs [53,54] et peut être lié à la réaction homogène entre les monomères de départ et les oligomères des produits secondaires [55]. Dans la cellule de synthèse les différentes couleurs sont disparaissent après la formation du film PANI/PEDOT. Cela confirme la polymérisation de PEDOT avec les produits d'aniline et de PANI. L'augmentation de la densité de courant avec chaque cycle d'électropolymérisation confirme une formation progressive de film polymère conducteur [56]. La polymérisation du PEDOT prend place dans la gamme de potentiel de -1 à +1 V. La gamme potentielle jusqu'à +1 V a été sélectionnée afin d'éviter une suroxydation du film, qui se produit à des potentiels plus élevés. De plus, lorsque le potentiel de polymérisation est inférieur à +1 V, la conductivité du PEDOT film synthétisé à l'aide d'une solution aqueuse de polymérisation contenant H₂SO₄ à 0.5M en tant qu'électrolyte de support est sensiblement plus élevée [57–58]. Pendant la formation du film PANI/PEDOT, l'intensité de la couleur bleue du film formé a progressivement augmenté.

Lorsque le potentiel est supérieur à +0,8 V, des di-cations des radicaux générés agissent comme des électrophiles et interagissent avec des molécules d'aniline neutres [59]. Dans les voltammogrammes cycliques, qui sont enregistrés pendant le dépôt électrochimique du film PANI/PEDOT (aniline et PEDOT), deux pics d'oxydation ont été observés. Ces pics

sont liés à la polymérisation de l'aniline. La couleur du film PANI/PEDOT électrodéposé était vert-gris

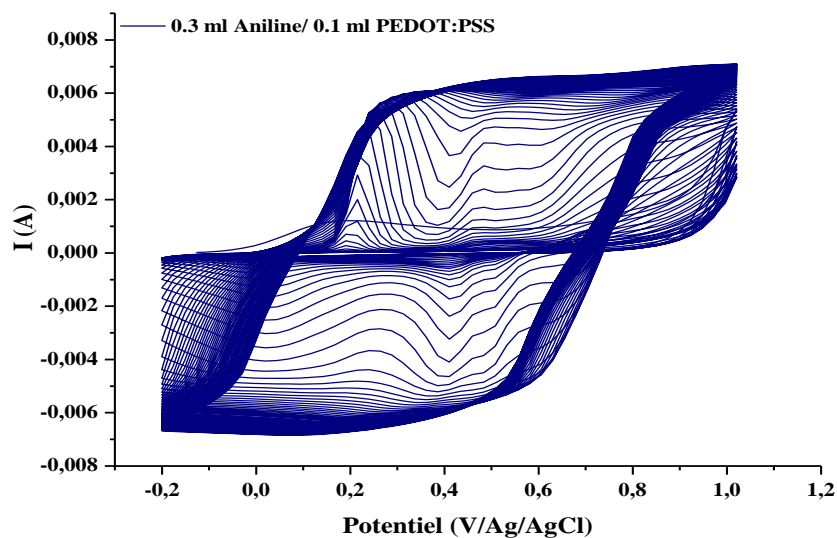


Figure III.28 : Voltampérogrammes cycliques de formation de composite (PANI/PEDOT:PSS) dans H_2SO_4 à 0.5M avec 0.3 ml d'aniline et 0.1 ml de PEDOT:PSS.

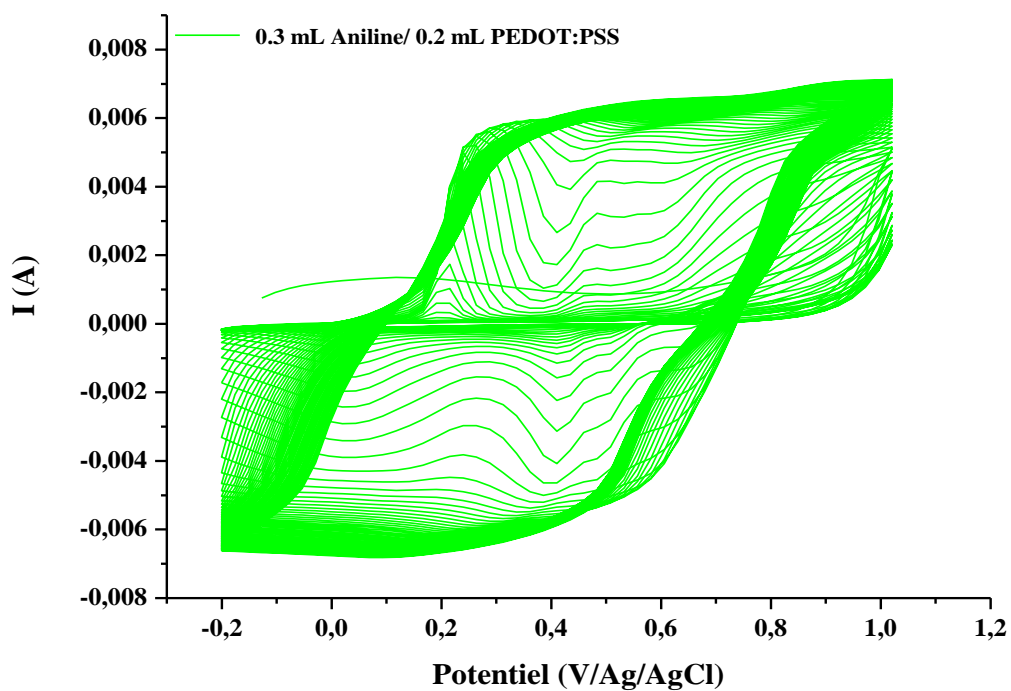


Figure III.29: Voltampérogrammes cycliques de formation de composite (PANI/PEDOT/PSS) dans H_2SO_4 à 0.5M avec 0.3 ml d'aniline et 0.2 ml de PEDOT/PSS

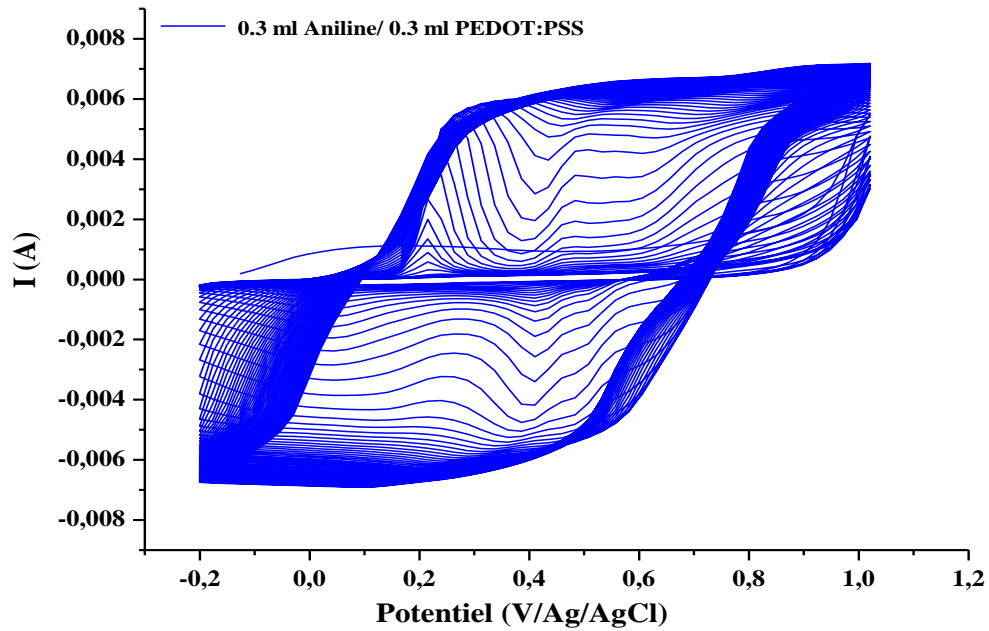


Figure III.30 : Voltampérogrammes cycliques de formation de composite (PANI/PEDOT/PSS) dans H_2SO_4 à 0.5M avec 0.3 ml d’aniline et 0.3 ml de PEDOT/PSS.

III.3.1.2. Potentiel à circuit ouvert (OCP)

La figure III.31 présente l’évolution du potentiel libre en fonction du temps d’immersion de l’interface acier inoxydable)/PANI/PEDOT:PSS dans la solution H_2SO_4 à 0.5 M pour des différents volumes d’anilines et PEDOT:PSS.

En présence de composite, on observe un déplacement du potentiel vers des valeurs plus anodiques. L’évolution du potentiel libre, dans ce cas, traduit la formation d’un dépôt de comportement anodique sur la surface de l’acier inoxydable. Les valeurs de potentiel enregistrées sont regroupées dans le tableau III.5.

Tableau III.5: Valeurs des potentiels libres de l’interface acier inox/PANI/PEDOT:PSS/ H_2SO_4 à 0.5M.

Volume (PANI/PEDOT:PSS) (mL)	0.3 / 0.1	0.3 / 0.2	0.3 / 0.3
E (V/Ag/AgCl)	0.201	0.191	0.204

Les potentiels des dépôts de composite PANI/PEDOT:PSS testés sont plus anodiques par rapport aux potentiels de PANI et du métal nu (Tableau III.3). La non stabilité du potentiel

des différents films synthétisés traduit par une porosité et une conductivité élevées du composite polymère dans le milieu H_2SO_4 à 0.5M.

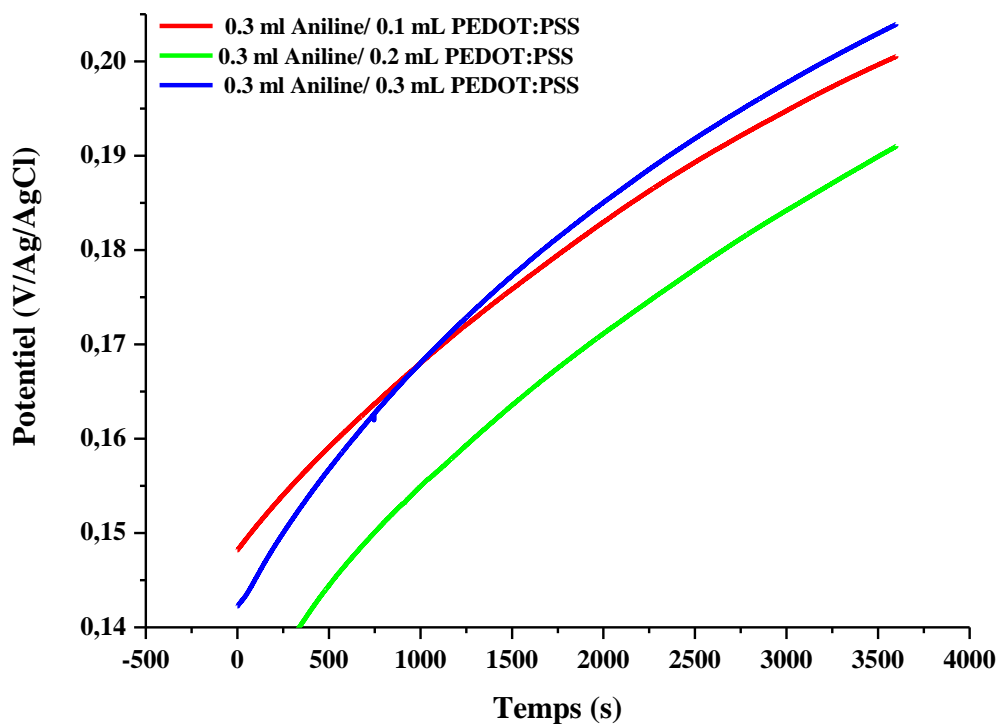


Figure III.31 : Evolution de la tension d'abandon de composite PANI/PEDOT:PSS dans la solution H_2SO_4 à 0.5 M.

