

Mémoire

Présenté par

MAKHLOUFI Mohamed Cherif

Pour l'obtention du diplôme de Magister

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des Polymères

Thème

L'élaboration et la caractérisation de matériaux nanostructurés, à savoir le MnO_2 et le composite PPy/ TiO_2 en vue d'application aux générateurs électrochimiques et à la dépollution

Soutenu le : 05 /05/2016

Devant le Jury composé de :

Mr MAKHLOUFI Laïd	Professeur	Univ. de Bejaia	Président
Mme OUKIL Dahbia	MCA	Univ. de Bejaia	Examineur
Mr HABI Abderrahmane	MCA	Univ. de Bejaia	Examineur
Mr METREF Farid	Professeur	USTH Bab-Ezzouar	Rapporteur

Année Universitaire : 2015/2016

REMERCIEMENTS

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été menées au laboratoire de Traitement et Mise en Forme des Polymères (LTMFP) à l'Université de Boumerdès, sous la direction scientifique du Mr Metref farid, Professeur à l'université de Bab Ezzouar, que je tiens à exprimer ma profonde gratitude, qui a bien voulu m'encadrer pour le suivi théorique et pratique de ce projet et pour la confiance qu'il m'a accordée qui m'a permis de mener à bien ce travail.

J'adresse mes remerciements au Professeur ALIOUCHE Djamel, Directeur du laboratoire de recherche LTMFP, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens techniques et informatiques nécessaires pour la réalisation de ce travail.

Que tous les membres du jury reçoivent nos plus profondes pensées et nos plus sincères remerciements d'avoir eu la gentillesse de juger notre travail et pour la pertinence de leurs remarques et leurs conseils.

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

Je remercie Mr HAMIDOUCHE Fahim, M^{elle} GHEBACHE Zohra, M^{me} BOUDIEB Naima et M^{elle} ANGAR yassmina doctorantes au sein du laboratoire LTMFP, vos propositions, vos commentaires et vos questions m'ont permis d'avancer vers de nouveaux horizons.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Mr KHALAFAT Karim, M^{elle} MOSTEFA Farida et M^{elle} BOUGUETTAYA Nadia techniciens du laboratoire au sein de département chimie à la faculté des sciences pour leurs aides et leurs écoutes.

Je tiens remercier tous mes camarades en poste de graduation avec qui j'ai partagé de très bons moments.

Pour chaque événement dans ma vie, je ne manquerai pas d'avoir une pensée à toutes les personnes qui m'ont donné le courage et l'enthousiasme.

A mes chers parents ;

A mes sœurs ;

A toute ma famille.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Principales caractéristiques des capacités et d'une batterie	5
Tableau I.2. Comparaison des principales caractéristiques des trois types d'électrolyte utilisés dans la littérature	11
Tableau I.3. Données cristallographiques des phases anatase, rutil et brookite du dioxyde de titane	17
Tableau I.4. Domaines d'applications des polymères conducteurs	26
Tableau II.1. Réactifs chimiques utilisés	40
Tableau II.2. Paramètres de synthèse chimique du polypyrrole	41
Tableau II.3. Spectres d'impédance complexe de quelques circuits électriques simples ..	56
Tableau III.1. Taille moyenne des nanoparticules de TiO ₂ de type Anatase	62
Tableau III.2. Bandes de vibrations observées dans la structure de polypyrrole nanostructuré.....	68
Tableau III.3. Valeurs des conductivités électriques des nanocomposites PPy/TiO ₂	72
Tableau III.4. Angles de diffraction et distances inter-réticulaires des nanocomposites ..	75
Tableau III.5. Valeurs des conductivités électriques des nanocomposites PPy/TiO ₂ synthétisés à 0°C.....	81
Tableau III.6. Tailles moyennes des nanoparticules à base de PPy/TiO ₂	83
Tableau III.7. Attributions des principales bandes caractéristique aux PPy(Cl) et PPy(Cl)/TiO ₂	87
Tableau III.8. Tailles moyennes des nanoparticules à base de PPy(Cl)/TiO ₂	88
Tableau III.9. Valeurs des conductivités électriques de PPy(Cl) et PPy(Cl)/TiO ₂	89
Tableau III.10. Valeurs des conductivités électriques des poudres synthétisées dans HCl 1 mol.L ⁻¹	90
Tableau III.11. Tailles moyennes des nanoparticules à base de PPy(HCl)/TiO ₂	92

Tableau IV.1. Relation entre conductivité et capacité spécifique en fonction de température de polymérisation	108
Tableau IV.2. Relation entre conductivité et capacité spécifique des poudres en fonction des conditions de polymérisation	117
Tableau IV.3. Valeurs des composantes du circuit électrique équivalent	125

LISTE DES FIGURES

<i>Figure I.1. Le diagramme de Ragone compare différents systèmes de stockage électrochimiques de l'énergie.....</i>	<i>5</i>
<i>Figure I.2. Représentation schématique d'un supercondensateur chargé</i>	<i>7</i>
<i>Figure I.3. Représentation schématique de la double couche électrochimique selon le modèle de Gouy-Chapman-Stern et Grahame</i>	<i>8</i>
<i>Figure I.4. Structure cristallographique de β-MnO₂.....</i>	<i>13</i>
<i>Figure I.5. Structure cristallographique de γ-MnO₂</i>	<i>14</i>
<i>Figure I.6. Structure cristallographique de α-MnO₂ : hollandite (a), romanéchte (b) et todorokite (c)</i>	<i>14</i>
<i>Figure I.7. Photos MEB des différentes morphologies de MnO₂ : (a) nano-baguettes [26], (b) nano-fils [27], (c) nanotubes, (d) nano-sphères creuses, et (e) nano-fleurs</i>	<i>15</i>
<i>Figure I.8. Mailles cristallographiques des phases anatase (a), Rutile (b),et Brookite (c) du TiO₂</i>	<i>17</i>
<i>Figure I.9. Principe des dopages/dédopages positif et négatif des polymères conducteurs</i>	<i>19</i>
<i>Figure I.10. Représentation des orbital π et σ de la molécule d'éthylène</i>	<i>21</i>
<i>Figure I.11. Familles des polymères conducteurs intrinsèques (PCI)</i>	<i>21</i>
<i>Figure I.12. Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaire avec l'accroissement de la taille des polymères conjugués</i>	<i>22</i>
<i>Figure I.13. Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur</i>	<i>23</i>
<i>Figure I.14. Conductivité de divers PC (différents taux de dopage) et de matériaux classiques à 300 K</i>	<i>23</i>
<i>Figure I.15. Processus du dopage chimique réversible.....</i>	<i>25</i>
<i>Figure I.16. (a) Diagramme schématique représentant la synthèse de nanosphères creuses de polypyrrole par microémulsion et sa conversion en carbone [67]. (b)</i>	

<i>Diagramme schématique représentant la fabrication du polypyrrole en utilisant la polymérisation par microémulsion inverse</i>	<i>28</i>
Figure I.17. <i>Diagramme schématique représentant les différentes formes de « templates durs » utilisés pour la synthèse des polymères conducteurs nanostructurés. (a) membrane poreuse, (b) nano-fibres, (c) particules colloïdales.....</i>	<i>29</i>
Figure I.18. <i>Structure chimique du polypyrrole</i>	<i>30</i>
Figure I.19. <i>Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique</i>	<i>31</i>
Figure II.1. <i>Montage utilisé pour la synthèse de PPy(Cl).....</i>	<i>42</i>
Figure II.2. <i>Organigramme utilisé pour l'élaboration de nanocomposite à base de PPy(Cl)/TiO₂</i>	<i>42</i>
Figure II.3. <i>Schéma expliquant la loi de Bragg</i>	<i>45</i>
Figure II.4. <i>Diffractogramme des rayons X sur une poudre</i>	<i>46</i>
Figure II.5. <i>Diffractomètre des rayons X de type Panalytical Pro Data Collector</i>	<i>46</i>
Figure II.6. <i>Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).....</i>	<i>48</i>
Figure II.7. <i>Vue en coupe de colonne électronique d'un microscope électronique à balayage avec canon à émission de champ (MEB-FEG)</i>	<i>48</i>
Figure II.8. <i>Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission (MET)</i>	<i>49</i>
Figure II.9. <i>Dispositif de mesure de la conductivité électrique</i>	<i>50</i>
Figure II.10. <i>Schéma simplifié pour mesure de la conductivité électrique</i>	<i>51</i>
Figure II.11. <i>Schéma représentatif de l'électrode de travail</i>	<i>53</i>
Figure II.12. <i>(a) Voltampérogramme d'un supercondensateur idéal, (b) d'un condensateur et d'une résistance montés en série, (c) ou en parallèle et (d) d'un supercondensateur réel</i>	<i>54</i>
Figure II.13. <i>Montage expérimental utilisé en électrochimie</i>	<i>55</i>
Figure II.14. <i>Diagramme de Nyquist schématisant un matériau capacitif ou pseudocapacitif</i>	<i>58</i>
Figure III.1. <i>Spectre infrarouge pour le TiO₂</i>	<i>61</i>
Figure III.2. <i>Spectre de DRX pour le TiO₂</i>	<i>62</i>

Figure III.3. Représentation des images MEB-FEG de TiO_2 de type Anatase	63
Figure III.4. Spectre EDS de TiO_2	63
Figures III.5. Spectres DSC et ATG pour le TiO_2	64
Figure III.6. Images MEB-FEG de faible résolution (a) et forte résolution (b) de la poudre de MnO_2 synthétisée	65
Figure III.7. Spectre EDS de la poudre de MnO_2	65
Figure III.8. Images MET des poudres de MnO_2 synthétisée par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	66
Figure III.9. Diffractogramme de la poudre de MnO_2	66
Figure III.10. Spectre IR du polypyrrole nanostructuré	68
Figure III.11. Diffractogramme de la poudre de polypyrrole nanostructuré	69
Figure III.12. Images MEB-FEG de faible résolution (a) et forte résolution (b) de la poudre de polypyrrole nanostructuré	69
Figure III.13. Spectre EDS de la poudre de polypyrrole synthétisée par $\gamma\text{-MnO}_2$	70
Figure III.14. Image MET de la poudre de polypyrrole synthétisée par $\gamma\text{-MnO}_2$	71
Figure III.15. Thermogrammes ATG de polypyrrole nanostructuré.....	71
Figure III.16. Superposition des spectres infrarouges des nanocomposites à base de PPy/ TiO_2 à différents pourcentages massiques de TiO_2	74
Figure III. 17. Superposition des spectres de DRX des nanocomposites à base de PPy/ TiO_2 à différents pourcentages massiques de TiO_2	75
Figure III.18. Images MEB-FEG de nanocomposites PPy/ TiO_2 avec différentes pourcentages (a, a') 5%, (b, b') 10%, (c, c') 15% et (d, d') 25%.....	77
Figure III.19. Photo en électrons rétrodiffusés de nanocomposites PPy/ TiO_2 avec différentes pourcentages (1) 5%, (2) 10%, (3) 15%, (4) 25%.....	77
Figure III.20. Spectres EDS des nanocomposites PPy- TiO_2 avec différentes pourcentages (1) 5%, (2) 10%, (3) 15%, (4) 25%	79

Figure III.21. Superposition comparative des thermogrammes ATG de nanocomposites à base de PPy/TiO ₂ à différents pourcentages massiques de TiO ₂	80
Figure III.22. Superposition des spectres infrarouge de poudres synthétisées à 0°C	82
Figure III.23. Superposition Diffractogramme des RX des poudres synthétisées à 0°C ..	82
Figure III.24. Images MEB-FEG des poudres synthétisées à 0°C, (a, a') polypyrrole, (b, b') PPy/ TiO ₂ (15%)	84
Figure III.25. Photo en électrons rétrodiffusés des poudres synthétisées à 0°C. (1) PPy, (2) PPy/TiO ₂ (15%)	85
Figure III.26. Spectres EDS des poudres synthétisées à 0°C (a) PPy, (b, b') PPy/ TiO ₂ (15%)	86
Figure III.27. Superposition des spectres infrarouge de PPy(Cl) et PPy(Cl)/TiO ₂	87
Figure III.28. Superposition des spectres de DRX de PPy(Cl) et PPy(Cl)/TiO ₂	88
Figure III.29. Images MEB de poudres synthétisées par l'oxydant FeCl ₃ (a) PPy, (b) PPy/ TiO ₂	89
Figure III.30. Superposition des spectres infrarouge de PPy(HCl) et PPy(HCl)/TiO ₂	91
Figure III.31. Superposition des spectres de DRX de PPy(HCl) et PPy(HCl)/TiO ₂	92
Figure IV.1. Voltampérogramme cyclique à 10 mV/s montrant la fenêtre de potentiel de stabilité de l'électrolyte H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹	98
Figure IV.2. Voltampérogramme cycliques de l'électrode PPy à 5 mV.s ⁻¹	99
Figure IV.3. Voltampérogrammes cycliques des électrodes de PPy obtenus à différentes vitesses de balayage.....	100
Figure IV.4. Capacité spécifique de l'électrode PPy en fonction de la vitesse de balayage	101
Figure IV.5. Voltampérogrammes cycliques de l'électrode PPy à 20 mV.s ⁻¹ pour 100 cycles	102

Figure IV.6. Capacité spécifique de l'électrode PPy en fonction du nombre de cycles ..	103
Figure IV.7. Voltampérogrammes cycliques des poudres de PPy/TiO ₂ à différents taux de charge	103
Figure IV.8. Voltampérogrammes cycliques de l'électrode PPy/TiO ₂ (15%) obtenus à différentes vitesses de balayage.....	104
Figure IV.9. Capacité spécifique de l'électrode PPy/TiO ₂ (15%) en fonction du nombre de cycles	105
Figure IV.10. Voltampérogrammes cycliques de l'électrode PPy/TiO ₂ (15%) à 20 mV.s ⁻¹ pour 100 cycles.....	106
Figure IV.11. Capacité spécifique de l'électrode PPy/TiO ₂ (15%) et PPy en fonction du nombre de cycles	106
Figure IV.12. Voltampérogrammes cycliques de poudres synthétisées à 0°C	107
Figure IV.13. Voltampérogrammes cycliques de poudres synthétisées à 0°C pour différentes vitesses de balayage. (a) PPy, (b) PPy/TiO ₂ (15%).....	109
Figure IV.14. Capacité spécifique de poudres synthétisées à 0°C en fonction de vitesse de balayage	109
Figure IV.15. Voltampérogrammes cycliques de l'électrode PPy/TiO ₂ (15%) à 10 mV.s ⁻¹ pour 100 cycles.....	110
Figure IV.16. Capacité spécifique de l'électrode PPy/TiO ₂ (15%) synthétisé à 0°C en fonction du nombre de cycles	111
Figure IV.17. Voltampérogrammes cycliques de poudres synthétisées par FeCl ₃ pour différentes vitesses de balayage. (a) PPy(Cl), (b) PPy(Cl)-15% TiO ₂	112
Figure IV.18. Capacité spécifique de poudres synthétisées par l'oxydant FeCl ₃ et par MnO ₂ en fonction de vitesse de balayage	113
Figure IV.19. Stabilité cyclique de l'électrode PPy(Cl)/TiO ₂ (15%)	114
Figure IV.20. Capacité spécifique de l'électrode PPy(Cl)/TiO ₂ (15%) en fonction du nombre de cycles	114

Figure IV.21. Voltampérogrammes cycliques des poudres synthétisées dans le milieu HCl pour différentes vitesses de balayage. (a) PPy, (b) PPy/TiO ₂ (15%).....	115
Figure IV.22. Capacité spécifique de poudres synthétisées dans le milieu HCl, en fonction de vitesse de balayage	116
Figure IV.23. Capacité spécifique des poudres optimisées en fonction de vitesse de balayage	116
Figure IV.24. Stabilité cyclique de l'électrode PPy(HCl)/TiO ₂ (17).....	117
Figure IV.25. Diagrammes d'impédances des électrodes PPyLTiO ₂ à différents taux de charge	119
Figure IV.26. Superposition des spectres d'impédances pour les poudres synthétisées à T _{amb} et à 0°C	120
Figure IV.27. Superposition des spectres d'impédances pour les poudres synthétisées par FeCl ₃ et par MnO ₂	122
Figure IV.28. Diagrammes d'impédances de poudres synthétisées dans le solvant HCl 1 mol.L ⁻¹	123
Figure IV.29. Spectres d'impédance de l'électrode PPy(HCl)/TiO ₂ (15%) vieillie à différents cycles	124
Figure IV. 30. Circuit équivalent.....	125

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

I. Stockage électrochimique de l'énergie	3
I.1. Historique	3
I.2. Systèmes de stockage d'énergie	3
II. Supercondensateurs	6
II.1. Historique.....	6
II.2. Principe de fonctionnement	6
II.3. Différents types de supercondensateurs	7
II.3.1. Supercondensateurs électrostatiques	8
II.3.2. Supercondensateurs pseudocapacitifs	9
II.4. Matériaux constituant les supercondensateurs	9
II.4.1. Collecteurs de courant	10
II.4.2. Séparateur	10
II.4.3. Electrolytes	10
II.4.4. Matériaux des électrodes	11
III. Oxydes de métaux de transition	12
III.1. Oxyde de manganèse	12

III.1.1. Propriétés structurales de bioxyde de manganèse	12
III.1.2. Variétés allotropiques de MnO ₂	12
III.1.2.1. β-MnO ₂ (pyrolusite)	13
III.1.2.2. γ-MnO ₂ (nsutite)	13
III.1.2.3. α-MnO ₂	14
III.1.3. Synthèse chimique du bioxyde de manganèse nanostructuré	14
III.1.4. Influence des conditions de synthèse	15
III.2. Dioxyde de titane TiO₂	16
III.2.1. Structures cristallines du TiO ₂	16
III.2.2. Effet de la taille	18
IV. Polymères conducteurs	18
IV.1. Introduction	18
IV.2. développement des polymères conducteurs	19
IV.3. Différents types de polymères conducteurs	20
IV.4. Structure électronique et dopage des polymères π-conjugués	21
IV.4.1 Structure électronique des PCI	21
IV.4.2. Génération de charges dans le polymère (Dopage)	24
IV.5. Applications des polymères conducteurs	25
IV.6. Synthèse des polymères conducteurs nanostructurés	26
IV.6.1. Méthode avec gabarit (ou « Template »)	27
IV.6.1.1. Méthode Template souple	27

IV.6.1.2. Méthode Template dur	28
IV.6.2. Utilisation simultanée d'agents oxydants et de templates	29
V. Polypyrrole (PPy)	29
V.1. Structure chimique du polypyrrole	30
V.2. Méthodes de synthèse	30
V.2.1. Synthèse chimique	30
V.2.1.1. Optimisation de la réaction de polymérisation	31
V.2.2. Synthèse électrochimique du polypyrrole	31
V.3. Synthèse chimique de polypyrrole nanocomposites	32
Références bibliographiques	34

Chapitre II _____

Conditions expérimentales et techniques de caractérisation

I. Réactifs chimiques utilisés	40
II. Méthodes de synthèse	40
II.1. Synthèse chimique du MnO ₂ nanostructuré	40
II.2. Synthèse de polypyrrole et du polypyrrole nanocomposites	41
II.2.1. Synthèse de Polypyrrole par l'oxydant FeCl ₃ (PPy(Cl))	41
II.2.2. Synthèse de nanocomposite PPy(Cl)/TiO ₂	42
II.2.3. Synthèse chimique du polypyrrole nanostructuré et de nanocomposites (PPy/TiO ₂)	43
III. Techniques de caractérisation physique	44
III.1. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	44

III.2. Diffraction des Rayons X (DRX)	44
III.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et (MEB-FEG).....	47
III.4. Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS)	49
III.5. Microscopie Electronique en Transmission (MET)	49
IV. Techniques de caractérisation thermique	50
IV.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	50
V. Techniques de caractérisation électrique	50
V.1. Mesure de la conductivité électrique par la méthode des quatre pointes	50
VI. Techniques de caractérisation électrochimique	52
VI.1. Voltampérométrie cyclique (VC).....	52
VI.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	55
Références bibliographiques	59

Chapitre III

Résultats et discussions

I. Caractérisation de TiO₂	61
I.1. Analyse par spectroscopie IRTF	61
I.2. Analyse par diffraction des rayons X	62
I.3. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB-FEG).....	62
I.4. Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS)	63
I.5. Analyse par DSC et ATG	63
II. Caractérisations du MnO₂	64

II.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB-FEG)	64
II.2. Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS).....	65
II.3. Microscopie électronique en transmission (MET).....	65
II.4. Diffraction aux Rayons X (DRX)	66
III. Optimisation des conditions de synthèse du polypyrrole nanocomposites	67
III.1. Caractérisation du polypyrrole nanostructuré	67
III.1.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)	68
III.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X	68
III.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB-FEG)	69
III.1.4. Analyse élémentaire (EDS)	70
III.1.5. Microscopie électronique en transmission (MET)	70
III.1.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)	71
III.2. Synthèse de nanocomposite PPy/TiO₂.....	72
III.2.1. Synthèses de nanocomposites à différents taux de charges (effet de taux de charge)	72
III.2.1.1. Caractérisation électrique	72
III.2.1.2. Caractérisation par spectroscopie IRTF	73
III.2.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X	74
III.2.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB-FEG)	75
III.2.1.5. Analyse élémentaire (EDS)	78
III.2.1.6. Stabilité thermique	79
III.2.2. Effet de la température de polymérisation	80

III.2.2.1. Caractérisation électrique	80
III.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie FTIR	81
III.2.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X	82
III.2.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB-FEG)	83
III.2.2.5. Analyse élémentaire (EDS)	85
III.2.3. Effet de l'agent oxydant (méthode de synthèse).....	86
III.2.3.1 Caractérisation par spectroscopie IRTF	87
III.2.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X	88
III.2.3.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)	89
III.2.3.4. Mesure de la conductivité électrique	89
III.2.4. Effet de milieu de synthèse (effet d'acide)	90
III.2.4.1. Mesure de la conductivité électrique	90
III.2.4.2. Caractérisation par spectroscopie IRTF	91
III.2.4.3. Caractérisation par diffraction des rayons X	91
Références bibliographiques	93

Chapitre IV _____

Caractérisations électrochimiques

I. Voltampérométrie cyclique	97
I.1 Domaine de stabilité électrochimique d'électrolytes	97
I.2. Etude de la réactivité électrochimique du polypyrrole nanostructure	98
I.2.1. Etude de l'influence de la vitesse de balayage	100
I.2.2. Effet du cyclage en potentiels	101

I.3. Etude de performances électrochimiques de polypyrrole nanocomposite	103
I.3.1. Effet du taux de charge	103
I.3.2. Influence de la vitesse de balayage	104
I.3.3. Effet du cyclage en potentiels	105
I.4. Effet de la température de polymérisation	107
I.4.1. Influence de la vitesse de balayage	108
I.4.2. Effet du cyclage en potentiels	110
I.5. Effet de l'agent oxydant	111
I.5.1. Effet du cyclage en potentiels	114
I.6. Effet de milieu de synthèse (effet d'acide)	115
I.6.1. Effet de cyclage en potentiel	117
II. Spectroscopie d'impédance électrochimique	118
II.1. Effet du taux de la charge	119
II.2. Effet de la température de synthèse	120
II.3. Effet de l'agent oxydant	121
II.4. Effet de dopage	123
II.4.1. Effet de cyclage en potentiel	123
II.5. Simulation des courbes d'impédances	124
Références bibliographiques	127
Conclusion générale	129

Introduction générale

Les besoins en énergie de l'humanité sont comblés en grande partie (80%) par l'utilisation de combustibles fossiles non-renouvelables tels que le pétrole, le charbon et le gaz. Le reste est réparti entre les énergies d'origine nucléaire, hydroélectrique, «biomasse traditionnelle » (essentiellement le bois), solaire, éolienne.... Ainsi, au fur et à mesure que la population mondiale augmente, les besoins en énergie augmentent et il apparaît aujourd'hui inévitable que cette consommation épuisera les ressources fossiles existantes. De plus, il faut remarquer que le fait de brûler des combustibles fossiles conduirait inéluctablement à une augmentation significative du contenu en gaz à effets de serre dans l'atmosphère, en particulier le CO₂ qui en conséquence déboucherait sur un réchauffement sensible de la planète. Ce réchauffement conduit au changement global du climat de la planète [1].

Ces besoins en énergie ont donc entraîné ces dix dernières années une intensification des recherches sur les systèmes de stockage de l'énergie, en particulier les batteries (Lithium-ion, lithium métal-polymère, nickel/hydrure métallique...) et les supercondensateurs. Ces deux systèmes sont, en effet, complémentaires car les batteries possèdent un emmagasinement de grandes densités d'énergie tandis que les supercondensateurs délivrent de grandes densités de puissance. Actuellement, parmi les différents types de supercondensateurs les plus utilisés, on cite les électrodes à base de charbons actifs appelés supercondensateurs carbone/carbone.

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

Cependant quelques études se sont focalisées sur certains matériaux d'électrodes afin d'améliorer les performances capacitatives des matériaux carbonés ou de les remplacer, comme notamment les oxydes de métaux de transition et les polymères conducteurs nanostructurés qui pourraient améliorer les performances des applications technologiques grâce à leurs propriétés uniques liées à leur structuration à l'échelle nanométrique [2].

A cet effet, le polypyrrole est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés en raison de ses propriétés conductrices, de sa bonne stabilité mécanique et tenue contre les influences environnementales ainsi que pour ses propriétés redox intéressantes. Différentes méthodes électrochimiques [3,4] ou chimiques ont été utilisées pour la synthèse du polypyrrole de morphologies différentes avec des dimensions contrôlées à l'échelle nanométrique et micrométrique.

Comme tous les autres polymères conducteurs, le polypyrrole utilisé dans les supercondensateurs présente une capacité spécifique élevée mais une stabilité cyclique faible. Pour cela, plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'amélioration de ses performances par la synthèse de matériaux nanocomposites à base du polypyrrole conducteur associé à un ou deux composants tels que les matériaux carbonés, les oxydes nanométriques ou autres polymères conducteurs [5].

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

Pour atteindre ces objectifs, nous avons besoin:

- 1) D'obtenir une bonne dispersion des particules de TiO_2 dans la matrice du polypyrrole
- 2) D'augmenter la valeur de sa conductivité électrique
- 3) D'augmenter sa capacité spécifique
- 4) D'améliorer sa stabilité cyclique.

Ce mémoire s'articule sur quatre chapitres dont le contenu est brièvement résumé ci-dessous:

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique subdivisé en parties où en premiers lieu les différents modes de stockage électrochimique de l'énergie sont présentés suivi des généralités sur les différents types de supercondensateurs, les matériaux les constituant ainsi que leurs applications. Par la suite, nous avons introduit des notions sur les oxydes de métaux de transition, à savoir, le dioxyde de manganèse et le dioxyde de titane. Une autre partie a été consacrée aux polymères organiques conducteurs, décrivant leurs différents modes de synthèse à l'échelle

nanométrique, leurs propriétés chimiques ainsi que leurs principales applications. Enfin, une revue sur le polypyrrole et le polypyrrole nanocomposite est donnée, où est décrit leurs différents modes de synthèse, leurs propriétés chimiques et électrochimiques et leurs utilisations comme matériaux d'électrodes dans les supercondensateurs.

- Le deuxième chapitre présente les procédés de synthèse chimique du MnO_2 , du polypyrrole et du nanocomposite PPy/ TiO_2 , ainsi que les principales méthodes de caractérisation physique et électrochimique employées.
- Les chapitres trois et quatre sont consacrés à la présentation, interprétation et discussion des résultats.

Le troisième chapitre traite de la caractérisation par les différentes techniques d'analyse physiques, thermiques et électriques des poudres utilisées au cours de ce travail, à savoir, le TiO_2 , le MnO_2 , le polypyrrole et les nanocomposites PPy/ TiO_2 .

Le quatrième chapitre prend en charge l'étude des performances électrochimiques du polypyrrole nanocomposites par voltamétrie cyclique et spectroscopie d'impédance.

Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus lors de ce travail et donne quelques perspectives susceptibles d'améliorer certaines propriétés des polymères conducteurs nanocomposites.

Références Bibliographiques

- [1] Yoda, S. and Ishihara, K., Global energy prospects in the 21st century: a battery-based society. *Journal of Power Sources*, 1997. 68(1): p. 3-7.
- [2] L. Pan, H. Qiu, C. Dou, Y. Li, L. Pu, J. Xu, Y. Shi ; *Int. J. Mol. Sci.* 11 (2010) 2636.
- [3] G. Lu, C. Li, G. Shi; *Polym. J.* 47 (2006) 1778.
- [4] X. Yang, T. Dai, Z. Zhu, Y. Lu; *Polym. J.* 48 (2007) 4021.
- [5] H. Mi, X. Zhang, X. Ye, S. Yang; *J. Power Sources* 176 (2008) 403.

I. Le stockage électrochimique de l'énergie

I.1. Historique

Les premiers travaux sur le stockage de l'électricité ont été réalisés dès le 18^{ème} siècle, de nombreuses expériences ont été menées sur l'électricité statique, responsable de l'attraction ou de la répulsion de différents objets frottés sur de l'ambre jaune. Cela a mené Stephen Gray à distinguer deux classes de matériaux : ceux sensibles à un champ électrique, les conducteurs, et les autres, les isolants. Mais comment stocker cette électricité ? En 1745 à Leyde aux Pays-Bas, Van Musschenbroek a été le premier à condenser cette énergie. Un fil de laiton chargé et immergé dans de l'eau contenue dans une bouteille en verre provoque une décharge dans les doigts du physicien hollandais lorsqu'il essaye de s'en saisir. Il avait créé le premier condensateur diélectrique, la bouteille de Leyde [1] plus tard modifiée par Bevis qui a tapissé la paroi de la bouteille d'une feuille métallique reliée à une armature en métal [2]. Il déduit que la force de la décharge électrique dépend de la surface des deux électrodes, et non de la nature de l'isolant qui les sépare. Ces travaux ont été suivis par ceux d'Aepinus qui a séparé deux armatures métalliques par de l'air. A la même époque, Benjamin Franklin constate que l'électrisation d'une armature entraîne l'électrisation de l'autre, du fait de la présence de charges négatives et positives. Ces charges, séparées par un isolant électrique, ne peuvent s'annuler que si les deux armatures sont en contact. Il vient alors de mettre en évidence le stockage électrostatique de l'électricité (un condensateur est constitué de deux armatures métalliques séparées par un matériau diélectrique, à l'interface desquels les charges sont stockées).

I.2. Systèmes de stockage d'énergie

Plusieurs systèmes pour le stockage et la conversion d'énergie d'origine électrochimique ont été développés au cours des dernières années : les batteries, les piles à combustible, les capacités conventionnelles (ou condensateurs diélectriques) et les supercapacités (ou supercondensateur). Ces dispositifs de stockage d'énergie sont couramment caractérisés en fonction de leur énergie et puissance spécifiques. Avant de continuer, il faudra d'abord définir ces deux termes. L'énergie spécifique est définie comme le produit de la charge faradique générée par le système à un potentiel donné par gramme ou kilogramme de matériau actif. La puissance spécifique est définie par le produit du courant de décharge par le voltage correspondant, c'est-à-dire, le taux de décharge du dispositif dépendant du temps [3].

Une façon empirique de relier énergie et puissance spécifiques est le diagramme de Ragone. La version simplifiée de ce diagramme (Figure I.1) montre que les batteries et les piles à

combustible possèdent une excellente densité d'énergie (10-500 et 200-1000 Wh/kg respectivement).

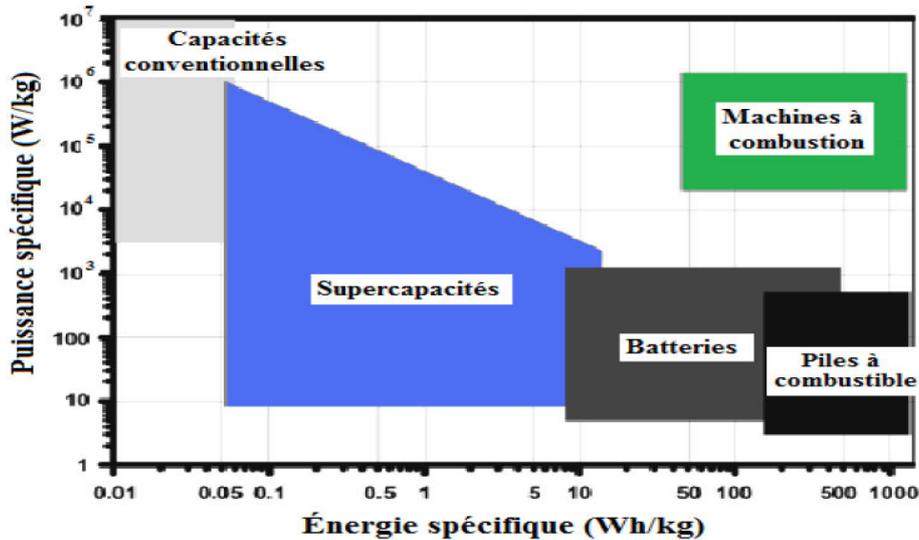


Figure I.1. Le diagramme de Ragone compare différents systèmes de stockage électrochimiques de l'énergie.

Les capacités conventionnelles ainsi que les supercapacités constituent un autre type de systèmes présentant une haute densité de puissance. Les capacités conventionnelles, nommés ainsi pour la première fois par Musschenbroek en 1746 [4], sont des dispositifs où le stockage d'énergie est électrostatique c'est-à-dire qui implique seulement des migrations de charges. Ces dispositifs donnent une grande puissance spécifique ($>10^5$ W/kg) et une durée de vie assez élevée ($>5 \times 10^5$ cycles). En revanche, ces dispositifs donnent une énergie spécifique très faible ($<10^{-1}$ Wh/kg) [5]. Le Tableau I.1 compare les principales caractéristiques des batteries et capacités.

Tableau I.1. Principales caractéristiques des capacités et d'une batterie

	Capacité	Supercapacité	Batterie
Principe de Fonctionnement	Adsorption des charges électriques à la surface des électrodes	Adsorption des ions à la surface des Electrodes	Réactions faradiques
Puissance maximum (W.kg-1)	$\gg 50\ 000$	1 000-20 000	$\leq 2\ 000$
Energie maximum (Wh.kg-1)	$< 0,1$	1-10	30-180
Durée de vie (cycles)	Infinie	1 000 000	$\sim 1\ 000$
Temps de charge/décharge	de quelques microsecondes à quelques millisecondes	Quelques secondes	Quelques minutes à quelques heures
Rendement énergétique	$\sim 100\ \%$	$\sim 85 - 98\ \%$	70-85 %

II. Les supercondensateurs

II.1. Historique

Le premier brevet déposé concernant les supercondensateurs est celui de Becker de la société General Electric, en 1957. Il s'agit d'un supercondensateur basé sur des électrodes en carbone poreux déposés sur de l'acier inoxydable dans un électrolyte aqueux de H_2SO_4 . En 1975, la société japonaise NEC (Nippon Electric Company) rachète la licence de Sohio et lance la production trois ans plus tard des premiers « supercapacitors » [6]. Les premiers modèles apparaissent sur le marché en 1982. A cette époque, les capacités de quelques farads et leur faible densité d'énergie ($0,5 \text{ Wh.kg}^{-1}$) n'autorisent leur utilisation que pour des applications de faible puissance, notamment pour la sauvegarde de mémoire. Plusieurs sociétés ont alors commercialisé des supercondensateurs, comme le Japonais Matsushita Electric Industrial Corporation (ou Panasonic) avec ses modèles « Gold Capacitor », ou l'Américain Elna et sa gamme « Dynacap ».

Au début des années 1990, la société Maxwell lance le « DOE Ultracapacitor Development Program » financé par le Département de l'Énergie américain dans le but d'utiliser les supercondensateurs dans les véhicules hybrides électriques [7]. Il en découle en 1991 la gamme BoostCap qui offre des capacités de 5 à 3000 F, et des densités d'énergie de 1 à 5 Wh.kg^{-1} , pour des puissances spécifiques pouvant atteindre 20 kW.kg^{-1} . Maxwell devient alors leader mondial du secteur. En 1994, ECOND expose des supercondensateurs sur des modèles de véhicules électriques hybrides d'exposition. Le marché est alors en pleine expansion, et Panasonic présente en 1999 des supercondensateurs de 2000 F et 2,3 V. En Europe, le Français Batscap propose en 2006 des supercondensateurs avec des performances équivalentes à celles des produits Maxwell.

II.2. Principe de fonctionnement [8, 9]

Le supercondensateur est un dispositif constitué de deux électrodes, de composition identique ou différente, d'un électrolyte qui assure la conductivité au sein du système et d'un séparateur qui sépare électriquement les deux électrodes. Le composant le plus important dans un supercondensateur est le matériau d'électrode qui est généralement de structure nanométrique, poreux et d'une grande surface spécifique.

Le principe général de fonctionnement des supercondensateurs repose sur la formation d'une double couche électrochimique à l'interface d'un électrolyte et d'une électrode polarisable de grande surface spécifique. L'application d'une différence de potentiel aux bornes du dispositif complet entraîne le stockage électrostatique de charges, ou l'orientation des ions de

l'électrolyte, dans la double couche aux deux interfaces électrode/électrolyte qui se comportent comme deux condensateurs en série. Le système restitue la charge accumulée avec une excellente efficacité et pendant un très grand nombre de cycles, ce qui produit un mouvement parallèle des électrons dans le circuit externe, d'où la génération d'une énergie électrique (Figure I.2).

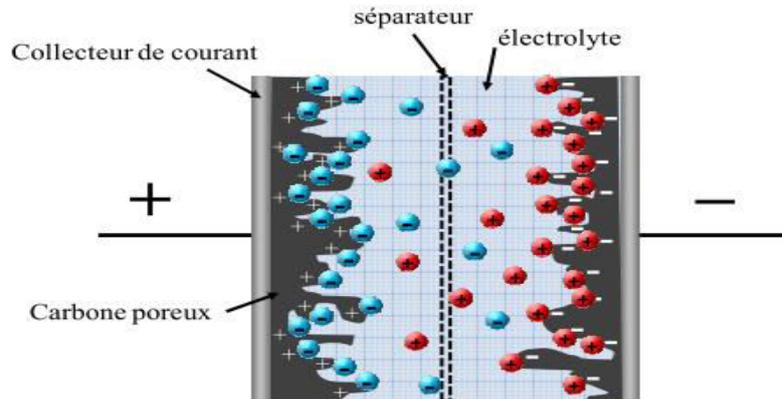


Figure I.2. Représentation schématique d'un supercondensateur chargé.

La réponse électrique des supercondensateurs s'apparente à celle des condensateurs : Ils sont capables de délivrer des densités de courant importantes pendant des temps assez courts (forte puissance). Pour un volume équivalent, ils stockent de 20 à 50 fois moins d'énergie électrique que les accumulateurs, mais environ 100 fois plus que les condensateurs diélectriques usuels, d'où leur appellation de « supercondensateurs » et leur vocation de générateur secondaire.

II.3. Différents types de supercondensateurs [8, 9]

Il existe deux modes permettant le stockage électrochimique réversible de l'énergie et qui divisent les supercondensateurs en deux types :

- ❖ Les supercondensateurs de type électrostatique au à double couche électrique (EDLC, Electrochemical Double Layer Capacitor), dans lesquels le stockage de l'énergie s'effectue par un simple déplacement de charges électroniques et ioniques
- ❖ Les supercondensateurs pseudocapacitifs, dans lesquels interviennent, en plus, des processus faradiques réversibles.

Les dispositifs hybrides, sont composés de deux électrodes dissymétriques et sont inclassables dans les deux rubriques précédentes par le fait qu'une des électrodes fonctionne comme celle d'un accumulateur ou d'un condensateur, alors que l'autre fonctionne comme celle d'un supercondensateur.

II.3.1. Supercondensateurs électrostatiques

Le stockage de l'énergie dans ce type de supercondensateurs est un phénomène de surface, donc rapide, et entièrement réversible car il n'implique aucune transformation chimique ou structurale du matériau. Ce sont donc des systèmes possédant une grande densité de puissance qui ont une durée de vie théoriquement illimitée car les phénomènes impliqués sont entièrement réversibles. Dans ce type de supercondensateurs, aucun transfert de charge ne traverse l'interface électrode/électrolyte, aucun échange ionique ne se produit entre l'électrode et l'électrolyte. Ceci implique que la concentration de l'électrolyte reste constante durant les processus de charge et décharge. L'énergie est emmagasinée dans l'interface de la double couche électrique.

Maintenant il faudra définir la double couche électrique. Lorsqu'une électrode est plongée dans un électrolyte liquide, un excès de charges superficielles à l'électrode et une accumulation de charges ioniques à sa surface forment la double couche électrochimique. D'après Stern, elle est constituée d'une couche compacte, ou couche de Helmholtz C_H , et d'une couche diffuse C_{diff} , ou couche de de Gouy-Chapman. Le modèle de Grahame tient compte d'une couche supplémentaire dans la couche compacte de Helmholtz, qui est divisée en un plan interne et un plan externe. Dans le cas d'un électrolyte aqueux, le plan interne est défini par le centre des anions désolvatés adsorbés de façon irréversible à l'électrode. Le plan externe correspond aux cations solvatés, selon le modèle de Helmholtz [10].

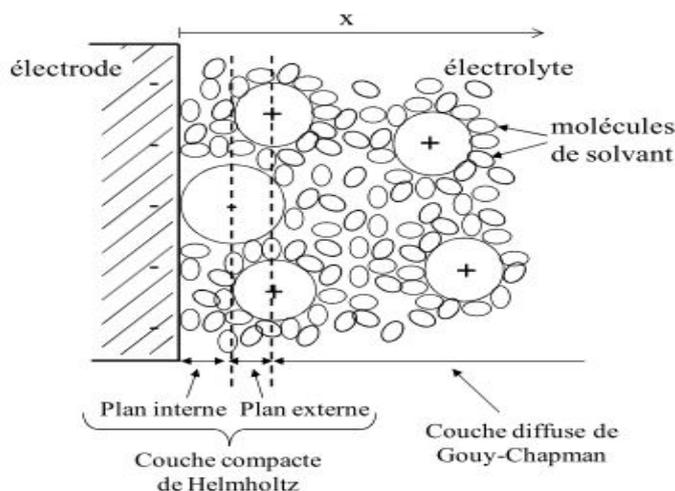


Figure I.3. Représentation schématique de la double couche électrochimique selon le modèle de Gouy-Chapman-Stern et Grahame.

La capacité totale (C) d'un supercondensateur à double couche électrique peut être évaluée en considérant les deux électrodes comme s'ils s'agissaient de capacités individuelles

(C_{DL1} et C_{DL2}) avec une valeur proportionnelle à la surface (A) formée par l'interface électrode/électrolyte, la permittivité de l'électrolyte (ϵ) et la distance que les sépare (d) :

$$C_{dl} = \epsilon \frac{A}{d} \quad \text{eq I. 1}$$

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

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{dl1}} + \frac{1}{C_{dl2}} \quad \text{eq I. 2}$$

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

II.3.2. Les supercondensateurs pseudocapacitifs

Ce type de supercondensateurs met en jeu des réactions faradiques de surface. Il existe ainsi deux types principaux de supercondensateurs pseudocapacitifs : les supercondensateurs à base d'oxydes métalliques et ceux à base de polymères conducteurs.

La capacité est due à des réactions redox réversibles ayant lieu à la surface du matériau lorsqu'une tension est appliquée. Les matériaux utilisés doivent être insolubles dans l'électrolyte utilisé, posséder une grande conductivité électronique, une surface spécifique élevée. Ils doivent également avoir la possibilité de réactions redox rapides mettant en jeu un nombre maximal de degrés d'oxydation dans une fenêtre de potentiels compatible avec la stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé.

Les principaux matériaux d'électrode pour les supercondensateurs faradiques sont inorganiques (oxydes de métaux) ou organiques (polymères conducteurs).

II.4. Matériaux constituant les supercondensateurs

Comme nous venons de le voir, les matériaux formant le supercondensateur doivent être choisis avec soin. Ce sont eux, en effet, qui déterminent les caractéristiques du supercondensateur (résistance, capacité, tension de cellule) et donc les performances en termes de densités d'énergie et de puissance.

II.4.1. Les collecteurs de courant

Le collecteur de courant est utilisé pour acheminer le courant électrique depuis les bornes vers la matière active, et inversement. A cet égard, il doit disposer d'une bonne conductivité électrique pour augmenter la puissance spécifique et minimiser la résistance totale du supercondensateur ; être stable d'un point de vue chimique et électrochimique vis-à-vis de l'électrolyte utilisé lors du processus de charge.

Le contact entre l'électrode et le collecteur de courant doit être le plus intime possible car la résistance de contact entre eux contribue de manière significative à la résistance totale du supercondensateur. Les électrolytes aqueux nécessitent des aciers spéciaux, alors que les électrolytes organiques peuvent mettre en jeu des métaux plus légers tels que les alliages d'aluminium [8].

II.4.2. Le séparateur

Le séparateur est une membrane poreuse et doit être isolant d'un point de vue électronique afin d'éviter les courts-circuits. Cette membrane poreuse est caractérisée par sa porosité (taille et distribution de taille des pores) et sa tortuosité. Le potentiel de surface de la paroi des pores a également une importance [13]. La porosité doit être adaptée à l'électrolyte pour que la résistance de l'électrolyte dans le séparateur soit la plus faible possible.