III.3.1.3. Caractérisation par voltammétrie cyclique

a. Influence de nombre de cycle

Cette expérience a été réalisée par voltammétrie cyclique durant 100 cycles et à une vitesse de balayage de 50 mV/s avec un balayage de potentiel de -0.4 à 1 V/Ag/AgCl dans une solution H_2SO_4 de 0.5M en présence de différents volumes de composites. La figure III.32 représente les voltammogrammes obtenus.

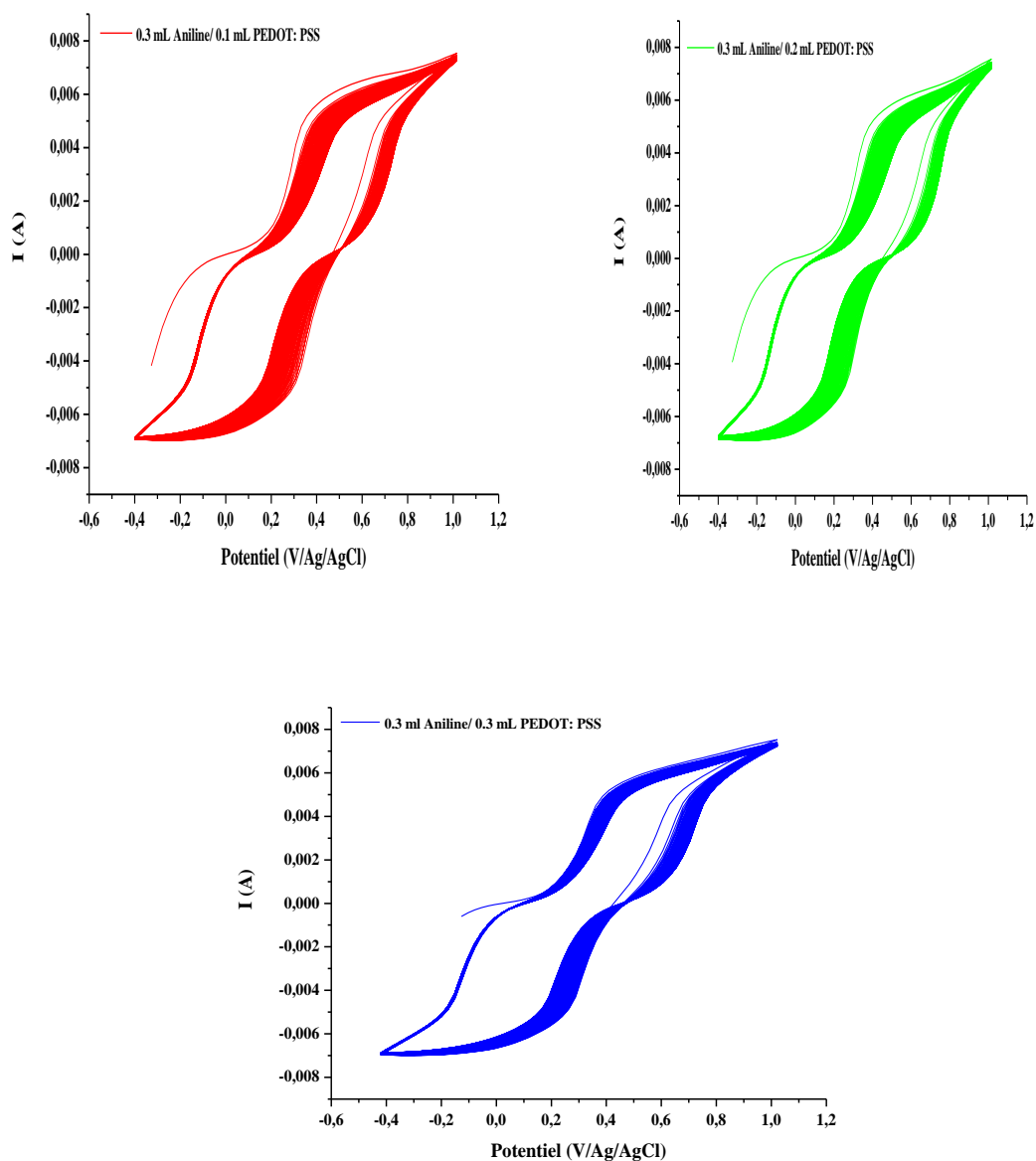


Figure III.32 : Voltamogrammes cycliques des systèmes inox/PANI/PEDOT:PSS en milieu H_2SO_4 à 0.5 M, avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

A partir des votamogrammes de la votammétrie cyclique (figure III.32) obtenu, nous avons calculé la charge Q et les différentes capacités spécifiques pour les différents composites synthétisés. Le tableau III.6 regroupe les différentes valeurs des capacités calculés.

Tableau III.6 : charges et capacités des différentes composites PANI/PEDOT:PSS

		Charge Q (C)	Capacité (F)	Capacité spécifique Cs (F/g)
0.3 ml Aniline / 0.1 ml PEDOT:PSS	1 cycle	6.331	4.522	904.4
	100 cycles	3.980	2.842	568.4
0.3 ml Aniline / 0.2 ml PEDOT:PSS	1 cycle	5.892	4.208	841.6
	100 cycles	3.693	2.637	527.4
0.3 ml Aniline / 0.3 ml PEDOT:PSS	1 cycle	4.884	3.488	697.6
	100 cycles	4.309	3.077	615.4

Les valeurs des capacités spécifiques des différents matériaux testés sont très importantes (tableau III.6). Ces matériaux PANI/PEDOT : PSS présentent un comportement capacitif applicable en supercondensateur. Ces matériaux synthétisés gardent leurs performances après 100 cycles de charge/décharge.

b. Influence de la vitesse de balayage du potentiel

La cinétique d'oxydation et de réduction de composite a été étudiée en utilisant la méthode de la voltammétrie cyclique. La figure III.33 présente les voltampérogrammes cycliques enregistrés dans un domaine de balayage de potentiel de -0.4 à 1 V/Ag/AgCl pour des différents volumes de composite et à différentes vitesses de balayage (10, 20, 50, 100 et 300 mV/s).

A partir des voltammogrammes cycliques (figure III.31) nous avons calculé les différentes capacités spécifiques en fonction de la vitesse de balayage. La figure III.34 présente la courbe de variation de la capacité spécifique (Cs) en fonction de la vitesse de balayage. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 3 ANNEXE II.

Après cyclage, les courbes de capacité montrent une diminution de la capacité spécifique avec l'augmentation de la vitesse de balayage. A 10 mV/s les matériaux synthétisés présentent des valeurs de capacités les plus élevées. Le système PANI/PEDOT:PSS à 0.3ml aniline représente le système le plus performant par rapport aux deux autres systèmes (10 mv 1238.7 F/g).

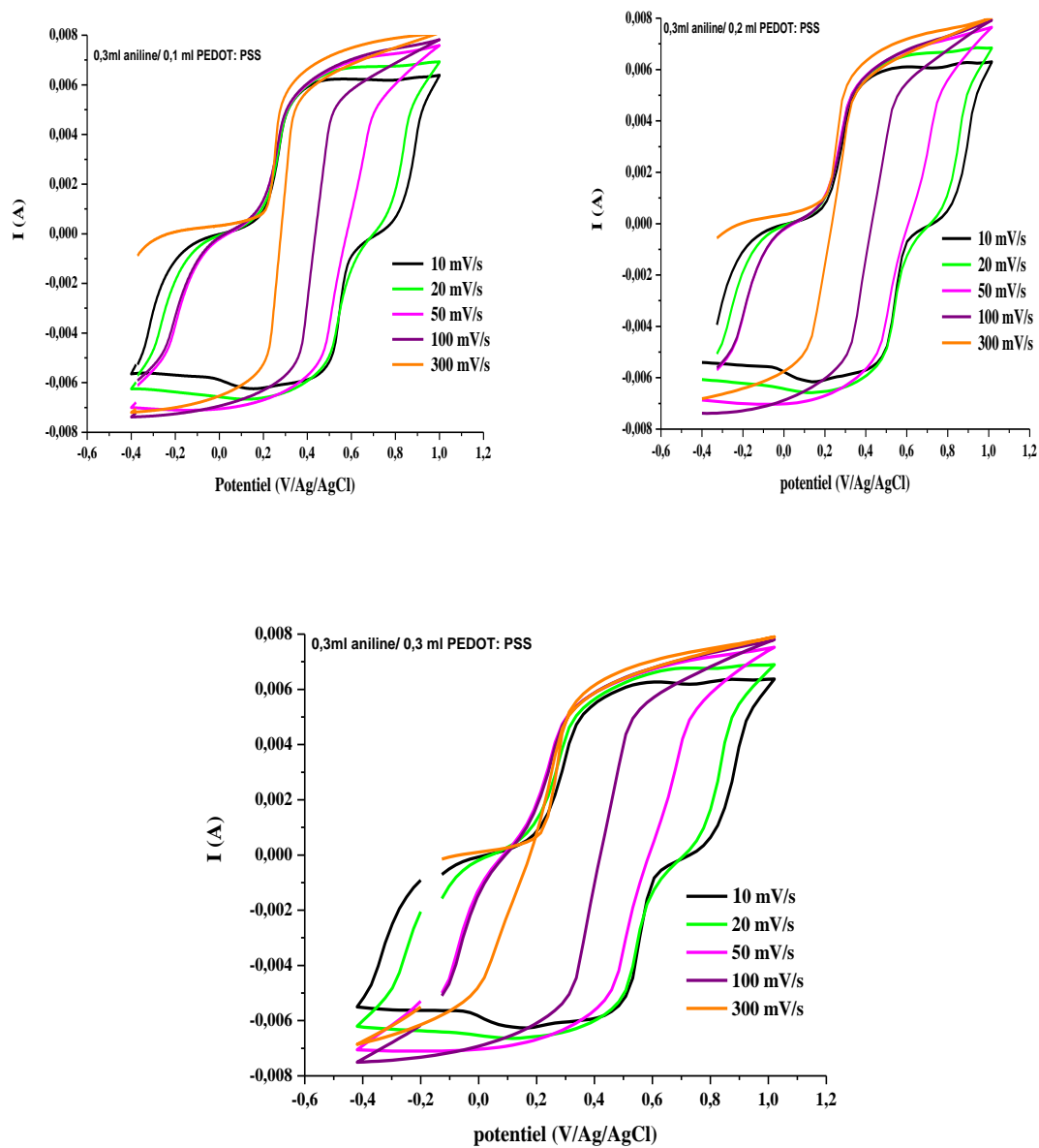


Figure III.33 : voltampérogrammes cycliques de composite (PANI/PEDOT:PSS) à différentes rapport PEDPT:PSS, avec différentes vitesses de balayage (10, 20, 50, 100 et 300 mV/s).

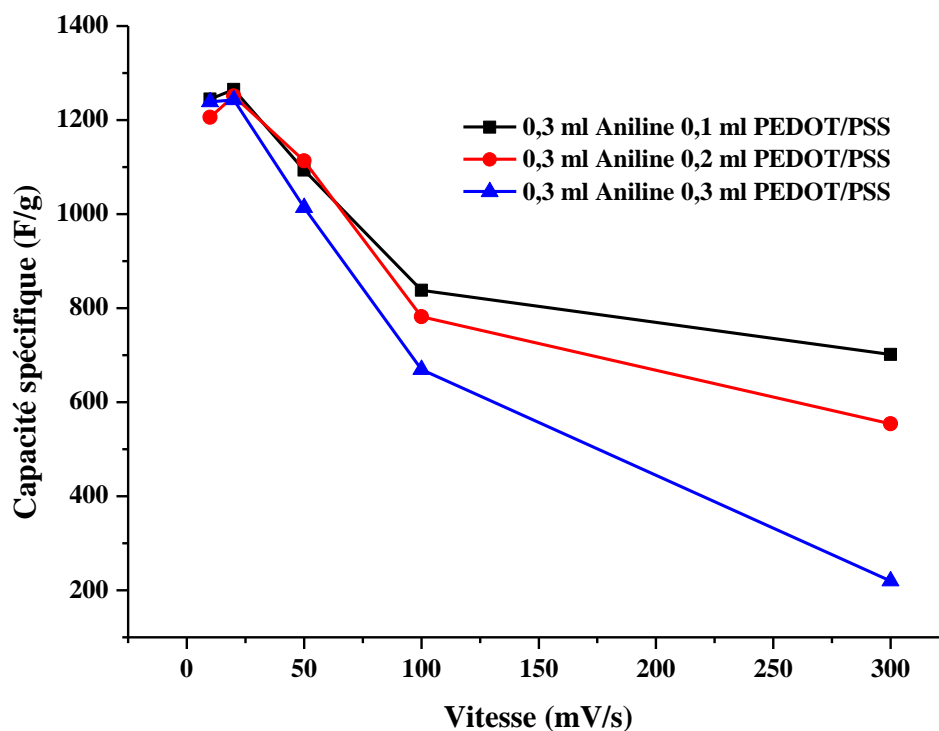


Figure III.34 : Variation de la capacité spécifique C_s en fonction de la vitesse de balayage des différents matériaux synthétisés PANI/PEDOT:PSS

III.3.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Des tests en SIE ont été effectués. Ces tests ont été réalisés après de la voltammétrie cyclique de formation et après OCP sur les électrodes inox/PANI/PEDOT:PSS pour des différentes variations de volumes élaborées en milieu H_2SO_4 à 0,5M.

Les mesures de SIE ont été réalisées dans un intervalle de fréquences comprises entre 10^5 Hz et 10^{-3} Hz autour du potentiel de circuit ouvert avec une amplitude de 10 mV.

Les figures III.35 et III.36 représentent les diagrammes de Nyquist obtenus avant et après cyclage.

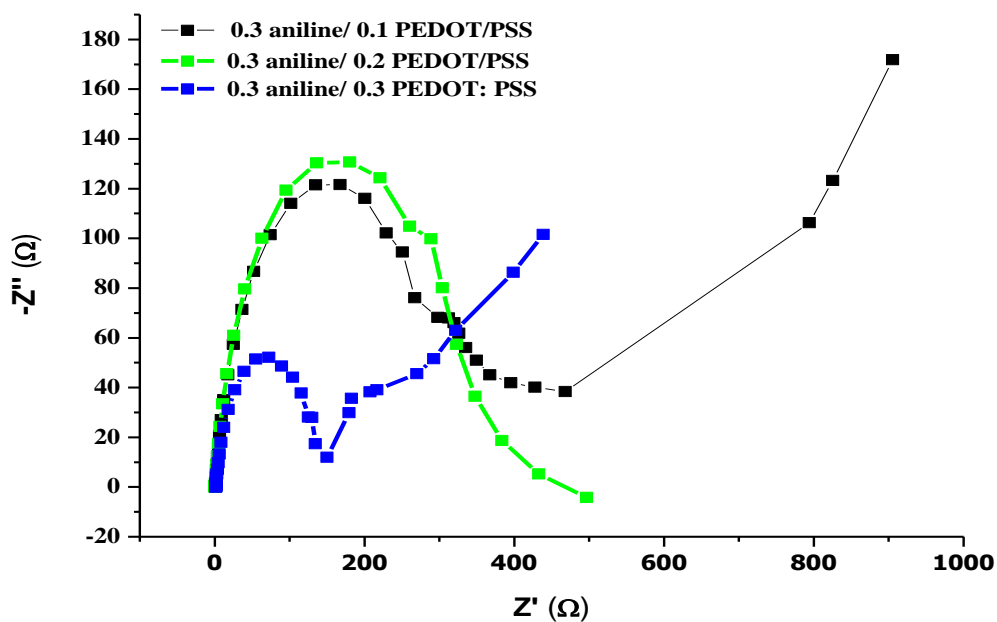


Figure III.35 : Diagrammes de Nyquist de composite (PANI/PEDOT:PSS) formé à différents volumes avant cyclage.

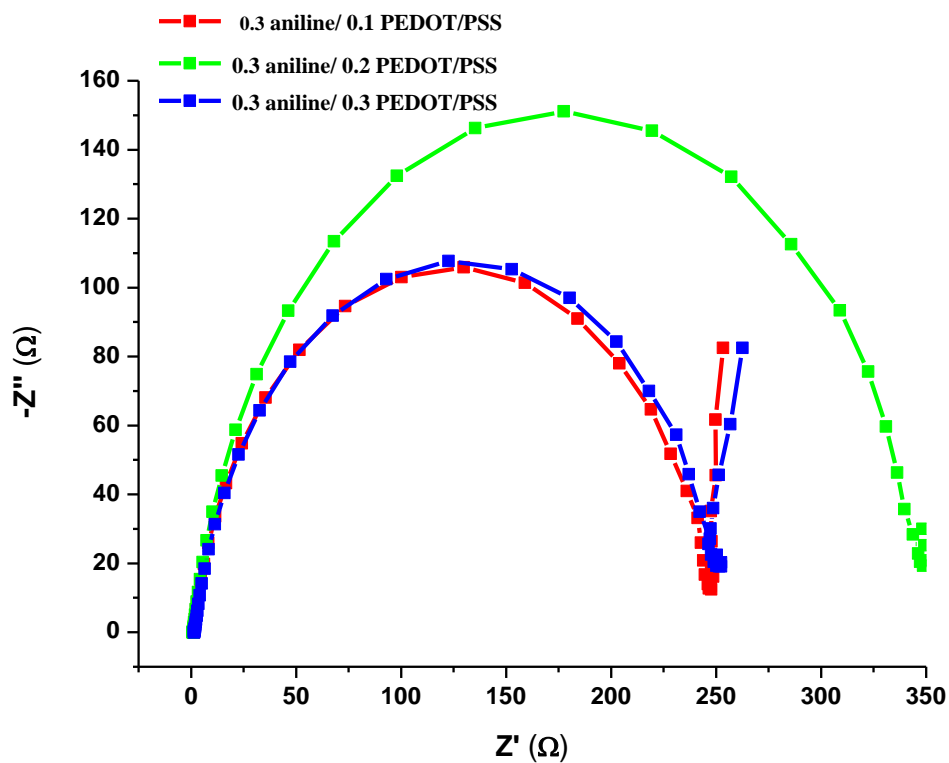


Figure III.36 : Diagrammes de Nyquist de composite (PANI/PEDOT:PSS) formé à différents volumes après cyclage.

Avant et après cyclage, les diagrammes de SIE (figures III.35-III.36) des différents composites synthétisés présentent des demi-cercles parfaits ou des boucles capacitives à haute fréquence correspond aux phénomènes de transfert de charge à l'interface polymère/solution. A base fréquences les systèmes testés présentent un droit qui lie aux phénomènes de diffusion dans les pores des polymères obtenus.

Le circuit équivalent des systèmes PANI/PEDOT:PSS proposés et présentés sur la (figure III.37)

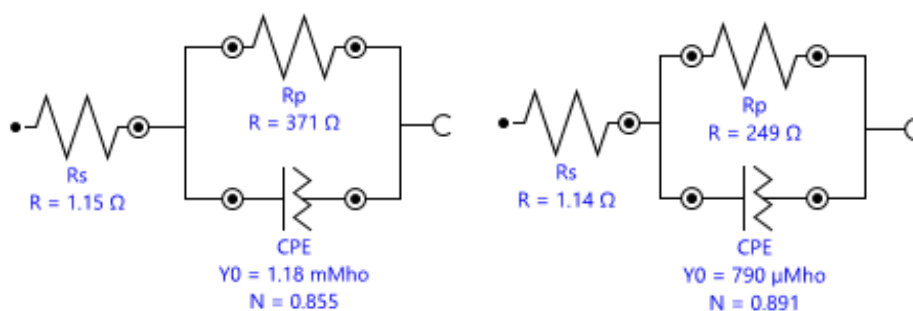


Figure III.37 : circuit électrique équivalent des systèmes PANI/PEDOT:PSS pour les différents volumes en PEDOT:PSS (0.1, 0.2 et 0.3 ml) dans H₂SO₄ à 0.5M avant et après cyclage.

III.3.2. Caractérisation physico-chimique de composite PEDOT:PSS et PANI/PEDOT:PSS

III.3.2.1. Uv-visible

Les spectres d'absorption de PEDOT/PSS sont représentés sur la figure III.38. Le creux des spectres d'absorption proche de 500 nm correspond à la longueur d'onde à laquelle la plupart des polymères absorbent au maximum. La réponse spectrale du PEDOT/PSS dans la gamme concernée est principalement due au PEDOT car le PSS ne montre aucune absorption supérieure à 310 nm. Le pic caractéristique à ~300 nm est dû à la transition de n à π^* dans le squelette PEDOT, tandis que le large plateau d'absorption au-delà de 700 nm correspond aux polarons et aux transitions bipolaires non couplées dans la structure benzoïde ou quinoïde de PEDOT:PSS.