II.4.3. Les électrolytes

Les performances du supercondensateur telles que la capacité spécifique, la puissance spécifiques et l'énergie spécifique dépendent principalement de l'électrode. En revanche, les limitations en tension et en température sont majoritairement liées à l'électrolyte utilisé. Plusieurs critères sont déterminants pour le choix d'un électrolyte. Les deux principaux sont le domaine de stabilité électrochimique et la conductivité ionique qui influe sur la résistance du supercondensateur. De plus, comme pour tous les matériaux, le prix et l'impact sur l'environnement et les aspects sécuritaires doivent également être pris en considération lors du choix.

L'électrolyte est obtenu par une combinaison d'un solvant permettant la dissolution d'un sel. Ce sel dissout fait apparaître des espèces chargées positives (cations) et des molécules négatives (anions) qui vont permettre la formation de la double couche à l'interface électrode/électrolyte [14].

Trois types d'électrolytes sont actuellement utilisés dans les supercondensateurs : les électrolytes aqueux (sel dissous dans l'eau), les électrolytes organiques (sel dissous dans un

solvant organique) et les liquides ioniques (sel liquide à température ambiante). **Le tableau I.2** compare les principales caractéristiques de ces électrolytes.

Tableau I.2. *Comparaison des principales caractéristiques des trois types d'électrolyte utilisés dans la littérature [15-16].*

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

*mesurée en électrode de platine ou carbone vitreux

Les tensions de cellule sont toujours plus faibles que les fenêtres de stabilité électrochimique des électrolytes utilisés car elles dépendent fortement de la nature des matériaux d'électrode. Les cycles de charge/décharge des supercondensateurs entraînent, en effet, une détérioration des matériaux d'électrode (réactions faradiques, même en faible proportion, dues à la présence de groupes fonctionnels à la surface des charbons actifs, corrosion des collecteurs de courant). De plus l'utilisation des électrolytes lors du cyclage à des tensions égales à leur fenêtre de stabilité électrochimique entraîne une dégradation rapide de l'électrolyte et donc des performances du supercondensateur (résistance, capacité). **Le tableau I.2** montre que chaque type d'électrolyte présente des avantages et des inconvénients.

II.4.4. Les matériaux des électrodes

Les électrodes sont des matériaux composites contenant le matériau actif et des additifs, assurant la conduction électronique et permettant la mise en œuvre des électrodes. Le carbone est la matière active la plus utilisée dans les supercondensateurs à double couche électrochimique. Les matériaux carbonés sont largement utilisés pour le stockage de l'énergie grâce à leur bonne stabilité cyclique, leur surface spécifique élevée, leur capacité pour l'accumulation de charges à l'interface électrode/électrolyte. Néanmoins, ces matériaux présentent plusieurs inconvénients : une résistance interne élevée due au contact entre les particules de carbone; une grande microporosité et une surface spécifique inaccessible pour les ions de l'électrolyte, ce qui diminue leurs performances et par conséquent l'obtention des capacités spécifiques faibles de l'ordre de 40-160 F.g⁻¹ pour les carbonés activés et de 10-35 F.g⁻¹ pour les nanotubes de carbone [15].

Des études se sont focalisées sur d'autres matériaux énergétiques afin de remplacer les matériaux carbonés ou améliorer leur performance capacitive, comme notamment les oxydes de métaux (oxyde de manganèse, oxyde de ruthénium, oxyde d'iridium) et les polymères conducteurs électroniques (polypyrrole, polyaniline, polythiophène). Nous allons maintenant les détailler dans ce qui suit.

III. Oxydes de métaux de transition

Les oxydes de métaux de transition sont considérés comme les meilleurs candidats pour fabriquer ces dispositifs. Ces oxydes présentent plusieurs états d'oxydation ce qui leur permet d'augmenter le nombre de réactions redox possibles et par conséquent d'accroître la possibilité de stockage de charges. Ainsi, ils peuvent offrir une capacitance spécifique élevée et avec une faible résistance, obtenir de très hautes puissances spécifiques. Par conséquent ils s'avèrent très prometteurs pour des applications commerciales [16, 17].

Jusqu'à date, plusieurs oxydes de métaux de transition ont été étudiés comme matériaux d'électrodes pour assembler des supercapacités pseudocapacitives: IrO_2 , NiO , Fe_3O_4 , Co_3O_4 , V_2O_5 , TiO_2 , RuO_2 , MnO_2 , entre autres. Chacun d'entre eux ont des propriétés particulières qui font de ces oxydes plus ou moins attrayants comme matériaux d'une supercapacité. L'objectif est de trouver de matériaux qui puissent fournir une cyclabilité très grande ainsi qu'une capacitance spécifique élevée.

Parmi les nombreux matériaux moins coûteux étudiés ayant une haute capacitance spécifique théorique ($\sim 1380 \text{ F/g}$), on a le MnO_2 qui est au centre des travaux présentés dans ce mémoire. Il sera discuté en détail avec le TiO_2 dans ce qui suit.

III.1. Oxyde de manganèse

III.1.1. Propriétés structurales de bioxyde de manganèse

Dans cette partie nous allons présenter brièvement les propriétés structurales, chimiques et électrochimiques des différentes variétés de bioxyde de manganèse, qui va être utilisé comme agent oxydant dans la synthèse chimique de polypyrrole.

Parmi les nombreuses variétés de bioxyde de manganèse, on trouve le bioxyde de manganèse naturel ou synthétique avec des compositions chimiques $\text{MnO}_{1,5}\text{--MnO}_2$, en dépendent de la présence de cations, d'anions d'hydroxyde, ou de molécules d'eau insérés dans la structure.

III.1.2. Variétés allotropiques de MnO_2

Les oxydes de manganèse existent sous plusieurs formes allotropiques

III.1.2.1. β -MnO₂ (pyrolusite)

De structure rutile avec une symétrie tétragonale, la pyrolusite est caractérisée par des empilements d'octaèdre distordus MnO₆, partagent leurs arêtes. Les octaèdres vides organisés en files forment des tunnels. De façon plus générale, on peut décrire cette structure comme un empilement compact oxygéné de type ABAB dont la moitié des sites octaédriques est occupée par des ions Mn⁴⁺. Il est à noter que la pyrolusite est la seule variété de bioxyde de manganèse dont la structure est la même dans un grand domaine de température. Une vue de la structure du bioxyde de manganèse β -MnO₂ est présentée sur la **Figure I.4**. Le groupe d'espace de la pyrolusite est $P4_2/mnm$, et les valeurs des paramètres structuraux sont : $a = b = 4,404 \text{ \AA}$, $c = 2,873 \text{ \AA}$ [18].

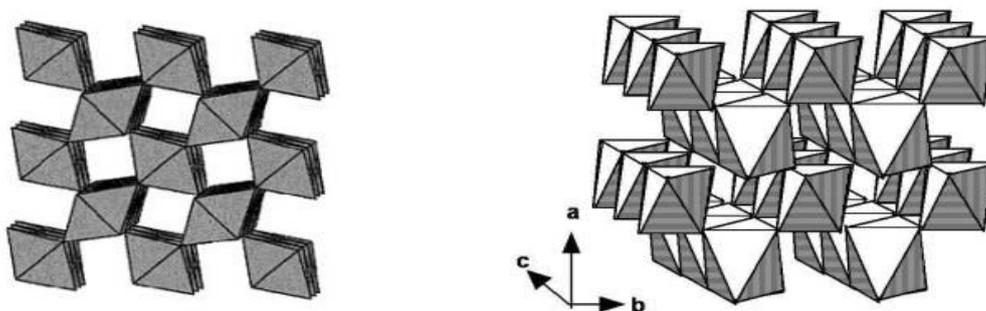


Figure I.4. Structure cristallographique de β -MnO₂

III.1.2.2. γ -MnO₂ (nsutite)

La nsutite ou NMD « Natural Manganese Dioxide », est un minéral très répandu à travers le monde. Il se caractérise par une intercroissance aléatoire de pyrolusite et de ramsdellite. Dans tous les cas, les intercroissances sont telles qu'elles induisent une phase non stoechiométrique MnO_{2-x} [19]. La proportion de l'une et l'autre phase est variable suivant la provenance du minerai. De ce fait, on constate des valeurs de x très variable ($0 < x < 0,1$). Ce matériau est le plus étudié du fait de son abondance et de ses propriétés électrochimiques [20]. Pour augmenter les performances électrochimiques des NMD, un nombre important de procédés industriels chimiques ou électrochimiques ont été brevetés permettant la synthèse de matériaux appelés CMD « Chemical Manganese Dioxide » ou EMD « Electrochemical Manganese Dioxide » [21]. Ces matériaux possèdent une symétrie hexagonale, mais ils sont en général peu cristallisés, et ils sont toujours la résultante d'une intercroissance pyrolusite-ramsdellite (Figure I.5). Une proportion importante de pyrolusite fait chuter les performances de ces matériaux.

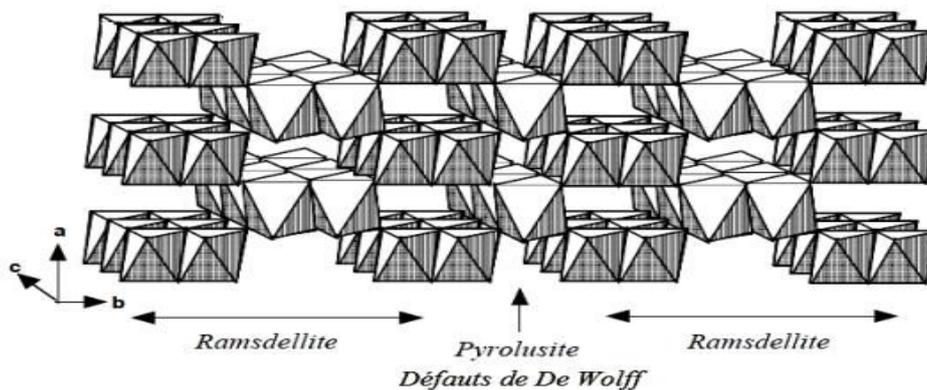


Figure I.5. Structure cristallographique de $\gamma\text{-MnO}_2$ [21].

III.1.2.3. $\alpha\text{-MnO}_2$

La variété $\alpha\text{-MnO}_2$ est un terme générique retenu pour décrire les phases $A_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}, m\text{H}_2\text{O}$ avec A : Ba^{2+} pour l'hollandite, K^+ pour la cryptomélane, Pb^{2+} pour la coronadite, NH_4^+ [22]. Ces matériaux possèdent de larges tunnels de sites vacants de section quatre fois plus grande que ceux de la pyrolusite, où s'insèrent les cations A^{n+} (Figure I.6). Plusieurs auteurs [23] ont décrit ces phases comme des bons matériaux d'électrode pour les batteries au lithium. Selon la nature du cation A^{n+} , l'activité électrochimique de ces composés souvent importante à la première décharge, évolue entre 120 et 170 mAh.g^{-1} à faible densité de courant, après stabilisation structurale.

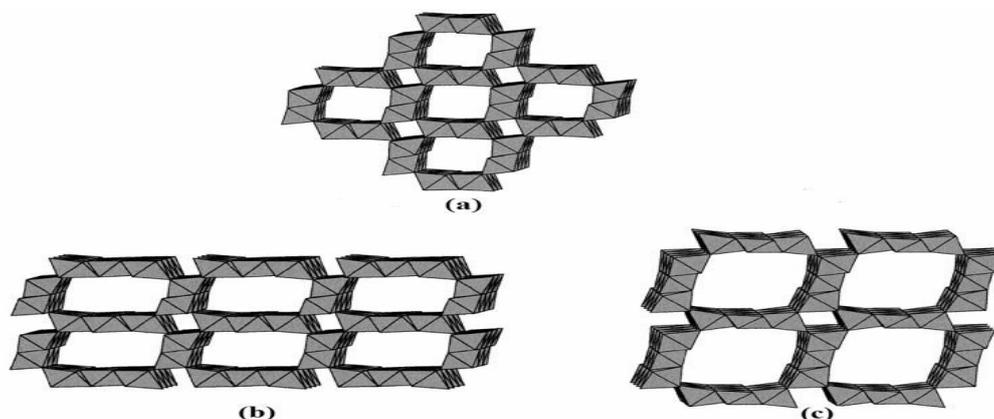


Figure I.6. Structure cristallographique de $\alpha\text{-MnO}_2$: hollandite (a), romanéchite (b) et todorokite (c)

III.1.3. Synthèse chimique du bioxyde de manganèse nanostructuré

La synthèse de nanostructures du bioxyde de manganèse attire de plus en plus l'intérêt des chercheurs dans le monde grâce à leurs nouvelles propriétés importantes développées à l'échelle nanométrique. Plusieurs approches chimiques ont été utilisées pour la synthèse du bioxyde de manganèse nanostructuré, notamment les méthodes hydrothermale, thermique, sol-gel, électrochimique [24], catalytique [25], etc. La

méthode hydrothermale utilisée seule ou associée à une autre technique est une méthode facile, efficace pour la synthèse de différentes morphologies du bioxyde de manganèse telles que des nano-baguettes, nano-fils, nano-fleurs et nano-tubes (Figure I.7), et différentes variétés cristallographiques telles que α -MnO₂, β -MnO₂, γ -MnO₂, par le contrôle du processus de synthèse, réactifs utilisés, température de synthèse, durée de synthèse, pH de la solution, etc.

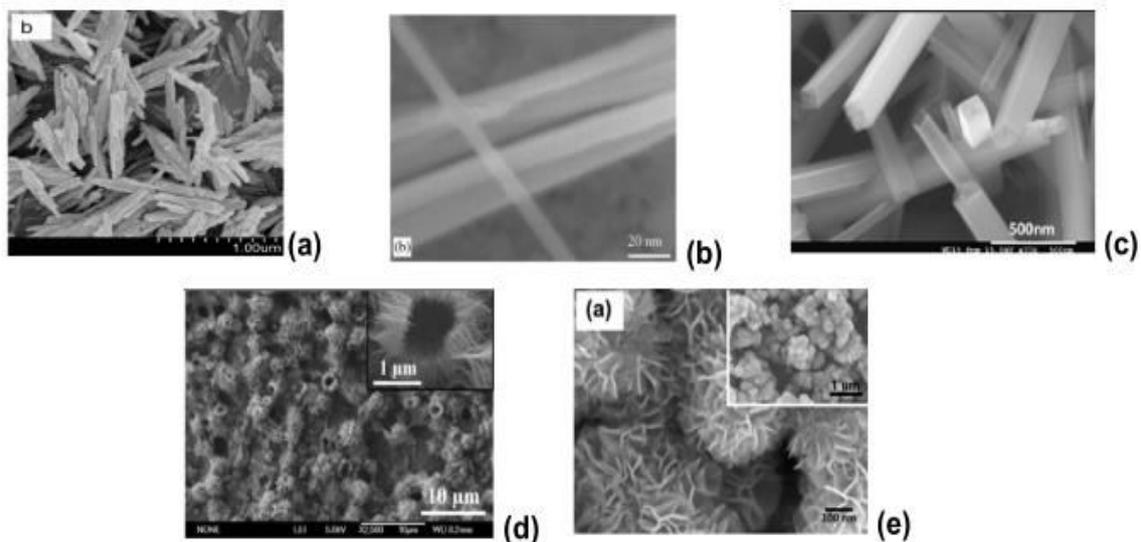


Figure I.7. Photos MEB des différentes morphologies de MnO₂ : (a) nano-baguettes [26], (b) nano-fils [27], (c) nanotubes, (d) nano-sphères creuses, et (e) nano-fleurs [28].

III.I.4. Influence des conditions de synthèse

Nous avons constaté que le choix des réactifs utilisés pour la synthèse du MnO₂, par voie hydrothermale influe sur la morphologie du MnO₂ synthétisé. En effet, la variété cristallographique α -MnO₂ a été synthétisée par voie hydrothermale en utilisant différents réactifs tels que MnSO₄.H₂O et K₂S₂O₈ [29], KMnO₄ avec MnSO₄.H₂O [30], et le KMnO₄ avec HCl pour obtenir les nanostructures nano-baguettes, nano-fils et nanotubes, respectivement. Cependant, X. Fu et al. [31] ont synthétisé des nano-sphères de γ -MnO₂ par les réactifs KMnO₄ avec MnSO₄.H₂O, ce qui montre que d'autres paramètres peuvent influencer la morphologie et la variété cristallographique des poudres de MnO₂. L'influence de la température de synthèse a été étudiée par Y. Li et al. Ces chercheurs ont synthétisé le MnO₂ par voie hydrothermale à partir des réactifs KMnO₄ et HCl aux températures de 100 et 140 °C pour une durée de 25 min. Les résultats ont montré l'obtention des variétés birnessite-MnO₂ et α MnO₂, respectivement, avec des morphologies différentes. En effet, la variété birnessite-MnO₂ se présente sous forme de fleurs nano-sphériques de diamètre allant de 200 à 400 nm (Voir Figure I.7(e)) tandis que la variété α -MnO₂ se

présente sous forme de nanotubes de diamètre de 100 nm et de longueur allant de 2 à 6 μm . Nous avons remarqué à partir du travail de W. Xiao et al.[32] que l'augmentation de la durée de synthèse du MnO_2 à 12 h a conduit dans des conditions par ailleurs similaires à l'obtention de nanotubes de $\alpha\text{-MnO}_2$ de diamètre de 80 nm et de longueur de quelques centaines de nanomètres (**voir Figure I.7(c)**).

L'influence de la durée de synthèse sur la morphologie et la variété cristallographique du MnO_2 a été étudiée. X. Zhang et H. Guan [33] ont utilisé la même procédure pour la synthèse chimique du MnO_2 à partir des réactifs KMnO_4 et $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à une température de 160 °C pour différentes durées. Les résultats ont montré la synthèse de la variété $\alpha\text{-MnO}_2$, sous forme de nano-fils, dès les premières heures de synthèse [30, 33] qui se transforme en $\beta\text{-MnO}_2$, sous forme de nano-baguettes, après 8 h de synthèse. L'augmentation de la durée de synthèse au-delà de 48 h engendre la transformation des nano-baguettes en micro-baguettes de $\beta\text{-MnO}_2$. Dans le travail réalisé par X. Huang et al. [34], la variété $\beta\text{-MnO}_2$ a été synthétisée à partir des réactifs KMnO_4 et MnCl_2 à 180°C pendant 24 h. Ils ont remarqué que l'ajout d'additifs KCl, NH_4Cl et NaCl en concentrations élevées conduit à la synthèse des variétés $\alpha\text{-MnO}_2$, $\alpha\text{-MnO}_2$, et $\beta\text{-MnO}_2$, respectivement. Ces résultats confirment ceux de J. Liu [35] qui a rapporté que les cations K^+ et NH_4^+ peuvent être utilisés comme des « templates » inorganiques pour la synthèse de la variété $\alpha\text{-MnO}_2$.

III.2. Dioxyde de titane TiO_2

Le dioxyde de titane a été choisi grâce aux avantages considérables qu'il présente, à savoir la stabilité, non toxicité, excellents propriétés physique et chimique etc..., avec un large champs d'applications industriels comme le stockage d'énergie, il peut être utilisé seul ou en combinaison à d'autres oxydes et polymères conducteurs afin d'améliorer leurs performance en termes de capacitance spécifique, cyclabilité et stabilité [36].

III.2.1. Structures cristallines du TiO_2

TiO_2 est un oxyde semi-conducteur de type *n* caractérisé par la présence de lacunes en oxygène (TiO_{2-x}) [37]. Depuis leur découverte à partir de l'ilménite en 1791, par William Gregor dans la région des Cornouailles en Grande Bretagne, les composés du titane sont largement employés grâce à ses propriétés physiques (indice de réfraction et constante diélectrique élevés), sa stabilité chimique et sa biocompatibilité [38]. Il appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le début du 20^{ième} siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plombs très toxiques [37]. Le TiO_2 existe sous plusieurs formes allotropiques: quatre variétés

crystallines naturelles correspondant à l'anatase et rutile (structures quadratiques), à la brookite (structure orthorhombique) et à TiO_2 -(B) (structure monoclinique) ainsi que deux autres synthétisées sous haute pression à partir du rutile et qui sont TiO_2 (II) (structure similaire au PbO_2) et TiO_2 (H) (structure hollandite).

L'anatase, le rutile et la brookite sont les trois formes allotropiques naturelles les plus courantes dont les structures cristallines qui sont représentées par la figure I.8 [37], l'anatase demeure la forme la plus active. Ces structures peuvent être décrites en termes d'unité octaédrique (TiO_6).

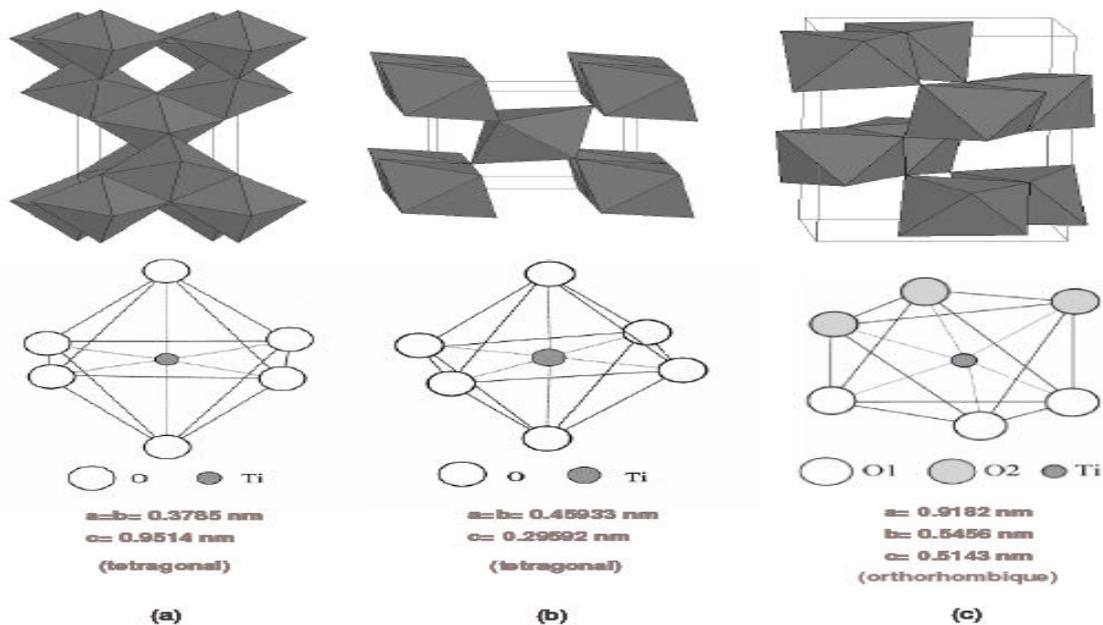


Figure I.8. Mailles cristallographiques des phases anatase (a), Rutile (b), et Brookite (c) du TiO_2 [39]

Tableau I.3. Données cristallographiques des phases anatase, rutile et brookite du dioxyde de titane [40]

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

Le dioxyde de titane est commercialement plus disponible selon deux structures cristallines: l'anatase et le rutile. Dans le cas de l'anatase, les mailles cristallographiques sont connectées

par les sommets des unités octaédriques, alors qu'elles sont reliées par les arêtes dans le cas de la structure rutil. Il en résulte que la phase rutil est plus compacte que l'anatase. Les densités de ces deux composés sont de 3.9 g/cc pour l'anatase et 4.2 g/cc pour le rutil. Ces différentes structures cristallographiques induisent également des différences de structure électronique, avec en particulier des valeurs de bandes interdites (ou gaps) de 3.20 eV pour l'anatase et 3.02 eV pour le rutil. Par conséquent, les seuils d'absorption correspondent respectivement à des longueurs d'onde de 380 et 410 nm pour ces deux formes d'oxyde de titane. En général, l'anatase est la phase la plus photo-active grâce à une plus grande mobilité des électrons, à une plus petite constante diélectrique et une plus faible densité. L'anatase est cinétiquement stable, c'est-à-dire que sa transformation en rutil à basse température est tellement lente qu'elle peut être négligée [39].

III.2.2. Effet de taille

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

Il existe de nombreuses voies de synthèse qui aboutissent à des nanoparticules de différentes morphologies (taille et forme des particules élémentaires état d'agglomération...). Les trois phases de basses pressions du TiO_2 (rutil, anatase et brookite) peuvent être synthétisées sous forme de nanoparticules, nanotubes, nanobâtonnets, fils nanométriques, films minces ou de structures nanoporeuses. Ces structures sont rendues accessibles par l'emploi de diverses techniques et sont employées pour de nombreuses applications [38].

IV. Polymères conducteurs

IV.1. Introduction

En 1977, Heeger, MacDiarmid et Shirakawa montrèrent qu'un polymère possédant alternativement des liaisons simple et multiple pouvait être dopé pour le rendre électriquement conducteur [41]. Un polymère conducteur électronique peut recevoir

un excès d'électrons par réduction (dopage négatif ; dopage-n) ou donner des électrons par oxydation (dopage positif ; dopage-p). Les polymères sont conducteurs car l'excès de charges peut être délocalisé sur la chaîne du polymère en raison de l'alternance des liaisons simple et multiple. Ce phénomène est réversible, les polymères conducteurs électroniques peuvent stocker des charges et les restituer c'est pourquoi ils sont intéressants pour l'application supercondensateur. Les réactions suivantes (figure I.9) présentent le dopage positif ou négatif de polymères [42].



Figure I.9. Principe des dopages/dédopages positif et négatif des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs électroniques sont des matériaux prometteurs pour l'application supercondensateur. Ils possèdent de grandes capacités car le processus de dopage/dédopage implique toute la masse du polymère. A l'état chargé, ils possèdent de grandes conductivités. Le processus de dopage/dédopage est rapide et les résistances obtenues sont faibles. Ils possèdent de grandes densités de puissance et d'énergie [43]. De plus ces polymères conducteurs sont peu chers et sont faciles à mettre en forme [44]. Cependant, leur instabilité durant le cyclage limite aujourd'hui grandement leur utilisation.

IV.2. développement des polymères conducteurs

Les polymères sont des matériaux constitués de macromolécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base. À la différence des métaux et selon les anciennes théories, tous les polymères sont bien connus comme de "bons isolants" [45]. Ce caractère isolant des polymères peut poser des problèmes lorsqu'ils sont utilisés dans des environnements électriques ou électroniques générant de l'électricité statique ou des ondes électromagnétiques. Il est alors nécessaire de rendre ces polymères "conducteurs". Le développement des polymères conducteurs au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ($\sim 10^3$ S/cm) pour le polynitrure de soufre $[(-S=N-)x]$. Cette propriété remarquable suscita en effet l'intérêt de la communauté scientifique, qui proposa rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa, [46] découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène

moyennant l'introduction contrôlée des molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à ce lui de conducteur. Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées. Les travaux de ces trois pionniers ont d'ailleurs été récompensés par un prix Nobel en 2000.

Les polymères conducteurs peuvent être organiques et inorganiques en fonction de la nature du monomère. La synthèse des polymères conducteurs inorganiques à partir de monomères de grande pureté étant difficile à réaliser, les chercheurs s'intéressent alors aux polymères conducteurs formés à partir de monomères organiques, contenant des cycles aromatiques susceptibles d'être oxydés pour former des oligomères présentant un grand nombre d'électrons π fortement délocalisés.

IV.3. Les différents types de polymères conducteurs

Il existe 3 principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués. Le premier entre dans la classe des polymères conducteurs composites ou encore appelés polymères conducteurs extrinsèques. Ils sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de carbone [47] afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composite trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, les protections anticorrosion, l'emballage ou encore les supports antistatiques...

Le second groupe est constitué par les polymères dits conducteurs ioniques. Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, et utilisés comme électrolyte solide pour la première fois par Michel Armand dès les années 80 pour les applications batterie Li-polymère et Li-ion, en sont un exemple [48].

La dernière classe de polymères conducteurs, qui seront davantage développée dans ce travail, fait référence aux polymères conducteurs électroniques intrinsèques. Dans ce type, chaque atome de carbone est lié uniquement à trois atomes différents, ce qui laisse un électron libre par atome de carbone. Ces électrons, placés dans les orbitales p_z , forment par recouvrement avec les orbitales voisines des liaisons π (figure I.10). Une liaison sur deux est une liaison double. On dit alors que les polymères conducteurs intrinsèques sont des polymères conjugués, c'est-à-dire qu'ils présentent une alternance de simples et de doubles liaisons. Les liaisons simples, de type σ , qui correspondent à la mise en commun de deux

électrons dans les orbitales profondes, assurent la cohésion du squelette carboné de la même manière que dans les polymères saturés. Les doubles liaisons (liaison π) permettent une délocalisation des électrons sur la macromolécule et ils sont responsables de la rigidité des polymères et de la limitation de leur solubilité. Cette conjugaison permet aussi la délocalisation des électrons π le long de la macromolécule responsable de la conductivité électrique.

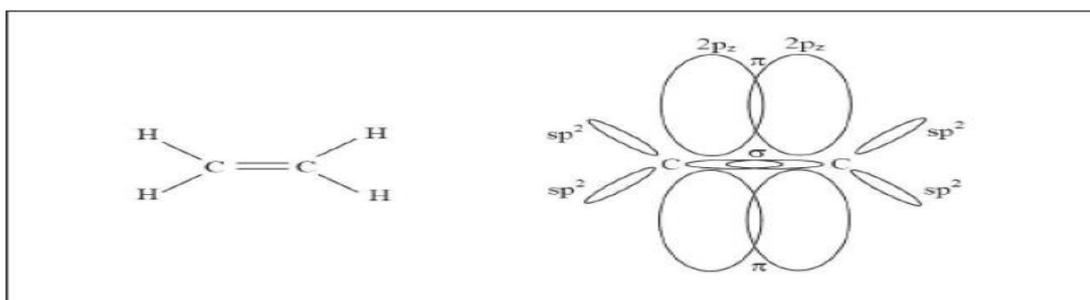
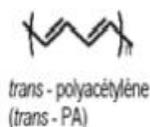


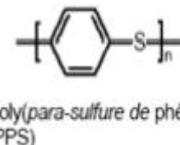
Figure I.10. Représentation des orbitales π et σ de la molécule d'éthylène

Il existe différentes familles de polymères conducteurs conjugués : les systèmes polyéniques, les systèmes aromatiques, les systèmes hétérocycliques aromatiques, les systèmes mixtes (aromatique-vinylénique) (Figure I.11).

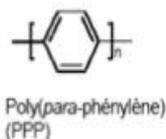
Polyénique



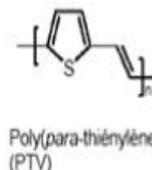
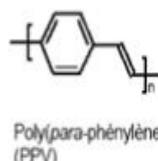
Aromatique hétéroatomique



Aromatique



Mixte



Aromatique hétérocyclique

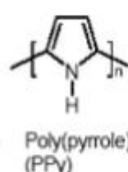
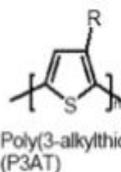
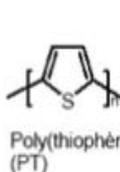


Figure I.11. Familles des polymères conducteurs intrinsèques (PCI) [49]

IV.4. Structure électronique et dopage des polymères π -conjugués

IV.4.1 Structure électronique des PCI

La structure électronique des polymères π -conjugués peut être décrite par une structure de bande. Pour expliquer cette structure de bande, le polyacétylène peut servir d'exemple

comme illustré sur la Figure I.12. Pour la molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et l'inoccupée de plus basse énergie (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont respectivement les orbitales liante π et anti-liante π^* . L'ajout de motifs conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaire de type π ainsi qu'à une diminution de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO due à un plus fort recouvrement orbitalaire.

Quand le nombre de motifs est élevé, les niveaux liants et anti-liants discrets sont de moins en moins discernables et le système peut être décrit par deux bandes énergétiques séparées par une bande interdite ou gap énergétique : la bande issue de la HOMO est appelée Bande de Valence (BV) et celle issue de la LUMO, Bande de Conduction (BC) [50].

Le principe des bandes est identique pour les autres polymères π -conjugués même si la difficulté à les déterminer précisément s'accroît avec la complexité de l'architecture de la chaîne macromoléculaire π -conjuguée considérée [51].

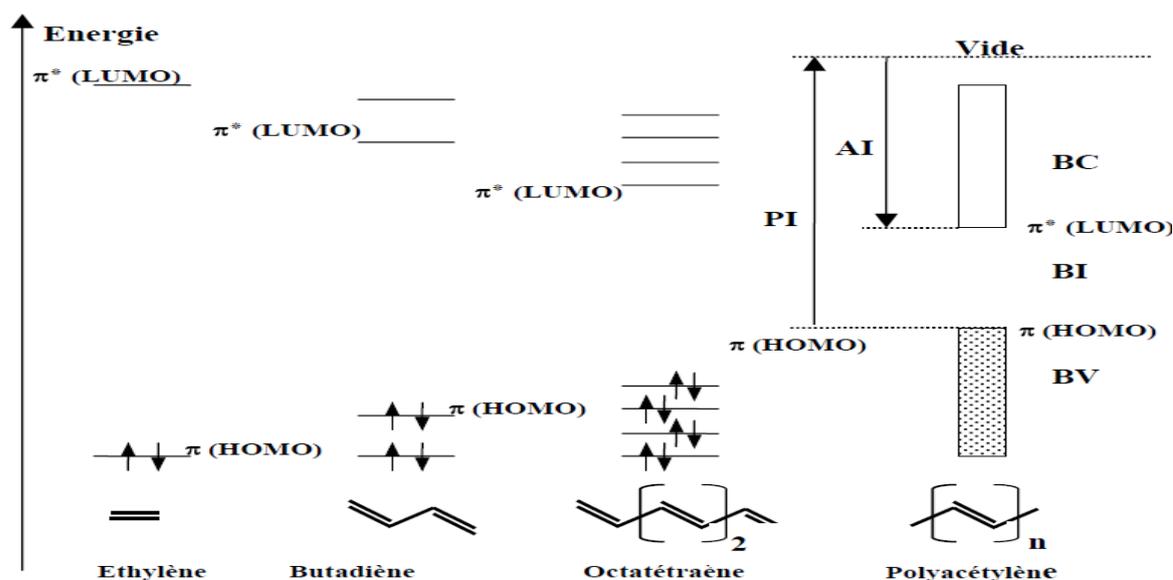


Figure I.12. Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polymères conjugués [52]

Le modèle de la théorie des bandes permet de distinguer les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants par la largeur de leur gap (Figure I.13)

Les isolants: Un matériau est dit isolant lorsque le gap entre la bande de valence et la bande de conduction est supérieur à 5 eV [53]. L'excitation par voie thermique des porteurs dans la BC est très difficile.

Les semi-conducteurs: la largeur de gap est comprise entre 0 et environ 2 à 3 eV. A température nulle, la BV est complètement remplie et la BC est vide. Les porteurs

de charge peuvent être activés par diverses stimulations, notamment thermiques et optiques [54].

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

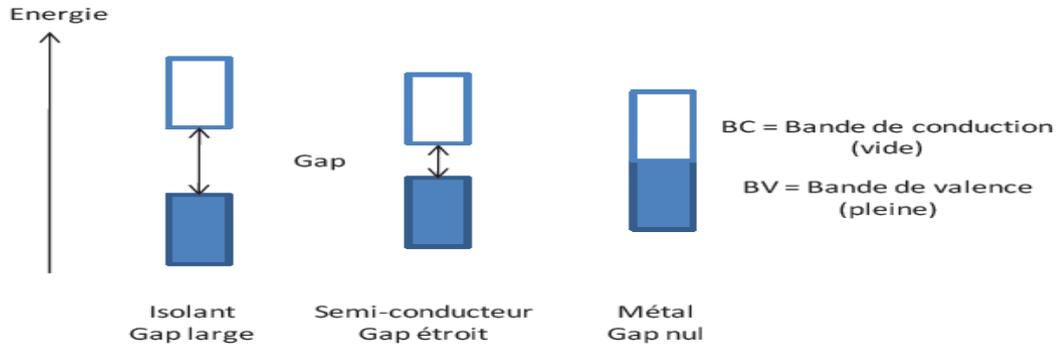


Figure I.13. Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur

Dans cette classification, les polymères conducteurs non dopés sont des semi-conducteurs à grand gap ou des isolants. Des modifications chimiques de la structure du polymère permettent de moduler la valeur du gap ainsi que la position des bandes grâce à l'ajout de charges. Le dopage peut ainsi permettre d'augmenter considérablement la conductivité pour atteindre des valeurs comparables à celles des métaux (Figure I.14) [55].

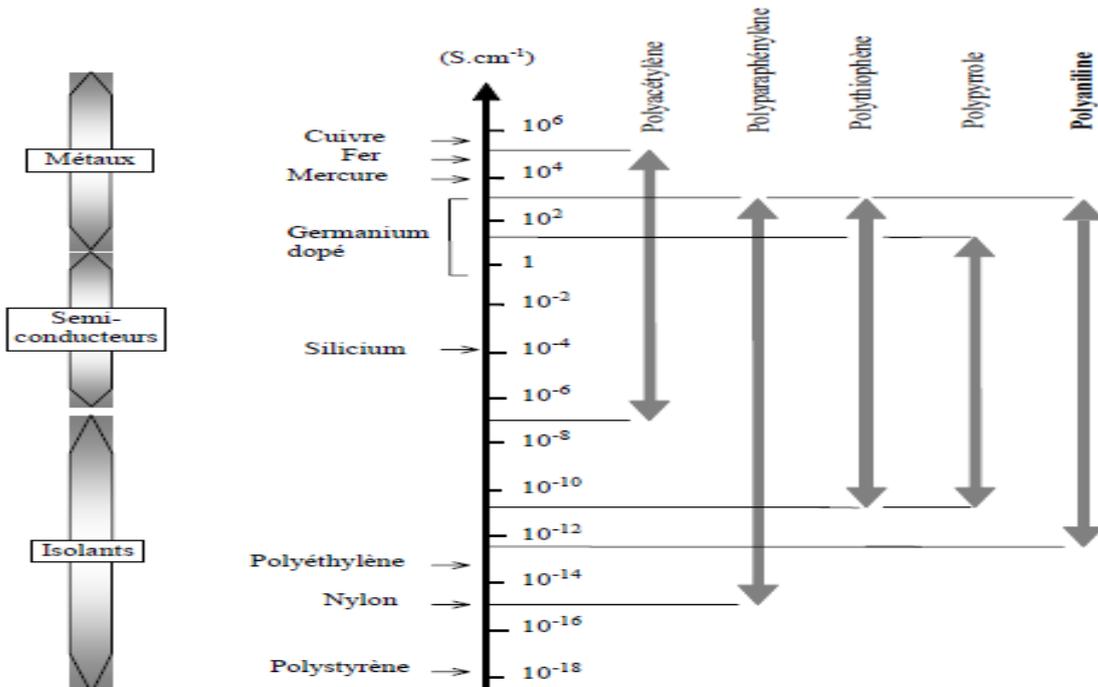
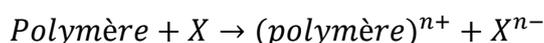


Figure I.14. Conductivité de divers PC (différents taux de dopage) et de matériaux classiques à 300 K [54]

IV.4.2. Génération de charges dans le polymère (Dopage)

Doper un polymère conjugué consiste généralement à donner (réduire) ou à extraire (oxyder) de celui-ci des électrons. Ce mécanisme entraîne la modification de la structure de la molécule (la géométrie) et par là même la modification des propriétés électroniques (la conductivité) et optique (la couleur) des polymères. Ces changements peuvent induire une augmentation de la conductivité jusqu'à 10^4 S.cm [56] ainsi les polymères deviennent conducteurs. Le dopage par des molécules accepteuses d'électrons correspond à une oxydation partielle du système π qui consiste en la création des sites déficients en électrons à l'intérieur du réseau, donc des trous positifs (polycations). La neutralité électrique est assurée par l'insertion de la quantité correspondante d'anions dans la matrice polymère.

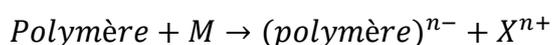
Dopage de type **p** :



Où X : I₂, Br₂, AsF₅, etc.

Le dopage par des molécules donneuses d'électrons produit une réduction partielle du polymère qui consiste en la création de sites riches en électrons (polyanions). La neutralité électrique est assurée par l'insertion de cations provenant du dopant.

Dopage de type **n** :



Où M : Na, Li, etc.

Chacun des trous ou des électrons contribue à la conductivité électrique des semi-conducteurs, comme porteurs de charge, en formant des défauts (déformations) qui se délocalisent le long des chaînes polymériques [57].

C'est la nature des porteurs de charge qui détermine le type de dopage du polymère. Le dopage **p** correspond à une conduction par mobilité des trous tandis que le dopage **n** correspond à une mobilité des électrons dans le polymère.

Il existe différentes méthodes de dopage : le dopage chimique, le dopage électrochimique ou encore le dopage par implantation ionique.

a) Le Dopage chimique

Le dopage chimique consiste :

- ✓ d'une part, à extraire des électrons de la chaîne polymère (par oxydation) ou à injecter des électrons dans la chaîne polymère (par réduction) ;

- ✓ d'autre part, à introduire au voisinage de celle-ci des contre-ions, appelés dopants, de façon à assurer l'électro-neutralité.

Le polymère est donc un polyélectrolyte (chaîne polymère contenant une densité de charges positives ou négatives importante) entouré de contre-ions rendant l'ensemble électriquement neutre. Suivant la nature chimique du monomère (thiophène, aniline, pyrrole,...) et le mode de synthèse choisi, il sera possible d'obtenir le polymère soit directement sous sa forme conductrice (dopée) soit sous sa forme neutre (non-dopée).

Le dopage chimique contrairement au dopage des semi-conducteurs inorganiques est un processus réversible (Figure I.15) [58].

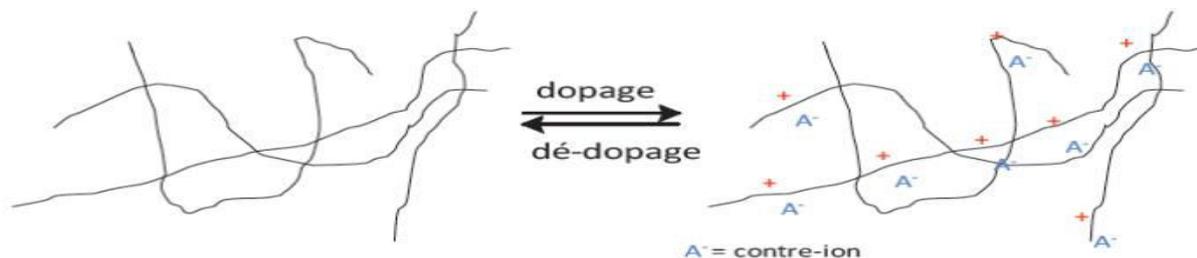


Figure I.15. Processus du dopage chimique réversible

b) Le dopage électrochimique

Le dopage électrochimique a été utilisé pour parvenir à doper partiellement et de manière homogène un polymère conducteur. Ici, le polymère à doper est placé sur une électrode métallique et plongé dans une solution organique. L'application d'une tension entre cette électrode et l'électrode de référence (Li, Pt), entraîne par passage du courant, l'ionisation du polymère et par conséquent, son dopage. Ce type de dopage est plus homogène et facilement contrôlable que le dopage chimique. De plus, il peut permettre le dépôt d'un film mince de polymère dopé ou non sur une électrode métallique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini par la tension entre le polymère et la contre-électrode [59].

c) Le dopage par implantation ionique

Il s'agit de bombarder les films de polymères par des ions alcalins (Na^+ , Cs^+ ...) et de générer ainsi, des défauts par rupture des liaisons chimiques. Cette technique peu utilisée car coûteuse et destructive, elle permet de doper des films de polyparaphénylène [55].

IV.5. Applications des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs intrinsèques possèdent des propriétés particulières comme l'existence de divers états redox, l'aptitude à bien conduire à la fois les ions et les électrons (conduction mixte), la stabilité, la facilité de mise en forme, la légèreté, la structure poreuse et

l'activité catalytique. Toutes ces propriétés suscitent un intérêt grandissant tant pour la recherche académique qu'industrielle qui débouchent sur des applications pratiques importantes selon la forme semi-conductrice ou conductrice des polymères intrinsèques (Tableau I.4).

Tableau I.4. Domaines d'applications des polymères conducteurs [60]

Applications utilisant les polymères à l'état dopé (conducteur)	Matériaux électrostatiques Adhésifs conducteurs Blindage électromagnétique Revêtements anti-statiques Revêtements anti-corrosion Peintures conductrices Matrices polymères pour la catalyse hétérogène.
Applications utilisant le dopage et dédopage des polymères	Electrochromisme Muscles artificiels Capteurs chimiques, biochimiques, thermiques Batteries rechargeables
Applications utilisant les polymères à l'état non-dopé (semi-conducteur)	Electronique moléculaire et organique Dispositifs électriques d'affichage (LED, ...) Membranes échangeuses d'ions Câble haute tension à isolation synthétique

Récemment, les recherches scientifiques ont montré que les polymères conducteurs nanostructurés améliorent les performances des applications technologiques grâce à leurs propriétés uniques liées à leur structuration à l'échelle nanométrique [61]. Dans la suite de cette étude, nous nous intéressons à l'étude des polymères conducteurs nanostructurés utilisés dans le domaine du stockage de l'énergie.