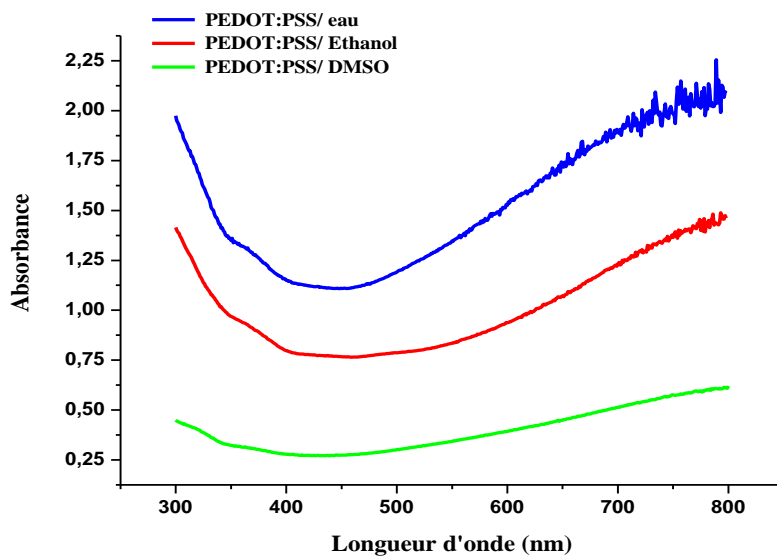


Figure III.38 : Spectre UV-visible de PEDOT:PSS dans l'eau, l'éthanol et DMSO.

La figure III.39 présente le spectre UV-Visible de PANI/PEDOT dans le DMSO

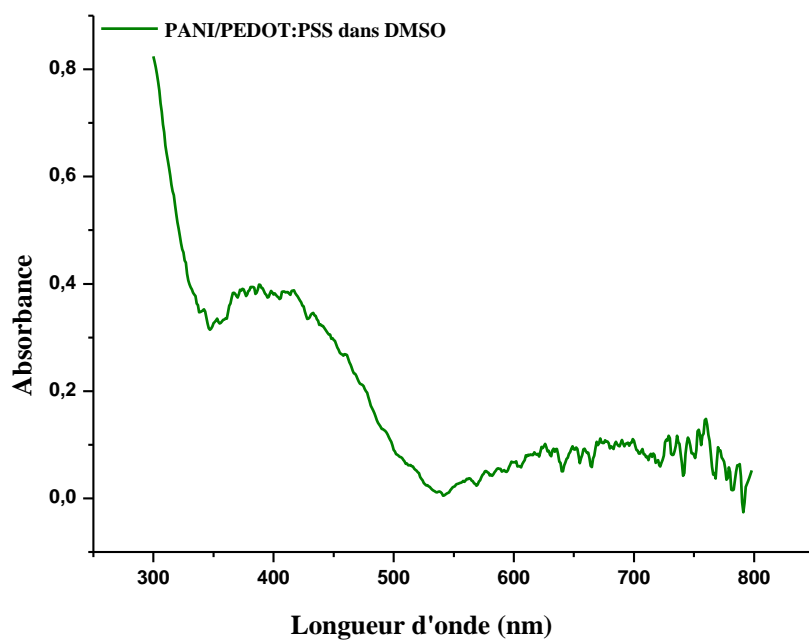
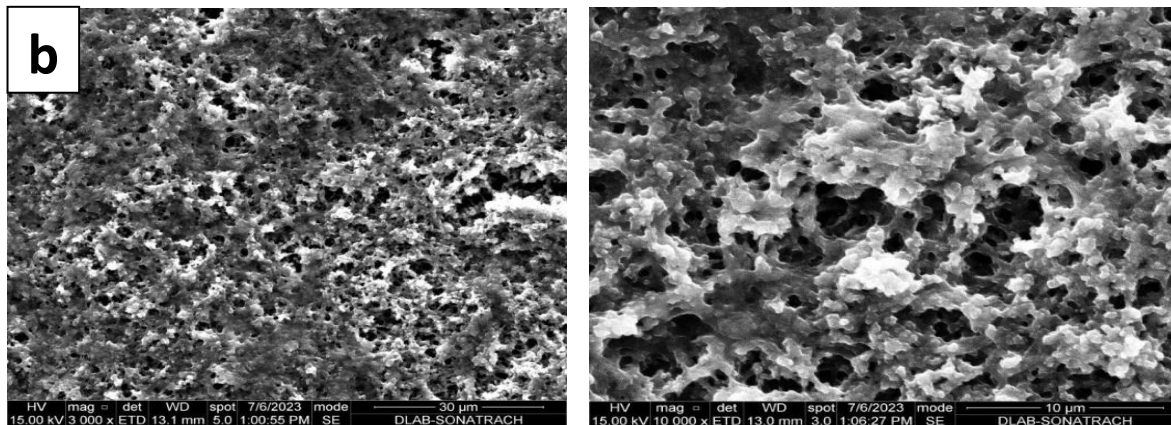
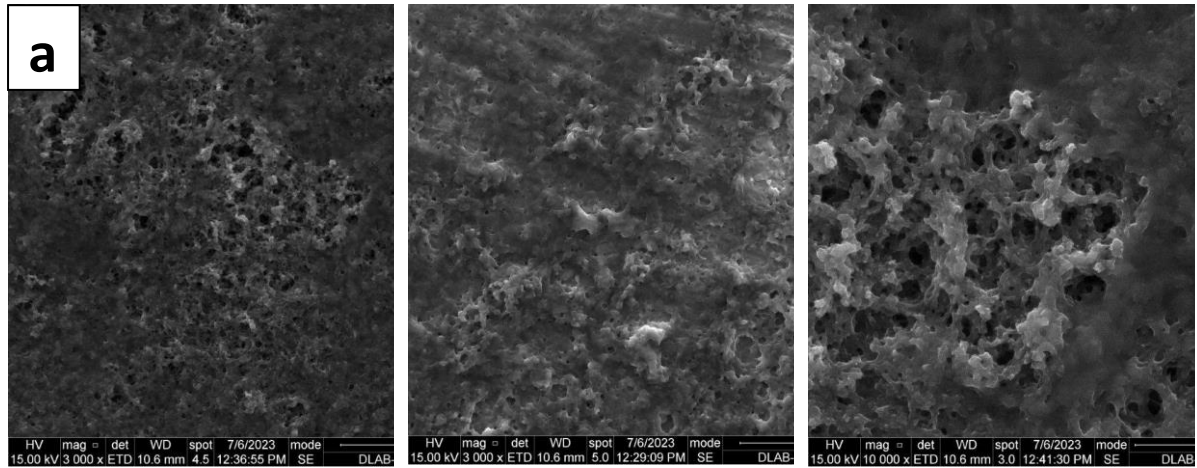


Figure III.39 : Spectre UV-visible de PANI/PEDOT:PSS dans DMSO.

Le spectre Uv-visible de composite PANI/PEDOT:PSS montre des pics à 300 nm, 400 nm, 620 nm et 750 nm, ces pic sont caractéristiques à la polyaniline et PEDOT:PSS.

III.3.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des films PANI/PEDO:PSS a été étudiée à l'aide d'un MEB (Figure III.40). La surface du film de polymères synthétisés a été rugueux et aussi montrent la présence d'un nombre important des pores. La surface du film PANI/PEDOT:PSS (Figures III.40 a-c) a été recouverte par des particules de tailles différentes avec des agglomérats de masse importante. Une touffe ressemblant à une masse de structure fibreuse distribuée au hasard sur la surface. Structures globulaires indique la présence de PEDOT:PSS (Figure III.40.b et C), alors que les amas fibreux sont liés à la formation de PANI. La structure de PANI/PEDOT:PSS à une morphologie idéale et structure très poreuse utiliser dans l'application supercondensateurs et stockage d'énergie.



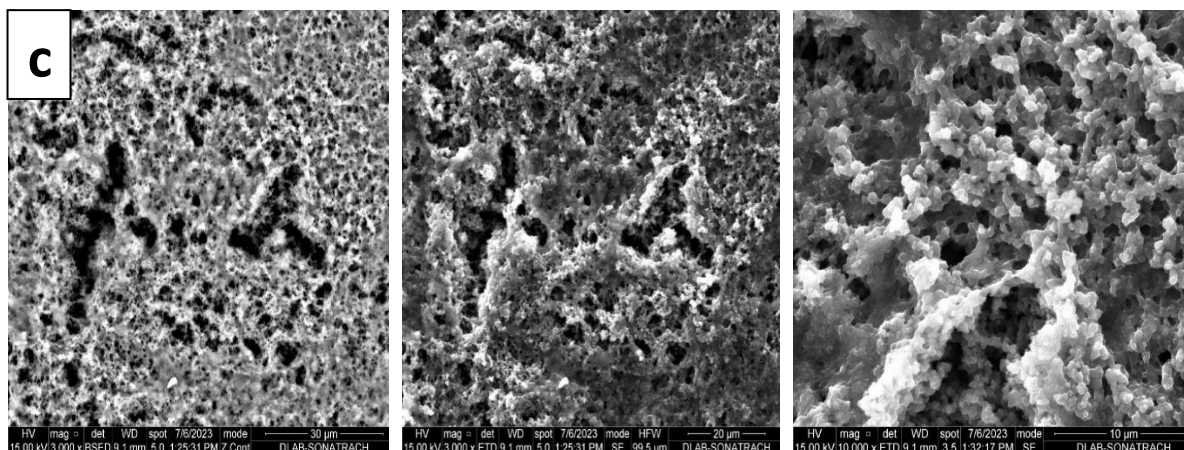


Figure III.40 : Images MEB de composite PANI/PEDOT:PSS déposé électrochimiquement, a) composite (0.3 ml aniline/0.1 ml PEDET:PSS), b) composite (0.3 ml aniline/0.2 ml PEDET:PSS), c) composite (0.3 ml aniline/0. ml PEDET:PSS).

III.3.2.3. La diffraction des rayons X (DRX)

La figure III.41 présente les diffractogrammes des polymères PANI/PEDOT

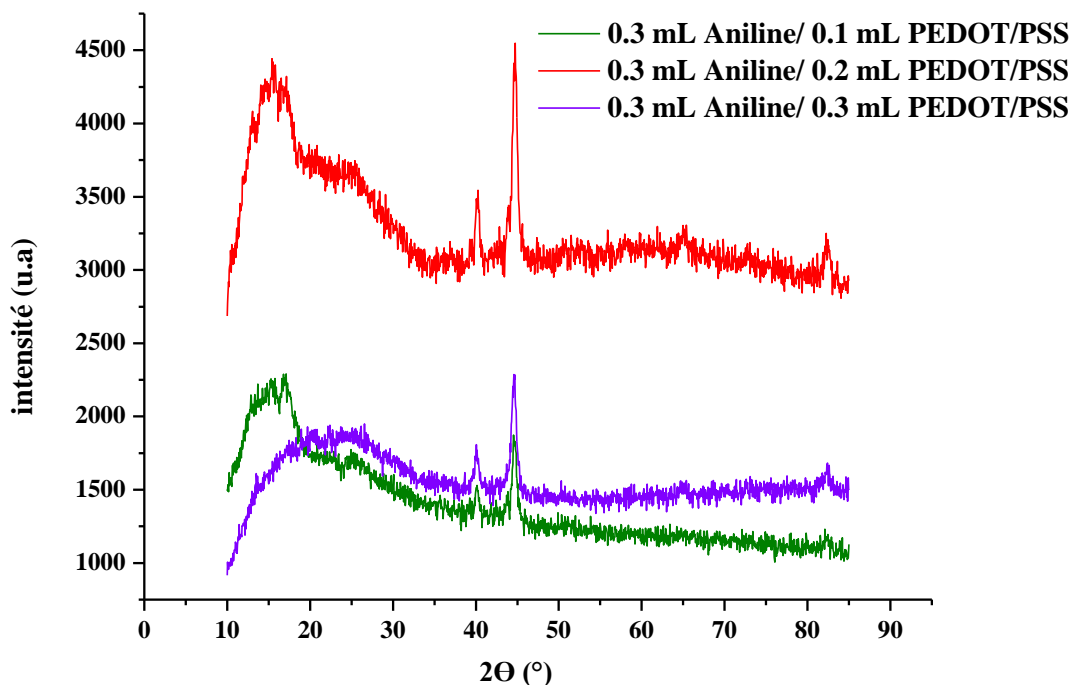


Figure III.41 : Diffraction des rayons X (DRX) des films de composite PANI/PEDOT:PSS pour des différents volumes formés par la méthode électrochimique.

Le diagramme de diffraction des rayons X des composites PANI/PEDOT:PSS à différents rapport (figure III.38) montre deux pics caractéristiques de polymère PANI à $2\theta = 20^\circ$ et $2\theta = 25^\circ$ et deux pics à $2\theta = 40^\circ$ et $2\theta = 45^\circ$. Le diagramme des rayons X confirme la structure amorphe de PANI/PEDOT:PSS.

III.4. Formation de film PANI/PEDOT:PSS par la méthode drop casting

Les films de PANI/PEDOT ont été obtenus par la technique de drop casting (Figure III.42)

Selon la littérature la température utilisée pendant le séchage du film de PEDOT:PSS peut influencer la conductivité. Cette observation pourrait s'expliquer par le fait que pendant le procédé du chauffage la conformation des particules du PEDOT:PSS change en quelques étapes [60]. Les oligomères du PEDOT sont constitués de 5-15 monomères et sont attachés avec les interactions électrostatiques à la chaîne de polymère isolant PSS et PANI. Cet ensemble forme des particules d'environ 50 nm de diamètre dont la surface présente du PSS, qui est hydrophile. Les chaînes conductrices du PEDOT, qui sont de nature hydrophobe, sont localisées au centre de la particule. La conductivité pour cette conformation du PEDOT:PSS dépend du transport des trous dans la chaîne du PEDOT ainsi que de la possibilité qu'ont ces trous de sauter entre les particules de PEDOT:PSS [61]. Pendant la première étape du chauffage les chaînes du PSS sont emmêlées et liées aux particules du PEDOT par les interactions électrostatiques. L'étape de chauffage peut partiellement casser les liaisons ioniques entre les chaînes du PEDOT et du PSS. Comme résultat, la charge négative du PSS reste sans compensation et peut repousser les chaînes du polymère, qui s'alignent. À partir de ce moment les molécules du PEDOT commencent à s'accumuler entre les chaînes du PSS en formant des grains conducteurs. Cette conformation des polymères est la plus conductrice tant que le transfert de la charge entre les agglomérats des molécules du PEDOT est plus facile qu'entre les molécules séparées. Par contre, sous l'influence permanente des hautes températures les grains conducteurs peuvent se dégrader ; ce processus peut être considéré comme de la corrosion [60].

Les films de PANI/PEDOT synthétisé par la méthode drop casting montrent un détachement de film facilement et on n'est pas arrivé à les caractériser par les méthodes électrochimiques, dans ce cadre on propose l'utilisation de la méthode de greffage de PANI/PEDOT sur la surface de l'acier inoxydable.

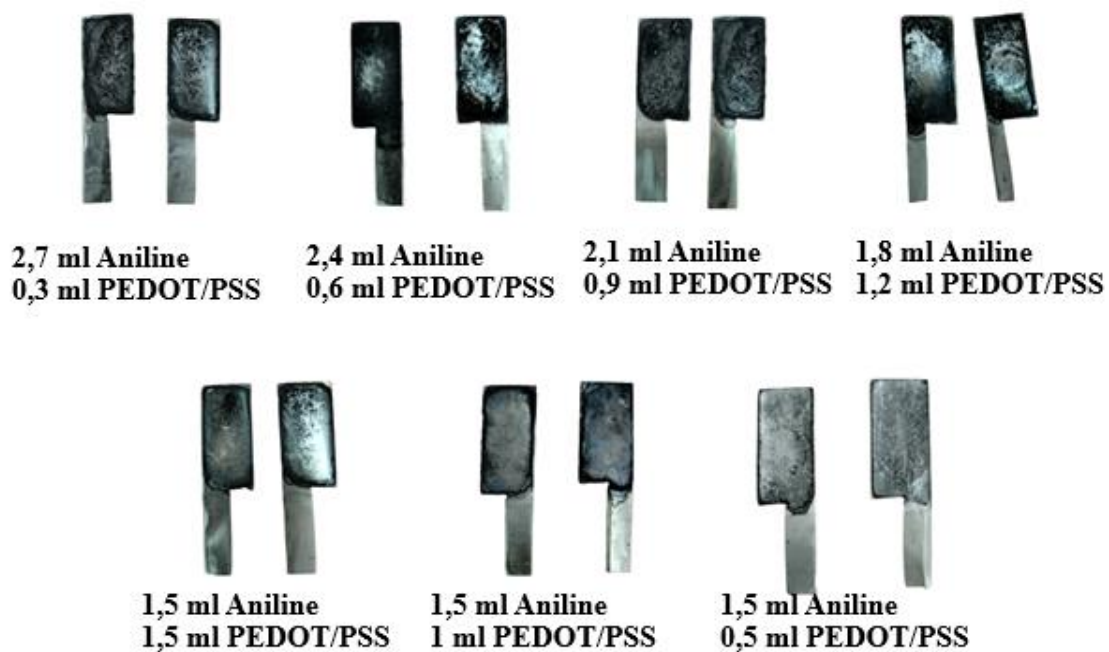


Figure III.42 : Dépôts de PANI/PEDOT:PSS sur les plaques d'acier inoxydable par la méthode drop-casting

Ce travail montre l'importance d'utilisation de polymère PANI/PEDOT:PSS dans l'application des supercondensateurs et le stockage de l'énergie.

Conclusion et perspectives

L'objectif principale de ce mémoire était de synthétiser et optimiser les paramètres expérimentaux des polymères conducteurs (la polyaniline et PANI/PEDOT:PSS) par deux voies : chimique et électrochimique, par la suite, les matériaux polymères obtenus sont caractérisés par des techniques chimiques et électrochimiques dans le but de réaliser des supercondensateurs avec des bonnes performances énergétiques.

En premier lieu ce travail à la synthèse des nanostructures de PANI par les deux méthodes : la méthode chimique par l'oxydation ménagée (OM) et la méthode électrochimique (l'électrodéposition) en appliquant la voltammétrie cyclique.

En deuxième lieu, nous avons déposé le composite PANI/PEDOT:PSS sur le substrat d'acier inoxydable par la méthode drop casting. Nous avons effectué aussi la déposition électrochimique pour obtenir des dépôts avec des différentes épaisseurs.

Le PANI et le PANI/PEDOT:PSS sont caractérisés par l'infrarouge par Transformée de Fourier (FTIR), elle permet d'atteindre leurs structures chimiques, la spectroscopie UV-Visible montre les transitions possibles des différents porteurs de charge, par la microscopie électronique à balayage (MEB) pour étudier la topologie et la morphologie de ces structures, par la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), permet de caractériser les phénomènes de transfert de charge et les phénomènes de diffusion aux interfaces /métal solution et polymère/solution.

Les résultats obtenus montrent :

- ✓ Les structures de PANI et PANI/PEDO:PSS par analyse DRX sont amorphes.
- ✓ L'analyse de MEB de PANI formé chimiquement montre des particules de différentes formes, ils semblent constituées d'agglomérats ce qui rend difficile pour connaître leurs taille, pour le composite PANI/PEDO:PSS déposé électrochimiquement a une morphologie idéale et structure très poreuse utiliser dans l'application supercondensateurs et stockage d'énergie.
- ✓ La caractérisation par la voltamétrie cyclique de PANI poudre et PANI formé électrochimiquement montre un comportement capacitif apparaît comme une forme rectangulaire, La variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse est exponentielle.

- ✓ La caractérisation par la voltamétrie cyclique de composite PANI/PEDOT:PSS présentent un comportement capacitif applicable en supercondensateur, il garde leurs performances après 100 cycles de charge/décharge.
- ✓ La caractérisation de PANI poudre et PANI électrochimique par SIE montre un comportement capacitif correspondant à la charge accumulée à la surface du polymère et au processus de diffusion dans le polymère.
- ✓ Avant et après cyclage, les diagrammes de SIE des différents composites synthétisés présentent des demi-cercles parfaits ou des boucles capacitives à haute fréquence correspond aux phénomènes de transfert de charge à l'interface polymère/solution liés à une droite caractérisé la diffusion dans les matériaux polymères.

Après les caractéristiques physico-chimique et électrochimique de PANI et de composite PANI/PEDOT:PSS, nous concluons que ces derniers sont applicables dans les supercondensateurs.

Les gains scientifiques de ce travail est l'obtention des dépôts très conducteurs sur des supports très résistants utilisé comme des électrodes dans les supercondensateurs.

En perspectives

- Testés ces matériaux composites dans d'autres électrolytes.
- Utilisé ces matériaux synthétisés dans la fabrication des condensateurs et caractérisés ces derniers par les tests électrochimiques : charge/décharge et la spectroscopie d'impédance électrochimique.
- Calculer le rendement énergétique de ces matériaux polymères élaborés
- Utilisé le (3-Glycidyloxypropyl) triméthoxysilane (GOPS) pour stabiliser les films de polymère conducteur déposés chimiquement.