IV.6. Synthèse des polymères conducteurs nanostructurés [62]

Les polymères conducteurs sont des matériaux largement utilisés dans des dispositifs de stockage de l'énergie. Il existe plusieurs avantages de l'utilisation des polymères conducteurs nanostructurés comme matériaux d'électrodes dans ces dispositifs : 1) une conductivité électrique élevée, 2) une large surface spécifique, 3) une grande surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte, ce qui conduit à des taux élevés de charge/décharge, et 4) la facilité du transport d'électrons et des ions, etc.

Les polymères conducteurs nanostructurés peuvent être synthétisés par différentes techniques, notamment les techniques de lithographie qui sont couramment utilisées malgré l'implication de solvants et traitements thermiques mal supportés par les polymères conducteurs [63], la polymérisation diluée, ou encore la méthode dite avec gabarit (ou « template »). Nous présenterons dans ce qui suit la description de la méthode de polymérisation dite de « template » qui est utilisée dans notre démarche expérimentale.

IV.6.1. Méthode avec gabarit (ou « Template »)

La méthode « template » utilise soit des « templates » souples [64] soit des « templates » durs [65]

IV.6.1.1. Méthode template souple

Cette méthode, appelée aussi méthode d'auto-assemblage, emploie des micelles formées par des agents tensioactifs pour confiner la polymérisation des monomères. Cette méthode englobe la polymérisation par microémulsion et la polymérisation par microémulsion inverse [66], dans lesquelles des tensioactifs sont impliqués.

a) La microémulsion est une solution micellaire transparente, isotrope et, contrairement à l'émulsion, elle est thermodynamiquement stable. Ce système est constitué d'une phase huileuse, d'eau et de tensioactif. La polymérisation par microémulsion permet l'obtention des nanoparticules de polymère conducteur avec un bon contrôle de la taille des nanoparticules. La structure et la concentration des tensioactifs sont des facteurs critiques pour le contrôle de la morphologie des produits. Jang et al. ont synthétisé le polypyrrole par microémulsion en utilisant un tensioactif cationique. La taille des nanoparticules de polypyrrole a bien été contrôlée pour avoir une taille inférieure à 5 nm. **La Figure I.16 (a)** montre un diagramme schématique de la synthèse de nano-sphères creuses de polypyrrole par microémulsion et sa conversion en carbone réalisée par J. Jang et al. [67].

b) La polymérisation par microémulsion inverse permet la synthèse de polymères conducteurs sous forme de nanoparticules monodispersées, nanotubes et nano-baguettes avec une morphologie contrôlée par les interactions entre les ions et le tensioactif. Jang et al. [68] ont synthétisé des nanotubes de polypyrrole par la microémulsion inverse en utilisant les réactifs sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT) et FeCl_3 . La phase micellaire a été développée à travers l'interaction coopérative entre la solution aqueuse de FeCl_3 et AOT dans un solvant apolaire. Le pyrrole dissous dans l'eau est polymérisé à la surface de la micelle grâce à FeCl_3 . Le diamètre du nanotube augmente avec l'augmentation du rapport massique FeCl_3/AOT et avec l'augmentation de la température de synthèse, ce qui conduit à l'augmentation de la conductivité du polypyrrole. **La Figure I.16 (b)** montre un diagramme schématique de cette polymérisation.

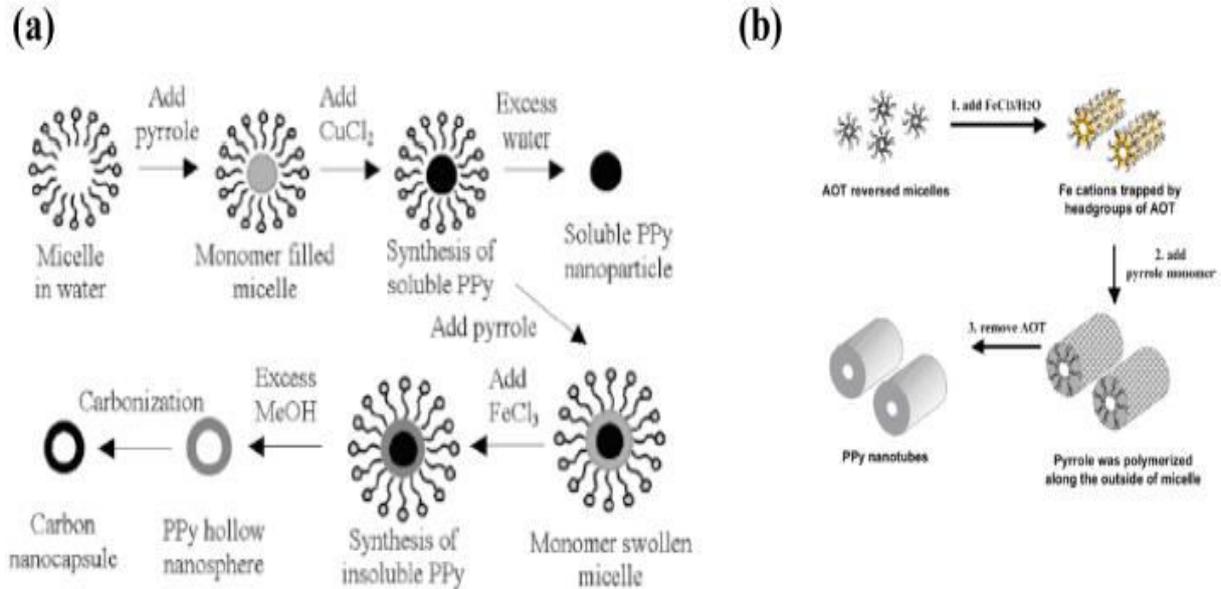


Figure I.16. (a) Diagramme schématique représentant la synthèse de nanosphères creuses de polypyrrole par microémulsion et sa conversion en carbone [67].

(b) Diagramme schématique représentant la fabrication du polypyrrole en utilisant la polymérisation par microémulsion inverse [68].

IV.6.1.2. Méthode template dur

Cette méthode emploie des « templates » physiques tels que les particules colloïdales et d'autres « templates » sous forme de tunnels nanométriques comme l'oxyde d'alumine anodisé (AAO) ou encore les « templates » mésoporeux silice/carbone sur lesquels se déposent les polymères conducteurs (Figure I.17).

Pour une synthèse utilisant des micro/nanoparticules comme « templates », le monomère est polymérisé à la surface du « template » [69], ce qui donne une structure cœur/coquille [70]. Après l'enlèvement du « template », des nano-capsules peuvent être obtenues [71]. Les « templates durs » les plus communément utilisés comprennent les nanoparticules d'oxydes inorganiques mono-dispersées [72] et les microsphères polymériques [73].

Les « templates » les plus utilisés et commercialement disponibles sont la membrane d'oxyde d'alumine anodisé (AAO) [74], la membrane de polycarbonate (PC) [75], les zéolites [76] et le carbone mésoporeux. Cependant, l'enlèvement de ces « templates » après polymérisation affecte souvent les structures creuses et les propriétés des polymères conducteurs.

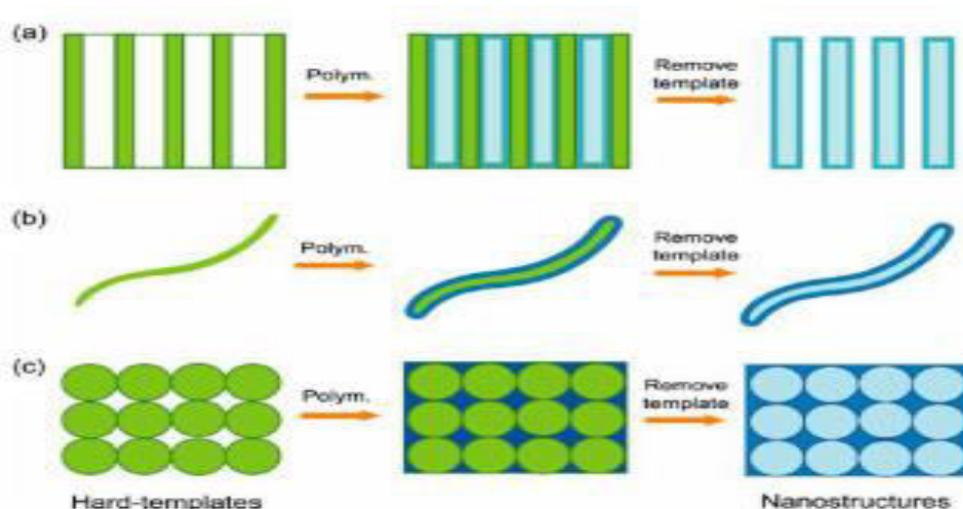


Figure I.17. Diagramme schématique représentant les différentes formes de « templates durs » utilisés pour la synthèse des polymères conducteurs nanostructurés. (a) membrane poreuse, (b) nano-fibres, (c) particules colloïdales [77]

IV.6.2. Utilisation simultanée d'agents oxydants et de templates

Ce type de « template » peut initier la polymérisation du monomère par une réaction d'oxydation, tout en transmettant sa morphologie au polymère conducteur formé [61]. Cette méthode est simple et réalisée en une seule étape, puisque ce type de « template » se réduit et passe éventuellement en solution sous forme d'ions solubles, ce qui donne naissance à un polymère pur.

Pan et al. [78] ont synthétisé de la polyaniline par l'utilisation de nanofils de β - MnO_2 où ce dernier a réagi comme agent d'oxydation et « template » simultanément. La polyaniline formée a une morphologie similaire à celle du MnO_2 . La réduction de MnO_2 en ions solubles en solution a conduit à l'obtention de nanotubes de polyaniline pure. Cependant, Gemeay et al.[79] ont synthétisé la polyaniline par voie chimique en ajoutant la poudre de β - MnO_2 , sous forme de micro-baguettes, comme agent d'oxydation à une solution acide contenant le monomère aniline. Les résultats ont montré la synthèse d'un composite polyaniline/ MnO_2 sous forme de larges agrégats d'un diamètre moyen allant jusqu'à 20 μm .

V. Le polypyrrole (PPy)

Le polypyrrole est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés en raison de ses propriétés conductrices, de sa bonne stabilité mécanique, de sa bonne stabilité contre les influences environnementales et pour ses propriétés redox intéressantes.

Le polypyrrole est un polymère conducteur, à l'état dopé, dont les propriétés électriques sont les plus stables en présence d'air à cause de ses chaînes du polymère hautement conjuguées [80]. Il présente toutefois une vulnérabilité à l'atmosphère lorsqu'il est à l'état neutre. Il existe

plusieurs manières pour synthétiser le polymère avec une conductivité déterminée et une capacité de former des homopolymères ou des composites avec des propriétés mécaniques optimales [81].

V.1. Structure chimique du polypyrrole

Le polypyrrole, contrairement au transpolyacétylène, possède un état fondamental non dégénéré [82].

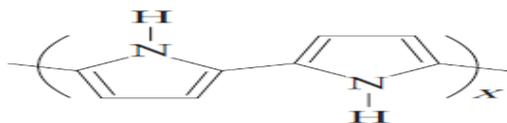


Figure I.18. Structure chimique du polypyrrole [83]

Le polypyrrole est formé d'unités de pyrrole couplées aux positions 2 et 5 (**Figure I.18**), cette structure fournit un degré maximal de conjugaison et par conséquent la conductivité la plus élevée. Cependant, il existe des unités de pyrrole liées aux positions 2 et 3, ce qui introduit des défauts dans l'architecture de la chaîne linéaire et hypothétique du polymère, défauts qui réduisent la longueur des chaînes latérales et, donc la conductivité du polymère. Les unités de pyrrole peuvent se regrouper de façon désordonnée parce que l'oxydation initiale des monomères de pyrrole produit des cations radicalaires qui sont très réactifs. Bien que les liaisons 2,5 soient théoriquement favorisées, les liaisons 2,3, qui sont moins souhaitables, ne requièrent pas beaucoup plus d'énergie [81].

V.2. Méthodes de synthèse

La synthèse du polypyrrole peut être réalisée chimiquement ou électrochimiquement. La synthèse chimique conduit fréquemment à l'obtention d'un polymère poudreux peu conducteur et peu soluble. En revanche, la polymérisation électrochimique qui permet d'obtenir des films d'épaisseur variable (quelques dizaines de nanomètres à quelques millimètres).

V.2.1. Synthèse chimique

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution (différents solvants possibles : eau, benzène, éthanol, [84] acide sulfonique [85] ...), en y ajoutant un agent oxydant (FeCl_3 , persulfate d'ammonium, Cu^{2+} , AlCl_3 , Ag^{2+} ...). Dans un milieu suffisamment oxydant [86], le pyrrole polymérise en se liant par la position α en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est chargé positivement, l'électroneutralité étant assurée par la présence d'un anion, le polymère

obtenu est directement sous forme dopée. Les mécanismes de polymérisation du pyrrole sont complexes, [87] on peut en donner un schéma simplifié correspondant à la réaction de polymérisation du pyrrole en présence de FeCl_3 :

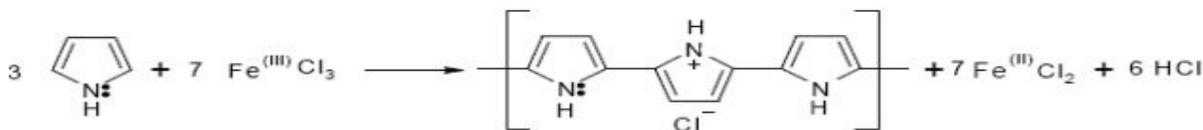


Figure I.19. Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique [88].

V.2.1.1. Optimisation de la réaction de polymérisation

Pour améliorer les propriétés des produits obtenus (rendement, stabilité, conductivité, morphologie) différents auteurs ont fait varier l'oxydant, le rapport oxydant/pyrrole, le solvant, le temps de réaction ou la température.

a. Choix de l'amorceur

Il est préférable de choisir un métal de transition comme amorceur, qui doit être un oxydant. Les composés à métaux de transition les plus utilisés sont à base de fer (III), tels que FeCl_3 ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, de cuivre (II), tels que CuBr_2 ou CuCl_2 . En pratique Fe^{3+} est principalement utilisé sous la forme FeCl_3 qui n'induit pas de réaction secondaire et dont la forme réduite Fe^{2+} est facilement éliminable du polymère [89].

b. Rapport oxydant/pyrrole

Les auteurs utilisent en général un rapport oxydant/pyrrole de 2.2 à 2.4, correspondant à 2 molécules d'oxydant par cycle de pyrrole pour permettre la polymérisation et 0.2 à 0.4 pour le dopage du polymère (sans dopant ajouté). Meyers a vérifié que le rendement croît linéairement pour des rapports de 0 à 2 avant de se stabiliser pour des rapports supérieurs [90].

c. Choix du solvant

Le solvant idéal est celui dans lequel l'oxydant et le monomère sont solubles et qui permet d'obtenir un polymère de bonne qualité. L'eau, les alcools, l'éther ou des mélanges de ces derniers [91] ont été utilisés. De manière générale, les solvants portiques conduisent à des polymères présentant une meilleure conductivité. Pour des raisons de simplicité de mise en œuvre nous nous sommes limités à l'usage d'eau distillée, comme ceci est souvent le cas dans la littérature.

V.2.2. Synthèse électrochimique du polypyrrole

La première préparation électrochimique du polypyrrole a été réalisée en 1968 par Bocchi et coll. en solution diluée d'acide sulfurique [92]. En générale cette oxydation électrochimique

de pyrrole forme un film de polymères conducteur sur la surface de l'électrode actif sous forme de couche mince [93], [94] qui se déroule en trois étapes :

- ✓ **Initiation** : formation d'un radical cationique de monomère par oxydation électrochimique ;
- ✓ **Propagation** : combinaison de deux radicaux cationique de monomère (ou oligomère) suivi par la perte de deux ions d'hydrogène. La propagation continue par réoxydation du bipyrrole et la combinaison supplémentaire des radicaux ;
- ✓ **Terminaison** : se produit quand aucun monomère supplémentaire n'est présent pour la polymérisation oxydative ou réactions de terminaison de la chaîne de polypyrrole [94].

Plusieurs mécanismes ont été proposés qui diffèrent par leur étape d'initiation qui peut être soit un transfert d'électrons, soit de protons ou encore la formation d'un radical. De plus, d'autres facteurs tels que la nature de l'électrolyte, la température et le pH, peuvent avoir une influence sur le mécanisme de la réaction d'électropolymérisation du pyrrole. Cette technique d'élaboration du polypyrrole par électropolymérisation permet de contrôler l'épaisseur du polymère qui est fonction de la charge et du temps de polymérisation appliqués [94].

L'avantage de la polymérisation électrochimique en sélectionnant un électrolyte appropriée, offre un choix beaucoup plus large de cations et d'anions utiliser comme des ions pour le dopage est possible [92].

V.3. Synthèse chimique de polypyrrole nanocomposites

Comme tous les autres polymères conducteurs, le polypyrrole utilisé dans les supercondensateurs présente une capacité spécifique élevée mais une stabilité cyclique faible. Pour cela, plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'amélioration de ses performances par la synthèse des matériaux nanocomposites à base de polypyrrole associés à un ou deux composants tels que des matériaux carbonés, des oxydes nanométriques ou d'autres polymères conducteurs [95], etc. La synergie entre les polymères conducteurs et les oxydes métalliques de transition conduit à l'obtention de nanocomposites avec de nouvelles fonctionnalités permettant leur utilisation dans de nouvelles applications. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la synthèse des nanocomposites polymère conducteur/oxyde métallique. La synthèse chimique des polymères conducteurs est réalisée souvent dans un milieu acide qui permet d'augmenter la conductivité du polymère conducteur. Récemment, des chercheurs ont pu synthétiser des polymères conducteurs nanostructurés en absence d'acide ou en milieu basique [96], et par conséquent des polymères conducteurs nanocomposites ont été synthétisés dans les mêmes conditions

[97]. Des études ont montré que la variation de la valeur du rapport molaire monomère/oxyde conduit à la synthèse de différentes morphologies de nanocomposites [98]. La polymérisation en phase vapeur est une autre méthode de synthèse. Des nanocables de PPy/TiO₂ peuvent être synthétisés par la polymérisation du pyrrole à la surface de nanofibres de TiO₂ en présence de l'oxydant FeCl₃. Les nanofibres de TiO₂ ont une surface rugueuse présentant des vides, ce qui est favorable pour le dépôt de l'oxydant FeCl₃ à leur surface. Ainsi, le monomère pyrrole en contact avec l'oxydant se polymérise à la surface des nanofibres de TiO₂ [99] conduisant ainsi à la formation de nanocables. Dans le cas du MnO₂, différentes méthodes de synthèse ont été utilisées. En effet, J. Zang et X. Li [100] ont synthétisé le nanocomposite PPy/MnO₂ par ajout de l'oxydant KMnO₄, dissout dans l'eau, à une solution acide contenant le monomère pyrrole. La polymérisation du pyrrole a été initiée par l'oxydant KMnO₄ qui s'est réduit en MnO₂. Les résultats ont montré la synthèse du nanocomposite PPy/MnO₂ sous forme de nano-baguettes de MnO₂ recouvertes par une fine couche du polypyrrole. L'oxydant KMnO₄ a été utilisé également pour la synthèse du nanocomposite ternaire à base du nanotube de carbone, polypyrrole et le bioxyde de manganèse (NTC/PPy/MnO₂) utilisé dans les supercondensateurs [101]. J. Li et al. [102] ont synthétisé le nanocomposite PPy/MnO₂ en présence du complexe FeCl₃/méthyle orange. Ces chercheurs ont synthétisé au préalable du MnO₂ nanostructuré par voie chimique et ils l'ont ajouté à une solution contenant le complexe FeCl₃/méthyle orange. Pendant l'agitation de la solution, le monomère pyrrole a été ajouté progressivement. L'agitation a été maintenue pendant 24h à une température basse (-5 à 0°C). Les résultats ont révélé qu'une partie de la poudre de MnO₂ a participé à l'oxydation du monomère, ce qui a conduit à la synthèse du nanocomposite PPy/MnO₂.

Références bibliographiques

- [1] <http://www.ampere.cnrs.fr/parcourspedagogique/zoom/18e/bouteilleleyde/>
- [2] http://www.physique.vije.net/1STI/electricite_m.php?page=condensateurs1
- [3] Conway, B.E., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* 1999, New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers.
- [4] Conway, B.E., Birss, V., and Wojtowicz, J., The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 1997. 66(1-2): p. 1-14.
- [5] Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., Dong, H., Li, X., and Zhang, L., Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. 34(11): p. 4889-4899.
- [6] M. Endo, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, K. Ishii, *Carbon science*, 1, 117-128 (2001)
- [7] IEA, "Report on the first phase of the IEA implementing agreement for hybrid electric vehicle technology and programmes - 1993-1999," International Energy Agency, Paris (1999)
- [8] J-C. Lassègues ; *Supercondensateurs ; Techniques de l'Ingénieur Référence D3334*, 10 mai (2001).
- [9] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang; *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 797.
- [10] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer (1999).
- [11] Fievet P. and Szymczyk A. ; *Comptes Rendus Chimie*, 5 (2002) 493-505.
- [12] E. Perricone; *Mise au point d'électrolytes innovants et performants pour supercondensateurs ; Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France (2011).*
- [13] Simon P. and Burke A. ; *The Electrochemical Society, Interface ; 17 (Spring 2008).*
- [14] Wasserscheid P. and Keim W. ; *Angewandte Chemie ; 39 (2000) 3772-3789.*
- [15] 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).*
- [16] Conway, B.E., Birss, V., and Wojtowicz, J., The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *Journal of Power Sources*,

1997. 66(1–2): p. 1-14.
- [17] Conway, B.E., Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage. *Journal of The Electrochemical Society*, 1991. 138(6): p. 1539-1548.
- [18] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, C. J. Howad, *Austral. J. Chem.*, 1993, 46, 939.
- [19] J. B. Fernandes, B. D. Dessai, V. N. Kamat Dalal, *J. Power Sources*, 16 (1985).
- [20] Y. Chabre, J. Pannetier, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 369 (1995) 97.
- [21] C. M. Julien, M. Massot, *Proceedings of the International Workshop, Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing*, 2004, Sofia, Bulgaria.
- [22] S. Turner, J. E. Post, *Am. Minerol.*, 1988, 73, 1055 -1061.
- [23] J. E. Post, D. L. Bish, *Am. Minerol.*, 1988, 73, 861 - 869.
- [24] S-L. Chou, J-Z. Wang, S-Y. Chew, H-K. Liu, S-X. Dou, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1724.
- [25] J. Zhang, W. Chu, J. Jiang, X.S. Zhao; *Nanotechnology* 22 (2011) 125703.
- [26] H-J. Cui, H-Z. Huang, M-L. Fu, B-L. Yuan, W. Pearl; *Catal. Commun.* 12 (2011) 1339.
- [27] G.H. Yue, P.X. Yan, D. Yan, D.M. Qu, X.Y. Fan, M.X. Wang, H.T. Sheng; *J. Cryst. Growth* 294 (2006) 385.
- [28] Y. Li, J. Wang, Y. Zhang, M.N. Banis, J. Liu, D. Geng, R. Li, X. Sun; *J. Colloid Interface Sci.* 369 (2012) 123.
- [29] H-E. Wang, Z. Lu, D. Qian, S. Fang, J. Zhang, *J. Alloys Compd.* 466 (2008) 250.
- [30] X. Zhang, W. Yang, J. Yang, D.G. Evans; *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 716.
- [31] X. Fu, J. Feng, H. Wang, K.M. Ng; *Nanotechnol.* 20 (2009) 375601.
- [32] W. Xiao, H. Xia, Jerry Y.H. Fuh, L. Lu; *J. Power Sources* 193 (2009) 935.
- [33] H. Guan, G. Chen, S. Zhang, Y. Wang; *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 639.
- [34] X. Huang, D. Lv, H. Yue, A. Attia, Y. Yang; *Nanotechnol.* 19 (2008) 225606.
- [35] J. Liu, V. Makwana, J. Cai, S.L. Sui, M. Aindow; *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9185.
- [36] SARANTOPOULOS Christos; Thèse: «Photocatalyseurs a base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux»; Institut National Polytechnique de Toulouse; 2007.
- [37] BOUNA Lahcen; Thèse: «Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux»; Université de Toulouse; 2012.

- [38] SIMON Pardis; «Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser - Etude des propriétés optiques et de la structure électronique»; Université Paris Sud XI; 2011.
- [39] HOUMARD Manuel; Thèse: «Revêtement sol-gel TiO₂-SiO₂ naturellement superhydrophiles visent à développer des surfaces à nettoyabilité accrue»; Institut polytechnique de Grenoble; 2009.
- [40] PIGHINI Catherine; Thèse: «Synthèses de nanocristaux de TiO₂ Anatase a distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface»; Université de Bourgogne; 2006.
- [41] Attias A.-J. ; Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques ; Techniques de l'Ingénieur, (2002).
- [42] Lassègues J.-C., Supercondensateurs ; Techniques de l'Ingénieur ; (2001).
- [43] Mastragostino M., Arbizzani C. and Soavi F. ; Solid State Ionics ; 148 (2002) 493-498.
- [44] Arbizzani C., Mastragostino M., and Soavi F. ; Journal of Power Sources ; 100 (2001) 164-170.
- [45] G. Odian; Principles of polymerization; 4ème Ed. Wiley Interscience, New York (2004).
- [46] Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C. K.; Heeger, A.J.; J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, (16), 578.
- [47] L.S. Tan, S.R. Simko, S.J. Bai, R.A. Vaia, B.E. Taylor, M.D. Houtz, M.D. Jr Alexander, R.J. Spry; J. Polym. Sci. B 39 (2001) 2539.
- [48] Kurian, Mary; Galvin, Mary E.; Trapa, Patrick E.; Sadoway, Donald R.; Mayes, Anne M. Electrochim. Acta, 2005, 50(10), 2125.
- [49] P. Renaud; "Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs". Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, France (2004).
- [50] FABIANO Silia; Thèse: «Immobilisation d'enzymes dans des films de polymères conducteur : Le PEDT»; Université Claude Bernard; 2002.
- [51] ALAN G MacDIARMID, ALAN J. HEEGER; «Organic metals and semiconductors: the chemistry of polyacetylene, (CH)_x, and its derivatives»; Synthetic Metals; 1979/80.
- [52] RMILI Hatem; Thèse: «Etude, réalisation et caractérisation d'une antenne plaquée en Polyaniline fonctionnant à 10 GHz»; Université Bordeaux I; 2004.

- [53] NAUDIN Eric; Thèse: « Caractérisation Physico-Chimique des Composants d'une Supercapacité Electrochimique a Base de Poymères Conducteurs»; Université de Montréal; 2001.
- [54] RENAUD Payerne; Thèse: «Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs»; Université Joseph Fourier - Grenoble I; 2004.
- [55] BALLETT Jérôme; Thèse: «Contribution à la réalisation de composants électroniques organiques à base de poly (3-octylthiophene) »; Université Paul Sabatier; 2006.
- [56] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis,
- [57] A. Adhikari; "Conducting Polyaniline and Polypyrrole: Studies of their catalytic properties"; Thèse de Doctorat, Université de Pune, India (2004).
- [58] BOUHADID Myriam; Thèse: «Conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques»; Université de PAU et des Pays de l'Adour; 2008.
- [59] BOHLI Nadra; Thèse: «Etude physique de la formation de films à base de polymères conducteurs et applications en micro-électronique»; Université Bordeaux 1; 2009.
- [60] PANOZZO Sophie; Thèse: «Etude des propriétés électroniques de nouveaux composés organiques électroluminescents»; Université Joseph Fourier - Grenoble 1; 2003.
- [61] L. Pan, H. Qiu, C. Dou, Y. Li, L. Pu, J. Xu, Y. Shi ; Int. J. Mol. Sci. 11 (2010) 2636.
- [62] J. Jang; Adv. Polym. Sci. 199 (2006) 189.
- [63] P. Voisin; Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV: étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique ; Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble, France (2007).
- [64] H. Qiu, S. Qi, D. Wang, J. Wang, X. Wu; Synth. Met. (160) (11-12) (2010) 1179.
- [65] K-R. Lee, Y-U. Kwon; Nano: Brief reports and reviews (5) (2) (2010) 75.
- [66] B. Wessling; Adv. Mater. 5 (1993) 300.
- [67] J. Jang, X.L. Li, J.H. Oh; Chem. Commun. 7 (2004) 794.
- [68] J. Jang, H. Yoon; Chem. Commun. 6 (2003) 720.
- [69] P. Beadle, S.P. Armes, S. Gottesfeld, C. Mombourquette, R. Houlton, W.D. Andrews, S.F. Agnew; Macromolecules 25 (1992) 2526.
- [70] Z. Niu, J. Liu, L.A. Lee, M.A. Bruckman, D. Zhao, G. Koley, Q. Wang; Nano Lett. 7 (2007) 3729.

- [71] L. Shyh-Chyang, Y. Hsiao-hua, A. Wan, H. Yu, J.Y. Ying; *Small* 4 (2008) 2051.
- [72] Z.W. Niu, Z.H. Yang, Z.B. Hu, Y.F. Lu, C.C. Han; *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 949.
- [73] Q. Wu, Z.Q. Wang, G. Xue; *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1784.
- [74] C.R. Martin; *Science* 266 (1994) 1961.
- [75] S. Demoustier-Champagne, E. Ferain, C. Jérôme, R. Jérôme, R. Legras; *Eur. Polym. J.* 34(12) (1998) 1767.
- [76] C. Yan, C. Wang, J. Yao, L. Zhang, X. Liu; *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects* 333 (1–3) (2009) 115.
- [77] L. Xia, Z. Wei, M. Wan; *J. Colloid Interface Sci.* 341 (2010) 1.
- [78] L. Pan, L. Pu, Y. Shi, S. Song, Z. Xu, R. Zhang, Y. Zheng; *J. Adv. Mater.* 19 (2007) 416.
- [79] A.H. Gemeay, R.G. En-Sharkawy, I.A. Mansour, A.B. Zaki; *J. Colloid Interface Sci.* 308 (2007) 385.
- [80] ZHANG LINLI; «Propriétés électrochimiques d'un composite en polylactide/polypyrrole et synthèse électrochimique d'une membrane en polypyrrole»; Université Laval Québec; 2010.
- [81] AKKOUCH Adil; Thèse: «Incorporation de fibronectine et d'albumine de sérum bovin à un biopolymère composé de polypyrrole et de poly (l-acide lactique) pour promouvoir la régénération tissulaire»; Faculté de Médecine Université Laval Québec; 2008.
- [82] MARAVAL Céline; «Correlations structure/ Propriétés mécanique et électronique de composites conducteurs structuraux Polyepoxy- Polypyrrole - Tissu carbone»; Université de Paul Sabatier; 1999.
- [83] BEAUCAGE Shrish et RANE Gréeg; *Polymer Data Handbook: «Polypyrrole»*; Oxford University; 1999.
- [84] Lei, J.; Cai, Z.; Martin, C.R., *Synth. Met.*, 1992, 46, 53.
- [85] Shen, Y.; Wan, M.; *Synth. Met.*, 1998, 96, 127.
- [86] Toshima, N.; Ihata, O.; *Synth. Met.*, 1996, 79, 165.
- [87] T. Kazuyoshi, S. Tokushige, T. Michio, "Theoretical study of polymerization of pyrrole" *Synth. Met.*, 30, 271 (1989).
- [88] B. François, "Les polymères conducteurs: synthèse et dopage par voie chimique" *GFP* 9 87-135 (1993).
- [89] M. F. Planche, "Etudes des mécanismes de vieillissement du polymère conducteur

- polypyrrole et améliorations possibles". Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (1994).
- [90] R. E. Myers, "Chemical oxydative polymerization as a synthetic route to electrically conducting polypyrrole". *J. Electron. Mater.*, 15, 61 (1986).
- [91] T. Mandal, B. Mandal, "Ethylhydroxyethylcellulose stabilized polypyrrole dispersions". *Polymer*, 36, 1911, (1995).
- [92] Michael S Freund et Bhavanal Deore; «Self doped conducting polymers»; University of Manitoba Canada; 2007.
- [93] SAVILLE Paul; «Polypyrrole (Formation and Use) »;. Recherche et développement pour la défense Canada; 2005.
- [94] FORTIN Elodi; Thèse:«Microscopie électrochimique pour l'élaboration et la caractérisation de bio-assemblages sur électrode : application aux biopuces»; Université Joseph Fourier Grenoble I; 2005.
- [95] H. Mi, X. Zhang, X. Ye, S. Yang; *J. Power Sources* 176 (2008) 403.
- [96] X. Wang, N. Liu, X. Yan, W. Zhang, Y. Wei; *Chem. Lett.* 34 (2005) 42.
- [97] Z. Zhang, J. Deng, J. Shen, M. Wan, Z. Chen, Z. Zhang, M. Wan, Y. Wei; *Macromol. Rapid Commun.* 28 (2007) 585.
- [98] G. Song, J. Han, R. Guo; *Synth. Met.* 157 (2007) 170.
- [99] X. Lu, Q. Zhao, X. Liu, D. Wang, W. Zhang, C. Wang, Y. Wei; *Macromol. Rapid Commun.* 27 (2006) 430.
- [100] J. Zang and X. Li ; *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 10965.
- [101] S.R. Sivakkumar, J.M. Ko, D.Y. Kim, B.C. Kim, G.G. Wallace; *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7377.
- [102] J. Li, L. Cui, X. Zhang; *Appl. Surface Sci.* 256 (2010) 4339.

Dans cette partie, on expose en premier lieu les différents produits chimiques utilisés, ainsi les protocoles expérimentaux de synthèse. Les divers appareillages consacrés le long de ce manuscrit pour les caractérisations physiques, électriques et électrochimiques de nos poudres seront présentés, à savoir : IFTR, DRX, MEB-FEG, EDS, ATG, la mesure de la conductivité électrique par la méthode des quatre pointes, la voltampérogramme cyclique et l'impédance électrochimique.

I. Produits chimiques et réactifs utilisés :

Les produits chimiques et réactifs utilisés dans la polymérisation, caractérisation et analyses sont décrits dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1. Réactifs chimiques utilisés

Produits	Formule chimique	Aspect	Pureté (%)	Fournisseurs
Pyrrole	C ₄ H ₅ N	Liquide	97%	FLUKA
persulfate de sodium	Na ₂ S ₂ O ₈	Solide	98%	PROLABO
Sulfate de manganèse monohydraté	MnSO ₄ .H ₂ O	Solide	98%	PROLABO
Méthanol	CH ₃ OH	Liquide	99%	BIOCHEM
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	Solide	98%	PROLABO
Dioxyde de titane	TiO ₂	Solide	99%	BIOCHEM
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Liquide	95%	Prolabo
Acide chlorhydrique	HCl	Liquide	37%	PANREAC

II. Méthodes pde synthèse

II.1. Synthèse chimique du MnO₂ nanostructuré

Plusieurs études ont été menées pour l'optimisation des conditions de synthèse des différentes variétés cristallographiques de MnO₂ [1,2]. Notre objectif est de synthétiser la variété cristallographique γ - MnO₂ nanostructuré en vue de l'utiliser comme oxydant et gabarit (template) sacrificiel en même temps pour le pyrrole. Pour cela, nous avons utilisé la méthode chimique d'oxydation des ions Mn²⁺ afin d'obtenir la poudre de γ - MnO₂ nanostructuré [3,4].

A cet effet, deux solutions ont été mélangées sous agitation à 90°C pendant 24 heures [5], l'une contenant $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.53 mol.L^{-1}) et l'autre un agent oxydant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.53 mol.L^{-1}) dans 150 mL d'eau distillée. Les résultats obtenus lors de la caractérisation de cette poudre sont présentés dans le chapitre III.

II.2. Synthèse du polypyrrole pur et de ses nanocomposites

Dans le but d'améliorer la capacitance spécifique et la conductivité électrique et par conséquent l'amélioration des performances électrochimiques du polypyrrole nanocomposite, différents procédés de synthèse ont été utilisés avec optimisation de paramètres de polymérisation. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur des travaux déjà existants dans la littérature.

II.2.1. Synthèse de Polypyrrole par l'oxydant FeCl_3 (PPy(Cl))

Nous avons opté pour la procédure chimique dont les paramètres optimaux pour un rendement de polymérisation maximale selon l'étude réalisée par F. Hamidouche [6]. Les données sont présentées dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Paramètres de synthèse chimique du polypyrrole.

Oxydant	Rapport stoechiométrique Oxydant/monomère	Milieu de synthèse	Temps de réaction (h)	T (°C)
$(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	2,5	Eau distillée	2	Ambiante

Dans un ballon tricol contenant 50 ml d'eau distillée, on verse sous agitation et température ambiante 0,02 mole de pyrrole prélevé grâce à une pipette de précision. Après 15 minutes, on ajoute à la solution précédente, une solution de chlorure ferrique ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) avec un rapport molaire de $[\text{FeCl}_3]/[\text{Pyrrole}] = 2,5$. Le mélange réactionnel obtenu est maintenu sous agitation modérée pendant 3 h. En fin de réaction, on obtient un polymère sous forme d'un précipité noir qui est filtré et lavé plusieurs fois avant d'être séché dans une étuve entre 60 à 70°C pendant huit heures [7].

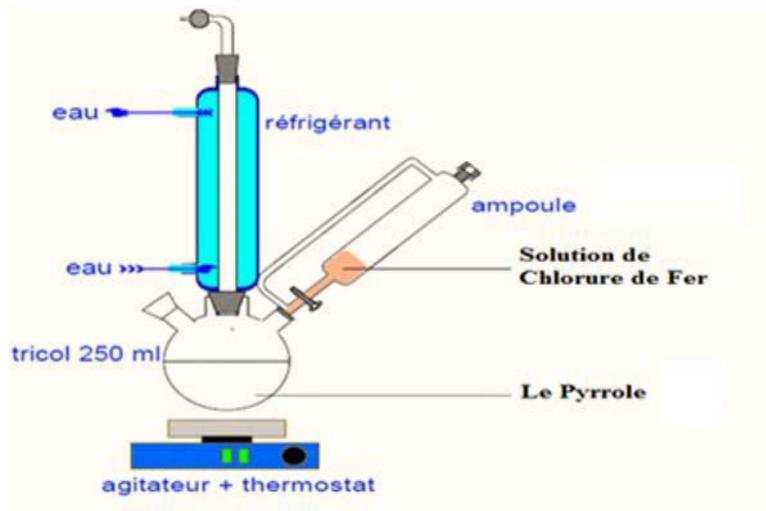


Figure II.1. Montage utilisé pour la synthèse de PPy(Cl)

III.2.2. Synthèse de nanocomposite PPy(Cl)/TiO₂

Dans une fiole de 100 cc contenant 50 ml d'eau distillée sous agitation, on introduit du TiO₂ comme renfort de rapport massique [TiO₂]/[Pyrrole] = 0,15. Une heure après, on ajoute 1,4 ml de pyrrole, qu'on laisse agiter pendant 4h et où une solution crémeuse est obtenue. La polymérisation est ensuite initiée par l'injection goutte à goutte de 50 ml d'une solution aqueuse oxydante de FeCl₃ préparée à 25°C. Après 3 h de polymérisation, les nanocomposites obtenus ont été filtrés, lavés d'abord avec l'eau pour enlever les traces d'oxydant et de pyrrole non réagis, ensuite avec le méthanol pour enlever les oligomères restantes. Enfin, les nanocomposites obtenus sont séchés dans une étuve entre 60 à 70°C pendant huit heures. La polymérisation est réalisée selon l'organigramme suivant :

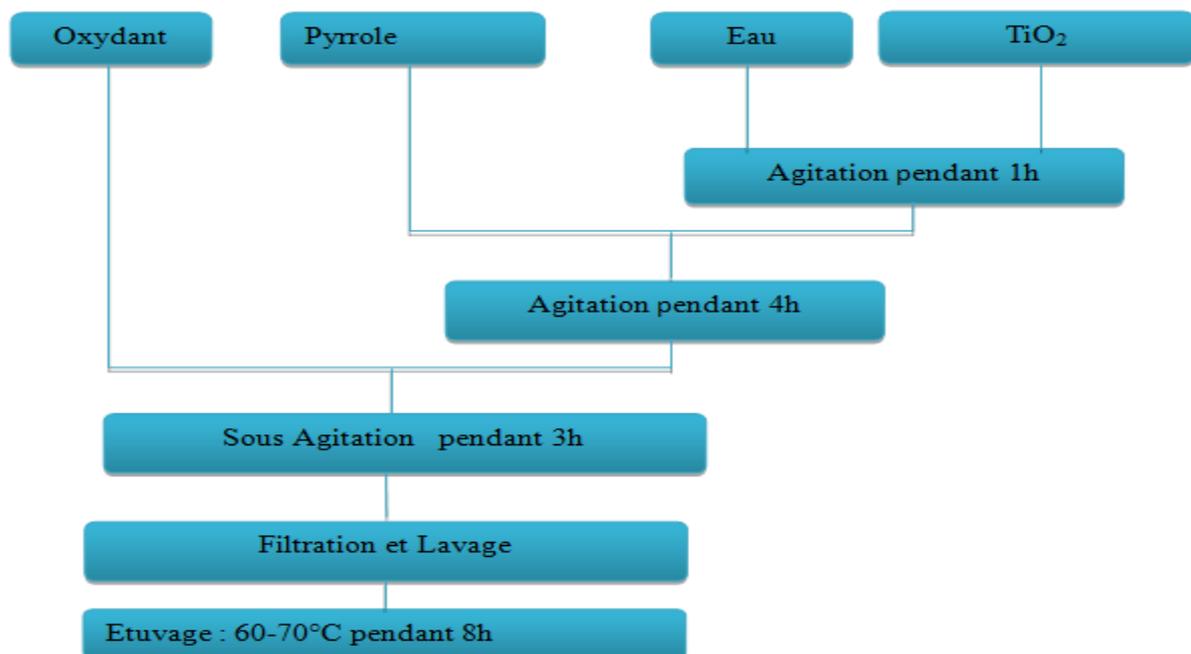
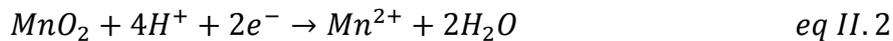


Figure II.2. Organigramme utilisé pour l'élaboration de nanocomposite à base de PPy(Cl)/TiO₂

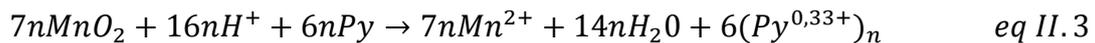
II.2.3. Synthèse chimique du polypyrrole nanostructuré et de nanocomposites (PPy/TiO₂)

Dans le présent travail, nous présentons une méthode chimique simple et efficace pour la synthèse du polypyrrole nanostructuré grâce à l'utilisation d'un template sacrificiel suivant le protocole opératoire décrit par L. Benhaddad [8].

Le polypyrrole nanostructuré a été donc synthétisée par ajout du monomère pyrrole ($V=0,36$ mL, $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) à 100 mL d'une solution acide (H_2SO_4 , 1 mol.L^{-1}) contenant 2 g de la poudre de MnO_2 nanostructuré, utilisée à la fois comme agent oxydant et template nanostructuré sacrificiel, selon le schéma réactionnel présenté ci-dessous avec l'hypothèse que le taux de dopage dans polypyrrole serait de 0,33 par monomère [9]. En effet, la polymérisation du pyrrole a été initiée dès son ajout au milieu réactionnel suite à la coloration en noir de la solution de synthèse. Après agitation magnétique à température T pendant 1h, la solution a été filtrée sous vide, rincée abondamment avec l'eau distillée pour enlever les traces de pyrrole non réagi, ensuite avec le méthanol pour enlever les oligomères restants et enfin séchée à 60°C pendant 24 h.



Ce mécanisme d'oxydo-réduction peut être représenté par la réaction rédox suivante:



Les nanocomposites PPy/TiO₂ sont synthétisés par ajout du monomère pyrrole d'une concentration de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ à 100 mL d'une solution acide (H_2SO_4 , 1 mol.L^{-1}) contenant 2 g de la poudre de MnO_2 nanostructuré et TiO₂ avec un rapport massique de $[\text{TiO}_2]/[\text{Pyrrole}] = 0,05 - 0,10 - 0,15$ et $0,25$. Après agitation magnétique à température T pendant 1h, la solution a été filtrée sous vide, rincée abondamment avec l'eau distillée et ensuite avec le méthanol pour enlever les oligomères restant et enfin séchée à 60°C pendant 24 h.

Nous avons procédé à l'optimisation des conditions de synthèse du nanocomposite du polypyrrole. Pour cela, les paramètres étudiés sont la température de polymérisation, le taux de charge, l'agent oxydant et le milieu de synthèse (effet d'acide).

Les résultats de la caractérisation des poudres synthétisées sont présentés dans les chapitres III et IV.

III. Techniques de caractérisation physique

III.1. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation conformationnelle et structurale des matériaux analysés. Sous l'effet des rayonnements IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire. Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, qualitative et peut être quantitative. Les spectromètres mesurent les nombres d'ondes (en cm^{-1}) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant ainsi une identification des groupements chimiques.