Références bibliographiques

- [1] : H. V. Helmholtz, *Ann. Phys.*, vol. 29, p. 337, 1897.
- [2] : H. I. Becker, "Low voltage electrolytic capacitor", *US Patent 2,800,616*, 1957.
- [3] : A. Rightmare, "Electrical energy storage apparatus", *US Patent 3,288,641*, 1962.
- [4] : Cantecsystems, "A brief history of supercapacitors", *Cantecsystems, Tech. Rep.*, sept 2007.
- [5] : BCC research, 2011.
- [6] : LES SUPERCONDENSATEURS – Apprendre en ligne.
- [7] : Qu'est-ce qu'un supercondensateur? - définition de techopedia - Matériel 2023.
- [8] : KHERFI AISSA. *Synthèse des Nanofibres de polyaniline pour application aux supercondensateurs*, Université M'hamed Bougara-Boumerdès, Master 2021.
- [9] : E. Korsaga, Z. Koalaga, D. Bonkougou, F. Zougmore. *Comparaison et détermination des dispositifs de stockage appropriés pour un système photovoltaïque autonome en zone sahélienne*. *Journal International de Technologie, de l'Innovation, de la Physique, de l'Energie et de l'Environnement*, Université Clermont Auvergne, 2018.
- [10] : Yasser Diab. *Etude et modélisation des supercondensateurs*, Damas - Doctorat 2009.
- [11] : B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors , Scientific Fundamentals and Technological Applications* (1999).
- [12] : Fleur Thissandier. *Elaboration de micro-supercondensateurs à base d'électrodes en silicium nanostructuré : des nanomatériaux aux dispositifs*. *Sciences agricoles*. Université de Grenoble, 2013. Français.
- [13]: *International Conference on Green Energy and Environmental Engineering (GEEE-2014)* ISSN: 2356-5608 Sousse, Tunisia -2014.
- [14] : P. Simon, Y. Gogotsi, *Nature Material*, 7 (2008) 845.
- [15] : A. Burke, *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 1083.
- [16] : A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, *Journal of Power Sources*, 157 (2006) 11.
- [17] : CONWAY B.-E., *Electrochemical supercapacitors : scientific fundamentals and technological applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- [18] : H. Gualous*, R. Gallay**, A. Berthon* * Laboratoire L2ES, UFC-UTBM-INRETS Bat F, UTBM, rue Thiery-Mieg 90 010 Belfort ** Maxwell Technologies S. A CH-1728 Rossens, Suisse.
- [19] : Zandi, M, 2019. *Contribution Au Pilotage Des Sources Hybrides d'énergie Electrique These Presentee A L'institut National Polytechnique De Lorraine En Vue De L'obtention Du Titre De Docteur De L'inpl Specialite : Genie Electrique Intitule*

- [20] : Mezhoud Fatiha, Chelbabi Imane, *POLYMERES CONDUCTEURS*, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi –Bordj Bou Arreridj, 2012-2013.
- [21] : R.MILCENT, *Chimie organique : Stéréochimie entités réactives et réactions*, EDP Sciences, les Ulis, 2007.
- [22] : S.Etienne, L.David, *Introduction à la physique des polymères*, Dunod, Paris (2002).
- [23] : C.Charlier, *ETUDE DES MATERIAUX, les polymères et consorts*,publietudiant, liege (2010).
- [24] : Jean-Mistral.C,2009. *Récupération d'énergie mécanique par polymères électro actifs pour microsystemes autonomes communicants*, *Energie électrique*, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 27 Jan 2009.
- [25] : Mezhoud Fatiha, Chelbabi Imane, *POLYMERES CONDUCTEURS*, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi –Bordj Bou Arreridj, 2012-2013.
- [26] : LIANG Chenghua, *Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline / Polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20 GHz)*, Université du Littoral Côte d'Opale, Le 02 juillet 2010.
- [27] : Y. Zhang, Y. Duan, J. Liu, G. Ma, and M. Huang, "Wormlike acid-doped polyaniline: Controllable electrical properties and theoretical investigation," *J. Phys. Chem. C*, 2018.
- [28] : C. Belabed, Z. Benabdelghani, A. Granado, and A. Etxeberria, "Miscibility and specific interactions in blends of poly (4-vinylphenol-co-methyl methacrylate)/poly (styrene-co-4-vinylpyridine)," *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012.
- [29] : S. W. Kuo and F. C. Chang, "Miscibility and hydrogen bonding in blends of poly (vinylphenol-co-methyl methacrylate) with poly (ethylene oxide)." *Macromolecules*, 2001.
- [30] : Y.-S. Wu, Y.-C. Wu, and S.-W. Kuo, "Thymine-and adenine-functionalized polystyrene form self-assembled structures through multiple complementary hydrogen bonds." *Polymers (Basel)*, 2014.
- [31] : SOUMEUR Djamila, *SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DE NANOCOMPOSITES POLYANILINE –MAGNETITE*, UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE d'ORAN Mohamed Boudiaf, 2012.
- [32] : S. S. HARDAKER, R. V. GREGORY, "Polyaniline" In: J. E. MARK, "Polymer Data Handbook", Oxford University Press, Inc. 1999.
- [33] : I.D. RAISTRICK, "Electrochemical Capacitors" In: J. MCHARDY, F.LUDWIG, "Electrochemistry of Semiconductors", Noyes Publications Park Ridge, New Jersey, U.S.A, 1991.

- [34] : C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaro, *Organic thin-film transistors: A review of recent advances*, *IBM Journal of Research and Development*, 45, (2001).
- [35] : Guan, F., et al., *Fabrication of patterned polyaniline microstructure through microcontact printing and electrochemistry*. *Applied Surface Science*, 2004.
- [36] : Mme KEBICHE Houria, *Etude de la synthèse par voie chimique de nanostructures de polyaniline et de nanocomposites de polyaniline / particules métalliques - Application à la détection d'ammoniac*, UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1 FACULTE DE TECHNOLOGIE DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES, 2014.
- [37] : MOUZALI saida, *Synthèse de polymère semi-conducteur, sa caractérisation et amélioration de sa conductivité électrique par dopage*, UNIVERSITE FERHAT ABBES-SETIFALGER faculté des sciences de l'ingénieur Département de Génie Des procédés.
- [38] : Ye Fang, Yuxuan Liu, Lu Li, Hemi Qu, Ye Chang, Xuexin Duan. (2022) *Composition et position spatiale simultanément modifiées de nanofils métalliques/oxydes métalliques pour les applications de détection d'hydrogène*. *ACS Applied Nano Materials* 5:3, 3667-3675.
Date de publication en ligne : 24-Feb-2022
- [39] : *Electrically conductive PEDOT :PSS inks and paints*. info@pedotink.com PEDOT-PSS - Your Source for Electrically Conductive Coatings (pedotinks.com)
- [40] : J.C. Lewis, S.H. Wiedemann, R.G. Bergman, J.A. Ellman. "Arylation of Heterocycles via Rhodium-catalyzed C-H Bond Functionalization" *Org. Lett.*, 6, 35-38, 2004.
- [41] : J. C. Lewis, J. Y. Wu, R. G. Bergman, J. A. Ellman. "Microwave-promoted rhodiumcatalyzed arylation of heterocycles through C--H bond activation", *Angew. Chem. Int, Ed*,45, 1589, 2006.
- [42] : 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 ; Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, France, 2009.*
- [43] : Didier Devilliers et Éric Mahé "Cellules électrochimiques: aspects thermodynamiques et cinétiques: Applications aux générateurs et aux électrolyseurs industriels", *l'actualité chimique* - janvier 2003.
- [44] : CECCHETTO, Laura, "Réalisation et étude de films minces de polyaniline en tant que couche de protection anti-corrosion d'alliages base aluminium". 2002. *Thèse de doctorat. Grenoble INPG.*
- [45] : M. PERRIN François-Xavier, M. NGUYEN Dinh Lam, "Synthèse de polyaniline en systèmes micellaires : application à la protection des métaux", ÉCOLE DOCTORALE Laboratoire Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin (E.A.4323), année 2014.

- [46] : T. J. Prosa, M. J. Winokur, J. Moulton, P. Smith, and A. J. Heeger, "X-ray structural studies of poly(3-alkylthiophenes): an example of an inverse comb," *Macromolecules*, vol. 25, no. 17, pp. 4364–4372, Aug. 1992.
- [47] : BOUDIEB. Naima, *Influence de la composition des plaquettes en (Pb) et du milieu sur le processus de charge et de décharge des batteries plomb-acide*, Université M'Hamed Bougara – Boumerdes, 2018.
- [48] : S. Mu, C. Chen et J. Wang, "The kinetic behavior for the electrochemical polymerization of aniline in aqueous solution", *Synth. Met.*, 1997.
- [49] : D.C. Trivedi, "Polyanilines", *Handbook of organic Conductive Molecules and Polymers: Vol.2 Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties.*, 1997.
- [50] : The Anh PHAN, *Synthèse de polyaniline en systèmes micellaires : application à la protection des métaux*, ÉCOLE DOCTORALE Laboratoire Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin, 2014.
- [51] : Christophe AUCHER, *Amélioration de l'électrode positive des systèmes PbC[®]*, des universités de Nantes et du Québec, 2010.
- [52] : Zhao, Y., et al., *A novel flexible sensor for respiratory monitoring based on in situ polymerization of polypyrrole and polyurethane coating*. Royal Society of Chemistry Advances, 2017.
- [53] : Chen, X., et al., *Preparing Polypyrrole-Coated Stretchable Textile via Low-Temperature Interfacial Polymerization for Highly Sensitive Strain Sensor*. *Micromachines*, 2019.
- [54] : Mueller, M., et al., *Vacuum vapour phase polymerization of high conductivity PEDOT: Role of PEG-PPG-PEG, the origin of water and choice ox oxidant*. *Polymer* 2012.
- [55] : Rudd, S., et al., *Charge Transport and Structure in Semimetallic Polymers*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2017.
- [56] : Rudd, S., P.J. Murphy, and D.R. Evans, *Diffusion controlled vapour deposition of mixed doped PEDOT*. *Synthetic Metals*, 2018. 242: p. 61-66.
- [57] : Boubée de Gramont. F, et al., *Highly stretchable electrospun conducting polymer nanofibers*. *Applied Physics Letter*, 2017. 111(9): p. 093701-093706.
- [58] : Wildi, T, and G. Sybille, eds. *Électrotechnique. 4 ed. Électrotechnique*. 2014.
- [59] : Panzer, M.J. and C.D. Frisbie, *Contact Effects in Organic Field-Effect Transistors*, in *Organic Field-Effect Transistors*, Z. Bao and J. Locklin, Editors. 2007.

[60] : Rudd, S, et al., *Charge Transport and Structure in Semimetallic Polymers. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2017.

[61] : Heeger, A.J., *Charge Storage in Conducting Polymers: Solitons, Polarons, and Bipolarons. Polymer Journal*, 1985.

Annexe I

Présentation du CDTA

Le Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) est un établissement public à caractère scientifique et technologique (EPST). Il a été créé en 1982 en tant que Centre de Développement des Techniques Avancées. Le centre est implanté géométriquement à Baba Hassan sur une surface de 14000 m² (figure I.1).



Figure I.1 : Photographie de l'entrée du CDTA

Le CDTA a pour mission essentielle de mener des actions de recherche scientifique, d'innovation technologique, de valorisation et de formation dans les domaines des sciences et des technologies de l'information, des technologies industrielles et de la robotique, des dépôts et des traitements des matériaux. Les projets de recherche sont exécutés par vingt (20) équipes de recherche organisées au sein de (04) divisions de recherche qui sont :

- La microélectronique et la nanotechnologie
- L'architecture des systèmes et le multimédia
- La productique et la robotique
- Les Milieux ionisés et Lasers où on a effectué notre travail.

Annexe II

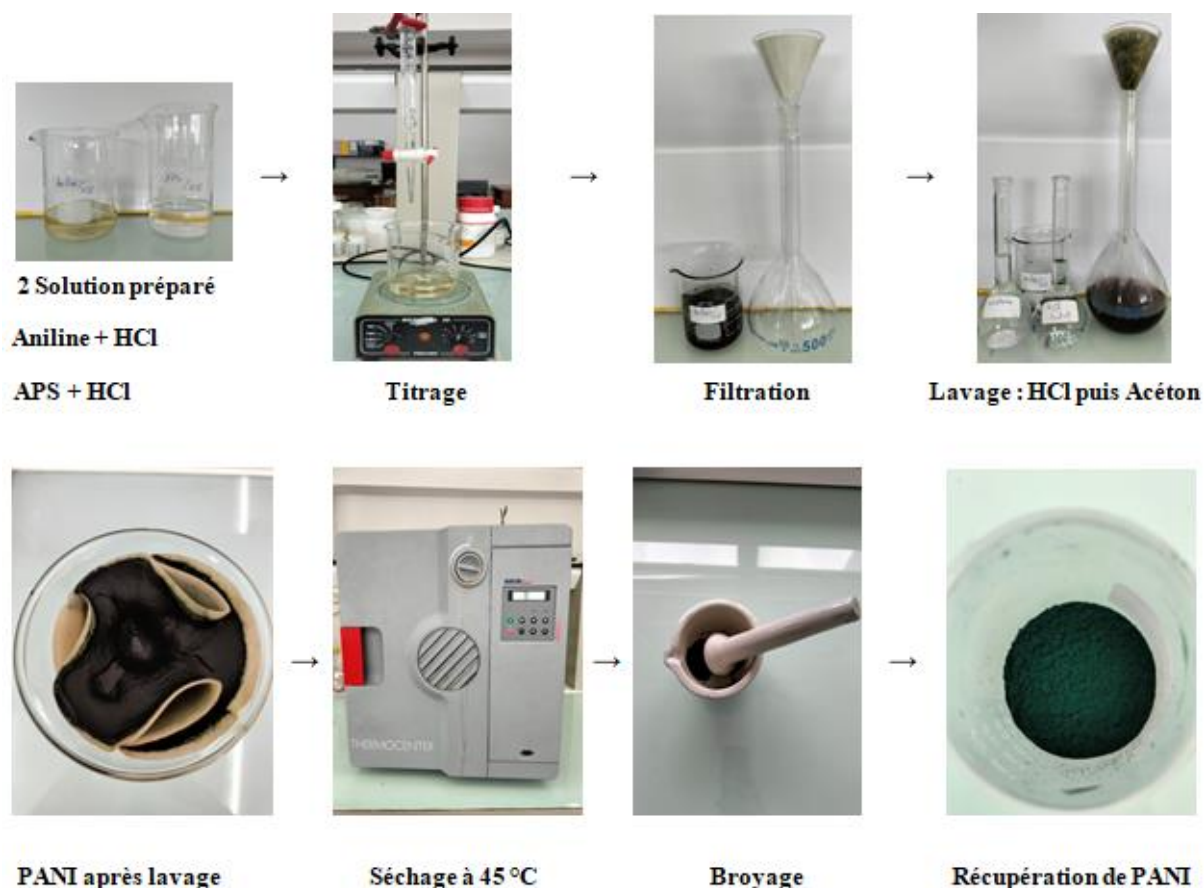


Figure 1 : Les différentes étapes de la synthèse chimique de polyaniline par la méthode oxydation ménagée.

Tableau 1 : charges et capacités de PANI synthétisée par voie chimique

Les vitesses	La charge	La capacité	la capacité spécifique
10 mV/s	0.005427	0.003876	77.52
20 mV/s	0.003702	0.002644	26.44
50 mV/s	0.002094	0.001495	5.98
100 mV/s	0.001481	0.001057	2.114
300 mV/s	0.001150	0.000821	0.547

Tableau 2 : Les valeurs des différents calculs de la charge et de la capacité de PANI formé électrochimiquement

	0.1 ml Aniline	0.3 ml Aniline	0.5 ml Aniline
10	1070	1357.8	1017
20	1174.80	1346.40	823.4
50	1019.6	1111.6	499.4
100	861.4	820	339.6
300	741	477.6	210.2

Tableau 3 : Les valeurs des différents calculs de la charge et de la capacité de composite PANI/PEDOT:PSS formé électrochimiquement

	0.3 ml Aniline 0.1 ml PEDOT/PSS	0.3 ml Aniline 0.2 ml PEDOT/PSS	0.3 ml Aniline 0.3 ml PEDOT/PSS
10	1244.28	1206.2	1238.7
20	1265.1	1251.4	1243.4
50	1093.1	1113	1013.80
100	838.2	782.1	669
300	701.7	554.2	220

Annexe III

1. Etude du comportement électrochimique de l'acier inoxydable (le blanc)

Le substrat c'est une plaque en acier inoxydable de forme carrée (le blanc 1)

1.1. Potentiel à circuit ouvert (OCP)

La figure 1.1, présente les courbes de l'évolution de la tension d'abandon pour la plaque d'acier inoxydable dans un milieu de H_2SO_4 (0,5M).

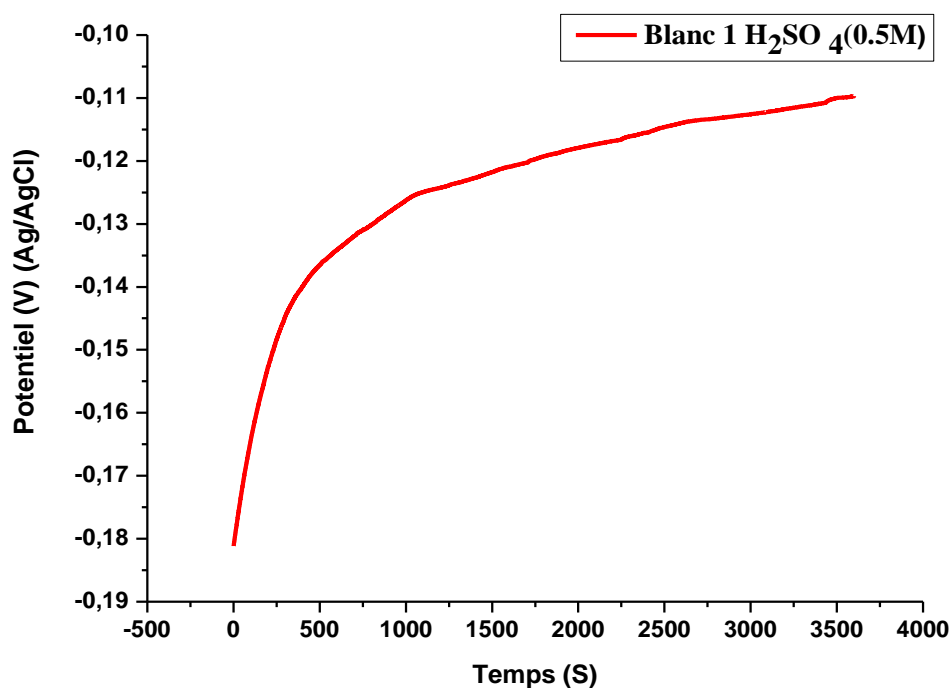


Figure 1.1 : Evolution de la tension d'abandon pour la plaque d'acier inoxydable (blanc 1) dans H_2SO_4 (0,5M).

La Figure 1.1 montre l'évolution du potentiel d'abandon de la plaque d'acier inoxydable (blanc 1) dans l' H_2SO_4 (0,5M) en fonction du temps d'immersion, le potentiel prend des valeurs croissantes pour se stabiliser avec un palier entre 2500 et 3600s.

La valeur de potentiel enregistrée est de -0,110 V/Ag/AgCl.

1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Afin de mieux approcher les processus se déroulant à l'interface métal/solution (H_2SO_4 0.5 M) nous avons jugé utile de mener une étude transitoire. Pour ce faire, l'impédance électrochimique a été mesurée en régime linéaire.

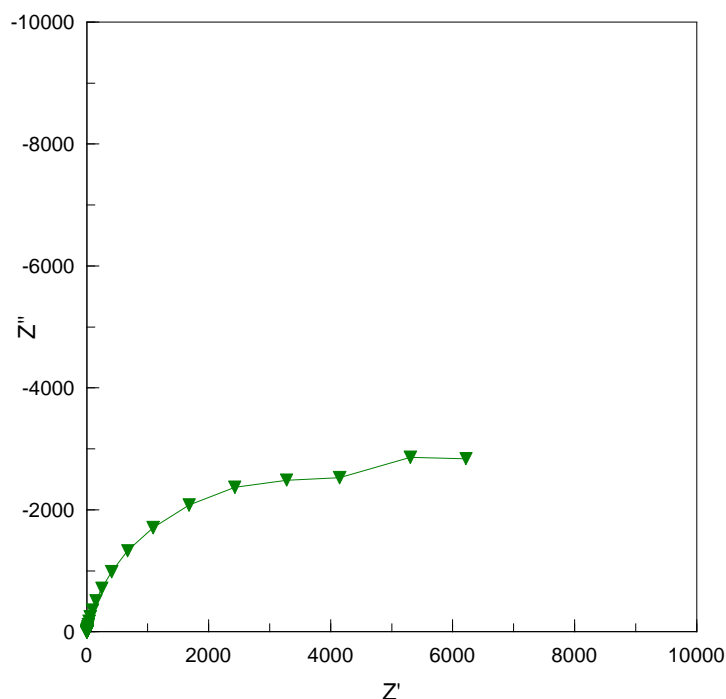


Figure 1.2 : Diagrammes de Nyquist de l'acier inoxydable (forme carrée) dans H_2SO_4 .