Pour l'analyse des échantillons, il est nécessaire de préparer une pastille de KBr (étalon) qui permettra de faire le « zéro », puis une pastille composée de l'étalon et du produit à analyser. Grâce aux données de la littérature, il nous a été possible d'identifier nos composés à partir des spectres obtenus en utilisant un appareil de type *Spectromètre IRTF8400 SHIMADZU*.

III.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique fondamentale pour l'étude des matériaux cristallisés. L'application la plus importante en diffractométrie X est sans conteste l'identification des phases présentes dans un échantillon et sa structure. La diffraction des rayons X nous permet donc d'étudier des matériaux constitués d'une multitude de cristaux d'orientation quelconque. Ces cristaux sont répartis de façon ordonnée en familles de plans parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires (hkl). Lorsque le faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles irradie l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée (Figure II.3):

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad \text{eq II.4}$$

Où

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

n : l'ordre de la diffraction ;

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X ;

θ : l'angle d'incidence des rayons X ;

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

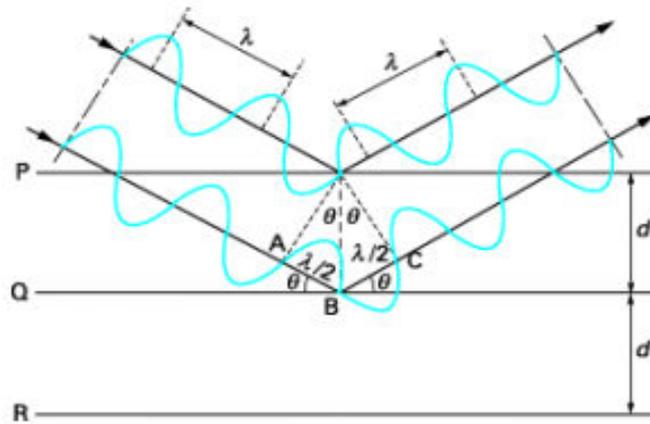


Figure II.3. Schéma expliquant la loi de Bragg [10].

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

L'appareil actuellement le plus utilisé est le diffractomètre de poudres à focalisation Bragg-Brentano. Il permet d'obtenir des raies de diffraction très fines et de récupérer une intensité diffractée importante. Un diffractomètre conventionnel est composé d'un tube à rayons X, d'un goniomètre, d'un système de fentes, d'un détecteur et de l'échantillon.

Le faisceau divergent, issu du tube à rayons X, est focalisé par l'échantillon s'il existe des plans inter-réticulaires d'espacement d correspondant à l'angle θ formé par le faisceau incident et l'échantillon. Ce rayonnement diffracté converge en un point situé sur le cercle de focalisation. Un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide d'un goniomètre nommé θ - 2θ où l'échantillon plan effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire θ , tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse 2θ .

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

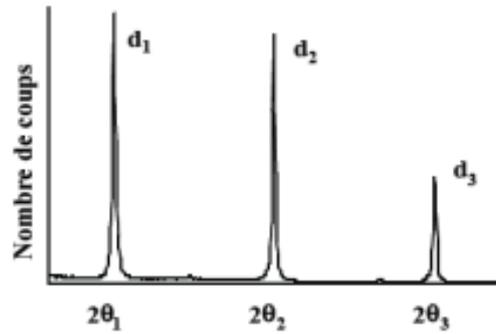


Figure II.4. *Diffractogramme des rayons X sur une poudre.*

Les spectres de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type Panalytical couplé à un micro-ordinateur (Figure II.5) ce qui permet le traitement des résultats, à l'aide d'un logiciel basé sur les fiches J.C.P.D.S faisant correspondre les distances inter-réticulaires «d » aux angles « 2θ ».

Avec:

- ✓ Un tube en cuivre ;
- ✓ Angle de balayage entre $5 - 90^\circ$;
- ✓ Pas : $0,001671^\circ$;
- ✓ La vitesse de passage : $0,071^\circ/\text{s}$;
- ✓ FWHM (β) : la distance à mi-hauteur du pic le plus intense pour la pastille étalon de Silicium = $0,0816^\circ$;
- ✓ Un logiciel de type X Pert Pro Data Collector.



Figure II.5. *Diffractomètre des rayons X de type Panalytical Pro Data Collector*

Une autre information que l'on peut obtenir des diagrammes de diffraction de RX, est la taille moyenne des cristallites. Il existe plusieurs méthodes pour l'évaluer, La plus connue est La méthode de Scherrer [11]. On peut évaluer la taille moyenne des cristallites en appliquant la relation suivante :

$$D_{Scherrer} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad eq II.4$$

Avec :

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

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

θ : l'angle de la diffraction ;

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

Les échantillons sont étuvés à 70°C pour éliminer l'humidité pendant 1 heure avant d'être passé pour l'analyse qui sera non destructive (l'échantillon est récupérable) [12].

III.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et (MEB-FEG) [13]

La microscopie électronique à balayage (MEB) constitue une étape essentielle pour la caractérisation d'un échantillon. Cette technique permet l'observation de la morphologie de surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'un microscope optique. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Comme schématisé sur la Figure II.6, un microscope électronique à balayage est constitué d'une colonne maintenue sous un vide suffisant (secondaire et éventuellement ionique au niveau du canon), d'une source d'électrons, d'un dispositif de haute tension, d'un accélérateur d'électrons, d'un ensemble de lentilles électroniques (les condenseurs) destiné à former un faisceau fin et intense, d'un condenseur final (appelé généralement « objectif ») et d'un diaphragme de petit diamètre qui permet de focaliser sur la surface à examiner un fin pinceau d'électrons presque parallèle ; d'un dispositif de déflexion piloté par un générateur de balayage ; d'une platine porte-objet mobile ; d'un détecteur d'électrons (principalement secondaires) et d'un dispositif d'amplification du signal, rapide et à faible bruit ; un système de visualisation d'image couplé de manière synchrone au même générateur de balayage.

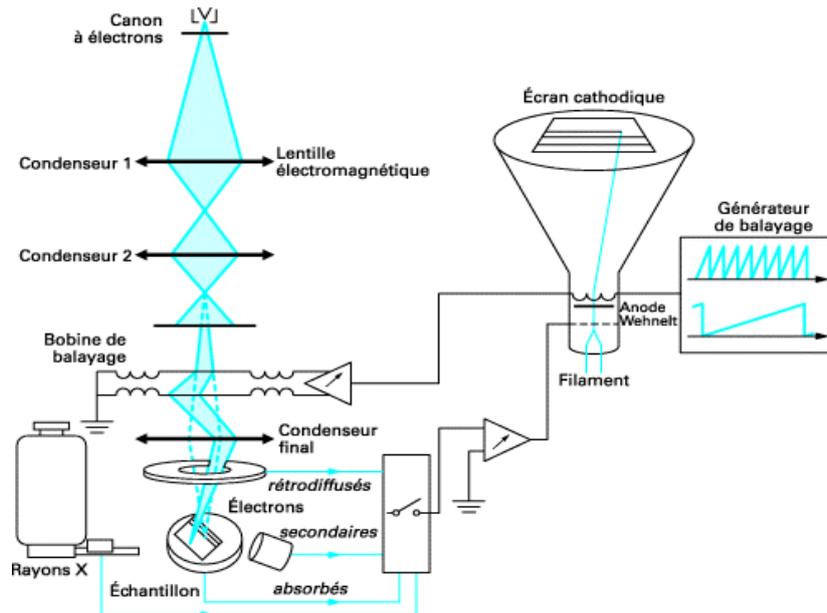


Figure II.6. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB)[13]

L'utilisation de sources dites à « émission de champ » (Field Emission Gun ou FEG pour les Anglo-Saxons) (Figure II.7) permet, par rapport aux sources thermoélectroniques, d'améliorer considérablement la brillance d'un facteur cent à mille. Elles procèdent par extraction directe ou amplification de l'extraction des électrons par l'application d'un champ électrique très intense en pointe de cathode qui abaisse la barrière de potentiel. Elles sont cependant plus coûteuses et nécessitent un vide encore plus poussé ($< 10^{-7}$ Pa).

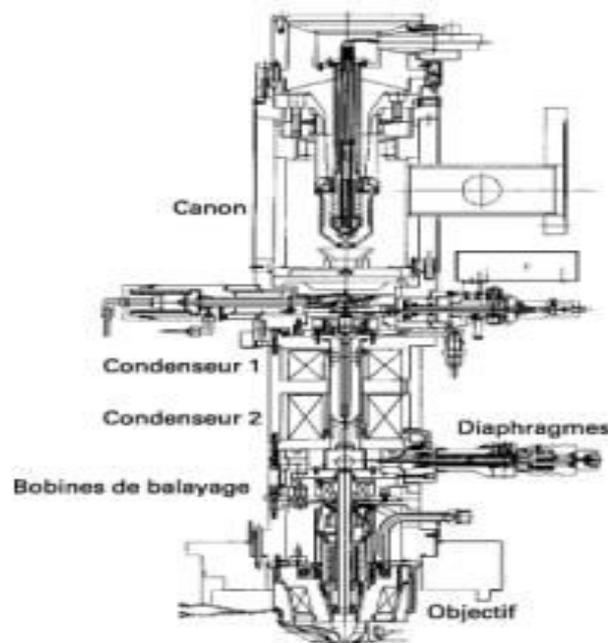


Figure II.7. Vue en coupe de colonne électronique d'un microscope électronique à balayage avec canon à émission de champ (MEB-FEG) [13]

III.4. Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS)

Le spectromètre est généralement couplé avec le MEB. Par le biais de cette méthode, nous pouvons acquérir l'image de la surface de l'échantillon analysé et la répartition simultanée des différents éléments individuels qui constituent cet échantillon.

L'impact des électrons produit un spectre d'émission X caractéristique des éléments chimiques présents dans l'échantillon. Le faisceau pénètre environ 1 μm de profondeur et donc c'est la valeur moyenne du petit volume sous rayonnement électronique.

III.5. Microscopie Electronique en Transmission (MET) [14]

La microscopie électronique en transmission a été inventée par Knoll et Ruska en 1931. Depuis cette date, cette technique a considérablement évolué et est devenue indispensable pour l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique et donc des nanomatériaux.

Le microscope électronique à transmission permet d'examiner des échantillons par transparence en utilisant des électrons comme rayonnement. Le microscope se compose d'un canon à électrons qui crée un faisceau d'électrons, d'un groupe de lentilles magnétiques qui forme le condenseur et qui permet de modifier le diamètre du faisceau atteignant l'échantillon et d'un deuxième groupe de lentilles magnétique sous l'échantillon pour focaliser l'image, adapter son agrandissement et la projeter sur un écran fluorescent. Tout le trajet des électrons est maintenu sous vide pour qu'il puisse circuler librement dans le microscope.

Pour pouvoir être examiné, l'échantillon doit être stable sous vide et suffisamment mince pour transmettre les électrons. Quelques types d'échantillons (poudres, fibres de carbone...) peuvent être examinés immédiatement, mais la plupart nécessite une série d'étapes de préparation (Figure II.8).

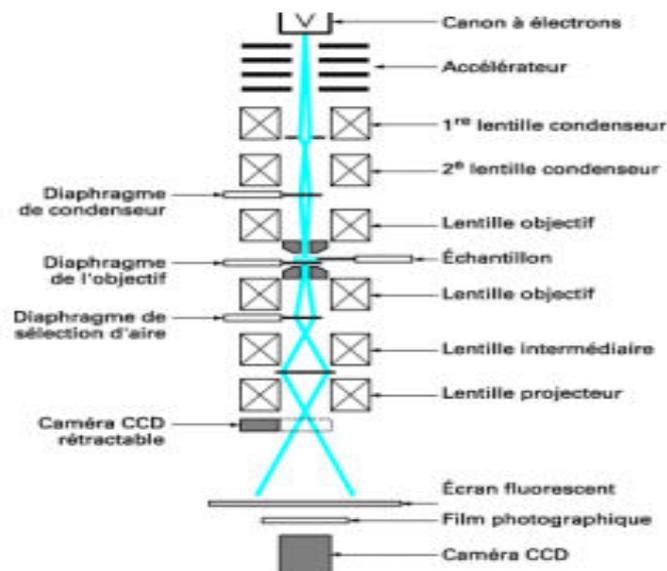


Figure II.8. Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission (MET) [14]

IV. Techniques de caractérisation thermique

IV.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique permet d'enregistrer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon à analyser est placé dans la nacelle d'une balance de précision. La nacelle est ensuite introduite dans un four qui permet de soumettre l'échantillon à un programme de température tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse. Les expériences peuvent être réalisées sous atmosphère oxydante ou inerte.

Les analyses ont été effectuées sur un appareil TA instruments Q500, dans l'intervalle de température allant de 30°C à 600°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn sous atmosphère inerte (azote). Le produit doit être séché au préalable.

V. Techniques de caractérisation électrique

V.1. Mesure de la conductivité électrique par la méthode des quatre pointes

Le montage est composé de :

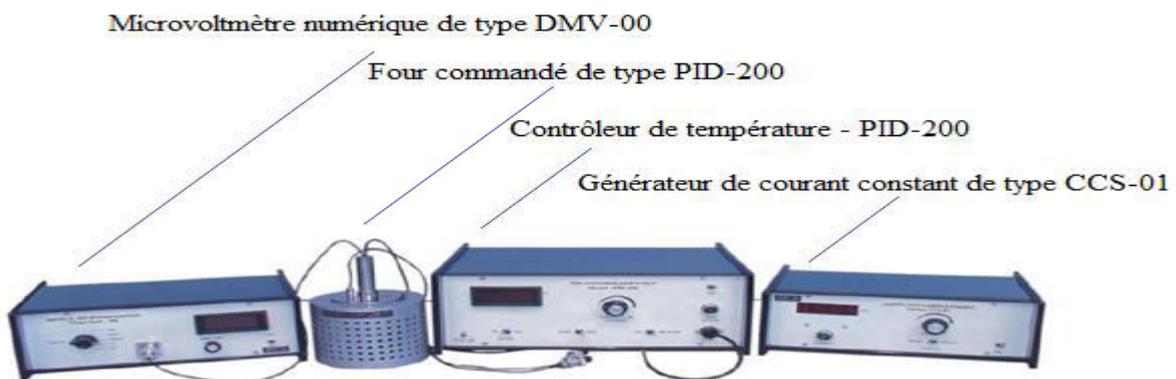


Figure II.9. Dispositif de mesure de la conductivité électrique

La méthode des quatre pointes est une méthode utilisée généralement pour la mesure précise de la conductivité électrique (micro Sm au méga Sm) et dans le cas des échantillons ayant différentes formes. Le circuit expérimental utilisé pour la mesure est illustré schématiquement dans la figure II.10. La mesure de la conductivité électrique s'effectue comme suit: les échantillons sont finement broyés, compactés sous vide pendant 10 minutes (il faut connaître les dimensions de la pastille préparée). Ensuite, quatre sondes pointues sont placées sur une surface plane du matériel à mesurer. Une source de courant impose une intensité donnée entre les deux pointes externe et une différence de potentiel apparaît entre les deux pointes internes. Cette méthode permet d'affranchir des résistances parasites de contact entre les pointes et le matériau.

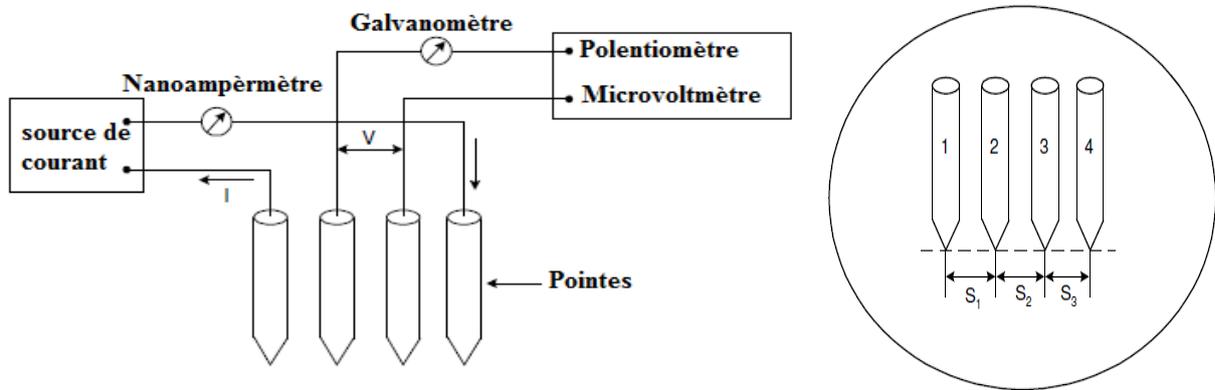


Figure II.10. Schéma simplifié pour mesure de la conductivité électrique

L'application d'une pression égale sur les quatre pointes espacée d'une distance en surface de l'échantillon nous permet de donner une résistivité précise mesurée dans les échantillons ayant différents formes, qui peut être exprimé par la formule suivante :

$$\varphi = \frac{\varphi_0}{G_7(W/S)} \quad (\Omega.cm) \quad \text{eq II.5}$$

- ✓ φ : Résistivité électrique avec le coefficient de correction ;
- ✓ S : Distance entre les pointes (s) = 2,0 mm ;
- ✓ W : Epaisseur de la pastille ;
- ✓ φ_0 : Résistivité électrique sans coefficient de correction quand $S_1=S_2=S_3$ qui peut être décrite par la formule (III.02) :

$$\varphi_0 = \frac{V}{I} 2\pi S \quad \text{eq II.6}$$

Avec V : la différence du potentiel ou de la tension (en volts) et I : l'intensité du courant électrique (en ampères)

Le coefficient de correction $G_7(W/S)$ est exprimé en fonction de l'épaisseur de l'échantillon par l'équation suivante :

$$G_7(W/S) = \frac{2S}{W} \ln 2 \quad \text{eq II.7}$$

D'après les équations II.5, II.6 et II.7 on peut exprimer la résistivité comme suit:

$$\varphi = \frac{\pi \omega V}{\ln 2 I} \quad \text{eq II.8}$$

La conductivité sera donnée alors par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\varphi} \quad (S/cm) \quad \text{eq II.9}$$

Le nettoyage de l'appareillage est important avant et après chaque manipulation [15]

VI. Techniques de caractérisation électrochimique

VI.1. Voltampérométrie cyclique (VC)

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

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

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

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

La voltampérométrie cyclique est une méthode rapide et facile à utiliser, qui permet d'obtenir rapidement des informations cinétiques concernant le système étudié. On peut ainsi distinguer des systèmes réversible ou irréversible, ou on peut différencier si le système est contrôlé par diffusion ou par adsorption. Dans le cas d'un contrôle par diffusion, une réaction de transfert de charge est caractérisée par l'apparition d'un pic de courant dont l'intensité maximale I_p varie selon la racine carrée de la vitesse de balayage. Une réaction rédox impliquant des espèces adsorbées à la surface donne également lieu à l'apparition d'un pic de courant, dont l'intensité maximale I_p varie linéairement avec la vitesse de balayage [16].

Le dispositif nécessite trois électrodes, une électrode de référence, une électrode auxiliaire (fil de platine) et enfin une électrode de travail (Figure II.11) que nous avons réalisé au laboratoire. C'est grâce à cette électrode que nous avons pu faire cette étude.

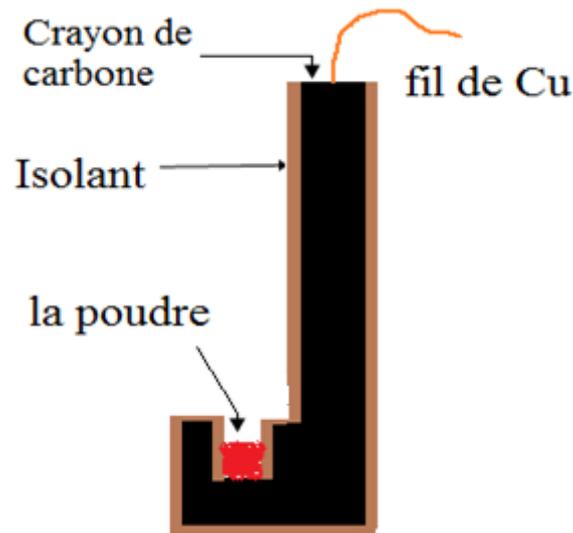


Figure II.11. Schéma représentatif de l'électrode de travail

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

La Figure II.12 montre les différentes formes des voltampérogrammes des supercondensateurs. Le voltampérogramme d'un supercondensateur idéal est rectangulaire, en raison de l'absence de réactions faradiques, et les phénomènes de charge et décharge sont réversibles (Figure II.12 (a)). Les écarts observés (Figure II.12 (b) et II.12 (c)) à cette forme rectangulaire idéales sont expliqués par l'existence de résistances en série ou en parallèle (résistances de contact et résistance de l'électrolyte dans les pores). On peut également mettre en évidence des réactions faradiques parasites par la présence de pics d'oxydation ou de réduction. L'allure du voltampérogramme d'un supercondensateur réel est donnée par la Figure II.12 (d). Un supercondensateur peut donc être modélisé par une série de condensateurs et de résistances en série et en parallèle comme l'a proposé De Levie [17].

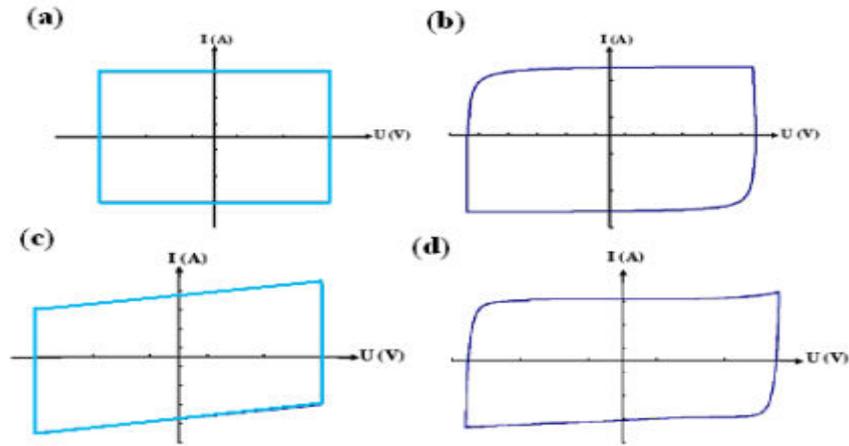


Figure II.12. (a) Voltampérogramme d'un supercondensateur idéal, (b) d'un condensateur et d'une résistance montés en série, (c) ou en parallèle et (d) d'un supercondensateur réel [17].

L'intensité du courant i est liée à la capacité C et à la vitesse de balayage ϑ par la relation $i = C \cdot \vartheta$. La capacité spécifique est donnée par la relation suivante [18]:

$$C_{sp} = \frac{I_+ - I_-}{\vartheta m} \quad \text{eq II.12}$$

I_+ et I_- correspondent au courant maximum pour une vitesse de balayage positive et négative, respectivement, ϑ la vitesse de balayage ($V \cdot s^{-1}$) et m la masse de matière actif.

Les tests électrochimiques ont été effectués en utilisant le dispositif indiqué dans la figure II.13, et consiste en une cellule électrochimique à trois électrodes connectée à un potentiostat/galvanostat Autolab de type PGSTAT302N assisté par ordinateur. Le choix de la méthode, le traitement des données et le tracé des courbes sont effectués à l'aide d'un logiciel NOVAMASTER.

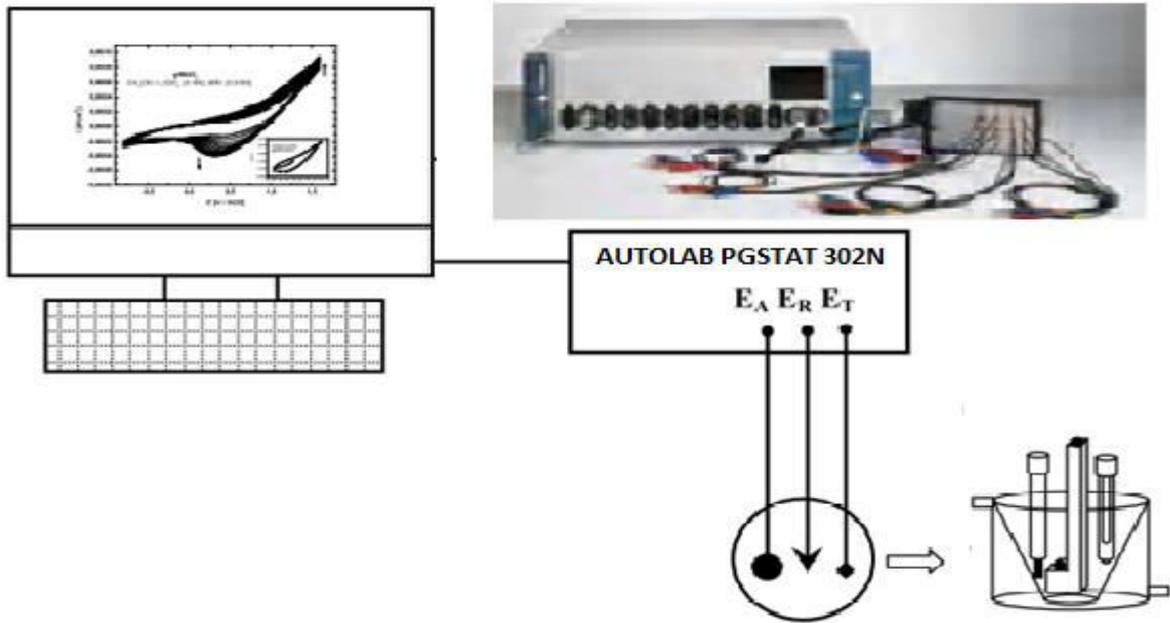


Figure II.13. Montage expérimental utilisé en électrochimie.

VI.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal électrique alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude et étudier la façon avec laquelle le système électrochimique répond à cette perturbation autour de l'état stationnaire [19, 20].

Le signal d'entrée est donné par:

$$e = E \sin \omega t \quad \text{eq II.13}$$

Le signal de sortie est donné par:

$$i = I \sin(\omega t + \phi) \quad \text{eq II.14}$$

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée transformé dans le plan de Laplace, définit la fonction de transfert qui est l'impédance ($Z=e/i$), cette impédance est une grandeur complexe pouvant être représentée dans le plan complexe par ses composantes, partie imaginaire ($-Z_{img}$) en fonction de la partie réelle ($Z_{réel}$) paramétrées en fonction de ω . ($\omega = 2\pi f$) ou f désigne la fréquence en Hz.

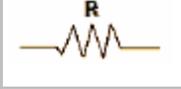
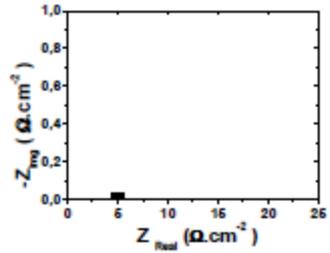
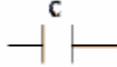
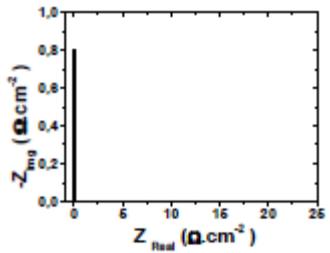
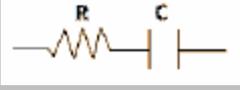
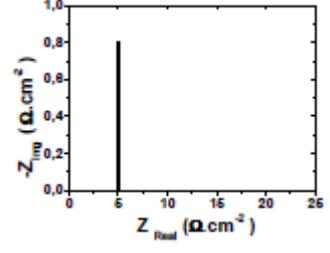
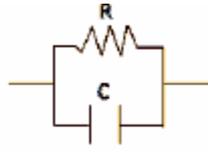
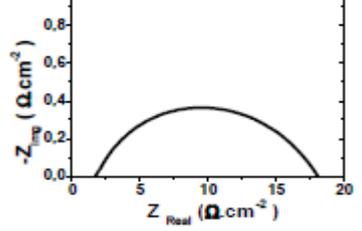
$$Z = Z_{réel} - jZ_{img} \quad \text{eq II.15}$$

Où $Z = \sqrt{-1}$

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

$$|Z| = \sqrt{(Z_{réel})^2 + (Z_{img})^2} \quad \text{eq II. 16}$$

Tableau II.3. Spectres d'impédance complexe de quelques circuits électriques simples [16].

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

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

$$\tan \theta = \frac{Z_{réel}}{Z_{img}} \quad \text{eq II. 17}$$

La spectroscopie d'impédance permet de différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leurs constantes de temps respectives. En pratique, il s'agit de se placer à un potentiel stationnaire et d'appliquer une surimposition sinusoïdale (de faible amplitude et de pulsation). Le tableau II.3 résume quelques exemples de simulations électriques de différentes associations de composants classiques [20].

Aux hautes fréquences, la réponse comprend uniquement les mouvements purement électroniques. La résistance série englobe donc la résistance de l'électrolyte, la résistance de contact à l'interface collecteur de courant par rapport à la matière active et la résistance intrinsèque de la matière active. Lorsque la fréquence diminue, on distingue deux phénomènes : le transfert de charge lié au passage des électrons lors de la réaction redox, qui se caractérise par un demi-cercle, et la diffusion des ions dans l'électrolyte au sein de l'électrode, qui se traduit par une droite d'angle 45° dite de Warburg. Aux basses fréquences, on observe une droite presque verticale, représentative de la capacité du système.

Les courbes de la spectroscopie d'impédance sont simulées à l'aide d'un logiciel ZView, pour faire le calcul des paramètres d'impédances.

Dans le cas d'un composé pseudocapacitif, la zone à haute fréquence permet de déterminer la résistance de transfert de charge, et donc d'évaluer la cinétique de la réaction redox du matériau étudié. Du côté du carbone, la boucle de transfert de charge est généralement négligeable étant donné qu'aucun transfert de charge n'est censé avoir lieu (purement capacitif). Par contre, il y a souvent la présence d'une boucle à haute fréquence reliée à la pseudocapacité, provenant des réactions faradiques d'oxydes en surface des carbones. Les électrodes composites se comportent alors selon une superposition de ces deux contributions à hautes fréquences. Les fréquences intermédiaires forment une droite à 45° définissant le domaine de Warburg qui représente la diffusion ou la migration des ions dans les pores du matériau. Enfin, aux basses fréquences, il y a saturation de la double couche et charge de la couche diffuse. Lorsque le comportement capacitif domine l'impédance d'un système, une montée capacitive est observée (comportement purement capacitif = droite verticale). Celle-ci permet de calculer la capacité à basse fréquence des matériaux. La spectroscopie d'impédance permettra de mettre en lumière le comportement des divers films composites étudiés selon la masse active et leur composition.

Dans la figure II.14, présente le diagramme de Nyquist schématisant un matériau capacitif ou pseudocapacitif. R_s correspond à la résistance de la solution et R_{tc} , à la résistance de transfert de charge. À partir de la remontée capacitive, il est possible d'évaluer la résistance R_L à basse fréquence par l'extrapolation de celle-ci à l'axe des abscisses. Cette valeur de résistance correspond à la combinaison de la résistance de la solution, de la polarisation du système (transfert de charges) et celle de Warburg. Idéalement, un système capacitif efficace possédera une valeur de R_L faible afin de minimiser les pertes d'énergie par effet Joule lorsque la cellule est déchargée. Une conductivité de film élevée diminuera ainsi la valeur de la

résistance. Aussi, la distribution de la taille des pores est un facteur important influant sur cette résistance: plus les pores seront petits, plus la résistance R_L sera grande [21].

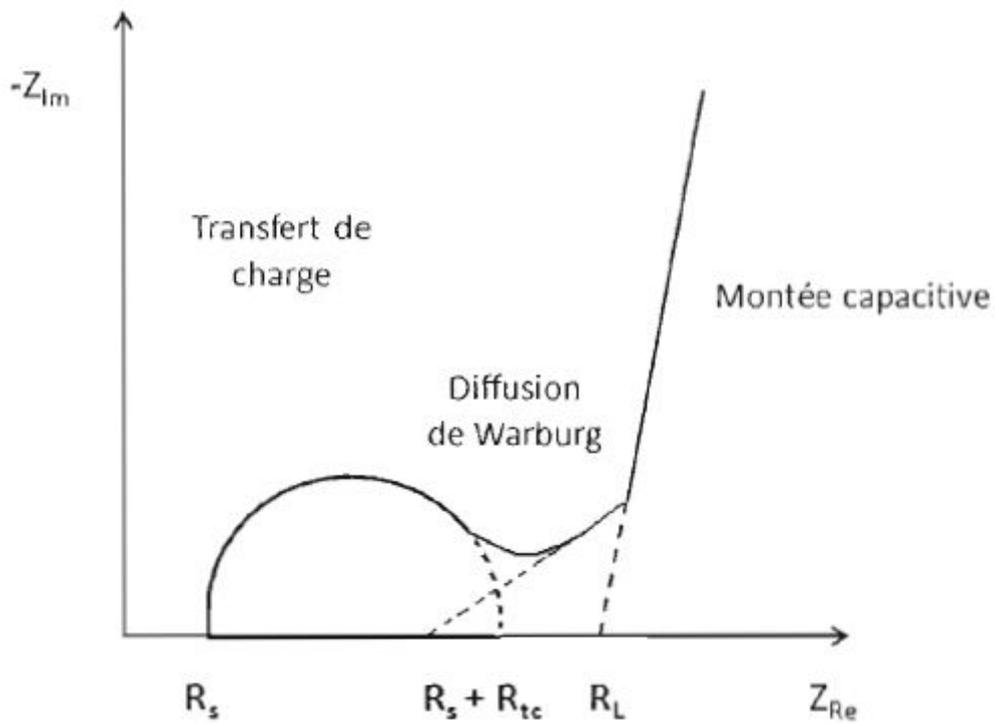


Figure II.14. Diagramme de Nyquist schématisant un matériau capacitif ou pseudocapacitif [21]

Références Bibliographiques

- [1] L. Zhou, J. Zhang, J. He, Y. Hu, H. Tian; *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 1714.
- [2] H. Guan, G. Chen, S. Zhang, Y. Wang; *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 639.
- [3] A.J. Boberts, R.C.T. Slade; *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7460.
- [4] H-e. Wang, Z. Lu, D. Qian, S. Fang, J. Zhang; *J. Alloys Compd.* 466 (2008) 250.
- [5] L. Benhaddad ; *Les Nanomatériaux : Synthèse chimique et électrochimique du bioxyde de manganèse en présence du pyrrole ; Mémoire de Magister, Université de Béjaia (2007).*
- [6] F. Hamidouche ; *Elaboration et caractérisation des nanocomposites conducteurs à base de (PPT(Cl)/ZEOLITHE/TiO₂) ; Mémoire de Magister, Université de Boumerdes (2011).*
- [7] K. Vishnuvardhan and al; *Synthesis, characterization and a.c. conductivity of polypyrrole/Y₂O₃ Composites; Indian Academy of Sciences; 2006.*
- [8] L. Benhaddad, M.C. Bernard, C. Deslouis, L. Makhloufi, B. Messaoudi and al; *Chemical synthesis of hollow sea urchin like nanostructured polypyrrole particles through a core-shell redox mechanism using a MnO₂ powder as oxidizing agent and sacrificial nanostructured template; Synthetic Metals, Elsevier, 2013, 175, pp.192-199.<10.1016/j.synthmet.2013.05.010>. <hal-00835137>.*
- [9] A. Deronzier, J. C. Moutet; *Coord. Chem. Rev.* 147 (1996) 339-371.
- [10] N. Broll ; *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X ; Techniques de l'ingénieur, Référence P1080, 10 avril (1996).*
- [11] P. Nowakowski ; *thèse de doctorat, université du sud Toulon-VAR et Université de science et technologie AGH Cracovie-Pologne, 2008.*
- [12] F. Denga and al; *Preparation of conductive polypyrrole/TiO₂ nanocomposite via surface molecular imprinting technique and its photocatalytic activity under simulated solar light irradiation; 2011.*
- [13] H. Paqueton , J. Ruste ; *Microscopie Electronique à Balayage : Principe et équipement ; Techniques de l'ingénieur, Référence P865. 10 mars (2006).*
- [14] B. Jouffrey, M. Karlik ; *Etude des métaux par microscopie électronique en transmission(MET)-Microscope, échantillons et diffraction ; Techniques de l'ingénieur, Référence M4134, 10 juin (2008).*
- [15] *Manual Service and Instruction; Four probe set-up for measuring the resistivity of very low to highly resistive samples at different temperature; Distributed and Assembled*

- by: SVSLabs Inc. Goleta Av. Suite 121, Saratoga, CA 95070 USA; 2009.
- [16] A. BAHLOUL ; Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC + MnO₂ comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn-MnO₂; Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-SETIF ; 2011.
- [17] 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 Toulouse III - Paul Sabatier, France (2009).
- [18] Md. Moniruzzaman, C.K. Das; Preparation and characterization of in situ polymerized nanocomposites based on polyaniline in presence of MWCNTs; Macromol. Symp. 298 (2010) 34–42.
- [19] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie ; principes, méthodes et applications, Ed. Masson, Paris (1983).
- [20] E. Barsoukov, J. R. Macdonald; Impedance spectroscopy theory experiment and applications; 2^{ème} Edition, Wiley Interscience, New york (2005).
- [21] M. H. Lechasseur ; Développement d'électrodes à base d'oxyde de manganèse (MnO₂) pour application dans une supercapacité électrochimique ; Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, Université du Québec, Montréal.

Dans ce chapitre nous allons présenter et discuter les résultats des caractérisations des composés dioxyde de titane TiO_2 , dioxyde de manganèse MnO_2 , polypyrrole et de ses nanocomposites avec le TiO_2 (PPy/ TiO_2). Ce chapitre est donc divisé en trois parties, la première est consacrée à la caractérisation de la poudre de dioxyde de titane TiO_2 qui est utilisée comme renfort au sein de la matrice polymérique du polypyrrole suivi d'une seconde consacrée à la caractérisation de la poudre dioxyde de manganèse MnO_2 utilisée comme agent oxydant dans la synthèse du polypyrrole et de ses nanocomposites avec le dioxyde de manganèse. Enfin, la dernière partie traitera la caractérisation par les différentes techniques d'analyse des poudres de PPy- TiO_2 synthétisées dans différentes conditions (taux de charge, température de réaction, variation d'agent oxydant et solution d'acide utilisée pour la protonation de polypyrrole) et l'étude de l'influence des conditions sur l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la morphologie des matériaux synthétisés.

I. Caractérisation de TiO_2

L'oxyde de titane est caractérisé par différentes techniques telles que la spectroscopie FTIR, DRX, MEB-FEG, EDS, DSC et ATG. Les résultats obtenus sont présentés et discutés.

I.1. Analyse par spectroscopie IRTF

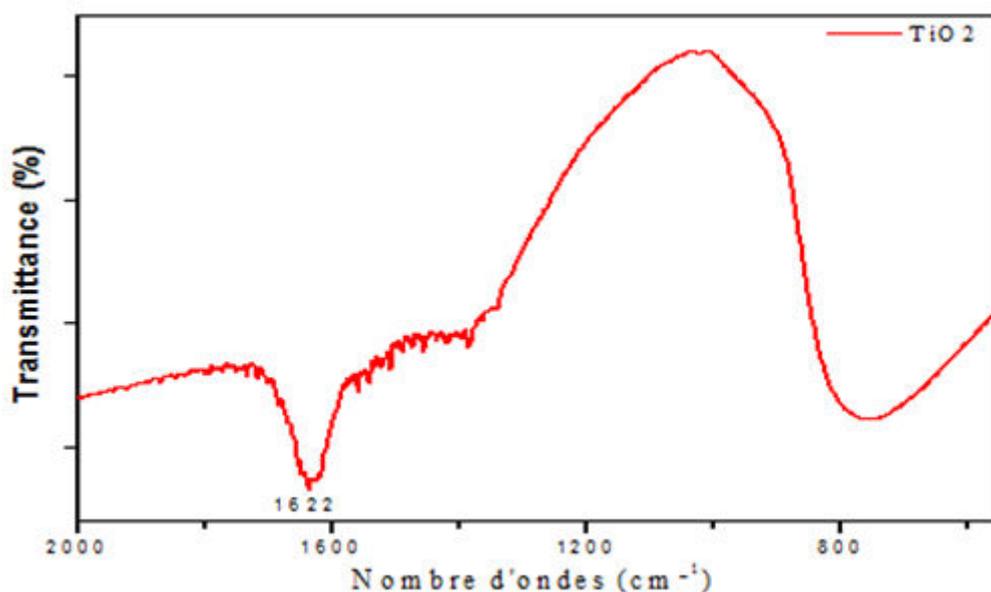


Figure III.1. Spectre infrarouge pour le TiO_2 [1]

La figure III.1 présente le spectre infrarouge de TiO_2 . La bande située entre 800 cm^{-1} et 500 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation des liaisons de Ti-O et de Ti-O-Ti [2]. Le pic dans la région 1622 cm^{-1} peut être attribué aux groupements hydroxyles OH des molécules d'eau adsorbées sur la surface de TiO_2 [3,4].

I.2. Analyse par diffraction des rayons X

Le modèle de DRX sur la figure III.2 ci-dessous montre que l'échantillon de TiO_2 se compose de l'anatase comme phase unique. Les sommets aux angles de dispersion de $25,317$, de $37,776$, $48,061$ et $62,692^\circ$ correspondent aux réflexions du (101), (004), (200) et (204) aux plans de cristal de (TiO_2) d'anatase respectivement. Aucune phase cristalline n'est attribuée au rutile ou le brookite peut être trouvé [5].

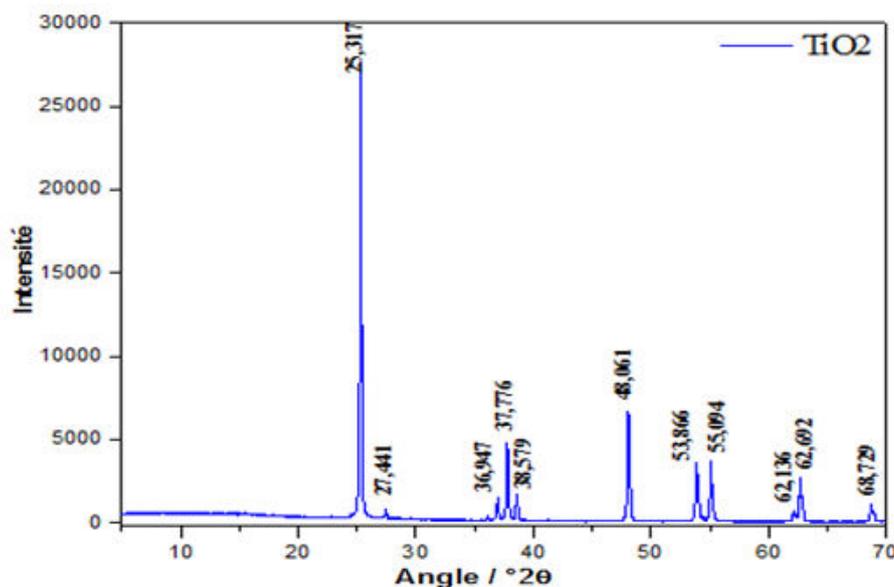


Figure III.2. Spectre de DRX pour le TiO_2 [1]

La taille moyenne des nanoparticules de TiO_2 calculé par la formulé Scherrer est présentée dans le tableau suivant :

Tableau III.1. Taille moyenne des nanoparticules de TiO_2 de type Anatase [6]

Matériau	2θ	d [Å]	Indice de Miller			β [Å]	D_{Scherrer} (nm)
			H	K	L		
TiO_2	25,22	3,51	1	0	1	0,224	57,3 nm

I.3. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB-FEG)

La morphologie et la taille des nanoparticules de TiO_2 sont représentées sur les images de MEB-FEG de la figure III.3.

Sur ces images, on observe que les particules de TiO_2 se présentent sous forme d'agrégats sphériques dont les tailles varient approximativement entre 50 et 100 nanomètre de diamètre.

Ce qui fait qu'elles sont en bon accord avec les données de diffraction des rayons X (57,3 nanomètres) [2].