La figure 1.2 représente le diagramme d'impédance de Nyquist de l'acier inoxydable maintenu au potentiel de corrosion, par la régulation potentiostatique pendant une durée d'immersion d'une 1 heure. On observe l'existence d'une seule constante du temps : une boucle capacitive représentative de l'interface pour le milieu : métal/solution. L'acier inoxydable avec sa couche doit être représenté normalement par un modèle à un seul constante du temps qui représente la double couche électrochimique, cette constante se situe à basse fréquence.

1.3. Résistance de polarisation

La figure 1.3 présente la courbe obtenue par la méthode de polarisation linéaire (R_p) de l'acier inoxydable en milieu H_2SO_4 (0.5M). Après le temps de stabilisation en circuit ouvert, un balayage de potentiel linéaire de ± 20 mV/OCP a été effectué sur l'électrode du travail, avec une vitesse de balayage 0,16mV/s. Après extrapolation des droites anodiques et cathodiques de courbe de polarisation, nous avons enregistré les paramètres électrochimiques de corrosion. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau III.1.

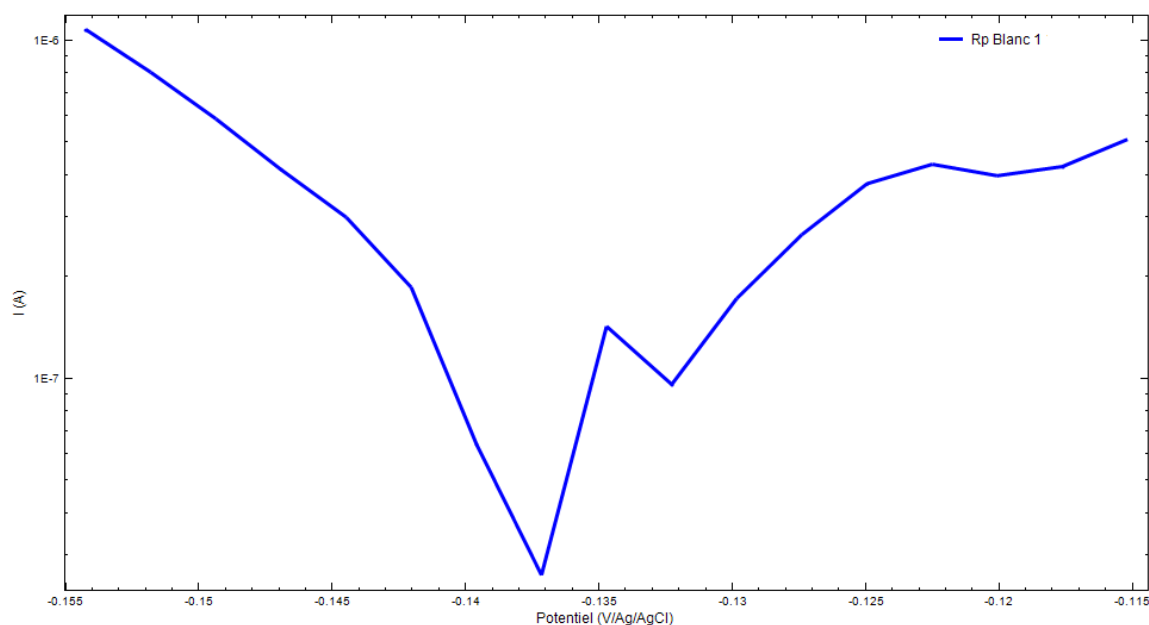


Figure 1.3 : la courbe de RP de l'acier inoxydable (blanc1) dans H_2SO_4 (0.5M).

La courbe de polarisation de la figure 1.3 montre une évolution rapide du courant pour les deux branches anodique et cathodique, et un déplacement de la courbe vers des valeurs plus anodique a été observé.

Tableau 1.1 : Paramètres électrochimiques obtenu par la méthode de Rp de l'acier inoxydable dans H_2SO_4 (0.5M)

	Blanc 1
Ecorr (mV/Ag/AgCl)	-137,890
icorr ($\mu A/cm^2$)	52,4600
Vcorr (mm/an)	0,00060958
Rp ($k\Omega.cm^2$)	30,8110

1.4. Mesure de Tafel

La figure 1.4 présente la courbe de polarisation de Tafel de l'acier inoxydable, obtenue dans H_2SO_4 (0.5 M). La densité de courant de corrosion, le potentiel de corrosion et la vitesse de corrosion,...etc) sont obtenus à partir de cette courbe. Seulement le domaine de linéarité des branches cathodique et anodique sera pris en considération dans le tracé de la courbe de polarisation de Tafel. La vitesse de corrosion et les autres paramètres électrochimiques ont été calculé par la fonction corrosion fit de logiciel NOVA 1.7, en utilisant les branches anodique et cathodique de Tafel. Le tableau 1.2 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus.

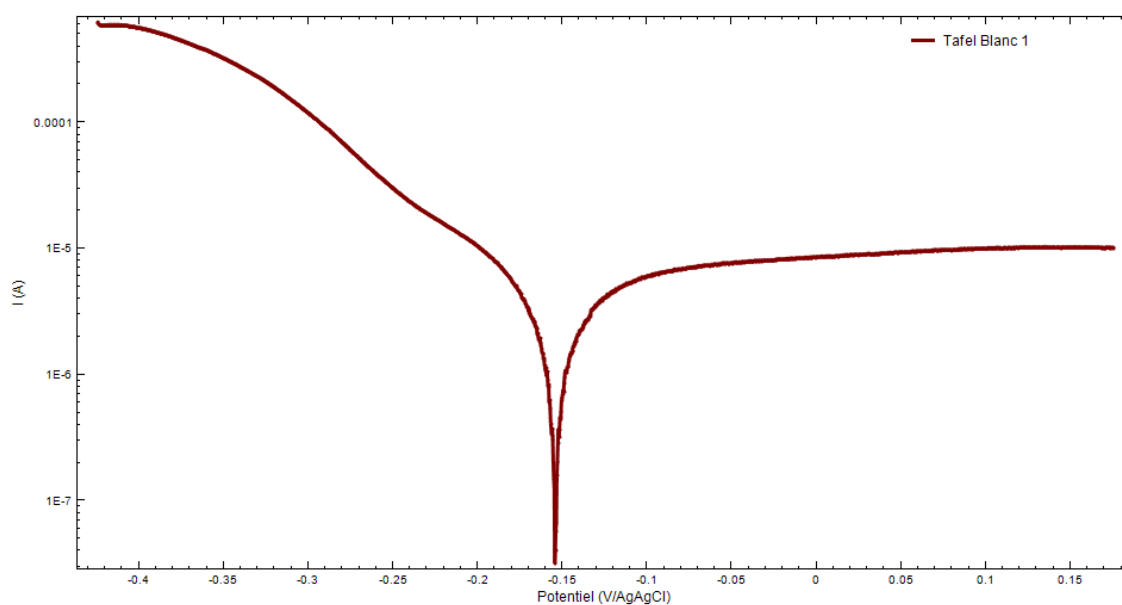


Figure 1.4 : Courbe de Tafel de l'acier inoxydable (blanc1) dans H_2SO_4 (0.5 M).

On constate également que la branche cathodique est fortement accélérée pour le milieu testé.

Tableau 1.2 : Paramètres électrochimiques de l'acier inoxydable obtenus H_2SO_4 (0.5 M).

	Blanc 1
E_{corr} (mV/Ag/AgCl)	-154,440
i_{corr} (uA/cm²)	2,39230
V_{corr} (mm/an)	0,027799
R_p (kΩ.cm²)	5,65450

Résumé

Ce travail a pour but le développement des matériaux : PANI et PANI/PEDOT :PSS par voie chimique et électrochimique appliquer en supercondensateurs.

La polyaniline (PANI) est un polymère conducteur qui peut être synthétisé par polymérisation électrochimique ou chimique. Il présente des propriétés très stables dans différents milieux. Le PEDOT:PSS est un polymère conducteur basé sur le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et le poly(styrène sulfonate) (PSS). Il est couramment utilisé avec le polyaniline pour améliorer sa conductivité électrique.

Plusieurs techniques électrochimiques ont été utilisées pour la caractérisation de PANI et PANI/PEDOT:PSS voltammétrie cyclique (VC), spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), potentiel à circuit ouvert...etc.

Les résultats ont montré que le composite PANI/PEDOT:PSS est un matériau prometteur pour les supercondensateurs en raison de sa haute conductivité électrique et de sa porosité élevée. Les tests de caractérisation électrochimique et physico-chimique ont montré que le composite présente des performances électriques et structurales élevées, ce qui en fait un matériau de choix pour les applications en stockage d'énergie à haute performance.

Abstract

The aim of this work is to develop materials: PANI and PANI/PEDOT :PSS by chemical and electrochemical means for use in supercapacitors.

Polyaniline (PANI) is a conductive polymer that can be synthesised by electrochemical or chemical polymerisation. It has very stable properties in different media. PEDOT:PSS is a conductive polymer based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and poly(styrene sulphonate) (PSS). It is commonly used with polyaniline to improve its electrical conductivity.

Several electrochemical techniques were used to characterise PANI and PANI/PEDOT :PSS: cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), open circuit potential, etc.

The results showed that the PANI/PEDOT:PSS composite is a promising material for supercapacitors because of its high electrical conductivity and high porosity. Electrochemical and physico-chemical characterisation tests showed that the composite has high electrical and structural performance, making it a material of choice for high-performance energy storage applications.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تطوير المواد: PANI و PANI / PEDOT : PSS بالوسائل الكيميائية والكهروكيميائية المطبقة في المكثفات الفائقة.

البوليأنيلين (PANI) هو بوليمر موصل يمكن تصنيعه بواسطة البلمرة الكهروكيميائية أو الكيميائية. يعرض خصائص مستقرة للغاية في وسائط مختلفة. PEDOT : PSS عبارة عن بوليمر موصل يعتمد على بولي (3،4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) و بولي (ستيرين سلفونات) (PSS). يستخدم بشكل شائع مع البوليأنيلين لتحسين التوصيل الكهربائي.

تم استخدام العديد من التقنيات الكهروكيميائية لتوصيف PANI و PANI / PEDOT : PSS: قياس الجهد الدوري (VC) ، مطيافية المعاوقة الكهروكيميائية (EIS) ، جهد الدائرة المفتوحة ... إلخ.

أظهرت النتائج أن مركب PANI / PEDOT : PSS مادة واعدة للمكثفات الفائقة بسبب الموصلية الكهربائية العالية والمسامية العالية. أظهرت اختبارات الخصائص الكهروكيميائية والفيزيائية الكيميائية أن المركب يظهر أداءً هيكلًا وكهربائيًا عاليًا ، مما يجعله مادة مفضلة لتطبيقات تخزين الطاقة عالية الأداء.