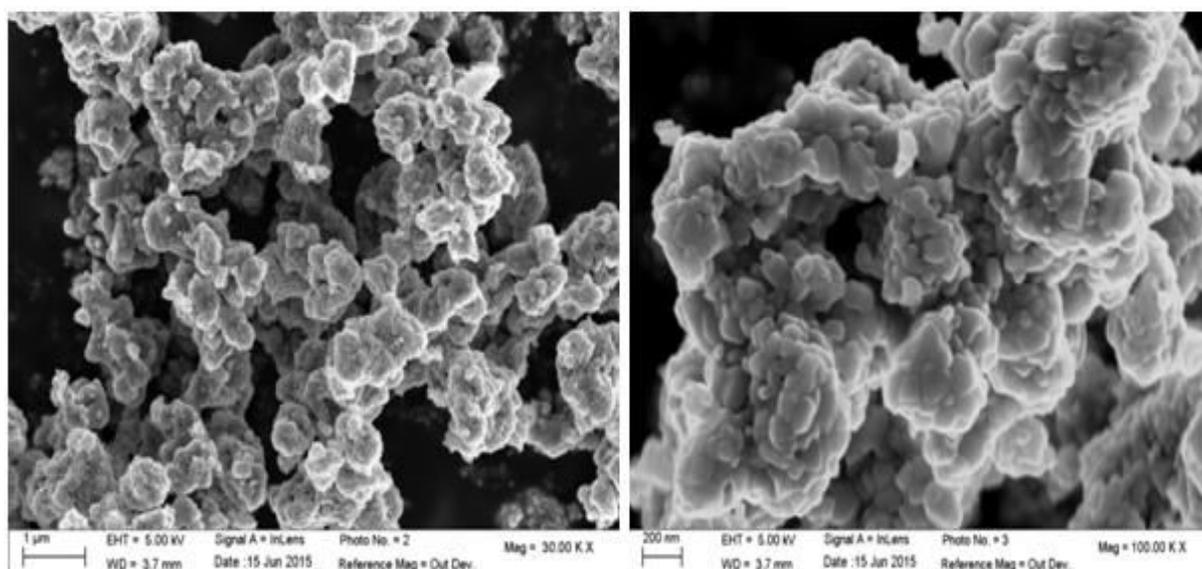


Figure III.3. Représentation des images MEB-FEG de TiO_2 de type Anatase

I.4. Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS)

Le spectre EDS de l'échantillon de l'oxyde de titane représenté par la Figure III.4 met en évidence la présence des principaux éléments de TiO_2 à savoir le titane et l'oxygène. Cependant il y a présence d'impuretés de carbone et d'azote probablement présentes sur le support utilisé pour ces analyses.

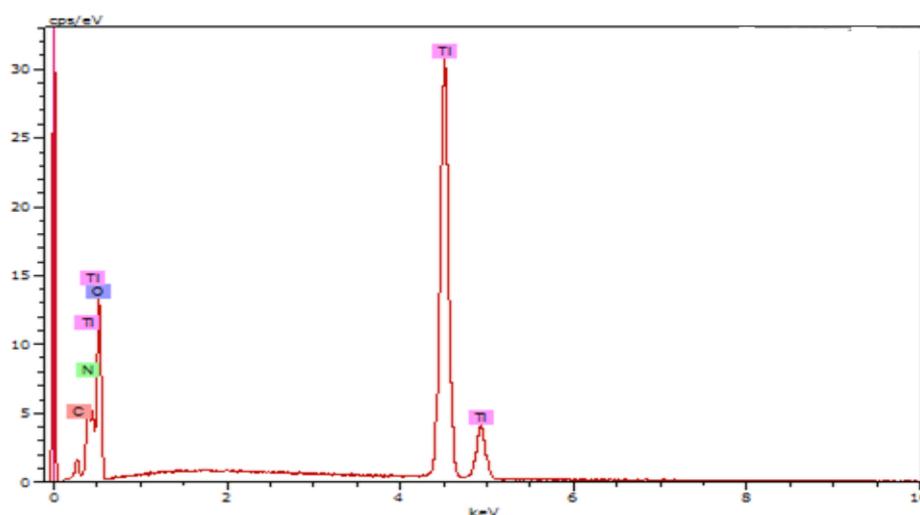
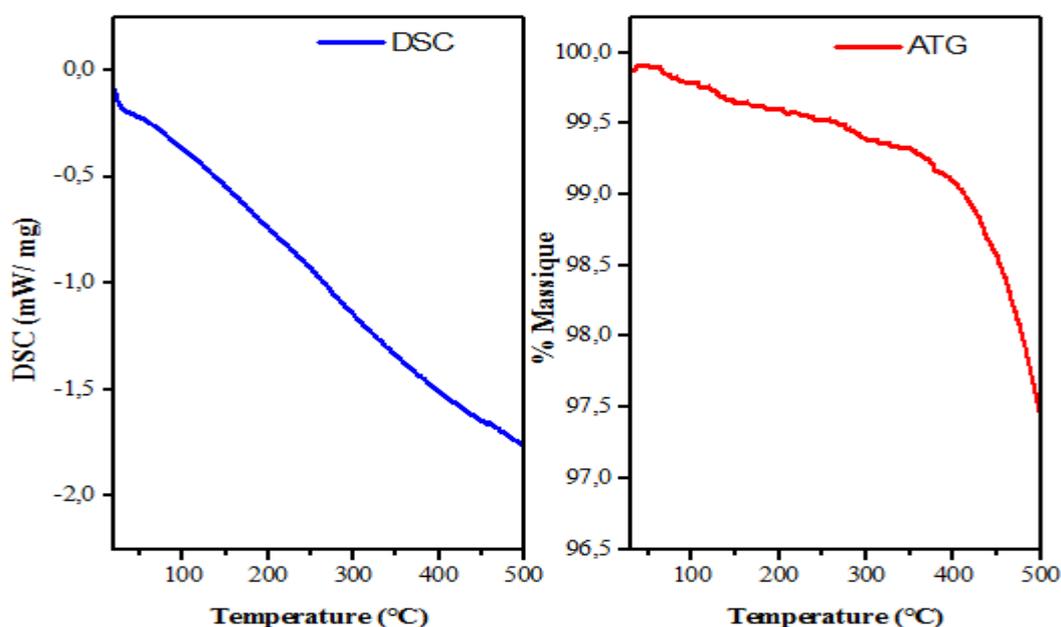


Figure III.4. Spectre EDS de TiO_2

I.5. Analyse par DSC et ATG

Les résultats de la caractérisation par DSC et ATG de l'oxyde de titane sont regroupés sous formes de thermogrammes dans la figure III.5.



Figures III.5. Spectres DSC et ATG pour le TiO_2

Sur le thermogramme déterminé par analyse enthalpique différentielle (DSC), aucun pic n'est observé, par contre, une perte de masse à partir de 300 °C est observée sur le thermogramme (ATG), ce qui correspond bien à la désorption plus intense des espèces présentes sur la surface [7].

II. Caractérisations du MnO_2

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats de la caractérisation morphologique, structurale de poudre synthétisée, par différentes techniques de caractérisation qui sont souvent utilisées dans ce type de recherche.

II.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB-FEG)

Afin d'observer la morphologie de poudre de MnO_2 synthétisée, nous avons réalisé l'image MEB montrée par la figure III.6. Nous remarquons sur ces images que cette poudre se présente sous forme de petites boules sphériques avec des aiguilles assez fines et bien cristallisées ayant des diamètres et longueurs de quelques dizaines et centaines de nanomètres respectivement.

Les résultats dénotent de l'importance de la méthode utilisée pour mettre en œuvre le composé MnO_2 à l'échelle nanométrique.

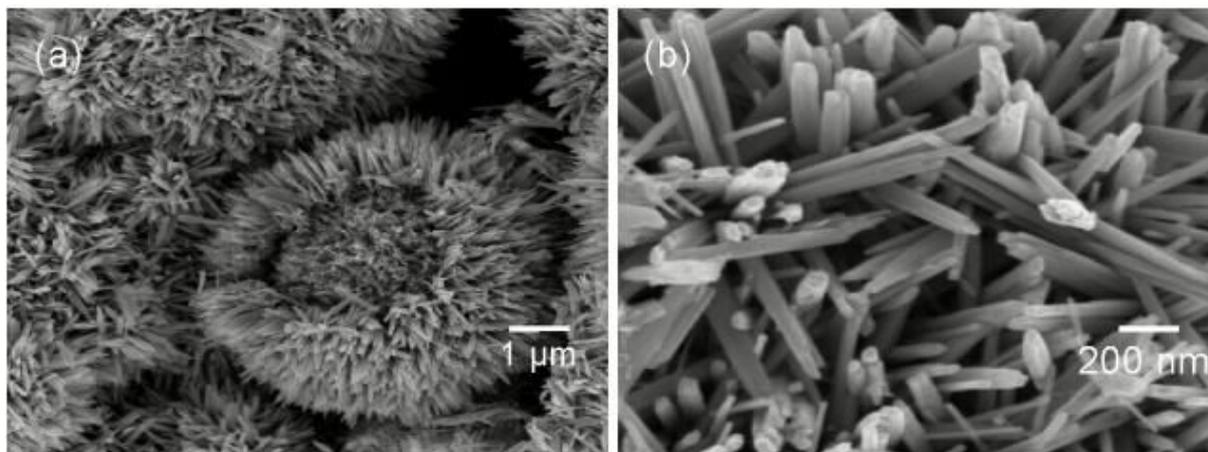


Figure III.6. Images MEB-FEG de faible résolution (a) et forte résolution (b) de la poudre de MnO_2 synthétisée [8][9]

II.2. Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS)

Le spectre EDS relatif à la poudre de l'oxyde de manganèse MnO_2 est présenté par la figure III.7. L'analyse faite par cette technique a montré la présence de pics caractéristiques des principaux éléments du dioxyde de manganèse à savoir le manganèse et l'oxygène. L'élément soufre représente un constituant de la solution de synthèse apporté par les ions sulfates et peut être enlevé par un rinçage plus abondant. Ce qui montre que la méthode hydrothermale a conduit, dans ces conditions, à l'obtention du MnO_2 pur.

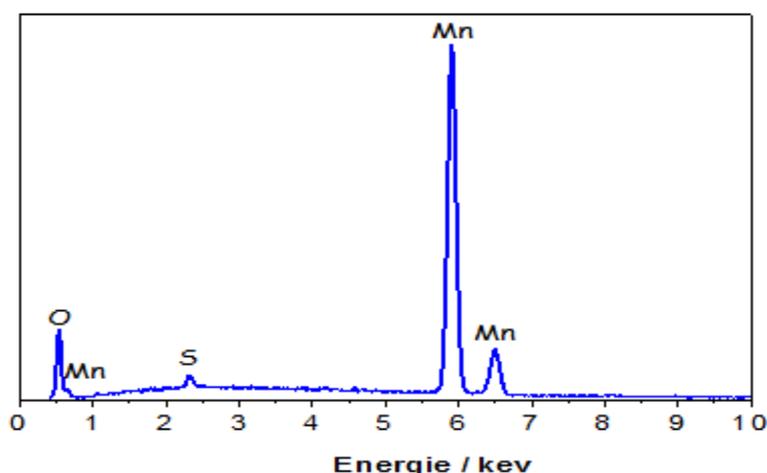


Figure III.7. Spectre EDS de la poudre de MnO_2 [8][9]

II.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

L'observation de l'image de MET contenue dans la Figure III.8 montre que la poudre de MnO_2 synthétisée se présente sous forme d'aiguilles plate assez fines et bien cristallisées, ayant des largeurs moyennes de quelques dizaines de nanomètres. Ce résultat sont on bon accord avec les constatations faites par la MEB-FEG et confirme la structure nanométrique du matériau formé.

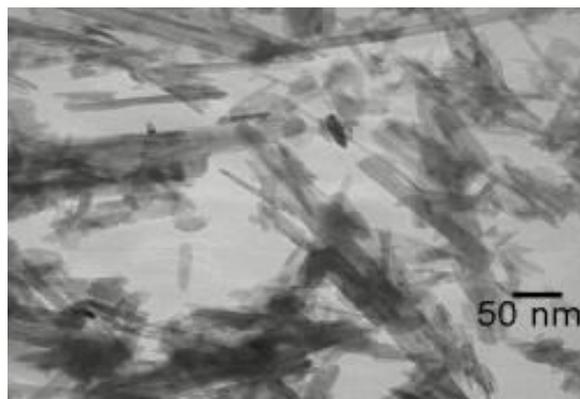


Figure III.8. Images MET des poudres de MnO_2 synthétisée par $Na_2S_2O_8$ [8]

II.4. Diffraction aux Rayons X (DRX)

Le résultat d'analyse de la diffraction aux rayons X de la poudre de MnO_2 est présenté à la figure III.9. Nous remarquons sur celui-ci, la présence de pics intenses aux équidistances suivantes (hkl): 3,78 (120) ; 2,67 (031) ; 2,41 (131) ; 2,12 (300) et 1,62 (160) et 1,42 (421). Ces valeurs correspondent à la variété cristallographique gamma (γ - MnO_2) [10][11]. Nous avons remarqué aussi la présence d'autres pics aux équidistances : (hkl); 2,35 (111) ; 1,59 (312), qui correspondent à la variété ramsdellite (β - MnO_2). Les conditions de la synthèse de cette poudre nous ont permis d'obtenir γ - MnO_2 dans la matrice de la ramsdellite [9][12].

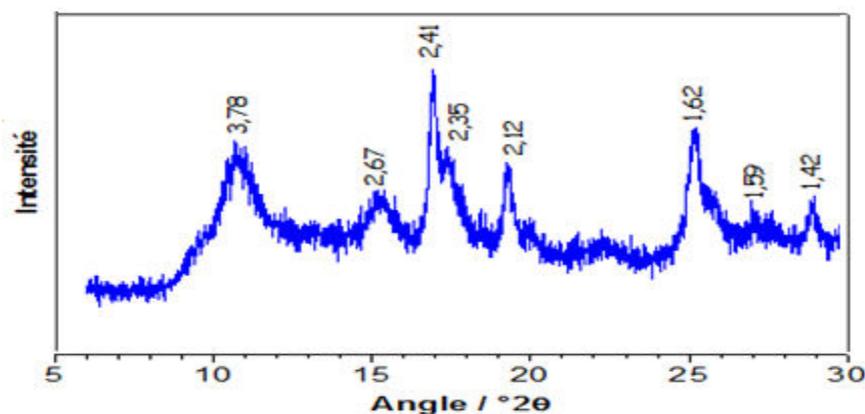


Figure III.9. Diffractogramme de la poudre de MnO_2 [9].

Il a été rapporté dans la littérature que la synthèse de MnO_2 à partir de $MnSO_4$ et $KMnO_4$ à $140\text{ }^\circ\text{C}$ pour une durée de 1 h conduit à la formation de la variété α - MnO_2 [13]. Néanmoins, la synthèse réalisée à partir de $MnSO_4$ et $(NH_4)_2S_2O_8$ à la même température et la même durée de synthèse engendre la formation de la variété γ - MnO_2 qui se transforme en β - MnO_2 au bout de 4 h [14]. La littérature révèle que la présence des ions K^+ dans le milieu de synthèse de MnO_2 conduit à la formation de la variété α - qui se transforme en β - au cours de la synthèse et/ou par élévation de la température. Par contre, la présence des ions $(NH)^+$ et Na^+ conduit à la formation de la variété γ - MnO_2 qui est stable à faibles

températures mais qui se transforme rapidement en α ou β par augmentation de la température. X. Wang et Y. Li [15] ont synthétisé β -MnO₂ par réaction entre MnSO₄ et (NH₄)₂S₂O₈ à 140 °C et ils ont remarqué que l'ajout des ions (NH₄)⁺ en solution engendre la transformation de β -MnO₂ en α -MnO₂. Tous ces résultats montrent que la présence des ions Na⁺ en solution favorise la formation de γ -MnO₂, à faibles températures, et la variété β -MnO₂, à températures élevées, mais l'augmentation de la concentration de ces ions favorise la formation de la variété α -MnO₂ [12].

III. Optimisation des conditions de synthèse du polypyrrole nanocomposites

Dans les parties précédentes, nous avons présenté les résultats de la caractérisation des composés MnO₂ et TiO₂ qui vont servir respectivement comme oxydant et renfort dans l'élaboration des nanocomposites conducteurs à base de polypyrrole et de TiO₂. Dans cette partie nous allons successivement présenter et discuter les résultats décrivant la synthèse du polypyrrole nanostructuré et l'optimisation des conditions de synthèse des nanocomposites conducteurs.

III.1. Caractérisation du polypyrrole nanostructuré

Afin de comparer les propriétés de polypyrrole vierge avec celles des nanocomposites PPy/TiO₂, nous avons dans un premier lieu synthétisé le polypyrrole selon la méthode de synthèse développé par L. BENHADDAD [12].

La synthèse de la poudre de polypyrrole nanostructuré a été réalisée par voie chimique oxydative, comme nous l'avons rapporté dans le chapitre II. La réaction de polymérisation s'effectue sous agitation magnétique à une température ambiante. Après 1h de réaction, le produit filtré et rincé avec l'eau et l'éthanol. Après filtration et rinçage, la poudre obtenue est séchée à 60°C pendant 24 h et par la suite on a opté une série de caractérisations qui nous permettra d'avoir les propriétés de polymère conducteur synthétisé.

III.1.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)

Afin de s'assurer de l'aboutissement du processus de polymérisation, nous avons procédé à la caractérisation du polymère synthétisé par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier. Le spectre FTIR obtenu est représenté dans la figure III.10.

Les principales bandes de transmission caractéristiques de la structure du polypyrrole nanostructuré sont illustrés sur le spectre et leurs attributions dans le tableau III.2 [16,17, 18].

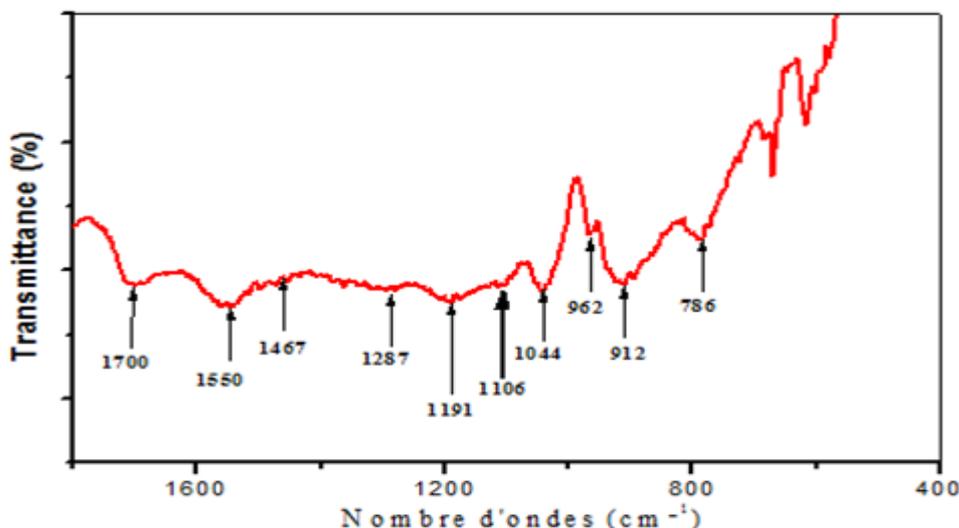


Figure III.10. Spectre IR du polypyrrole nanostructuré

Tableau III.2. Bandes de vibrations observées dans la structure de polypyrrole nanostructuré

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1700	Eau adsorbée (bande large)
1550 et 1467	Vibration anti-symétrique et symétrique des liaisons C-C/C-N dans l'anneau de pyrrole
1287	Vibration d'élongation dans le plan de liaison = C-H
1191	Vibration d'élongation des liaisons N-C
1106	Attribuée au HSO ₂ ⁻ ou l'anion SO ₂ ²⁻ correspond à l'état dopé de PPy
1044	Vibration de déformation dans le plan des liaisons N-H
962	Vibration déformation C-H de l'anneau en dehors du plan
912	Vibration déformation C=C de l'anneau en dehors du plan
786	vibrations de déformation de N-H dans le polymère

Les principales bandes de déformation et de vibration de l'infrarouge permettant l'identification du polypyrrole synthétisé ont été observées, ce qui confirme le bon déroulement de la réaction de polymérisation du pyrrole par voie oxydative. Ces résultats montrent aussi que H₂SO₄ peut interagir avec le polypyrrole en donnant, soit le sulfate d'hydrogène, HSO₄⁻ ou le sulfate, SO₄²⁻ comme anions dopants [19].

III.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Une étude par diffraction des rayons X a été menée sur la poudre de polypyrrole. Le résultat obtenu est présenté sous forme de diffractogramme à la Figure III.11. Celui-ci se

traduit par un large pic, caractéristique de matériaux amorphes, dont le maximum se situe aux alentours de 20-25° correspondants à la poudre de polypyrrole, Ces résultats sont en bon accord avec la littérature [20][21].

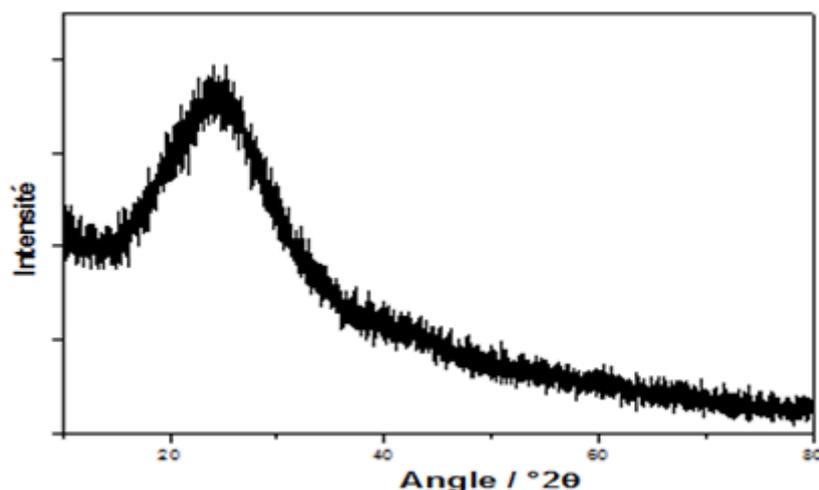


Figure III.11. *Diffractogramme de la poudre de polypyrrole nanostructuré*

III.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB-FEG)

La Figure III.12 représente la caractérisation par MEB-FEG de la poudre de polypyrrole. La morphologie présentée à la Figure III.12(a) montre que le polypyrrole synthétisé a pris la forme de la poudre de MnO_2 semblable à un oursin de mer utilisée en tant qu'agent oxydant. Nous remarquons la présence de plusieurs boules creuses présentant des aiguilles à la surface. L'augmentation de la résolution de l'imagerie confirme la structure nanométrique de ces aiguilles (Figure III.12(b)) [12].

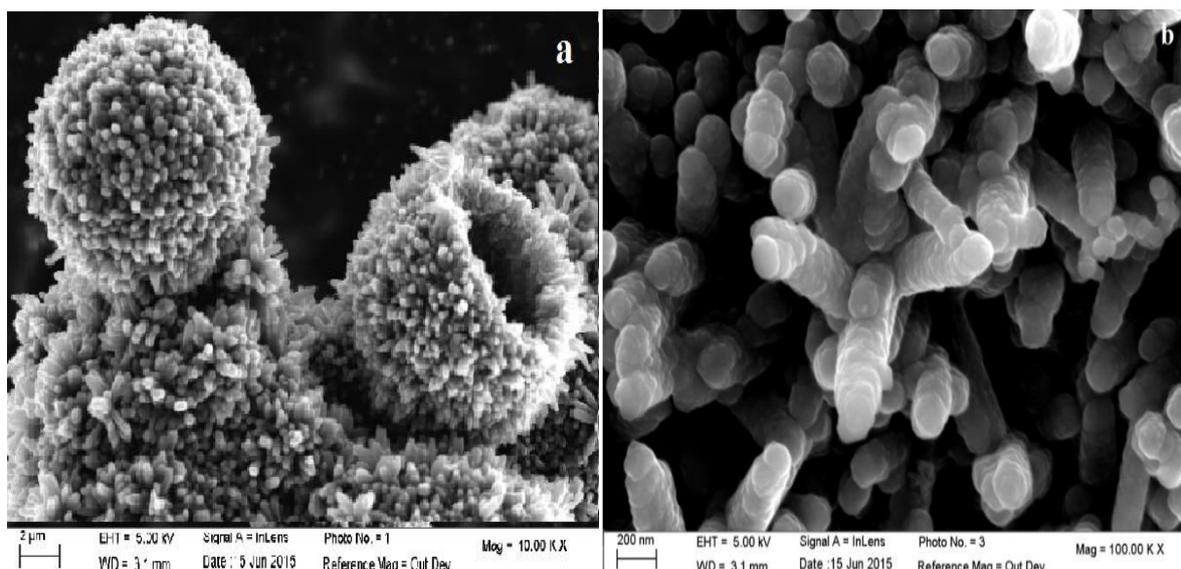


Figure III.12. *Images MEB-FEG de faible résolution (a) et forte résolution (b) de la poudre de polypyrrole nanostructuré.*

III.1.4. Analyse élémentaire (EDS)

Le résultat de l'analyse élémentaire EDS couplée à la technique MEB-FEG est présenté dans la Figure III.13. Sur cette figure, nous remarquons la présence de pics aux valeurs d'énergie de 0.3 et 0.4 keV correspondant aux éléments carbone et azote qui sont les principaux éléments constitutifs du polypyrrole. Ceci confirme la synthèse de ce polymère conducteur.

Nous remarquons aussi la présence du soufre et de l'oxygène, ce qui indique que le polypyrrole formé est dopé par les ions SO_4^{2-} et par conséquent dans son état oxydé donc dopé et conducteur. Nous constatons l'absence totale de l'élément manganèse dans la structure de cette poudre. Le mécanisme réactionnel de polymérisation du pyrrole en polypyrrole, qui pouvait conduire à l'absence du manganèse dans la structure du polypyrrole formé a été étudié par la méthode de complexation par L. BENHADDAD [8].

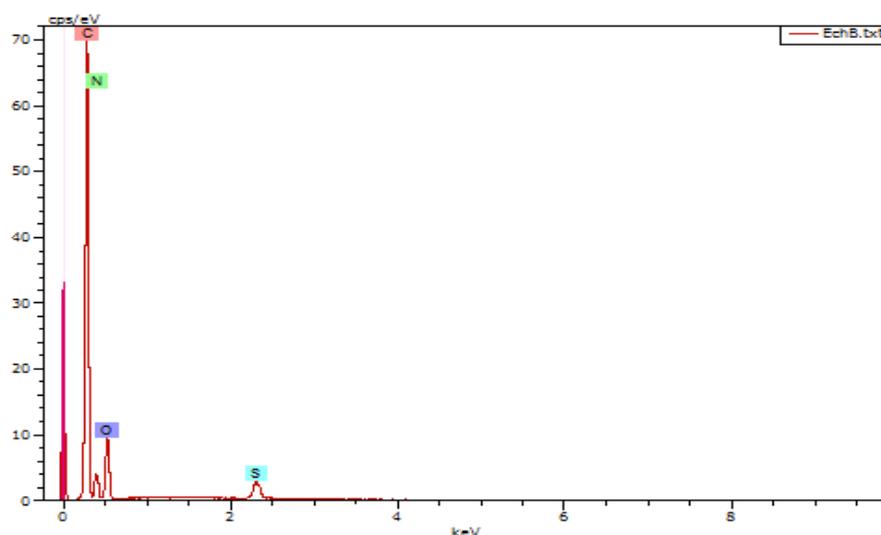


Figure III.13. Spectre EDS de la poudre de polypyrrole synthétisée par $\gamma\text{-MnO}_2$

III.1.5. Microscopie électronique en transmission (MET)

Pour avoir des d'informations sur l'aspect intérieur des aiguilles présentes à la surface du polypyrrole. Une étude par microscopie électronique en transmission (MET) a été effectuée et l'image enregistrée est présentée à la Figure III.14.

Nous remarquons sur cette image la présence de contraste entre le milieu et le bord de l'aiguille. Nous avons donc à faire à des nanotubes dont l'une des extrémités est fermée tandis que l'autre, qui est en contact avec la surface de la boule creuse du polypyrrole, est ouverte. Le diamètre interne de ces nanotubes n'est pas uniforme. Il est de plus en plus étroit en s'éloignant de la surface de la boule.

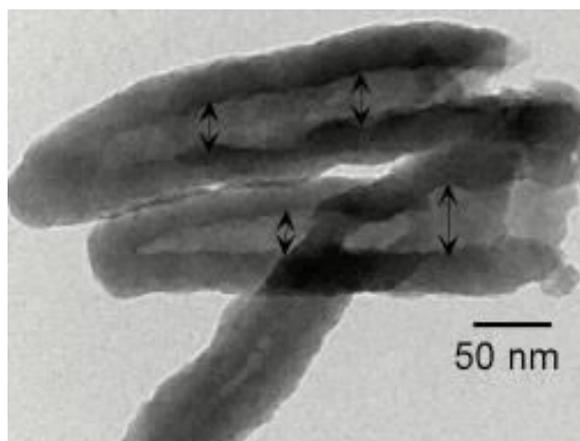


Figure III.14. Image MET de la poudre de polypyrrole synthétisée par $\gamma\text{-MnO}_2$ [12]

Enfin, Les résultats de la caractérisation physiques montrent que la synthèse a conduit à une poudre de polypyrrole amorphe sous forme de boules creuses sur lesquelles sont déposés de nombreux nanotubes.

III.1.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique de notre polymère a été étudiée par analyse thermogravimétrique.

Les résultats obtenus sont présentés à la figure III.15. On observe une faible perte de masse graduelle de moins de 10% entre 40 et 115°C, qui correspond à l'évaporation d'eau faiblement et fortement liée, suivi par une stabilité thermique entre 115 et 240 °C. Ensuite, une seconde chute de masse d'environ 30% entre 240 et 575°C est observée, elle est due au processus de dégradation des contre ions (HSO_4^-) et du polymère. Il est remarquable de noter que plus de 60% de la masse initiale ait pue être conservée.

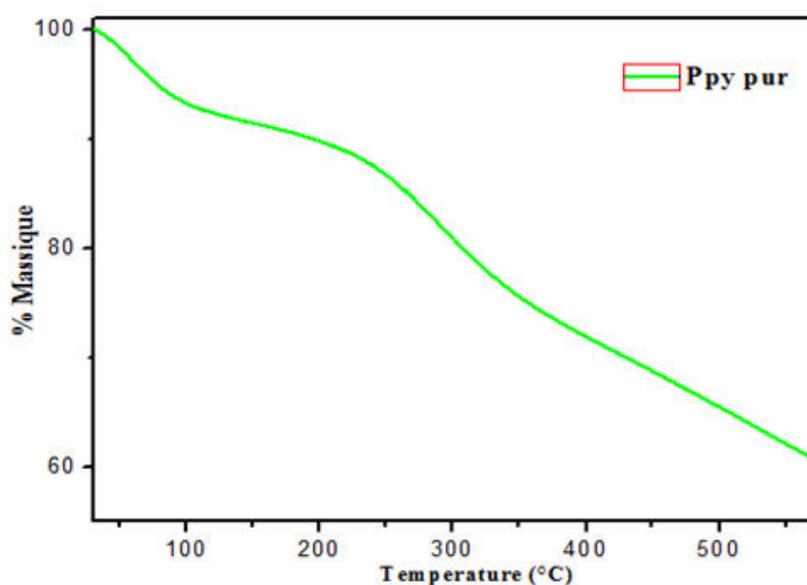


Figure III.15. Thermogrammes ATG de polypyrrole nanostructuré

III.2. Synthèse de nanocomposites PPy/TiO₂

Pour obtenir un matériau aux propriétés souhaitées, il est d'abord nécessaire de déterminer les conditions optimales de sa synthèse. Le but de ce qui suit, était d'étudier l'influence des conditions de synthèse de polypyrrole, notamment en présence de TiO₂, sur les propriétés conductrices des nanocomposites PPy/TiO₂ et leurs caractéristiques morphologiques.

III.2.1. Synthèses de nanocomposites à différents taux de charges (effet de renfort)

Afin de déterminer l'effet du taux de charge (TiO₂) sur les propriétés structurales et électriques des nanocomposites PPy/TiO₂, une série de nanocomposites dont les pourcentages en charge égaux à 5% , 10% , 15% , 20% et 25% en masse du monomère a été synthétisée par voie chimique oxydative à température ambiante suivant le protocole expérimental décrit dans le chapitre II. Dans le but de comprendre les interactions qui se produisent et le comportement physicochimique des nanocomposites conducteurs, une série de caractérisations est effectuée.

III.2.1.1. Caractérisation électrique

L'effet de renfort sur la conductivité électrique a été suivi par les mesures de la conductivité électrique à température ambiante en utilisant la technique de quatre pointes. Les valeurs de la conductivité du polypyrrole vierge et celles des nanocomposites PPy/TiO₂ sont reportées dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Valeurs des conductivités électriques des nanocomposites PPy/TiO₂.

Echantillons	Conductivité (S/cm) 10 ⁻²
Polypyrrole pur	0,8
PPy/ TiO ₂ (5%)	0,89
PPy/ TiO ₂ (10%)	1,14
PPy/ TiO ₂ (15%)	2,5
PPy/ TiO ₂ (25%)	2,1

Les résultats des mesures montrent que la concentration des nanoparticules de TiO₂ affecte de manière significative sur la conductivité des nanocomposites résultants. On remarque bien que la conductivité électrique croît avec l'augmentation du taux de la charge jusqu'au rapport massique de 15% avec une conductivité de 0,025 S/cm. L'augmentation de la conductivité du nanocomposite peut être attribuée au interactions entre les nanoparticules de TiO₂ et les chaînes polymériques du polypyrrole qui peut favoriser la formation d'un réseau plus

efficace pour le transport de charge dans la matrice polypyrrole [22] ainsi que par l'augmentation du taux de cristallinité dans le nanocomposite [23]. La baisse de la conductivité pour le rapport de 25% peut être attribuée au comportement isolant des nanoparticules de TiO_2 qui sont en quantité plus importante qui gêne le transfert inter - chaîne des électrons entraînant de ce fait une diminution de la conductivité [24]. Nos résultats expérimentaux montrent un bon accord avec la littérature [25].

Imeneet al [26] a suggéré que l'augmentation de la conductivité du composite par rapport au polymère conducteur pur est dû au fait que la polymérisation a été produit entre les couches intercalaires de TiO_2 , ce qui conduit a une conformation étendue de chaîne polymérique, qui a pour effet de diminuer les défauts et les ponts de polymère et par conséquent l'amélioration de la conductivité des nanocomposites.

III.2.1.2. Caractérisation par spectroscopie IRTF

Les résultats de la caractérisation par la spectroscopie IRTF représentés sur la Figure III.16, montrent l'aboutissement de la synthèse des nanocomposites PPy/ TiO_2 .

En effet, on observe que la bande caractéristique de TiO_2 se recouvre avec celles du polypyrrole. Celle-ci se retrouve donc masquée car les bandes du polypyrrole présentes sont en plus grande proportion dans le composite, d'où la similitude entre le spectre des nanocomposites et celui du polypyrrole [27, 28].

- ✓ les bandes à 1550, 1467, 1287 et 1191 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations antisymétrique et symétrique des liaisons C=C dans l'anneau de pyrrole et d'élongation dans le plan des liaisons = C-H/C-N, sont toujours présentes dans le nanocomposite mais avec un faible déplacement chimique suite aux interactions entre le TiO_2 et les cycles de polypyrrole.
- ✓ la bande à 1106 attribuée au HSO_2^- ou l'anion SO_2^{2-} correspond à l'état dopé de PPy ;
- ✓ Les bandes à 1040 et 967 cm^{-1} sont propres aux vibrations de déformation dans le plan de N-H et en dehors du plan de C-H.
- ✓ La vibration déformation C=C de l'anneau en dehors du plan et indiquée par la bande à 912 cm^{-1} ;
- ✓ La bande à 786 attribuée à la vibration de déformation de N-H dans le polymère
- ✓ La bande située entre 500 et 700 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongations de liaison O-Ti-O [29].

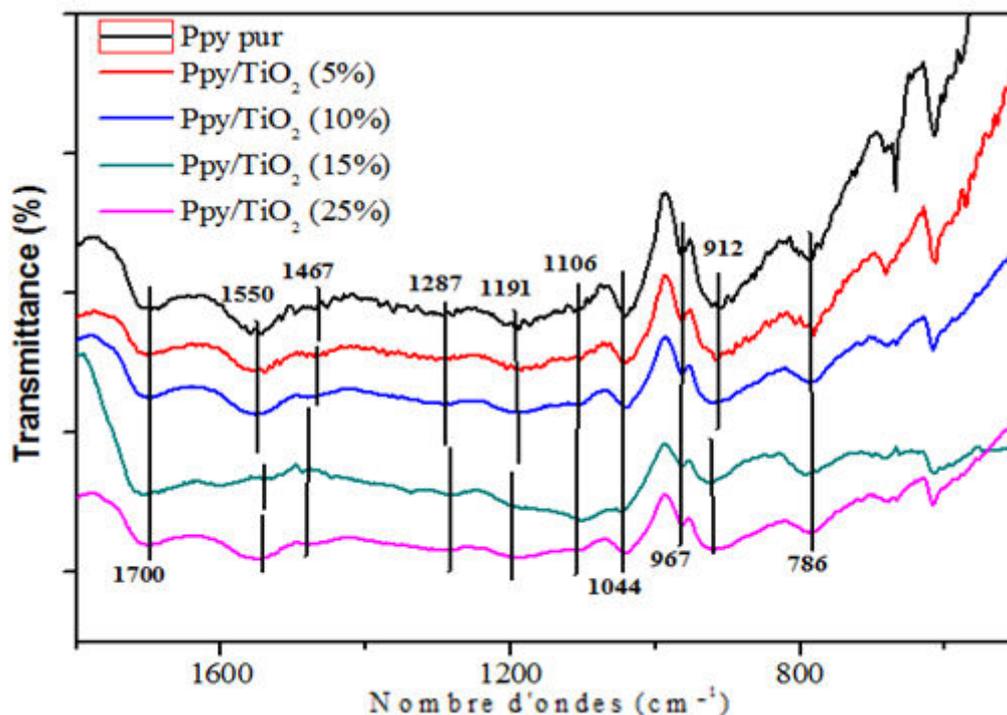


Figure III.16. Superposition des spectres infrarouges des nanocomposites à base de PPy/TiO₂ à différents pourcentages massiques de TiO₂

III.2.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

Afin de vérifier l'incorporation de la charge dans la matrice polypyrrole, nous avons procédé aux caractérisations des échantillons par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes DRX des nanocomposites PPy/TiO₂ à différents pourcentages massiques en TiO₂ (5, 10, 15, 25%) sont regroupés dans la figure III.17. On peut observer sur tous les diffractogrammes un large pic correspondant au polymère polypyrrole. L'apparitions des pics à 25,317, de 37,776, 48,061 et 62.692° confirme la présence de l'oxyde de titane sous forme anatase dans la matrice polypyrrole. La présence de ces pics indique que nous sommes probablement en présence d'une dispersion nanométrique de charge au sein de la matrice polymère. La MEB-FEG et EDS pourrait confirmer ces hypothèses. On constate aussi que par l'augmentation du pourcentage de TiO₂, la nature amorphe dans le polypyrrole disparaît progressivement et les poudres deviennent plus cristallines et orientées le long de la direction (101) [19]. Nous pouvons noter qu'en plus la phase cristalline augmente dans le nanocomposite, la conductivité électrique se trouve améliorer.

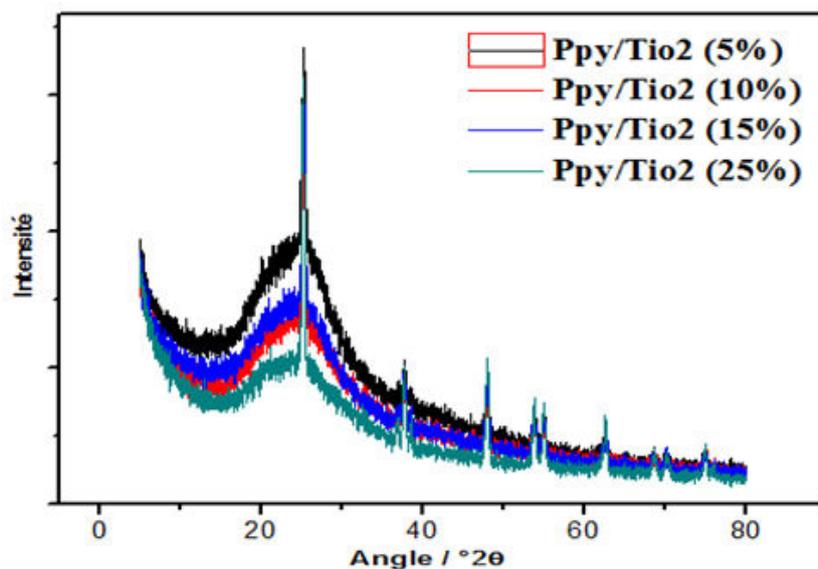


Figure III. 17. Superposition des spectres de DRX des nanocomposites à base de PPy/TiO₂ à différents pourcentages massiques de TiO₂

Le tableau suivant donne la taille moyenne des particules de PPy/TiO₂ de chaque échantillon estimée en utilisant la formule Scherrer (D_{Scherrer}) :

Tableau III.4. Angles de diffraction et distances inter-réticulaires des nanocomposites

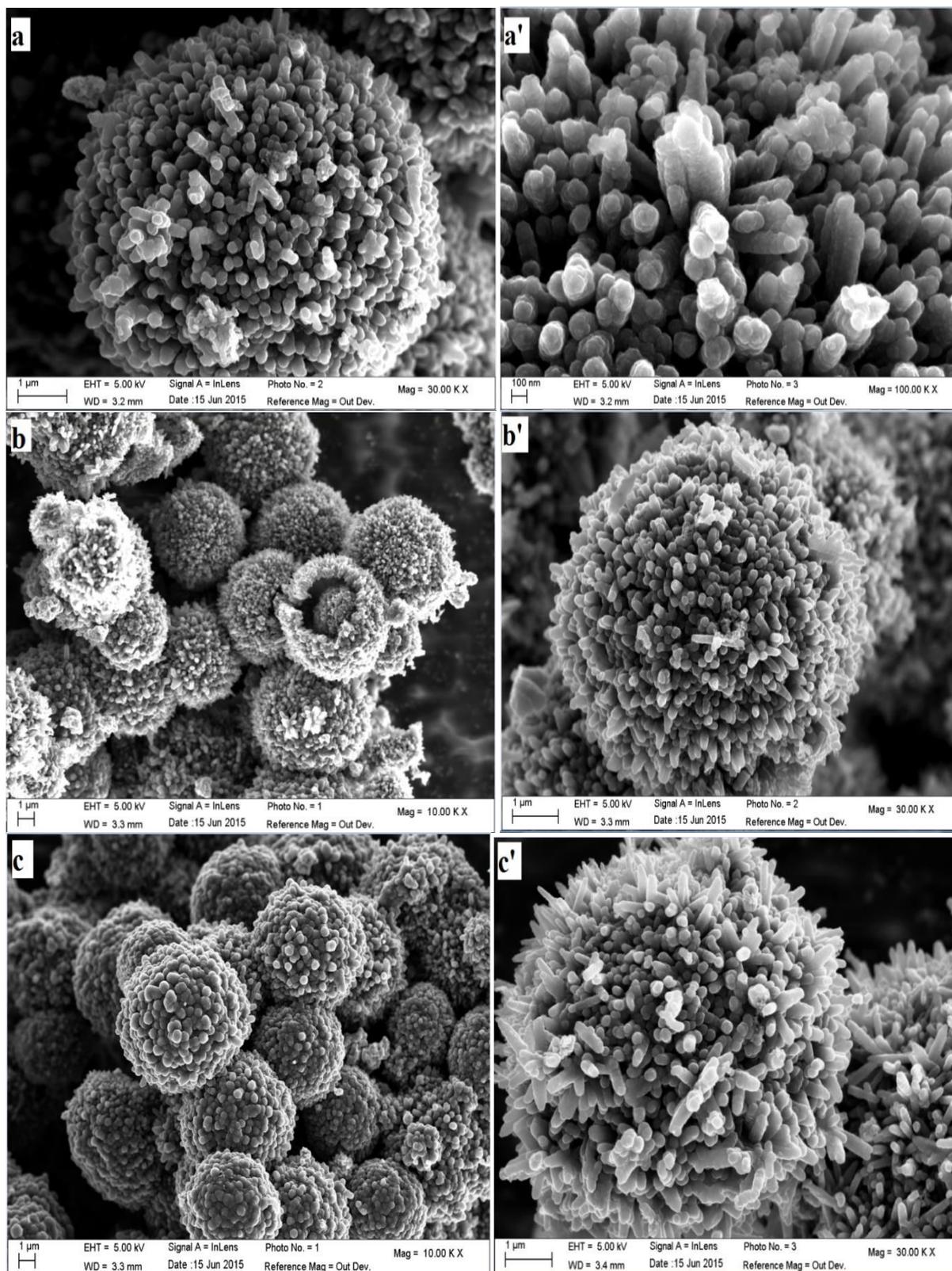
Matériaux	2θ	β [rad]	D_{Scherrer} (nm)	d (Å)
PPy/ TiO ₂ (5%)	25,343	0,367	28,6	3,51
PPy/ TiO ₂ (10%)	25, 327	0,286	39,9	3,51
PPy/ TiO ₂ (15%)	25,390	0,571	16,7	3,52
PPy/ TiO ₂ (25%)	25,206	0,142	133,4	3,53

L'étude cristallographique par DRX a confirmé que le TiO₂ utilisé n'a pas changé de structure et les tailles des particules de PPy/TiO₂ sont à l'échelle nanométrique, ces résultats montrent aussi que l'angle 2θ et la distance inter-chaine (d) sont affectées par les particules de TiO₂, se qui traduit une augmentation de la longueur de délocalisation électronique [30].

III.2.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB-FEG)

Pour mieux comprendre comment s'articule le polypyrrole avec le TiO₂ dans le nanocomposite, nous avons analysé sa topographie par MEB-FEG. Les résultats sont présentés à la figure III.18. Ces photos montrent la présence de contraste dans la morphologie qui indique la coexistence de deux phases. Les régions grises présentent le polypyrrole sous

forme de boules contenant des aiguilles nanométriques sur leurs surfaces, le diamètre de ces aiguilles est compris entre 110 et 150 nm et les régions claires présentent le TiO_2 sous forme d'agrégats de particules sphériques dispersées dans la matrice du polypyrrole. La densité de ces particules augmente avec le taux de la charge.



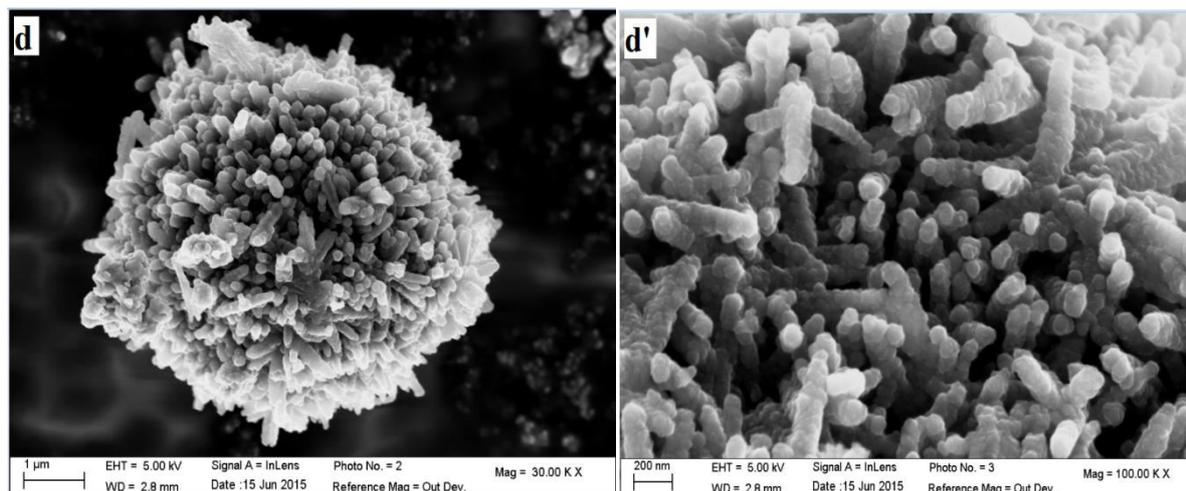


Figure III.18. Images MEB-FEG des nanocomposites PPy/TiO₂ avec différentes pourcentages (a, a') 5%, (b, b') 10%, (c, c') 15% et (d, d') 25%

Pour vérifier l'homogénéité de la distribution des particules de TiO₂ dans le polypyrrole, des images en électrons rétrodiffusés sont nécessaires. Les résultats sont présentés à la figure III.19. Les boules grises sont de polypyrrole et les particules blanches sont de titane, ces photos en rétrodiffusés montrent que la dispersion de charges dans la matrice se fait d'une manière hétérogène.

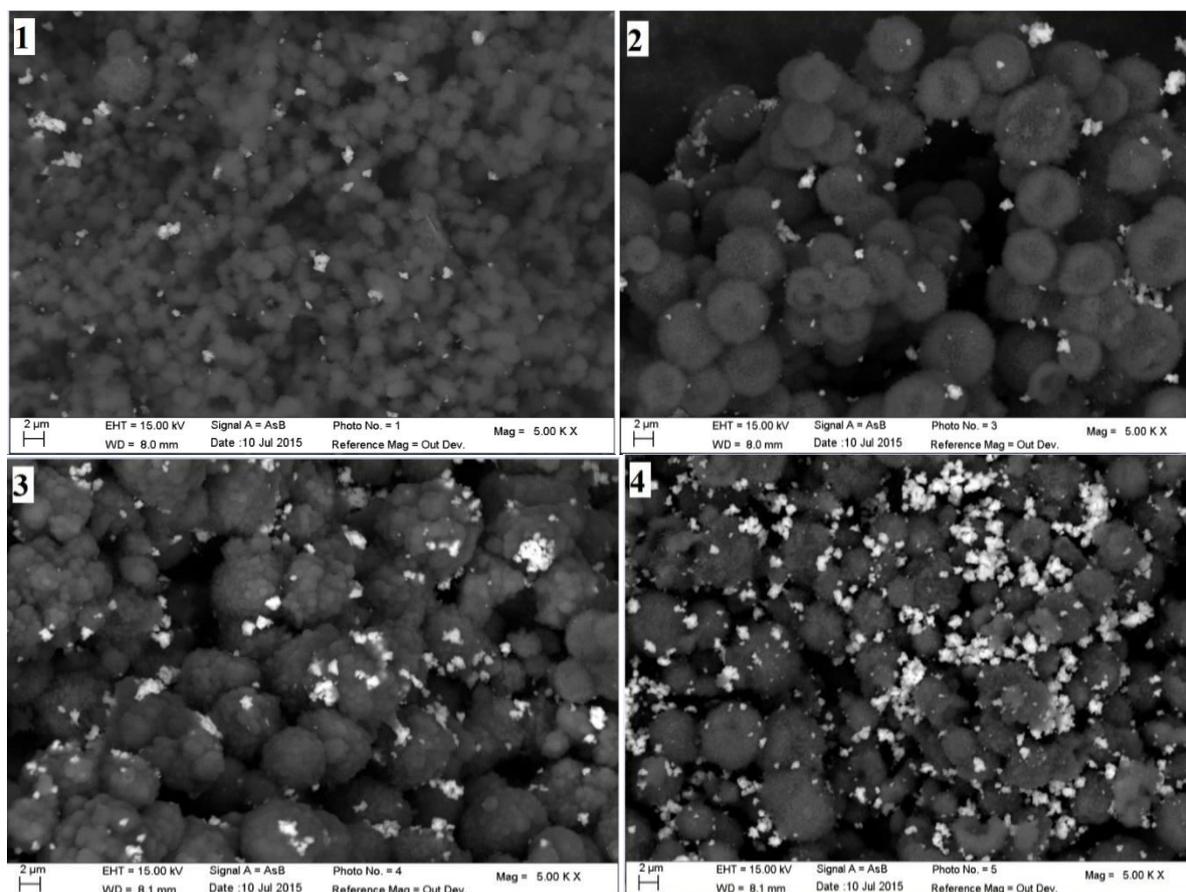
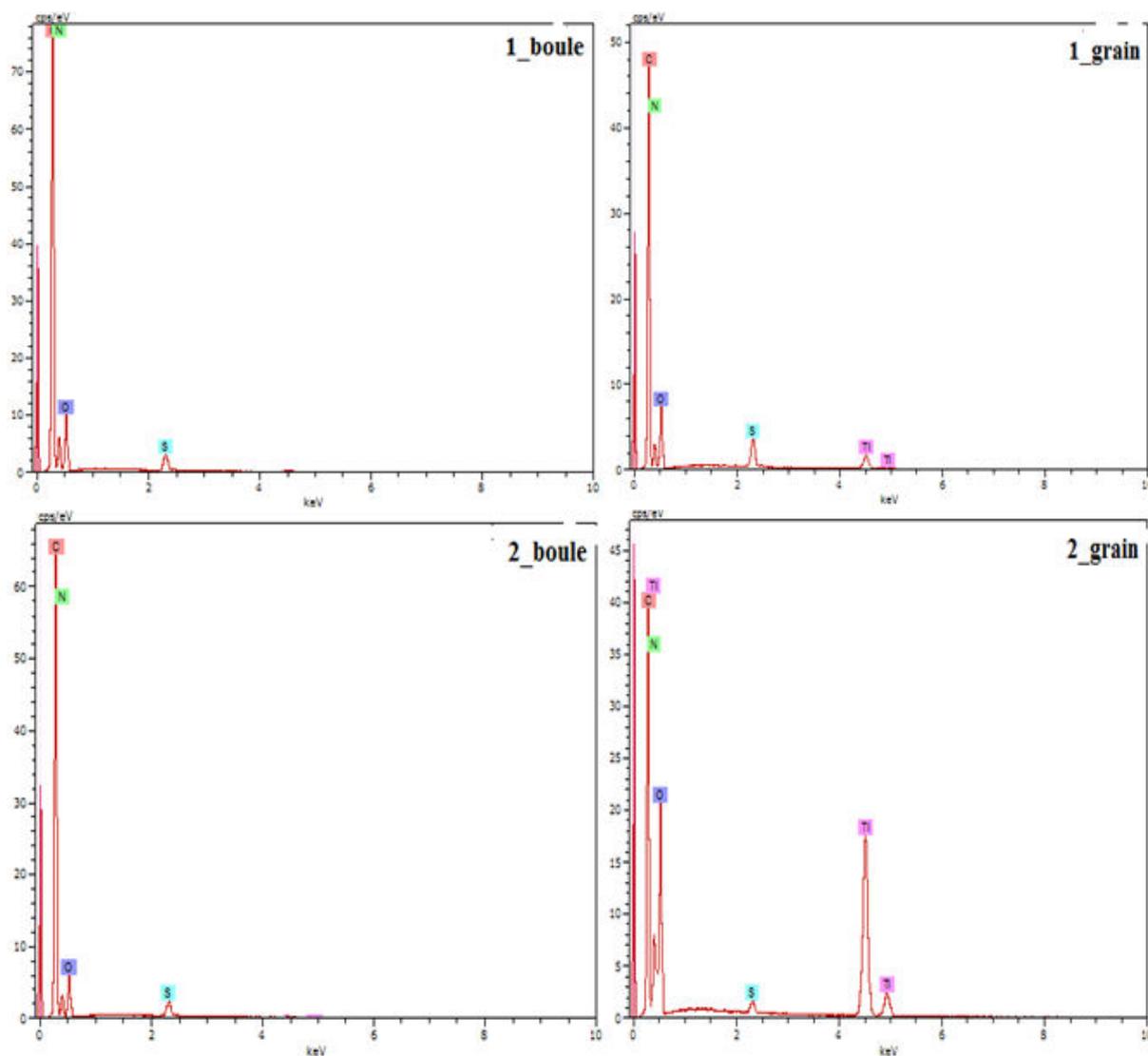


Figure III.19. Photo en électrons rétrodiffusés de nanocomposites PPy/TiO₂ avec différentes pourcentages (1) 5%, (2) 10%, (3) 15%, (4) 25%

III.2.1.5. Analyse élémentaire (EDS)

Des microanalyses locales sont effectuées sur des grains de TiO_2 et des boules de polypyrrole, les résultats sont présentés sur la figure III.20.

Nous remarquons la présence sur tous les spectres effectués sur les boules (1, 2, 3 et 4_boule) des éléments tels que le carbone et l'azote représentant les principaux éléments constitutifs du polypyrrole. Ceci confirme bien la synthèse de ces matériaux. Aussi, les éléments comme le soufre et l'oxygène constituant l'ion SO_4^{2-} sont également détectés, ce qui indique que le polypyrrole est bien dopé par les ions SO_4^{2-} . Tandis que sur les spectres des grains (1, 2, 3 et 4_grain), on remarque la présence de bandes à 0,4, 4,5 et 4,8 Kev caractéristiques du titane et des bandes à 0,5 Kev caractéristiques d'oxygène, les éléments principaux de TiO_2 .



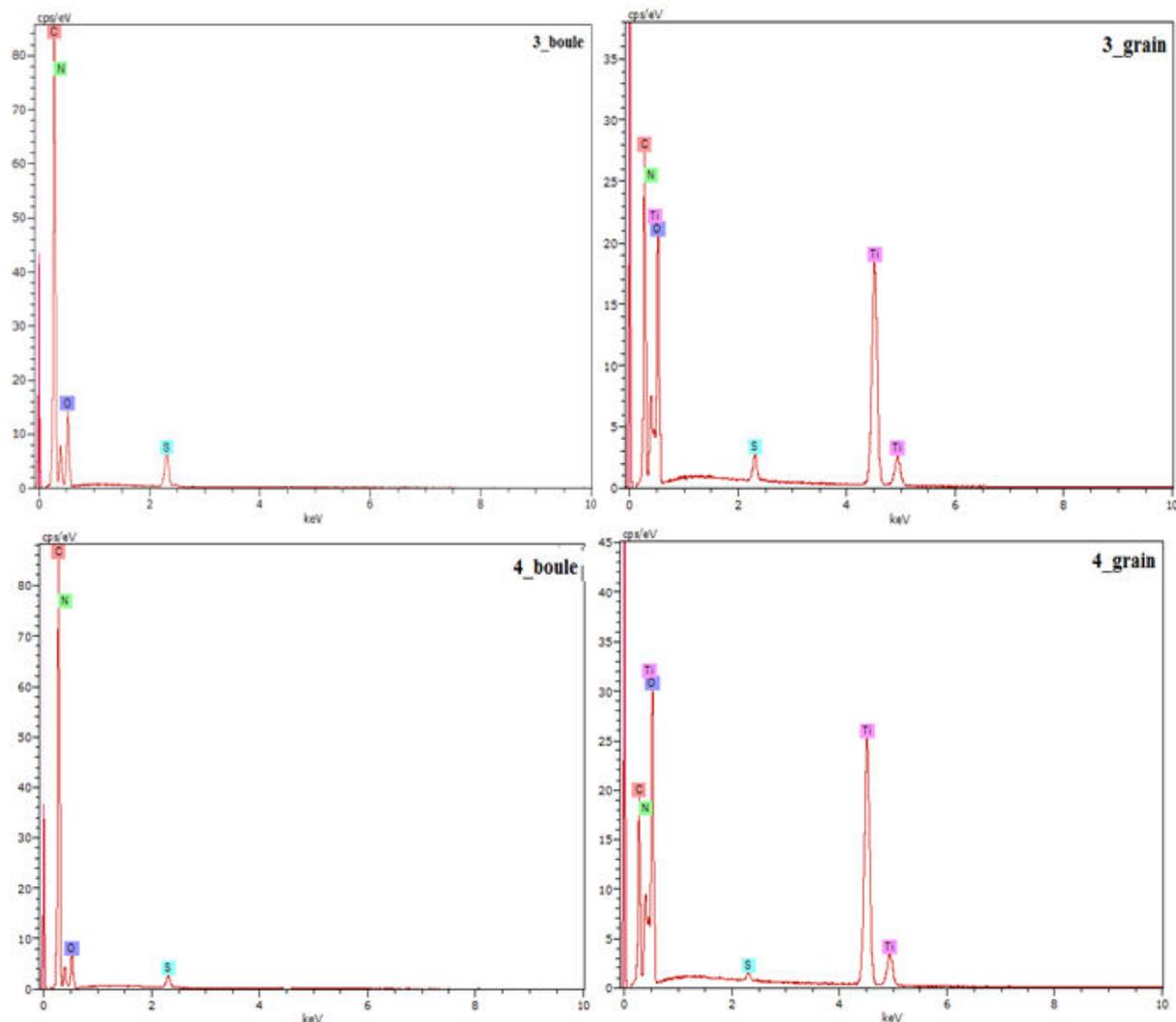


Figure III.20. Spectres EDS des nanocomposites PPy/TiO₂ avec différentes pourcentages (1) 5%, (2) 10%, (3) 15%, (4) 25%

III.2.1.6. Stabilité thermique

La stabilité thermique des nanocomposites a été étudiée par analyse thermogravimétrique. Les thermogrammes obtenus sont regroupés dans la figure III.21. On remarque que les courbes des pertes de masse en fonction de la température présentent des allures similaires pour tous les nanocomposites synthétisés. Les courbes de la perte de masse en fonction de la température présentent deux paliers significatifs. Pour tous les échantillons, la première perte en poids survient à des températures inférieures à 115°C et elle est due à l'évaporation de l'humidité et du solvant résiduel, suivi d'une certaine stabilité thermique entre (115 – 215°C). Le deuxième palier est observé entre [215 – 575°C], la perte de masse dans les nanocomposites se fait graduellement jusqu'à atteindre 40% dans le polypyrrole pur. Cette perte de masse diminue au fur et à mesure que le pourcentage de TiO₂ augmente jusqu'à atteindre 30% dans le nanocomposite PPy/TiO₂ (25%). Ceci, indique que l'introduction du

des particules de TiO_2 dans la matrice du polypyrrole contribue à l'amélioration de stabilité thermique. Des résultats similaires ont été relevés dans la littérature [31]. Nous pouvons noter toutefois qu'en plus d'apporter le caractère conducteur aux nanocomposites, la stabilité thermique s'améliore.

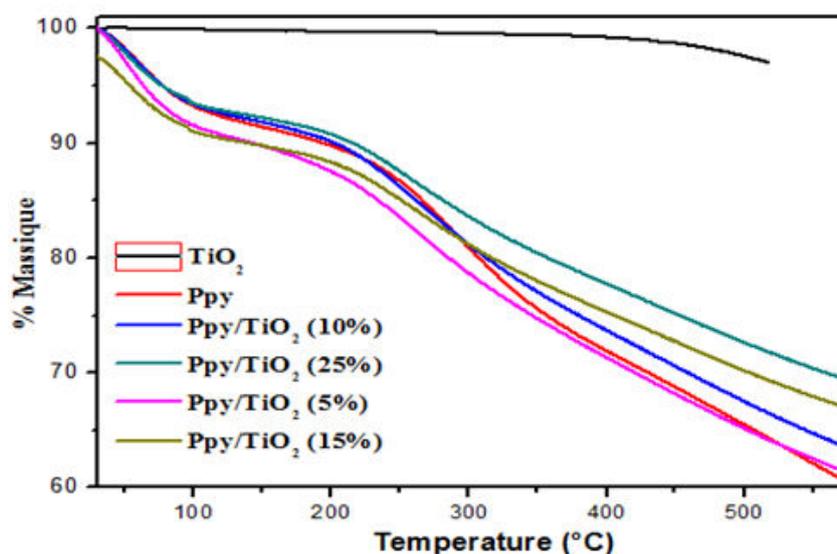


Figure III.21. Superposition comparative des thermogrammes ATG des nanocomposites PPy/ TiO_2 à différents pourcentages massiques de TiO_2

Le meilleur rapport est trouvé pour un taux de 15% en TiO_2 , ce pourcentage sera gardé pour la suite de cette étude.

III.2.2. Effet de la température de polymérisation

La température de polymérisation est un paramètre clé dans la synthèse des nanocomposites. De nombreuses études ont montré que le contrôle de cette dernière avait une influence notable sur la morphologie, la cristallinité, la conductivité électrique et par conséquent sur le comportement électrochimique [32]. Nous avons suivi le même protocole expérimental utilisé auparavant, pour la synthèse chimique à $T = 0^\circ\text{C}$ du polypyrrole et de son nanocomposite PPy/ TiO_2 à un taux de charge égal à 15% (en masse de monomère). Après filtration et rinçage, les poudres obtenues ont été séchées à 60°C pendant 24 h et par la suite caractérisées par différentes techniques d'analyse.

III.2.2.1. Caractérisation électrique

Les valeurs de la conductivité électrique de polypyrrole nanostructuré et de nanocomposites PPy/ TiO_2 synthétisés à différentes températures sont reportées sur le Tableau III. 5. Les résultats montrent que la conductivité augmente avec la diminution de la température de synthèse, et la meilleure mesure a été obtenue par le nanocomposite PPy/ TiO_2 (15%). Ces résultats peuvent être expliqués par le fait qu'en basse température les chaînes

sont mieux ordonnées avec une masse moléculaire élevée [33]. Masakaza Nakata [34] a rapporté que la diminution de la température de polymérisation conduit à une morphologie homogène de polypyrrole avec une conductivité élevée. Kogan et al. [35] a affirmé que la diminution de la température de polymérisation a été accompagnée par une augmentation à la fois, de la masse moléculaire et de la phase cristalline et par conséquent de la conductivité électrique.

Ohtani et al. [36] ont rapporté une augmentation de la conductivité de 2 à 18 S.cm⁻¹ pour les échantillons préparés à 20 et - 3 °C respectivement, accompagnée de l'augmentation de la masse moléculaire et le taux de cristallinité.

Tableau III.5. Valeurs des conductivités électriques des nanocomposites PPy/TiO₂ synthétisés à 0°C

Echantillons	Conductivité (S/cm)
PPy pur	0,302
PPy/TiO ₂ (10%)	0,62
PPy/TiO ₂ (15%)	0,78

III.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie IRTF

La Figure III.22 représente les spectres IR du polypyrrole nanostructuré et du nanocomposite PPy/TiO₂ (15%) polymérisés à une température de 0°C. On révèle l'apparition des bandes à 786, 914, 962, 1043, 1095, 1190, 1314, 1465 et 1550 cm⁻¹ caractéristiques de la structure du polypyrrole dopé avec le SO₄⁻² [27, 28], ces bandes sont les mêmes relevées dans le cas du polypyrrole nanostructuré synthétisé préalablement à la température ambiante. La disparition des bandes typique de TiO₂ (Anatase) dans le nanocomposite indique leur enrobage par le polypyrrole. On peut constater que la température n'a pas d'effet significatif sur les types de liaisons chimiques formées suite à la réaction de polymérisation oxydative. Pour confirmer ces résultats, nous avons fait appel à la diffraction des rayons X, la MEB-FEG et l'EDS.

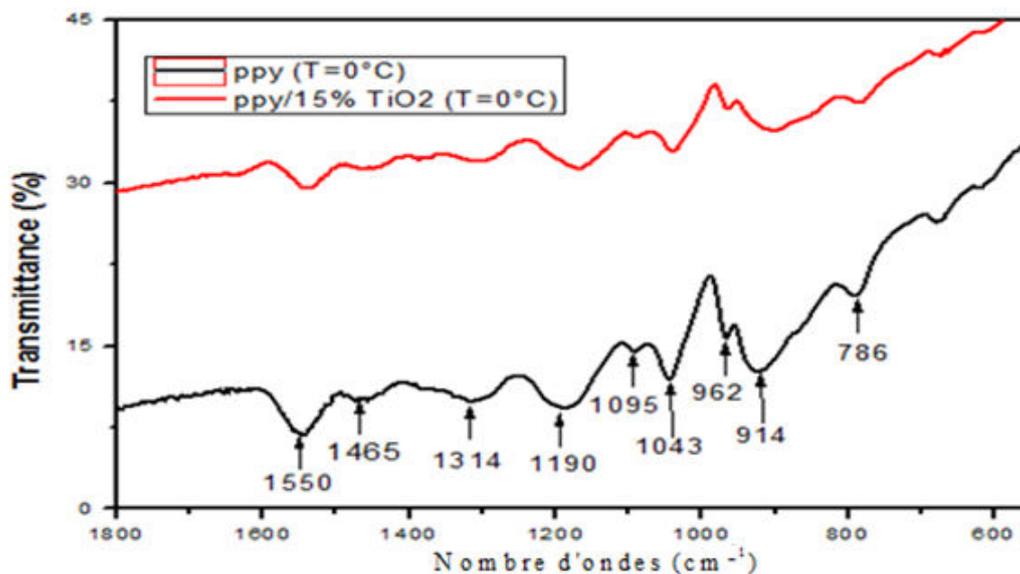


Figure III.22. Superposition des spectres infrarouge des poudres synthétisées à 0°C

III.2.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure III.23 représente le diffractogrammes des rayons X des poudres synthétisées à 0°C. Le diffractogramme du polypyrrole se traduit par un large pic, caractéristique de matériaux amorphes, dont le maximum se situerait aux alentours de 20-25°, ce qui confirme la synthèse de ce polymère [21]. Pour le nanocomposite PPy/TiO₂ synthétisé à 0°C, on observe des pics significatifs caractéristiques qui confirment la présence de l'oxyde de titane sous forme anatase. La diminution de l'intensité de ces pic par rapport au nanocomposite synthétisé à température ambiante, nous ramenons à dire qu'il y a un enrobage partielle des particules de TiO₂ par le polypyrrole. Cette hypothèse reste à confirmer par d'autres caractérisations.

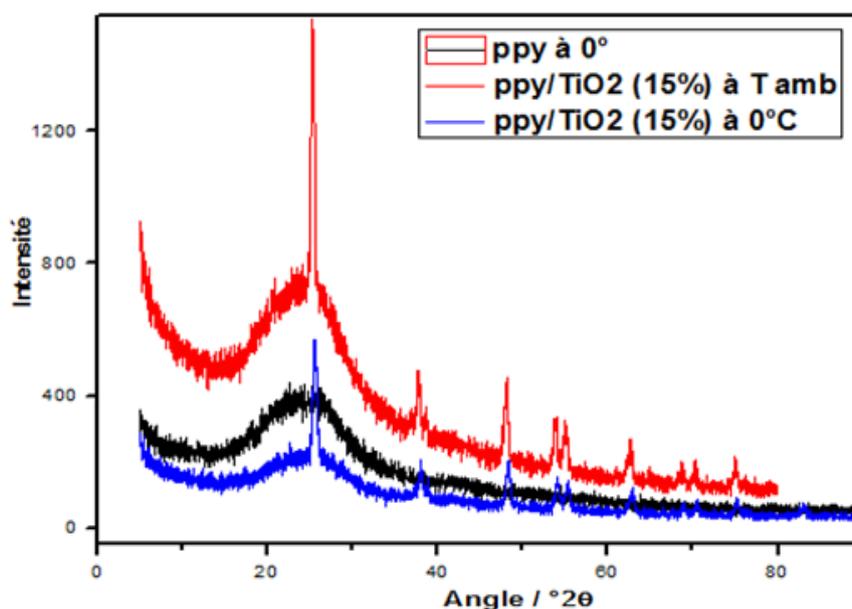


Figure III.23. Superposition Diffractogramme des RX des poudres synthétisées à 0°C

Le tableau suivant représente la taille moyenne des particules de PPy/TiO₂ synthétisé à 0°C estimée en utilisant la formule Scherrer (D_{Scherrer}) :

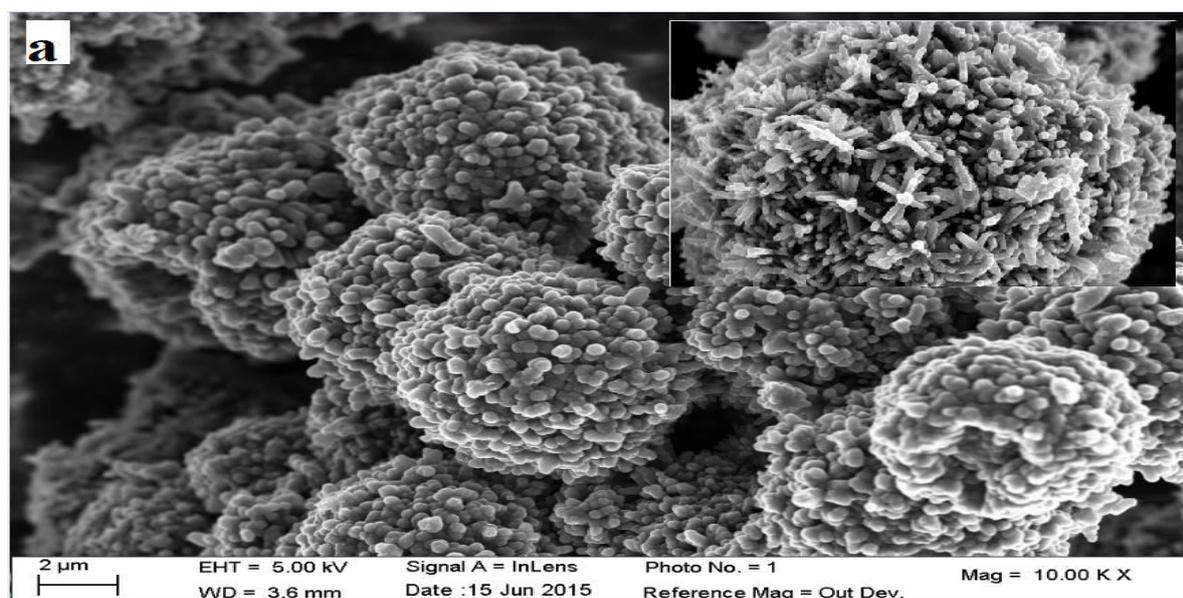
Tableau III.6. Tailles moyennes des nanoparticules à base de PPy/TiO₂

Matériaux	2 θ	β [rad]	D_{Scherrer} (nm)
PPy/TiO ₂ (15%)	25,593	0,517	18,7

L'étude cristallographique par DRX a confirmé que le TiO₂ (Anatase) utilisé n'a pas changé de structure et les tailles des particules de PPy-TiO₂ sont à l'échelle nanométrique.

III.2.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB-FEG)

Les résultats de l'observation morphologique externe par la technique MEB-FEG sont présentés à la Figure III.24. Comme le montre ces images, les poudres synthétisés à 0°C prennent la forme du MnO₂ utilisé pour son oxydation, se qui conduit à l'obtention des boules creuses contenant des aiguilles très fines et de nombre assez important par rapport a celui enregistré dans le cas de synthèse à température ambiante. Le diamètre de ces aiguilles compris entre 90 et 120 nm comme le montre la Figure III.24 (a, a'). Ceci peut engendrer une augmentation de la taille des pores et de leurs volumes et par conséquent la surface spécifique augmente. La morphologie du nanocomposite PPy/TiO₂ représentée à la Figure III.24 (b, b') montre qu'il ya un enrobage partielle de TiO₂ par le polypyrrole, une partie de TiO₂ se trouve disperser dans la matrice du polypyrrole et une autre partie passe au cœur des boules creuses de polypyrrole, ce qui conduit à l'obtention d'une structure cœur/coquille. Ces résultats confirment l'hypothèse proposée à la diffraction des rayons X.



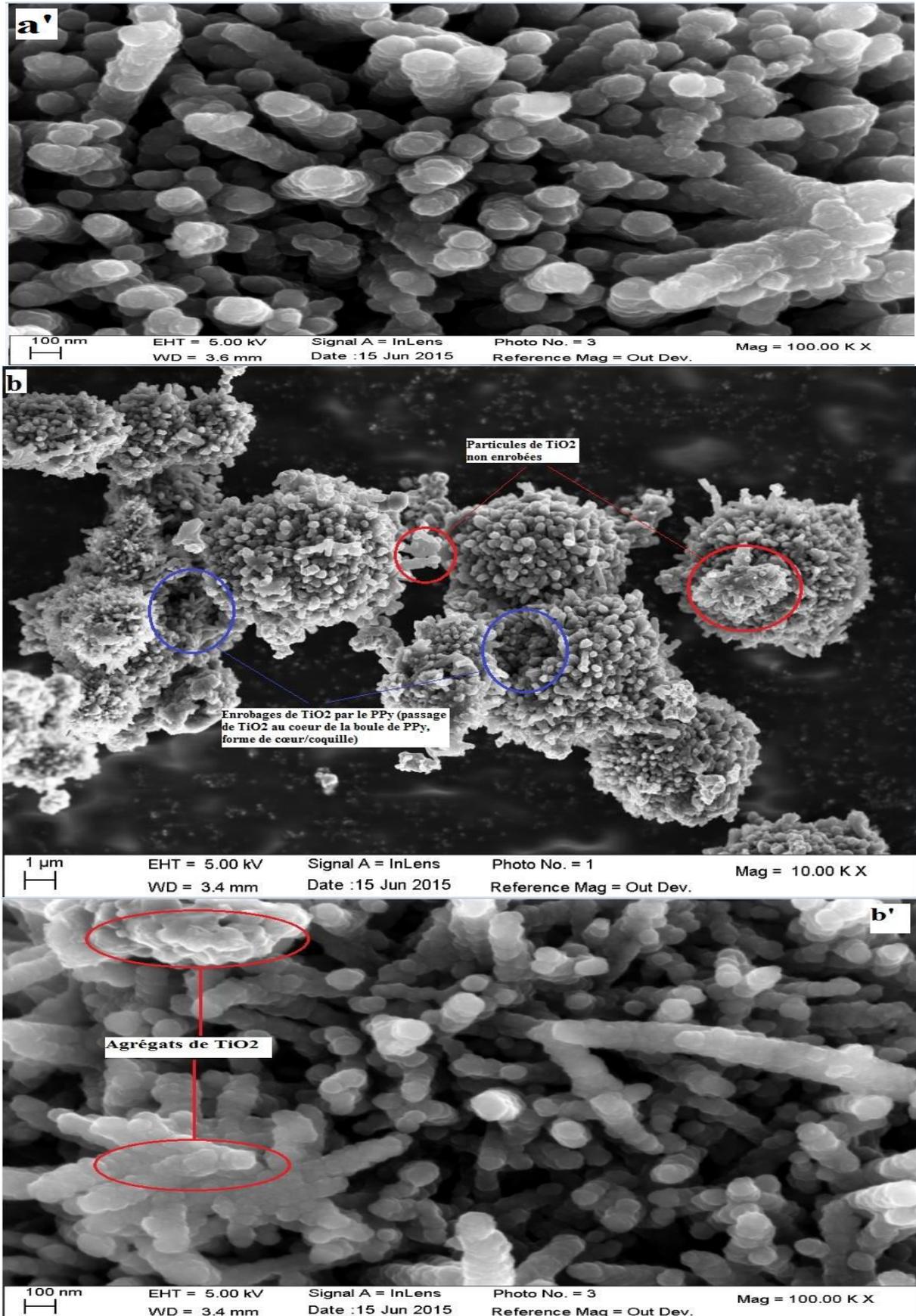


Figure III.24. Images MEB-FEG des poudres synthétisées à 0°C, (a, a') polypyrrole, (b, b') PPy/ TiO₂ (15%)

Pour vérifier l'homogénéité de la distribution des particules de TiO_2 dans le polypyrrole, des images en électrons rétrodiffusés sont nécessaires. Les résultats sont présentés à la figure III.25.

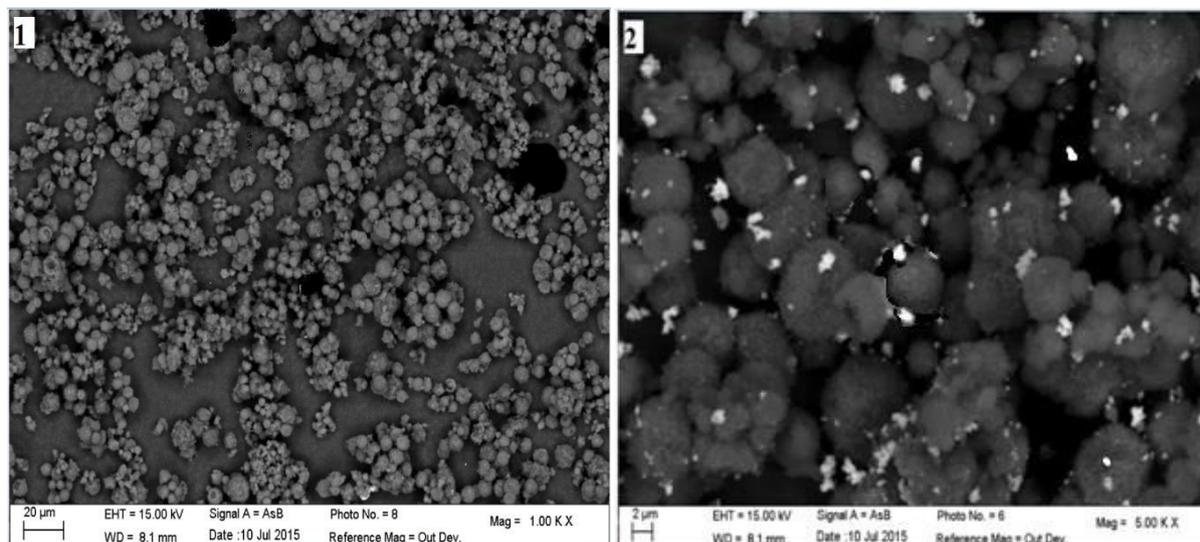


Figure III.25. Photo en électrons rétrodiffusés des poudres synthétisées à 0°C. (1) PPy, (2) PPy/ TiO_2 (15%).

III.2.2.5. Analyse élémentaire (EDS)

Les résultats de l'analyse élémentaire réalisée par la technique EDS sont présentés par la Figure III.26. Nous remarquons la présence sur le spectre (a) des éléments carbone et azote, qui représentent les principaux éléments du polypyrrole, ce qui confirme bien la synthèse de ce matériau à 0°C. Les éléments soufre et oxygène constituant l'ion SO_4^{2-} sont également détectés, indiquant l'état de dopage du polypyrrole.

Les spectres EDS du PPy/ TiO_2 sont regroupés sur la figure III.26 (b, b'). Des microanalyses locales sont effectuées sur des grains de TiO_2 (b') et des boules de polypyrrole (b). Nous remarquons la présence sur le spectre (b) les éléments carbone et azote, qui représentent les principaux éléments du polypyrrole qui est une confirmation de la synthèse de ce matériau. Les éléments soufre et oxygène constituant l'ion SO_4^{2-} sont également détectés, ce qui montre que le polypyrrole nanocomposite formé est dopé par les ions SO_4^{2-} . Néanmoins, la présence de l'élément titane dans la boule de polypyrrole confirme l'enrobage détecté par les photos MEB-FEG et l'obtention d'une structure cœur/coquille.

Pour les spectres (b') effectués sur les grains, on remarque la présence des bandes à 0,4, 4,5 et 4,8 Kev caractéristiques du titane et des bandes à 0,5 Kev caractéristiques d'oxygène, les éléments principaux de TiO_2 .

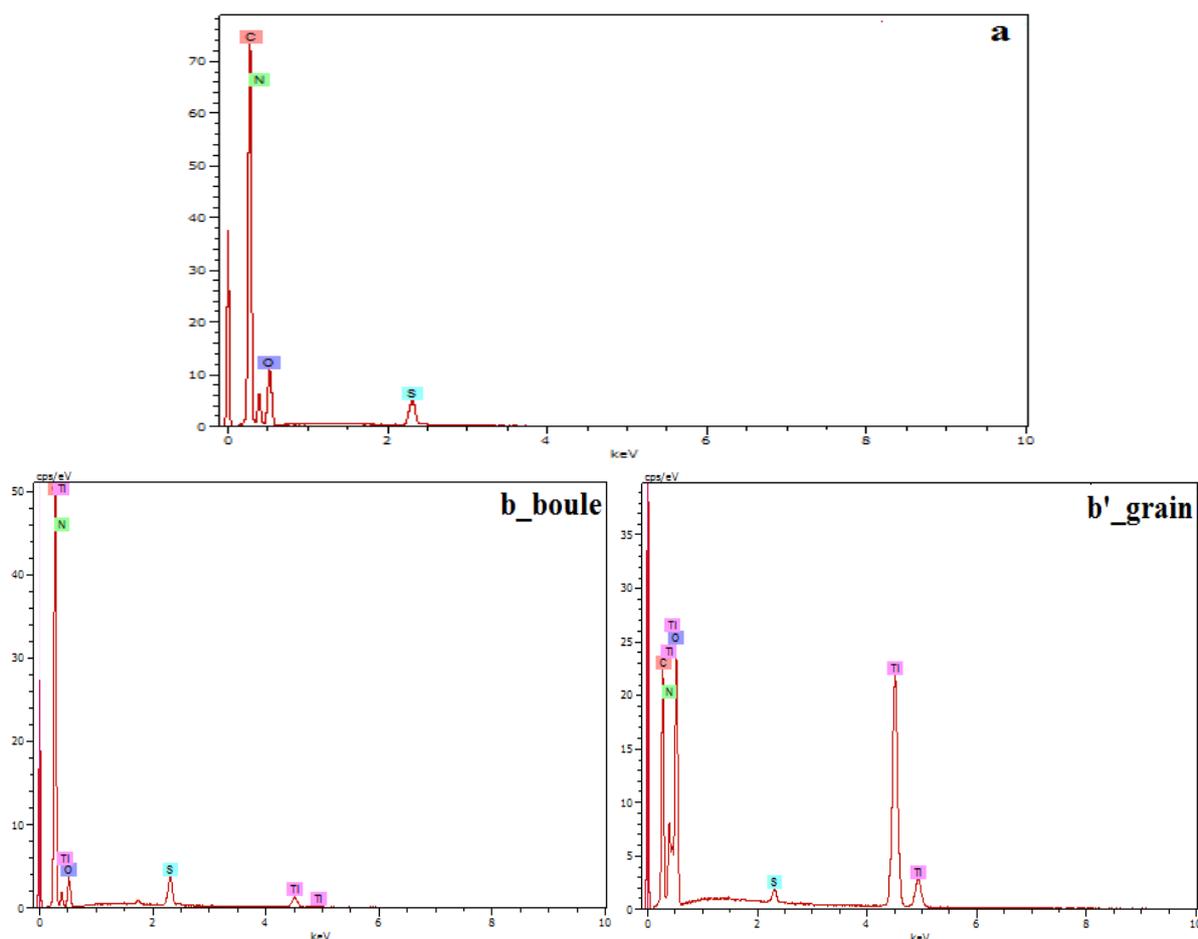


Figure III.26. Spectres EDS des poudres synthétisées à 0°C (a) PPy, (b, b') PPy/TiO₂ (15%)

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que la température de polymérisation affecte largement les propriétés physiques et conductrices de polypyrrole nanocomposite synthétisé.

III.2.3. Effet de l'agent oxydant (méthode de synthèse)

Il a été rapporté dans la littérature que le degré de polymérisation, les paramètres morphologiques, état redox de polymères conducteurs, le degré de protonation, et par conséquent, ses propriétés électriques et électrochimiques dépendent de la nature de l'oxydant. Après avoir recensé dans la littérature une série d'essais réalisés à partir du chlorure de fer (FeCl₃), nous avons évalué l'efficacité de cet oxydant pour le comparer au γ -MnO₂ utilisé comme oxydant de polypyrrole. Pour cela nous nous sommes appuyés sur des travaux déjà existants dans la littérature.

Pour la synthèse chimique du PPy(Cl) et de nanocomposite PPy(Cl)/TiO₂, nous avons suivi le protocole expérimental présenté dans le chapitre II, dont les paramètres optimums pour un rendement de polymérisation maximale selon l'étude réalisé par F. HAMIDOUCHE [1]. Les poudres obtenues sont caractérisées par différentes techniques d'analyse.

III.2.3.1 Caractérisation par spectroscopie IRTF

Les principales bandes de transmission caractéristique de PPy(Cl) et PPy(Cl)/TiO₂ (15%) sont illustrés dans la figure III.27, et leurs attributions dans le tableau III.7.

Ces résultats confirment la synthèse de PPy(Cl) et de nanocomposite PPy(Cl)/TiO₂ en utilisant le FeCl₃ comme oxydant/dopant en même temps, la bande à 1180 cm⁻¹ indique l'état de dopage par les anions Cl⁻. On peut remarquer que l'intensité et la position des bandes caractéristiques de PPy(Cl) sont changées dans le nanocomposite PPy(Cl)/TiO₂ à cause de fortes interactions qui existent entre PPy(Cl) et TiO₂ [37].

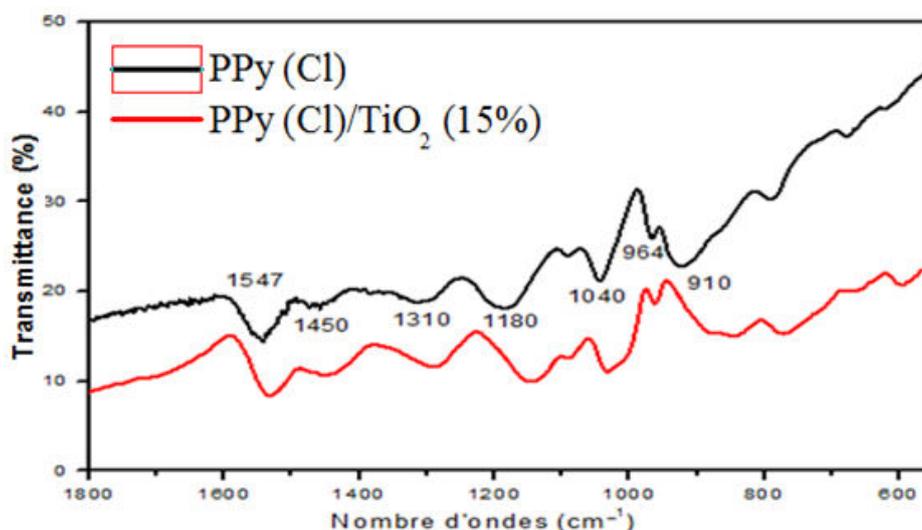


Figure III.27. Superposition des spectres infrarouge de PPy(Cl) et PPy(Cl)/TiO₂

Tableau III.7. Attributions des principales bandes caractéristique aux PPy(Cl) et PPy(Cl)/TiO₂

Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Mode de vibration
PPy(Cl)	PPy(Cl)/TiO ₂	
1547	1530	Vibration des liaisons C=C dans l'anneau de pyrrole 2,5 substitué [38][39]
1450	1443	vibration de liaison C-N dans l'anneau de pyrrole [38][39]
1310	1288	déformation de C-H ou C-N dans le plan [40]
1180	1155	caractérisent l'état dopé de PPy pur par les ions Cl ⁻ et en présence de TiO ₂ de type Anatase [41]
1040	1031	vibration déformation C-H et N-H dans le plan [27]
964	958	Déformation C-C/C-H de l'anneau en dehors du plan [27]
910		vibration déformation C-H de l'anneau en dehors du plan [27]
	800 et 500	Vibration de liaison O-Ti-O [29]

III.2.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure III.28 représente une comparaison des modèles DRX entre le PPy(Cl) et nanocomposite PPy(Cl)/TiO₂.

Les modèles DRX pour les échantillons de PPy(Cl) montrent les sommets dans l'intervalle de $15^\circ < 2\theta < 30^\circ$ qui révèlent que la poudre de PPy(Cl) résultante est amorphe [17].

Pour le nanocomposite PPy(Cl)/TiO₂, on observe des pics significatifs caractéristiques qui confirment la présence de l'oxyde de titane sous forme anatase. Ces pics impliquent que le polypyrrole a couvert une partie des nanoparticules [37].

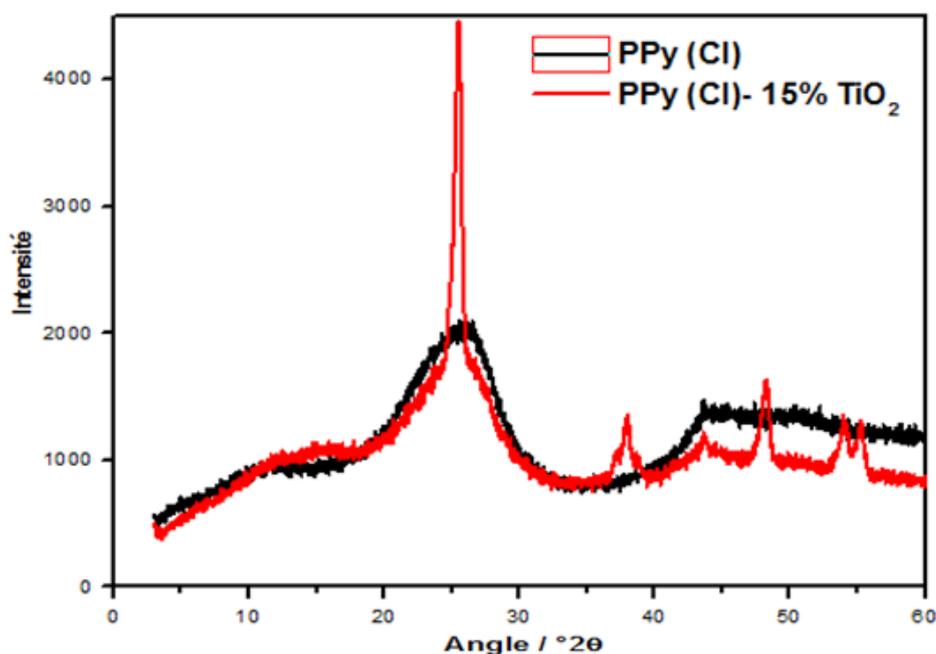


Figure III.28. Superposition des spectres de DRX de PPy(Cl) et PPy(Cl)/TiO₂

Le tableau suivant représente la taille moyenne des particules de PPy(Cl)/TiO₂ estimée en utilisant la formule Scherrer ($D_{Scherrer}$) :

Tableau III.8. Tailles moyennes des nanoparticules à base de PPy(Cl)/TiO₂

Matériaux	2θ	β [rad]	$D_{Scherrer}$ (nm)
PPy(Cl)/TiO ₂ (15%)	25,519	0,3672	28,6

L'étude cristallographique par DRX a confirmé que le TiO₂ (Anatase) utilisé n'a pas changé de structure et les tailles des particules de PPy(Cl)/TiO₂ sont à l'échelle nanométrique [42].

III.2.3.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

La figure III.29 présente des images MEB de PPy(Cl) et de nanocomposite PPy(Cl)/TiO₂. Pour le polypyrrole, nous pouvons observer la présence d'agrégats des particules de petites tailles (de l'ordre de 200 nm de diamètre). Une certaine homogénéité au niveau de la distribution de la taille des particules a été observée suite à la réaction de polymérisation du pyrrole en présence de TiO₂ [37]. V. Bocchi et G. P. Gardini [43] ont montré que la synthèse avec l'oxydant FeCl₃ a l'avantage de produire un polypyrrole de distribution homogène avec une grande surface spécifique. Nous pouvons observer aussi le phénomène de fissuration du nanocomposite, celui-ci résulte d'une zone riche en microparticule de polypyrrole et faible en TiO₂.

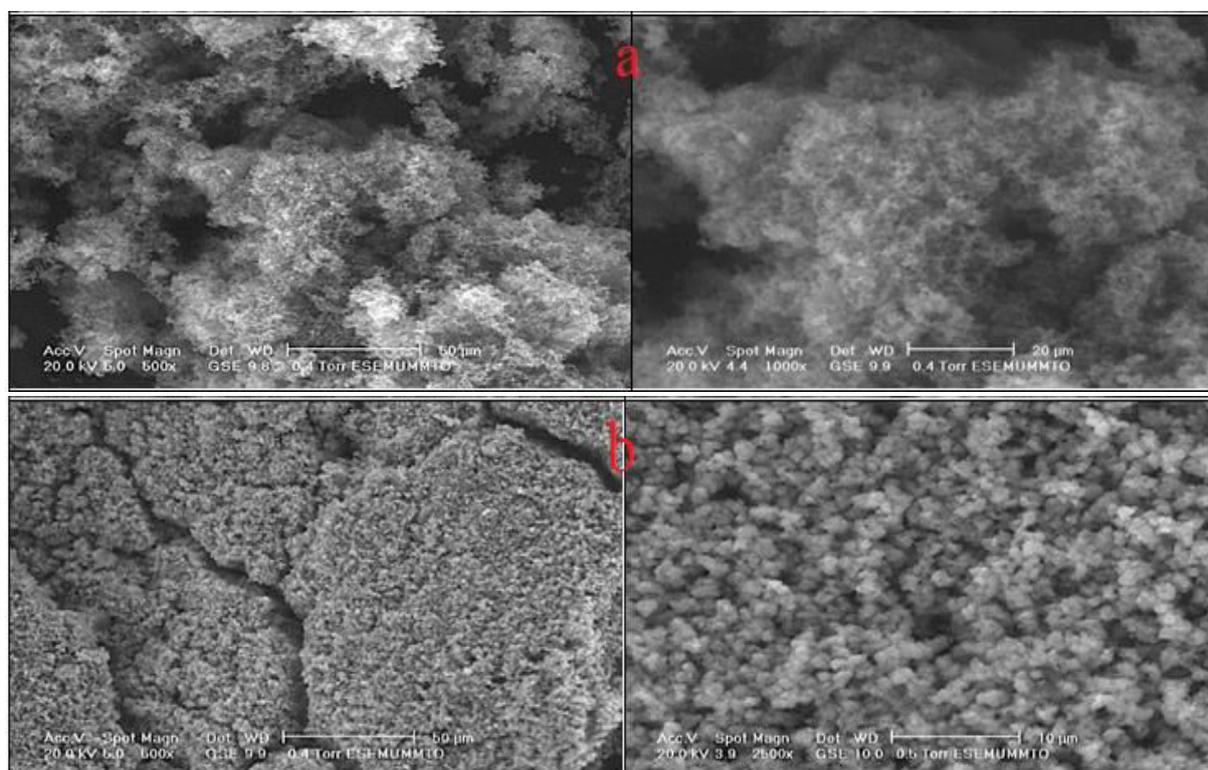


Figure III.29. Images MEB des poudres synthétisées par l'oxydant FeCl₃ (a) PPy, (b) PPy/TiO₂

III.2.3.4. Mesure de la conductivité électrique

Les résultats des mesures de la conductivité électrique par la méthode des quatre pointes sont représentés dans le tableau III.9.

Tableau III.9. Valeurs des conductivités électriques de PPy(Cl) et PPy(Cl)/TiO₂

Echantillons	Conductivité (S/cm)
PPy (Cl)	0,42
PPy(Cl)/TiO ₂ (15%)	0,61

Les résultats trouvés montrent l'obtention d'une bonne conductivité électrique de polypyrrole synthétisé en utilisant le FeCl_3 comme agent oxydant que celle de polypyrrole synthétisé par l'oxydant $\gamma\text{-MnO}_2$, Ceci est dû probablement au taux de dopage qui est plus important avec les anions Cl^- [34] et aux faible potentiel d'oxydation/réduction de FeCl_3 qui est utile pour la mobilité des électrons [44]. L'augmentation de la conductivité pour le $\text{PPy}(\text{Cl})/\text{TiO}_2$ est due à l'accrue de la phase cristalline dans le nanocomposite [45].

III.2.4. Effet de milieu de synthèse (Effet d'acide)

Il a été démontré que la nature d'acide utilisée affecte les propriétés finales des polymères conducteurs tels que sa conductivité, sa cristallinité, sa solubilité, et par conséquent ces performances capacitives [46][47]. Les acides les plus couramment utilisés sont l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques, les acides dicarboxyliques, l'acide sulfonique...etc.

Suite aux résultats trouvés avec le $\text{PPy}(\text{Cl})$, nous avons décidé d'utiliser chlorhydrique (HCl) comme solvant/dopant pour la synthèse de polypyrrole nanocomposite.

Nous avons suivi le même protocole expérimental utilisé auparavant pour la synthèse chimique du polypyrrole nanostructuré et de nanocomposite PPy/TiO_2 en utilisant le solvant HCl 1 mol.L^{-1} à une température de polymérisation de 0°C . Après filtration et rinçage, les poudres obtenues ont été séchées à 60°C pendant 24 h et par la suite caractérisées par différentes techniques d'analyse.

III.2.4.1. Mesure de la conductivité électrique

Les résultats des mesures de la conductivité électrique par la méthode des quatre pointes sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau III.10. Valeurs des conductivités électriques des poudres synthétisées dans HCl 1 mol.L^{-1}

Echantillons	Conductivité (S/cm)
PPy (HCl)	0,87
PPy(HCl)/TiO₂ (15%)	1,13

Nous avons constaté une très forte augmentation de la conductivité avec le solvant HCl par rapport au polypyrrole nanocomposite synthétisé dans H_2SO_4 . Ceci est dû probablement à l'augmentation de taux de dopage par les ions Cl^- . L'effet stérique encombrant de solvant peut limiter l'insertion des ions et par conséquent diminue le taux de dopage, ce qui conduit à une diminution de la conductivité [48]. Ces résultats montrent l'importance de la synthèse de polypyrrole dans le milieu HCl , il reste à confirmer ces résultats par d'autres caractérisations.

III.2.4.2. Caractérisation par spectroscopie IRTF

La figure suivante montre les spectres de transmittances en infrarouge de PPy(HCl) et de nanocomposite PPy(HCl)/TiO₂ (15%).

- Les bandes qui apparaissent à 1546, 1450, 1300, 1042, 964 et 912 cm⁻¹ est dû aux vibrations des liaisons PPy (HCl).
- La bande à 1175 cm⁻¹ indique l'état de dopage par les anions Cl⁻ [40].
- Le sommet avec de bonde large entre 500 à 800 cm⁻¹ est caractéristique aux particules de TiO₂, qui indiquent qu'ils ont été partiellement enveloppés par le PPy(HCl) [41]
- On peut remarquer que l'intensité et la position des bandes caractéristiques de PPy(HCl) sont changées dans le nanocomposite PPy(HCl)/TiO₂ à cause de fortes interactions qui existent entre PPy(HCl) et TiO₂ [37].

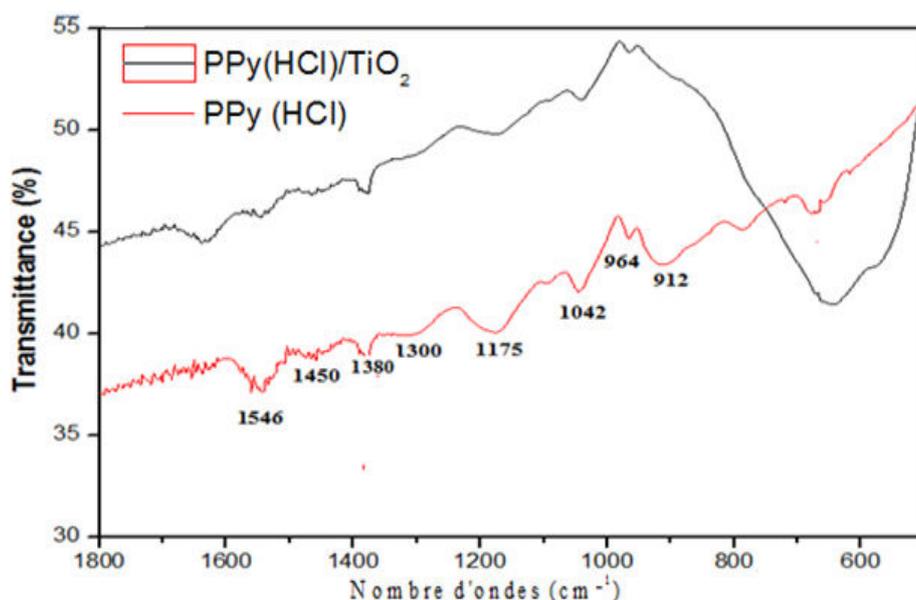


Figure III.30. Superposition des spectres infrarouge de PPy(HCl) et PPy(HCl)/TiO₂

Les principales bandes de vibration en infrarouge permettant l'identification de PPy(HCl) et de TiO₂ ont été observées, ce qui confirme le bon déroulement du processus de polymérisation.

III.2.4.2. Analyse par diffraction des rayons X

La figure III.31 représente des spectres de diffraction des rayons X pour le PPy(HCl) et le nanocomposite à base de PPy(HCl)/TiO₂. La comparaison des spectres obtenus confirme le bon déroulement du processus de synthèse. Les sommets dans l'intervalle de $15^\circ < 2\theta < 30^\circ$ montrent que la poudre de PPy(HCl) résultante est amorphe.

Ces résultats montre d'une manière évidente que les pics obtenus caractérisent TiO_2 sous forme anatase cristalline, qui correspond bien avec la base de donnée de l'appareillage utilisé.

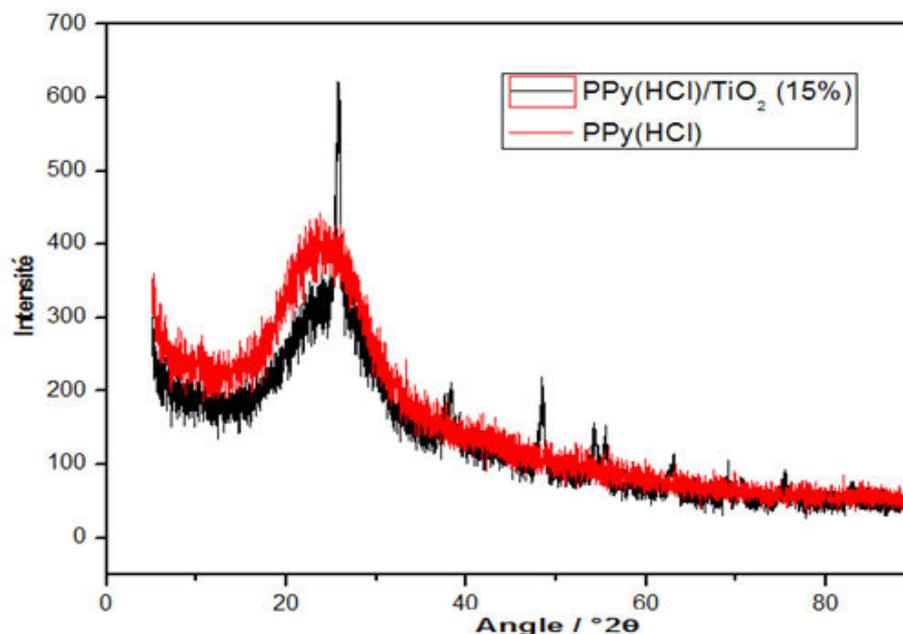


Figure III.31. Superposition des spectres de DRX de PPy(HCl) et PPy(HCl)/TiO₂

Les tailles moyennes des nanoparticules de PPy(HCl)/TiO₂ de type anatase présentes dans les nanocomposites calculés par l'équation de Scherrer sont mentionnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.11. Tailles moyennes des nanoparticules à base de PPy(Cl)/TiO₂

Matériaux	2θ	β [rad]	D_{Scherrer} (nm)
PPy(HCl)/TiO ₂ (15%)	25,541	0,326	33,4

La DRX nous permet de conclure que les particules de PPy(HCl)/TiO₂ sont à l'échelle nanométrique

Références bibliographiques

- [1] F. Hamidouche ; Elaboration et caractérisation des nanocomposites conducteurs à base de (PPy(Cl)/ZEOLITHE/TiO₂) ; Mémoire de Magister, Université de Boumerdes (2011).
- [2] T. Tianzhong and al; Preparation and characterization of anatase TiO₂ microspheres with porous frameworks via controlled hydrolysis of titanium alkoxide followed by hydrothermal treatment; *Materials Letters* 62. 2008.
- [3] L. Wu, J. C. Yu, L. Zhang, X. Wang, and W. Ho, *J. Solid State Chem.*, 177, 2584 (2004).
- [4] Z. Ding, G. Q. Lu, and P. F. Greenfield, *J. Phys. Chem. B*, 104, 4815 (2000).
- [5] W. Suying, M. Pallavi; Polypyrrole-Titania nanocomposites derived from different oxidants; *Journal of The Electrochemical Society*. 2011.
- [6] M. R. Mahmoudian and al; Effects of different polypyrrole/TiO₂ nanocomposite morphologies in polyvinyl butyral coatings for preventing the corrosion of mild steel; *Applied science surface APSUSC* 24841. 2012.
- [7] Kisch, Radim Beranek and Horst; Tuning the optical and photoelectrochemical properties of surface-modified TiO₂; *Universite Erlangen-Nürnberg Germany*. 2008.
- [8] L. Benhaddad, L. Makhloufi, B. Messaoudi, K. Rahmouni, H. Takenouti; Reactivity of nanostructured MnO₂ in alkaline medium studied with a micro-cavity electrode: Effect of synthesizing temperature; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 (2009) 424-432.
- [9] M. C. Makhloufi, S. Alliche ; Etude des caractéristiques de la pile Leclanché contenant du MnO₂ nanostructuré synthétisé par voie chimique; *Projet de fin d'études (DEUA), Université de Béjaia* (2008).
- [10] M. Ghaemi, A. Gholami, R.B. Moghaddam; *Electrochimica Acta*, 53 (8) (2008) 3250.
- [11] Shulei Chou, Fangyi Cheng, Jun Chen, *Journal of Power Sources*, 162 (1) (2006) 727.
- [12] L. Benhaddad, M.C. Bernard, C. Deslouis, L. Makhloufi, B. Messaoudi and al; Chemical synthesis of hollow sea urchin like nanostructured polypyrrole particles through a core-shell redox mechanism using a MnO₂ powder as oxidizing agent and sacrificial nanostructured template; *Synthetic Metals*, Elsevier, 2013, 175, pp.192-199.<10.1016/j.synthmet.2013.05.010>. <hal-00835137>.
- [13] V. Subramanian, H. Zhu, R. Vajtai, P.M. Ajayan, B. Wei; *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 20207.
- [14] T. Gao, H. Fjellvag, P. Norby; *J. Nanotechnology* 20 (2009) 055610 (7pp).

- [15] X. Wang and Y. Li; Chem. Eur. J. 9 (1) (2003) 300.
- [16] Zhang, L., Liu, P., Ju, L., Wang, L. et Zhao, S., 2010 ; Polypyrrole Nanocapsules via Interfacial Polymerization; Macromolecular Research. Vol. 18, no. 7, p. 648-652.
- [17] T. K. Vishnuvardhan and al; Synthesis, characterization and a.c. conductivity of polypyrrole/ Y_2O_3 Composites; Indian Academy of Sciences. 2006.
- [18] S. Rahakrishan , P. Santhosh; Conducting polypyrrole modified with ferrocene for applications in carbon monoxide sensors; Sensors and Actuators B 125; 2007.
- [19] S. Deivanayaki, V. Ponnuswamy, P. Jayamurugan and S. Ashokan; The structure and properties of polypyrrole/ titanium dioxide nanospheres of various dopant percentages by chemical oxidation method; Elixir Polymer 49B (2012) 10182-10185
- [20] H. K. Citte, al; Synthesis of polypyrrole using ferric chloride ($FeCl_3$) as oxidant together with some dopants for use in gas sensors; Journal of Sensor Technology. 2011.
- [21] J. Li, L. Cui and X. Zhang, Appl. Surf. Sci., 2010, 256, 4339.
- [22] J.C. Xu, W.M. Liu, H.L. Li: Mater. Sci. Eng. 25, 447 (2005).
- [23] P. Poddar, J.L. Wilson, H. Srikanth, S.A. Morrison, E.E. Carpenter, Nanotechnology, 15, p.570 (2004).
- [24] Y.W. Yun, S.W. Kim, G.Y. Kim, Y.B. Kim, Y.C. Yun, K.S. Lee; J. Electroceram, 17, p. 467 (2006).
- [25] S.J. Su, N. Kuramoto; Synth. Met. 114 , 147 (2000).
- [26] Imene Bekri-Abbes, Ezzeddine Srasra; Elsevier Reactive & Functional Polymers, 70, 11 (2010).
- [27] N.V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš, M. Omastová; Polyaniline and polypyrrole: a comparative study of the preparation; Eur. Polym. J. 43 (2007) 2331–2341.
- [28] X.M. Feng, Z.Z. Sun, W.H. Hou, J.J. Zhu; Synthesis of functional polypyrrole/prussian blue and polypyrrole/Ag composite microtubes by using a reactive template; Nanotechnology 18 (2007) 195603.
- [29] X.Y. Li, D.S. Wang, G.X. Cheng, Q.Z. Luo, J. An, Y.H. Wang; Preparation of polyaniline-modified TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination; Appl. Catal. B 81 (2008) 267–273.
- [30] R. Murugesan, E. Subramanian; Mat. Chem. And Phys. 77, 860 (2002).
- [31] C. Lai, G.R. Li, Y.Y. Dou, X.P. Gao; Mesoporous polyaniline or polypyrrole/anatase TiO_2 nanocomposites as anode materials for lithium-ion batteries; Electrochim. Acta 55

- (2010) 4567–4572.
- [32] J. Stejskal, A. Riede, D. Hlavatá, J. Prokeš, M. Helmstedt, P. Holler; *Synth. Met.* 96, p.55-61 (1998).
- [33] A. Benabdellah, H. Iikiti, H. Belarbi, B. Fettouhi, A. Ait Amer, M. Hatti; Effects of The Synthesis Temperature on Electrical Properties of Polyaniline and their Electrochemical Characteristics onto Silver Cavity Microelectrode Ag/C-EM; *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 1747 – 1759.
- [34] M. Nakata, M. Taga; Synthesis of electrical conductive Polypyrrole films by Interphase oxidative Polymerisation – Effects of Polymerisation Temperature and Oxidizing agents. *Polymer Journal*, Vol. 24, NO. 5, pp437-441 (1992).
- [35] I.L. Kogan, E.I. Knerel'man, I.G. Shunina, L.S. Fokeeva, Ya.I. Estrin; *Russ. Chem. Bull.* 43 (1994) 1422.
- [36] A. Ohtani, M. Abe, M. Ezoe, T. Doi, T. Miyata, A. Miyake, *Synth. Met.* 55-57 (1993) 3696.
- [37] S. Palraj and al; Evaluation of PPy/TiO₂ composite coatings for corrosion protection of mild steel; *IEEE*; 2011.
- [38] P. Mavinakuli, S. Wei, Q. Wang, A. B. Karki, S. Dhage, Z. Wang, D. P. Young, and Z. Guo; *J. Phys. Chem. C*, 114(9), 3874 (2010).
- [39] Z. Guo, K. Shin, A. Karki, D. Young, R. Kaner, and H. Hahn, *J. Nanopar. Res.*, 11, 1441 (2009).
- [40] T. Jinchun, L. Nan, Y. Qing; *Synthetic Metals*, (2009), 159, P 2469-2473
- [41] M.C. Arenas; Simple one-step ultrasonic synthesis of anatase Titania/Polypyrrole nanocomposites; *Ultrasonics Sonochemistry* S1350-4177; 2012.
- [42] F. Denga and al; Preparation of conductive polypyrrole/TiO₂ nanocomposite via surface molecular imprinting technique and its photocatalytic activity under simulated solar light irradiation; 2011.
- [43] V. Bocchi, G. P. Gardini; *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* 635 (1979)
- [44] S. P. Armes; Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron(III) chloride in aqueous solution; *Synth. Met.* Vol. 20, p. 365.
- [45] L. Zhang, M. Wan, Y. Wei; *Macromol. Rapid Comm.*, 27, 366 (2006).
- [46] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein; Secondary doping in polyaniline; *Synthetic Metals*, Volume 69, Issues 1-3, (1995), pp 85-92.
- [47] Ali H. Gemeay, Ikhlas A. Mansour, Rehab G. El-Sharkawy, Ahmed B. Zaki;

Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acids; *European Polymer Journal* 41 (2005) 2575–2583.

- [51] J. A. Walker, L. F. Warren, E. F. Witucki; Chemical preparation of electrically conducting polypyrrole; *Amer. Chem. Soc. Polymer preprints*, Vol. 28, p. 256.

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence des conditions de synthèse chimique du nanocomposites PPy/TiO₂ (taux de charge, température de polymérisation, type d'oxydant, et le milieu de synthèse) sur ses performances électrochimiques dans le milieu aqueux H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹.

L'étude a été réalisée d'une part, par voltampérométrie cyclique, et d'autre part par spectroscopie d'impédance électrochimique en introduisant une petite quantité de la poudre synthétisée, de l'ordre de 2 milligrammes, dans l'électrode de travail présentée dans le chapitre II.

Les expériences ont été réalisées dans une cellule électrochimique comprenant trois électrodes, à savoir, l'électrode de référence (Ag/AgCl), une grille de platine (contre électrode) et l'électrode de travail. Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été effectuées dans la gamme de potentiels allant de -0.3 à 0.7 V/Ag/AgCl, en commençant par un balayage en potentiels cathodiques. Les mesures d'impédances électrochimiques ont été réalisées dans le domaine de fréquences allant de 10 kHz à 10 mHz à raison de 10 points par décade. Dans ce qui suit, nous présentons les principaux résultats de cette étude suivie d'une discussion des résultats et des conclusions.

I. Voltampérométrie cyclique

I.1 Domaine de stabilité électrochimique d'électrolytes

Une des plus importantes applications de la voltamétrie cyclique est la détermination du domaine de stabilité électrochimique, c'est-à-dire, l'établissement de la limite de stabilité oxydative et réductive, des solutions électrolytiques. Ceci est effectué en balayant vers de potentiels positifs et négatifs jusqu'à ce qu'une augmentation rapide et subite du courant soit obtenue. Ainsi, en balayant d'abord vers des potentiels positifs, une augmentation constante du courant anodique est obtenue à partir d'un potentiel donné (Figure IV.1) ce qui suggère l'oxydation d'une des composantes constituant l'électrolyte en question. De même, en balayant vers des potentiels négatifs, il est possible d'évaluer la présence de la réduction d'un des composants de l'électrolyte. Donc, la plage de potentiel comprise entre les deux pics (limites) de courants mentionnés ci-dessus est le domaine de stabilité de l'électrolyte en étude. Il faut noter que le domaine de stabilité d'un électrolyte donné sera différent en fonction de l'électrode de travail utilisée.

La figure IV. 1 présente un voltampérogramme cyclique enregistré lorsque l'électrode de travail est en contact d'une solution aqueuse H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹. L'exploration en potentiel est réalisée dans le domaine compris entre -2 et 2 V avec une vitesse de balayage, de 10 mV/s.

Notons, sur ce voltampérogramme, le domaine de stabilité de notre solution de -1 jusqu'à +1,7 V/Ag/AgCl, ce qui nous permet d'effectuer l'étude électrochimique dans cette plage de potentiel pour vérifier que la matière active a bien un comportement capacitif, c'est-à-dire qu'aucune réaction faradique n'a lieu dans la fenêtre de potentiels choisie.

Après plusieurs mesures, nous avons choisi la fenêtre de potentiel comprise entre -0,3 et 0,7 V/Ag/AgCl.

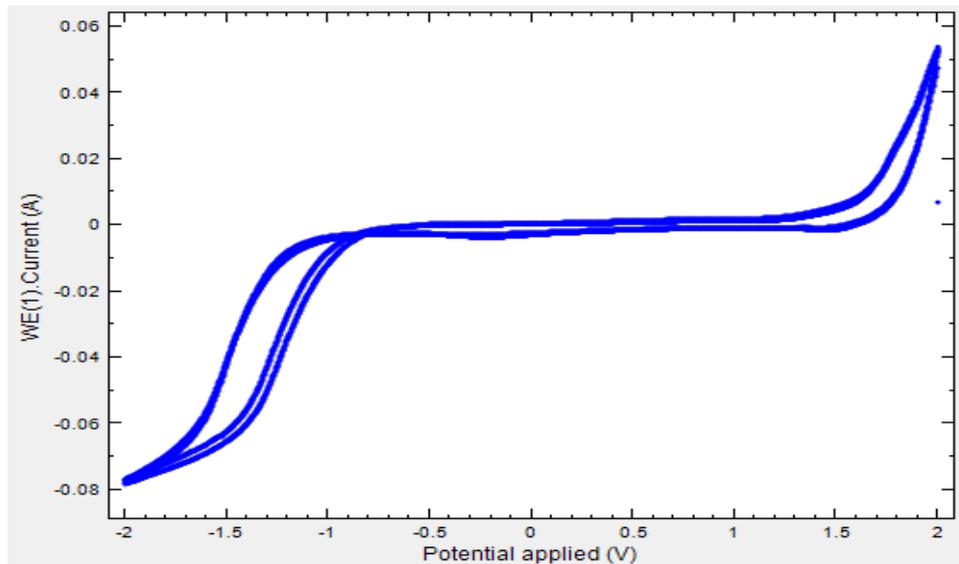


Figure IV.1. Voltampérogramme cyclique à 10 mV/s montrant la fenêtre de potentiel de stabilité de l'électrolyte H_2SO_4 1 mol.L⁻¹

I.2. Etude de la réactivité électrochimique du polypyrrole nanostructuré

La figure IV.2 montre la réponse électrochimique du polypyrrole nanostructuré synthétisé par l'oxydant MnO_2 à température ambiante dans le milieu acide H_2SO_4 1 mol.L⁻¹. Le voltampérogramme cyclique est enregistré avec une vitesse de balayage de 5 mV/s pour 10 cycles sur une gamme de potentiel comprise entre -0,3 et +0,7 V/(Ag/AgCl). Le voltampérogramme présenté est celui du deuxième cycle de balayage.

La forme rectangulaire du voltampérogramme indique un comportement capacitif du matériau. Cependant, le voltampérogramme a une faible distorsion puisque celui-ci n'est pas parfaitement rectangulaire, ce qui est dû à des facteurs qui écartent la réponse électrochimique de l'électrode du comportement idéal. Parmi ces facteurs, la présence des réactions faradiques enregistrées à des potentiels plus anodiques et/ou plus cathodiques montrées par l'augmentation de la valeur absolue du courant. Bien qu'il soit difficile d'identifier le pic d'oxydation, où le pic est centré à des potentiels plus élevés que le potentiel maximal, mais bien définis, le pic de réduction. Ce pic correspond à une réduction du polypyrrole et l'expulsion des anions SO_4^{2-} de polymère. Le large pic indique une lente conversion de l'état

oxydé à l'état réduit. On peut expliquer ceci par le fait que les couches de polymère adjacentes à la surface d'électrolyte sont réduites en premières afin de donner une interface d'isolation, ce qui rend le procédé global de réduction plus difficile et plus lente. Au cours de la réaction d'oxydation, les couches à côté de la surface d'électrolyte sont oxydées en premières, ce qui donne une couche conductrice qui facilite l'oxydation des couches adjacentes [1].

Un autre facteur, selon Lechasseur [2], sera attribué à une résistance de nature électrique apparaissant au niveau de l'interface électrolyte/matière active. Selon cet auteur, la résistance est induite principalement par une distribution hétérogène des tailles de pores. Il est possible aussi d'attribuer une partie de la polarisation du voltampérogramme à la faible conductivité électronique du polymère qui le rend très résistif. Ce volet sera plus amplement étudié dans la section Spectroscopie d'impédance électrochimique.

Dans le travail de Mi et al. [3], des réactions d'oxydo-réduction ont été observées pour le polypyrrole seul dans le milieu KCl 1 mol.L⁻¹ entre -0.2 et 0.8 V. Celles-ci disparaissent dans le cas du composite PPy/PANI. En revanche, dans le milieu acide H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹, les réactions d'oxydo-réduction ne sont pas présentes dans le cas de PPy seul mais elles sont observées dans le cas du composite PPy/PANI. Cependant, aucun pic n'a été observé dans le domaine de -0.3 à 0.6 V dans le milieu KCl 1 mol.L⁻¹ dans les cas de PPy seul ou du composite PPy/oxyde de graphite [4].

Nous avons déterminé la valeur de la capacité spécifique de polypyrrole nanostructuré suivant la méthode présentée dans le chapitre II. La valeur de la capacité spécifique obtenue égale à **199,5 F.g⁻¹ à 5 mV.s⁻¹**.

De nombreux travaux présentés dans la littérature donnent différentes valeurs de la capacité spécifique selon la méthode de synthèse utilisée.

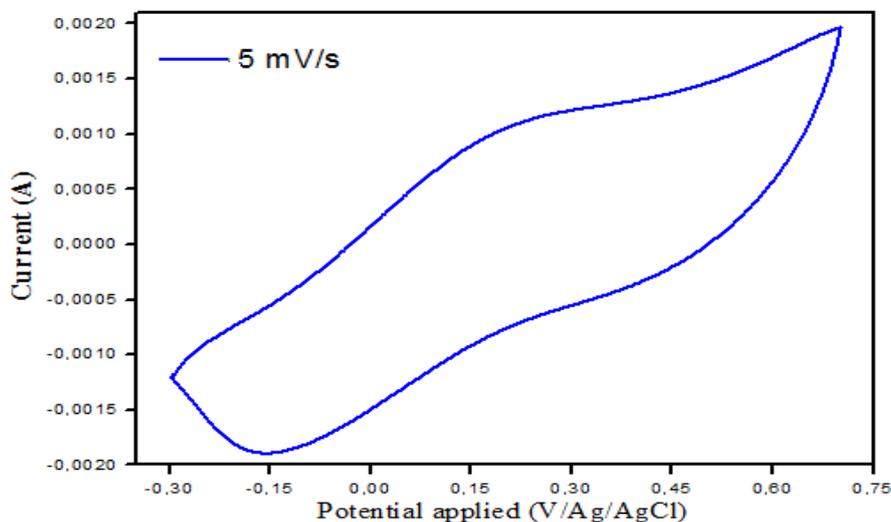


Figure IV.2. Voltampérogrammes cycliques de l'électrode PPy à 5 mV.s⁻¹

I.2.1. Etude de l'influence de la vitesse de balayage

L'influence de la vitesse de balayage sur les performances électrochimiques de polypyrrole est présentée à la Figure IV.3. Les voltampérogrammes ont été enregistrés à différentes vitesses de balayage comprises entre 5 et 200 mV s^{-1} .

Il est clair que la vitesse de balayage a une influence importante sur les deux courants anodique et cathodique. Il ya une nette augmentation dans le courant quand la vitesse de balayage augmente. On remarque que l'augmentation de la vitesse de balayage conduit à une distorsion progressive de la forme rectangulaire du voltampérogramme. Ces résultats sont en accord avec des études précédentes [5].

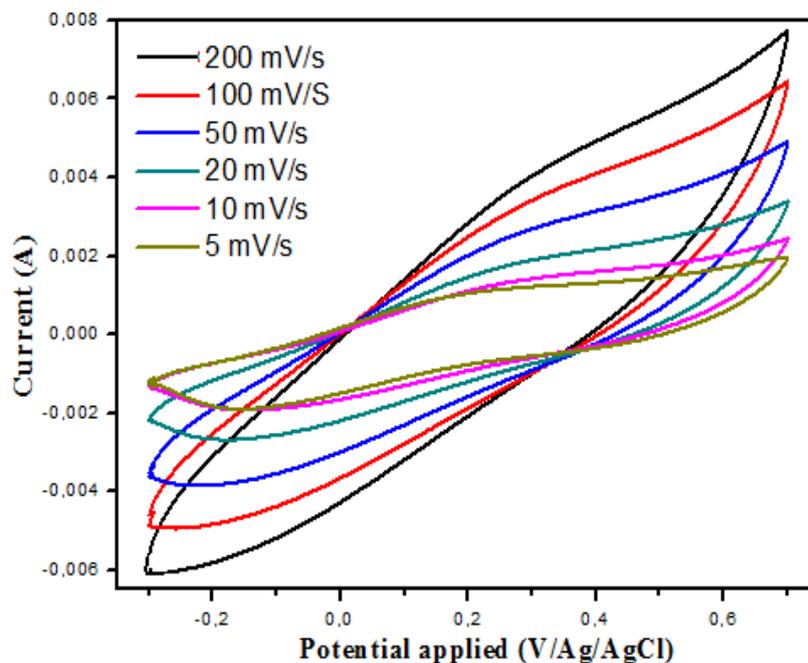


Figure IV.3. Voltampérogrammes cycliques des électrodes de PPy obtenus à différentes vitesses de balayage.

La Figure IV.4 présente les valeurs de la capacité spécifique de polypyrrole en fonction de la vitesse de balayage. Nous remarquons que l'augmentation de la vitesse de balayage engendre la diminution de la capacité spécifique de l'électrode. Selon Yang et Liu [6], l'augmentation de la vitesse de balayage a un effet direct sur la diffusion des ions de l'électrolyte à la surface de l'électrode.

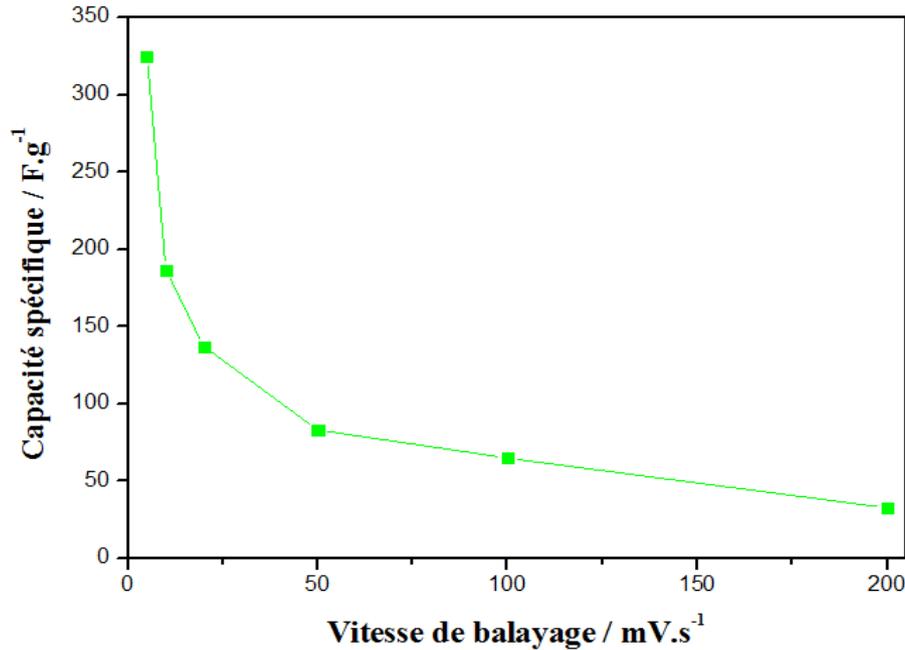


Figure IV.4. Capacité spécifique de l'électrode PPy en fonction de la vitesse de balayage

Selon Zhang et al. [7], les vitesses de balayage faibles permettent la diffusion des ions de l'électrolyte vers toute la surface de l'électrode composite, ce qui donne une forme rectangulaire au voltampérogramme et une capacité spécifique élevée. Par contre, l'augmentation de la vitesse de balayage engendre la diminution de l'interaction entre les ions de l'électrolyte et la surface de l'électrode et par conséquent une déformation de la forme rectangulaire des voltampérogrammes et une baisse de la capacité spécifique sont observées. Les mêmes conclusions ont été signalées par Wang et al. Dans le cas du nanocomposite $\text{MnO}_2/\text{poly}(\text{aniline-co-o-anisidine})$ [8].

En général, les études sur des électrodes de supercondensateurs sont restreintes à des vitesses de balayage faibles. Ces conditions sont néanmoins suffisantes pour des systèmes industriels qui nécessitent des performances limitées au domaine du portable [9].

I.2.2. Effet du cyclage en potentiels

L'étude de la stabilité cyclique de l'électrode PPy a été réalisée à 20 mV.s^{-1} pour 100 cycles et les résultats sont présentés à la Figure IV.5.

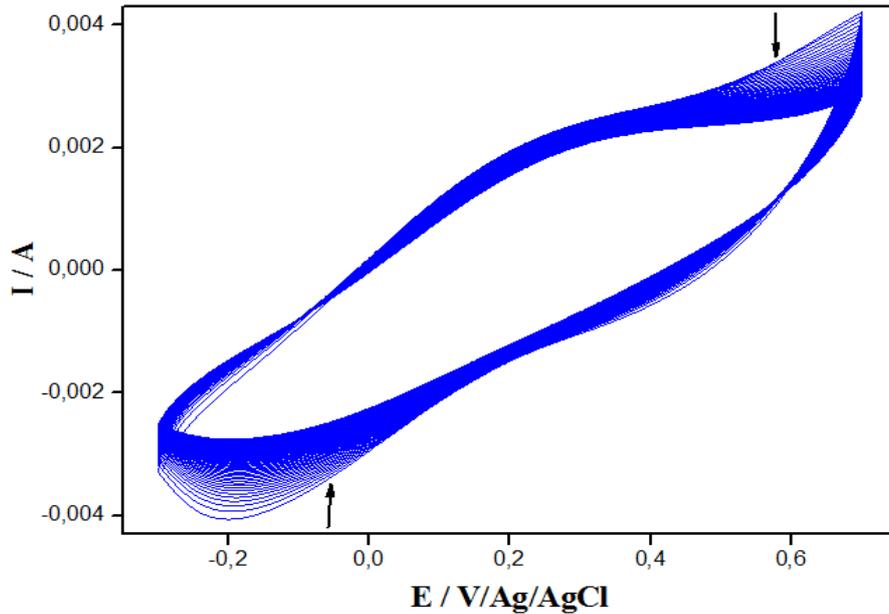


Figure IV.5. Voltampérogrammes cycliques de l'électrode PPy à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour 100 cycles.

Durant le cyclage, nous avons remarqué que les courants d'oxydation et de réduction diminuent. Cette perte de capacité est engendrée par la diminution de la conductivité au sein de l'électrode, donc l'augmentation de la résistance du circuit électrochimique. Cela est mis en évidence par une polarisation de l'électrode et une perte d'efficacité du système. En plus, l'oxygène réussissait à s'infiltrer dans la cellule électrochimique entraînant des réactions parasites, c'est pourquoi les systèmes électrochimiques doivent être dégazés avec un gaz inerte et fermés hermétiquement afin de maintenir des performances stables sur de longues périodes de cyclage [10].

La variation de la capacité spécifique de polypyrrole en fonction du nombre de cycles est présentée à la Figure IV.6. Celle-ci montre une diminution de la capacité spécifique de l'électrode au cours du cyclage. Une conservation de 79% de la capacité initiale après 100 cycles est enregistrée, ce qui donne une stabilité moyenne du polymère.

Les polymères conducteurs ont des performances capacitives mais leur inconvénient réside dans leur instabilité.

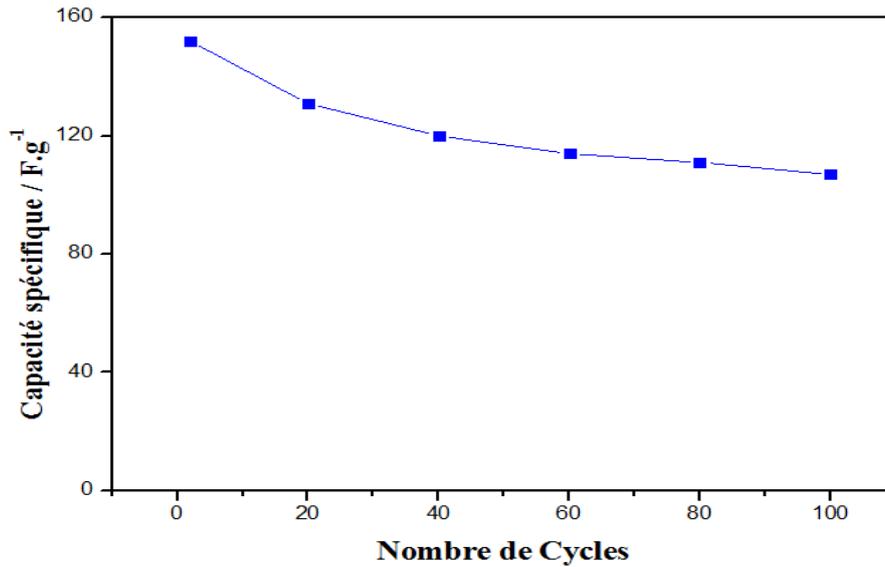


Figure IV.6. Capacité spécifique de l'électrode PPy en fonction du nombre de cycles

I.3. Etude de performances électrochimiques de polypyrrole nanocomposite

I.3.1. Effet du taux de charge

Le matériau nanocomposite PPy/TiO₂ a été synthétisé en milieu acide H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹ par l'oxydant MnO₂ à température ambiante avec différents taux de charge en TiO₂ 5%, 10%, 15%, 20% et 25% en masse de monomère.

La figure IV.7 montre la réponse électrochimique des nanocomposites PPy/TiO₂ dans le milieu H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹ enregistrée à la vitesse de balayage 20 mV/s.

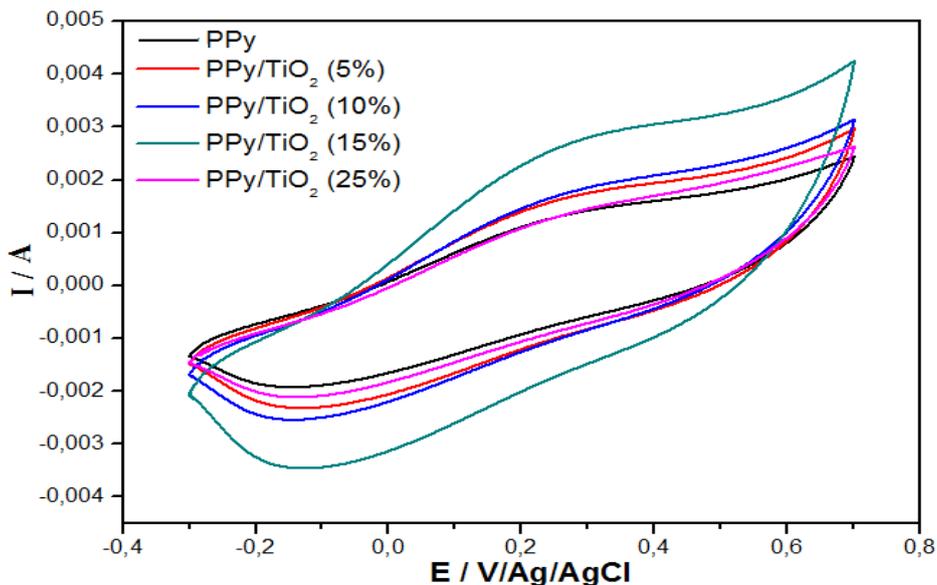


Figure IV.7. Voltampérogrammes cycliques (2^{ème} cycle) des poudres de PPy/TiO₂ à différents taux de charge en TiO₂.

Les Voltampérogrammes cycliques des poudres de PPy/TiO₂ présentent une forme quasi-rectangulaire. Ceci montre qu'il s'agit d'un comportement pseudo-capacitif attribuable à la

présence de réactions d'oxydo-réduction et au processus de dopage/dopage de PPy au cours de charge /décharge qui n'y pas parfaitement réversible, cette déformation renseigne aussi sur la résistance de l'électrolyte dans la porosité de la matière active. L'utilisation de TiO_2 comme renfort permet de former un réseau conducteur au sein de la matrice à une proportion optimale de 15%. La structure de nanocomposite formé influence donc la conductivité et l'infiltration de l'électrolyte dans le matériau, ce qui conduit à la diminution de résistance interne et par conséquent, à l'amélioration des performances capacitives.

H. Nguyen Cong et al [11] ont attribué cet accroissement à une augmentation de la porosité de la matrice en présence des particules d'oxyde, ils ont montré que l'incorporation des particules d'oxydes ($\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) dans une matrice de polypyrrole engendre une augmentation de la porosité du film d'électrode de 10%. Il faut noter qu'une augmentation de la porosité revient à dire également une surface spécifique électroactive plus importante.

I.3.2. Influence de la vitesse de balayage

La Figure IV.8 présente les voltampérogrammes cycliques du nanocomposite PPy/ TiO_2 (15%) à différentes vitesses de balayage allant de 5 à 200 mV/s. Tel qu'énoncé précédemment, avec l'augmentation de la vitesse de balayage, la forme rectangulaire du voltampérogramme est déformé par la polarisation, ce qui implique que la charge (ou décharge) est de moins en moins complète.

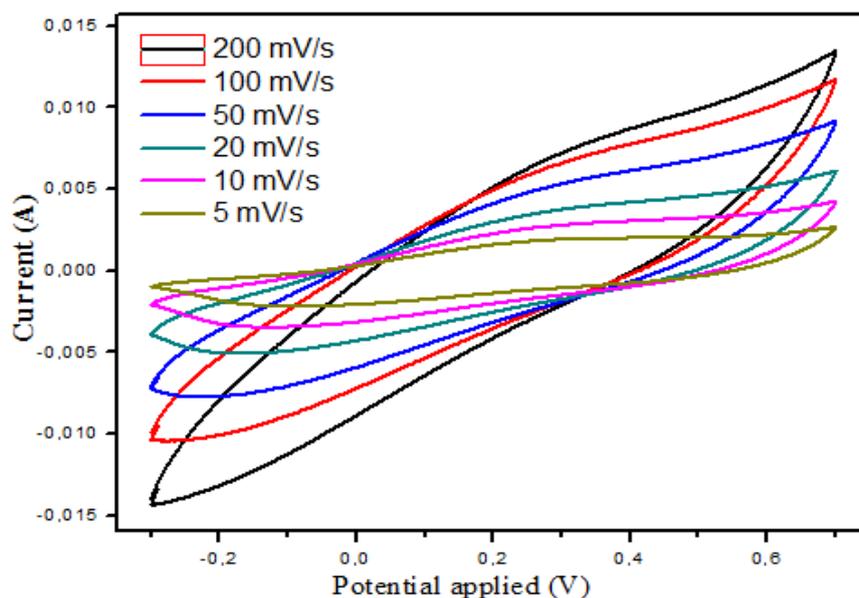


Figure IV.8. Voltampérogrammes cycliques de l'électrode PPy/ TiO_2 (15%) obtenus à différentes vitesses de balayage.

À partir des résultats de voltampérogrammes cycliques, la capacité spécifique de nanocomposite PPy/TiO₂ (15%) a été calculée en fonction des différentes vitesses de balayage et les résultats sont présentés à la figure IV.9.

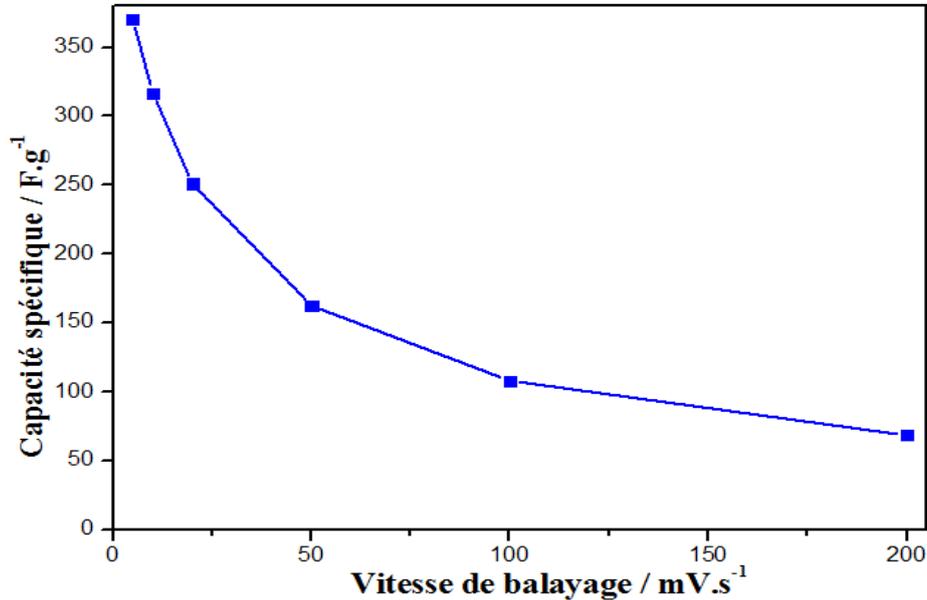


Figure IV. 9. Capacité spécifique de l'électrode PPy/TiO₂ (15%) en fonction du nombre de cycles. Évidemment, à cause de la limitation imposée par la cinétique de réaction, plus la vitesse de balayage augmente, plus la capacité spécifique diminue. Cette limitation de la capacité est à la fois due au transfert de charge, soit la cinétique (transport ionique lent dans l'électrolyte), et au transport de charges ioniques et électroniques [2].

I.3.3. Effet du cyclage en potentiels

La durée de vie des polymères conducteurs est limitée en raison de changements de structure et de volume durant les réactions d'oxydoréduction, ce qui engendre une évolution, voire une dégradation des matériaux actifs. Il a été constaté que l'addition des oxydes aux matériaux pseudocapacitifs est très efficace pour améliorer leur performance cyclique [12,13].

L'étude de la stabilité cyclique du nanocomposite PPy/TiO₂ (15%) a été réalisée à 20 mV/s pour 100 cycles et les résultats sont présentés à la Figure IV.10.

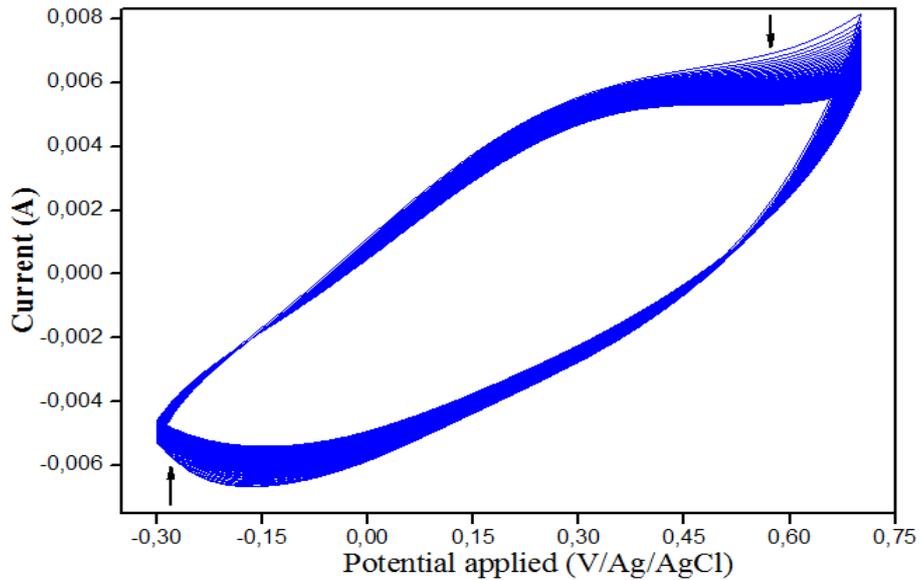


Figure IV.10. Voltampérogrammes cycliques de l'électrode PPy/TiO₂ (15%) à 20 mV.s⁻¹ pour 100 cycles.

Le voltampérogramme présente une faible diminution du courant oxydatif et du courant de réduction durant le cyclage, se qui indique une dégradation au cours de cyclage.

La variation de la capacité spécifique de nanocomposite PPy/TiO₂ et de PPy pur en fonction du nombre de cycles est présentée à la Figure IV.11.

La figure montre une amélioration de la capacité spécifique de polypyrrole en présence des nanoparticules d'oxyde, avec une conservation de 83% de la capacité initiale après 100 cycles, alors que le PPy pur conserve 79% de sa capacité initiale après 100 cycles, ce qui donne une légère amélioration de la stabilité de nanocomposite par rapport au polymère seul.

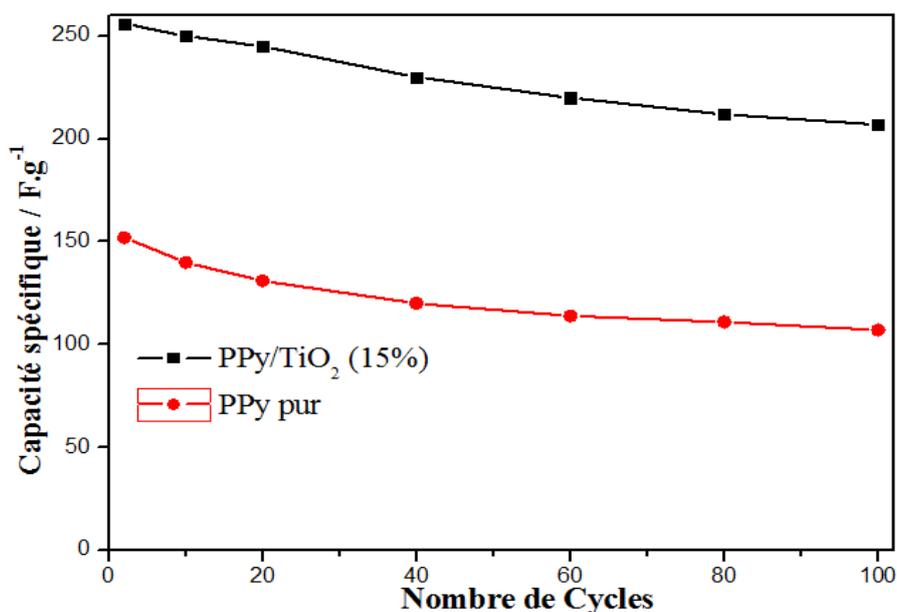


Figure IV.11. Capacité spécifique de l'électrode PPy/TiO₂ (15%) et PPy en fonction du nombre de cycles.

I.4. Effet de la température de polymérisation

Dans ce qui suit, nous présentons l'effet de la température de polymérisation sur les performances capacitives du polypyrrole nanocomposite synthétisé à 0°C.

La figure IV.12 présente une superposition de voltampérogrammes cycliques de PPy et de nanocomposite PPy/TiO₂ (15%) dans une solution H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹ à une vitesse de balayage de 5 mV/s dans le domaine de potentiels allant de -0.3 à 0.7 V/Ag/AgCl.

Il apparaît clair que la température de polymérisation a une influence importante sur le comportement électrochimique des poudres. Il y a une nette augmentation des deux courants anodiques et cathodiques quand la température de polymérisation diminue, ce qui indique qu'il y a une amélioration des performances capacitives. Ce qui pourrait être attribué à l'amélioration de la conductivité électrique et aux avantages de la structure. Plusieurs chercheurs ont remarqué l'amélioration des performances capacitives avec la diminution de température de synthèse [14, 15, 16], ce qui conforte notre résultat.

En effet, les poudres synthétisés à 0°C conduit à l'obtention des boules creuses contenant des aiguilles très fines et de nombre assez important ce qui fournit une large surface spécifique et une porosité importante.

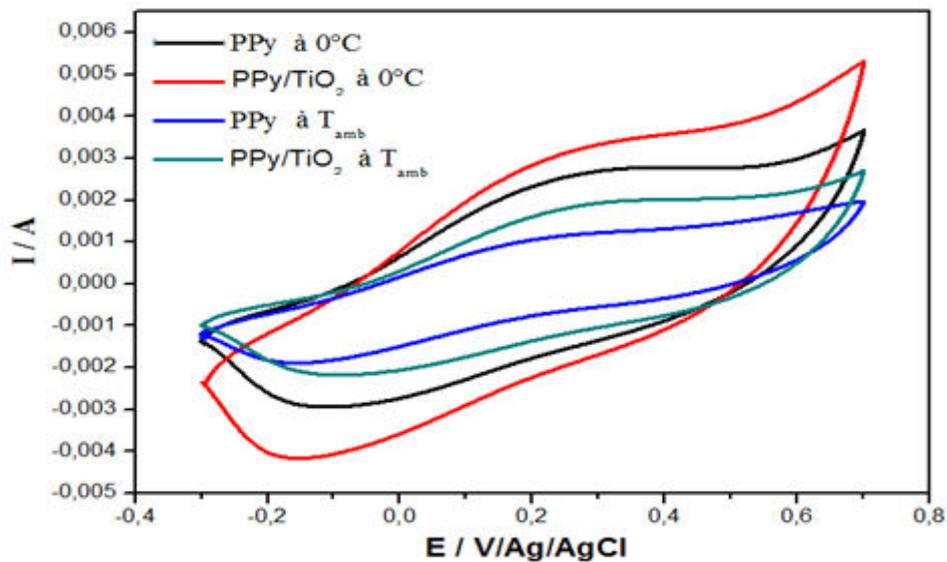


Figure IV.12. Voltampérogrammes cycliques de poudres synthétisées à 0°C

Lozano-Castello et al. [17] et Yoshida et al [18] ont montré que la capacité augmente proportionnellement à la surface spécifique. Plus la surface spécifique est grande, plus le nombre d'ions adsorbés à la surface est grand et donc plus la capacité est importante.

D'autres auteurs se sont intéressés à d'autres paramètres influençant la capacité, en particulier la taille des pores. Qu et Shi [19] remarquent que la taille des pores est un paramètre crucial pour l'obtention de capacités élevées. Notons que la taille optimale

des pores de la matière active devait être deux à trois fois plus grande que la taille des ions solvatés de l'électrolyte, (l'ordre de 2 à 5 nm), afin de permettre l'adsorption des ions.

La relation entre la conductivité et la capacité spécifique des poudres en fonction de la température de polymérisation est présentée dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1. Relation entre la conductivité et la capacité spécifique en fonction de la température de polymérisation.

	T_{amb}		$0^{\circ}C$	
	PPy	PPy/TiO ₂ (15%)	PPy	PPy/TiO ₂ (15%)
Conductivité (S/cm)	0,008	0,025	0,302	0,78
Capacité à 5 mV/s (F/g)	199,5	370	503	799

I.4.1. Influence de la vitesse de balayage

L'influence de la vitesse de balayage sur les performances électrochimiques des poudres synthétisées à $0^{\circ}C$ a été étudiée par voltampérométrie cyclique et les résultats sont présentés à la Figure IV.13. A partir de ces résultats, nous remarquons une forme quasi-rectangulaire pour les voltampérogrammes dans le domaine de potentiels étudié. Cette forme indique un comportement pseudocapacitif. Comme nous avons indiqué précédemment, Avec l'augmentation de la vitesse de balayage, les pics d'oxydation et de réduction s'élargissent et se déplacent vers les valeurs positives et négatives de potentiel, respectivement, ce qui pourrait être attribué à une chute ohmique importante. La chute ohmique peut provenir i) d'un transport ionique lent dans l'électrolyte, ii) de la faible conductivité ionique du matériau, iii) à une polarisation ohmique issue de la conductivité électronique insuffisante à des vitesses de balayages élevées [20].

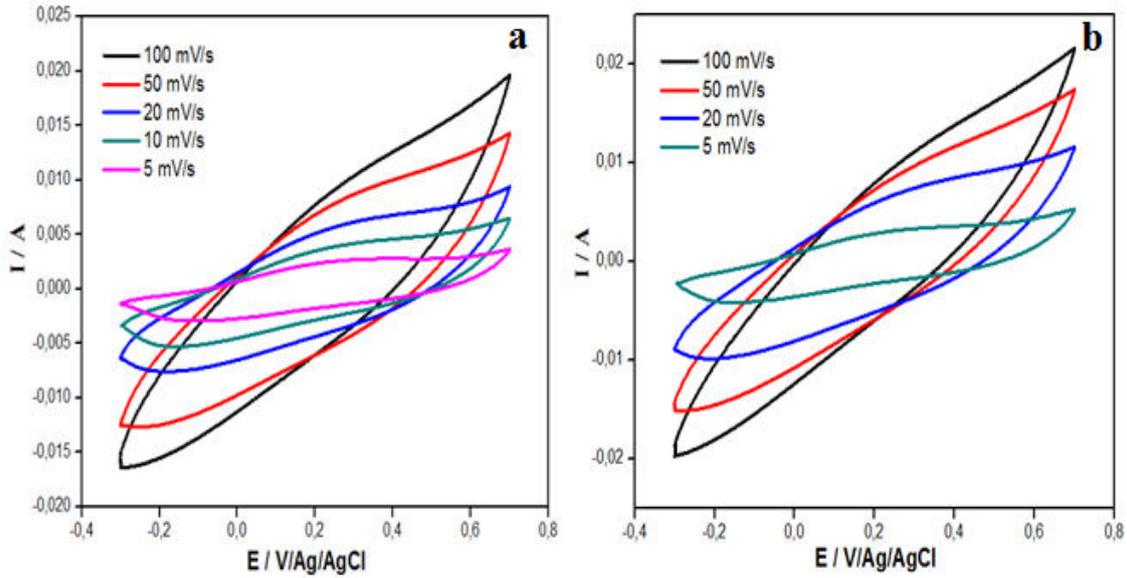


Figure IV.13. Voltampérommes cycliques des poudres synthétisées à 0°C pour différentes vitesses de balayage. (a) PPy, (b) PPy/TiO₂ (15%).

Les graphiques de la capacité spécifique en fonction de vitesse de balayage des poudres synthétisées à 0°C sont illustrés à la figure IV.14.

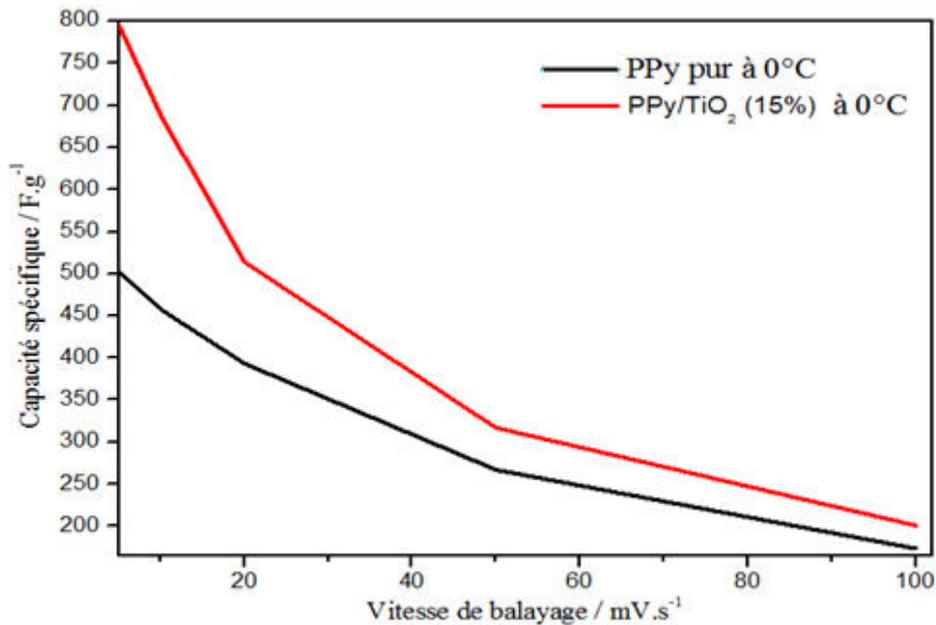


Figure IV.14. Capacité spécifique des poudres de PPy et PPy/TiO₂ (15%) synthétisées à 0°C en fonction de vitesse de balayage.

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

que la présence du TiO_2 dans la matrice de polypyrrole augmente la capacité spécifique de nanocomposite par rapport à celle mesurée pour polypyrrole seul. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés à température ambiante.

M. Mallouki et al. [31] ont synthétisé le nanocomposite PPy/ Fe_2O_3 pour étudier ses performances électrochimiques dans des liquides ioniques. Ils ont remarqué que la synthèse du polypyrrole en présence des particules de Fe_2O_3 modifie la morphologie de composite formé en augmentant sa surface spécifique et en modifiant la distribution de la taille de ses pores. Les interactions entre les nanoparticules inorganiques Fe_2O_3 et le polymère engendrent l'augmentation de la température de décomposition du polypyrrole et l'augmentation de la longueur de la chaîne conjuguée. Ces modifications structurales conduisent à l'amélioration du comportement électrochimique du nanocomposite par rapport au polypyrrole seul en doublant sa capacité de stockage de charge.

I.4.2. Effet du cyclage en potentiels

L'étude de la stabilité cyclique du nanocomposite PPy/ TiO_2 (15%) synthétisé à 0°C a été réalisée dans le milieu H_2SO_4 (1 mol.L^{-1}) à la vitesse de balayage 10 mV/s pour 100 cycles et les résultats sont présentés à la Figure VI.15. Nous remarquons qu'il n'y a pas un changement dans le courant d'oxydation et de réduction au cours du cyclage, ce qui indique une bonne stabilité électrochimique du nanocomposite.

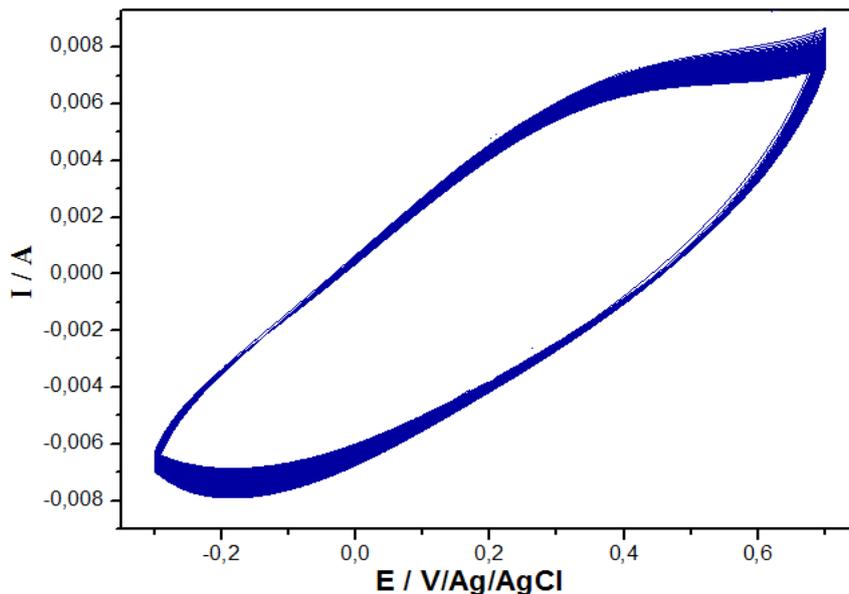


Figure IV.15. Voltampérogrammes cycliques de l'électrode nanocomposite PPy/ TiO_2 (15%) à 10 mV.s^{-1} pour 100 cycles.

La figure IV.16 présente la variation de la capacité spécifique du nanocomposite PPy/ TiO_2 synthétisé à 0°C en fonction du nombre de cycles. Nous remarquons une faible diminution de

la capacité spécifique au cours du cyclage en potentiel. Les valeurs de la capacité varient de 775 F.g^{-1} pour le premier cycle à 679 F.g^{-1} pour le 100^{ème} cycle, ce qui correspond à une diminution de 12 %.

D'après les résultats obtenus, l'introduction de l'oxyde TiO_2 dans la matrice du polypyrrole à basse température améliore la capacité et la stabilité électrochimique du polypyrrole.

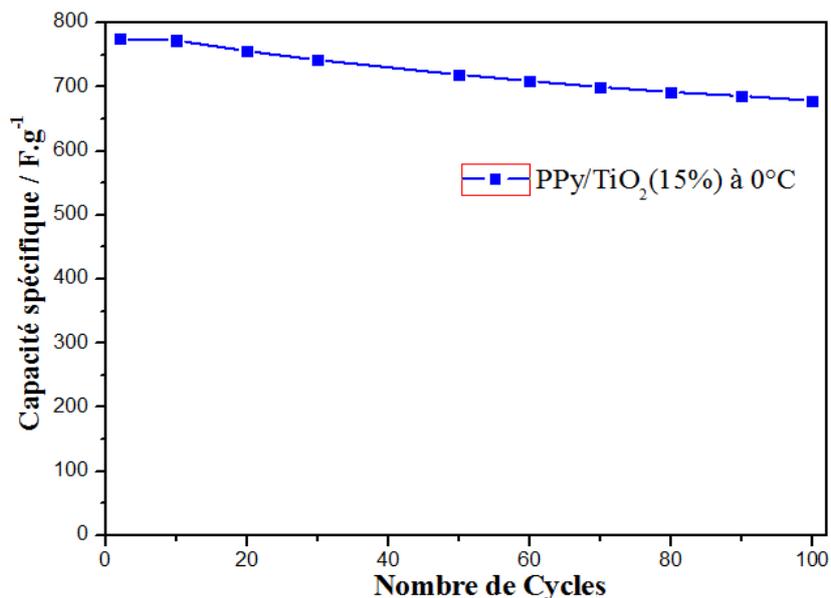


Figure IV.16. Capacité spécifique de l'électrode PPy/TiO₂ (15%) synthétisé à 0°C en fonction du nombre de cycles.

I.5. Effet de l'agent oxydant

Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats obtenus en étudiant l'effet de l'agent oxydant sur la capacité et la stabilité du nanocomposite PPy/TiO₂. Pour rappel, nous avons présenté dans le troisième chapitre de ce mémoire l'influence de l'agent oxydant (FeCl_3) sur les propriétés physiques et électriques de polypyrrole nanocomposite synthétisé. Les résultats obtenus ont montré que le polypyrrole synthétisé par l'agent oxydant FeCl_3 présente une bonne conductivité électrique par rapport à celle obtenue dans le cas du polypyrrole synthétisé par l'agent oxydant $\gamma\text{-MnO}_2$. Pour affiner ces résultats, une étude électrochimique a été réalisée et les résultats sont les suivants.

La figure IV.17 montre la réponse électrochimique de polypyrrole comparée à celle du nanocomposite PPy/TiO₂ (15%) synthétisés par l'agent oxydant FeCl_3 . Le voltampérogramme cyclique est enregistré à différentes vitesses de balayage allant de 5 à 100 mV/s pour 10 cycles sur une gamme de potentiel comprise entre -0,3 et +0,7 V/Ag/AgCl dans le milieu aqueux H_2SO_4 1 mol.L⁻¹. Les courbes présentées correspondent au 2^{ème} cycle de balayage en potentiel.

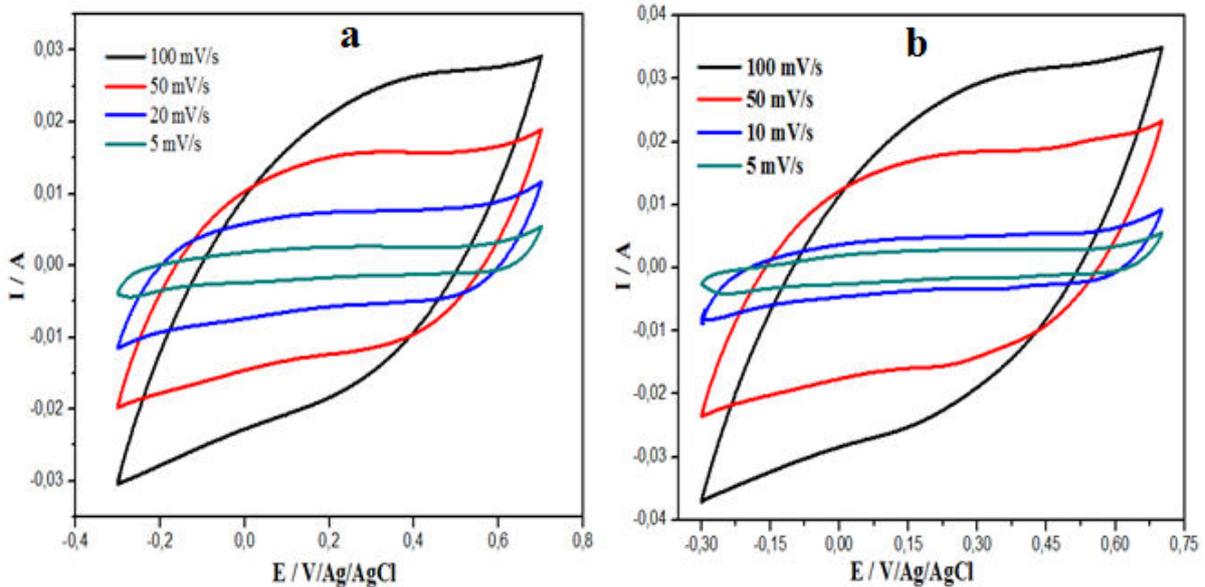


Figure IV.17. Voltampérométries cycliques des poudres synthétisées par FeCl_3 enregistrés à différentes vitesses de balayage : (a) $\text{PPy}(\text{Cl})$, (b) $\text{PPy}/\text{TiO}_2(15\%) (\text{Cl})$.

D'après l'allure des courbes, nous remarquons un comportement capacitif des poudres. En effet, la forme des courbes est rectangulaire et aucun pic d'oxydation et/ou de réduction n'est observé indiquant que l'électrode se charge et se décharge à un rythme constant sur toute la fenêtre de potentiels. De ce fait, la constante de temps de diffusion des ions de l'électrolyte permettant la chimisorption/désorption dans les pores est donc majoritairement uniforme [22], ce qui limite l'effet de la résistance qui peut dévier la réponse électrochimique de l'électrode du comportement idéal.

Nous remarquons aussi que les surfaces des voltampérométries relatives au couple $\text{PPy}(\text{Cl})/\text{TiO}_2 (15\%)$ sont supérieures à celles enregistrées pour le $\text{PPy}(\text{Cl})$, ce qui révèle une meilleure performance capacitive. Nous avons déterminé les valeurs de la capacité spécifique des deux poudres à différentes vitesses de balayage et nous les avons comparées à celles de poudres synthétisés par l'agent oxydant MnO_2 . Les résultats sont présentés à la Figure IV.18.

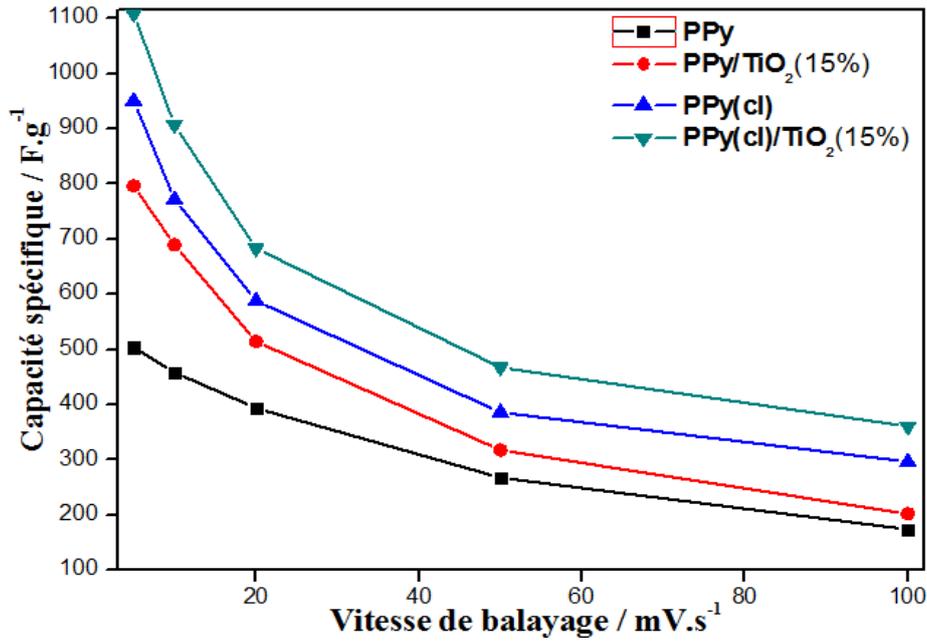


Figure IV. 18. Capacité spécifique des poudres synthétisées par $FeCl_3$ et par MnO_2 en fonction de la vitesse de balayage.

D'après les résultats enregistrés, il est clair que les poudres synthétisées avec $FeCl_3$, qui joue le rôle d'agent oxydant et dopant, présentent la meilleure capacité spécifique par rapport à celles synthétisées avec l'oxydant MnO_2 . Ceci est probablement dû à ses bonnes propriétés conductrices qui limite l'effet de la polarisation ohmique et à leurs homogénéités dans la distribution de la taille de ces pores. En effet, nous avons démontré dans le chapitre précédent que les échantillons avec $FeCl_3$ présentaient une certaine homogénéité dans la distribution de la taille de leurs pores. Or, une distribution de la taille des pores de ces poudres pourrait permettre une meilleure cinétique électrochimique, et donc, des meilleures performances électrochimiques.

Il a été rapporté dans la littérature [19, 23] que la capacité spécifique dépendait de la distribution de la taille des pores, c'est-à-dire une meilleure distribution de la taille des pores conduit à l'amélioration des performances capacitatives.

Les testes électrochimiques réalisés par Jiatong Wei [24] montrent que le PPy/TiO₂ oxydé par le persulfate d'ammonium (APS) présente des performances électrochimiques inférieures au PPy oxydé par le $FeCl_3$. Ces auteurs ont rapporté que le potentiel redox du persulfate d'ammonium est enregistré au potentiel 2,05 V ce qui est supérieur au potentiel redox du $FeCl_3$ 0,771 V conduisant ainsi à l'oxydation de la surface de titane, ce qui affaiblit considérablement la fixation de polypyrrole sur le substrat.

I.5.1. Effet du cyclage en potentiels

L'étude de la stabilité de nanocomposite PPy(Cl)/TiO₂ (15%) a été réalisée dans le milieu H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹ à la vitesse de balayage 10 mV/s pour 100 cycles et les résultats sont présentés à la Figure VI.19. Nous remarquons la diminution des courants anodique et cathodique au cours du cyclage en potentiel, ce qui montre la dégradation de la matière active.

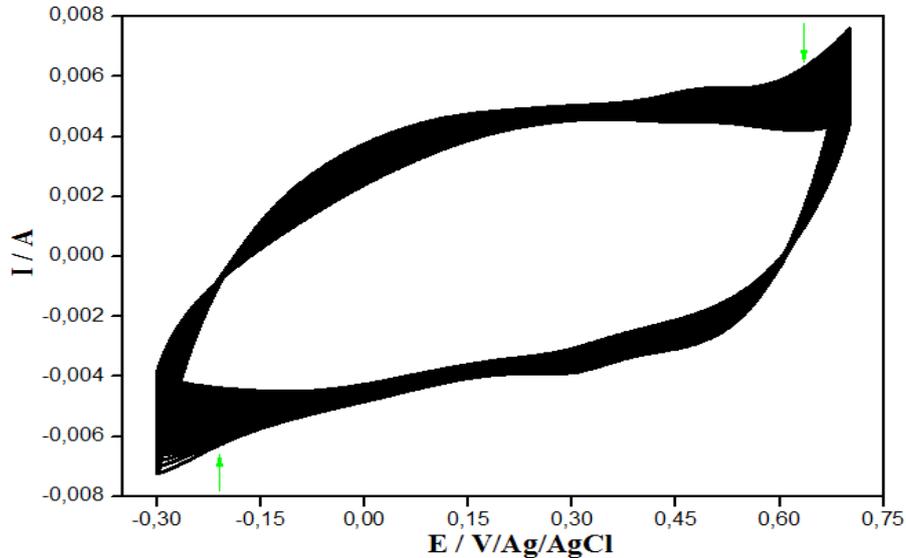


Figure IV.19. Stabilité cyclique de l'électrode PPy(Cl)/TiO₂ (15%)

La capacité spécifique en fonction de nombre de cycles est présentée à la figure IV.20. Une diminution progressive de la capacité au cours du cyclage a été observée. Nous notons que 45% de la capacité initiale a été conservée après 100 cycles, ce qui indique une faible stabilité électrochimique.

L'oxydant FeCl₃ améliore les performances capacitives de polypyrrole nanocomposite synthétisé mais leur inconvénient réside dans leur instabilité.

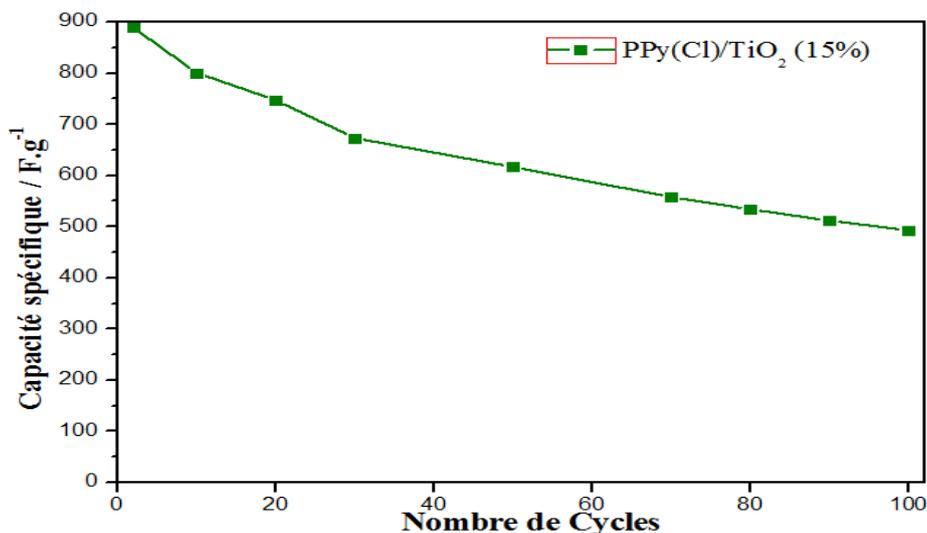


Figure IV.20. Capacité spécifique de l'électrode PPy(Cl)-15% TiO₂ en fonction du nombre de cycles

I.6. Effet du milieu de synthèse (effet d'acide)

La Figure IV.21 montre la réponse électrochimique des poudres synthétisées par l'oxydant MnO_2 dans le solvant HCl 1 mol.L^{-1} à 0°C enregistrée à des vitesses de balayage allant de 5 à 100 mV/s dans le milieu aqueux H_2SO_4 1 mol.L^{-1} sur une gamme de potentiel comprise entre $-0,3$ et $+0,7 \text{ V/Ag/AgCl}$.

D'après l'allure des courbes, nous remarquons un comportement capacitif des poudres. La forme des courbes nous renseigne sur l'absence de chute ohmique importante dans ces conditions de cyclage. En effet, aucun pic d'oxydation et/ou de réduction n'est observé indiquant que l'électrode se charge et se décharge à un rythme constant sur toute la fenêtre de potentiels [22].

Nous remarquons aussi que les surfaces des cycles est importantes dans le cas du nanocomposite $\text{PPy}(\text{HCl})/\text{TiO}_2$ (15%) traduisant une bonne capacité spécifique, ainsi une distorsion du signal est observé lorsque la vitesse de balayage est augmentée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment.

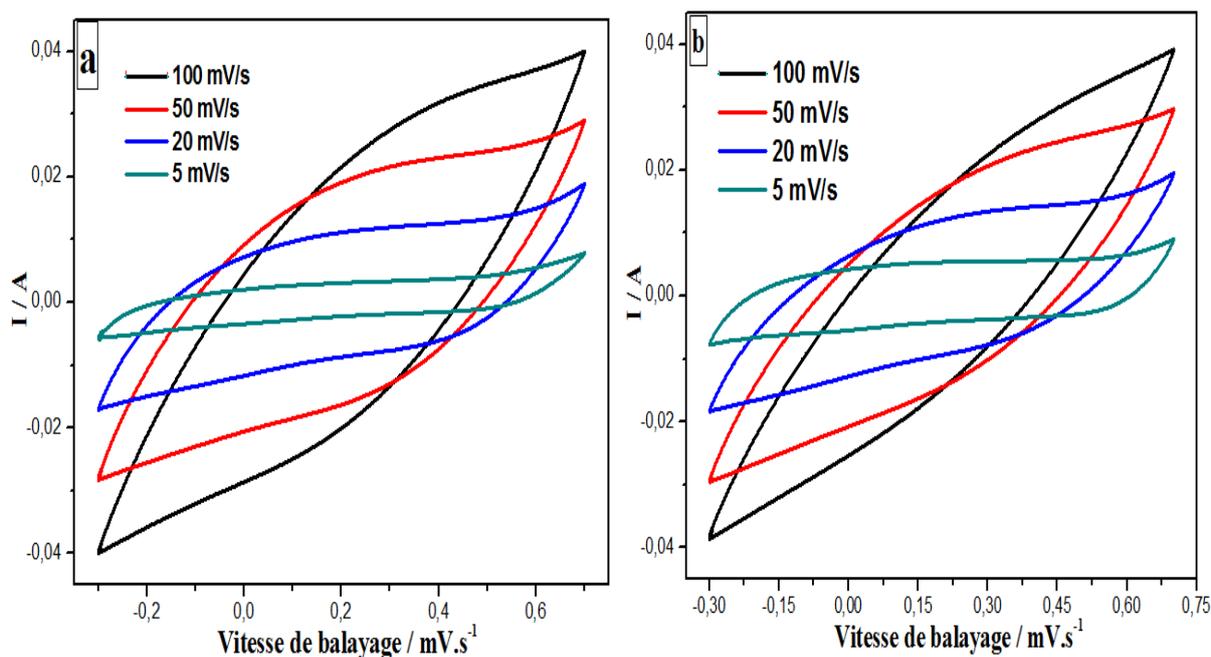


Figure IV.21. Voltampérogrammes cycliques des poudres synthétisées dans le milieu HCl 1 mol.L^{-1} enregistrés à différentes vitesses de balayage : (a) $\text{PPy}(\text{HCl})$, (b) $\text{PPy}(\text{HCl})/\text{TiO}_2$ (15%).

L'évolution de la capacité spécifique des poudres synthétisées dans le milieu HCl 1 mol.L^{-1} en fonction de la vitesse de balayage a également été étudiée et les résultats sont présentés à la figure IV.22.

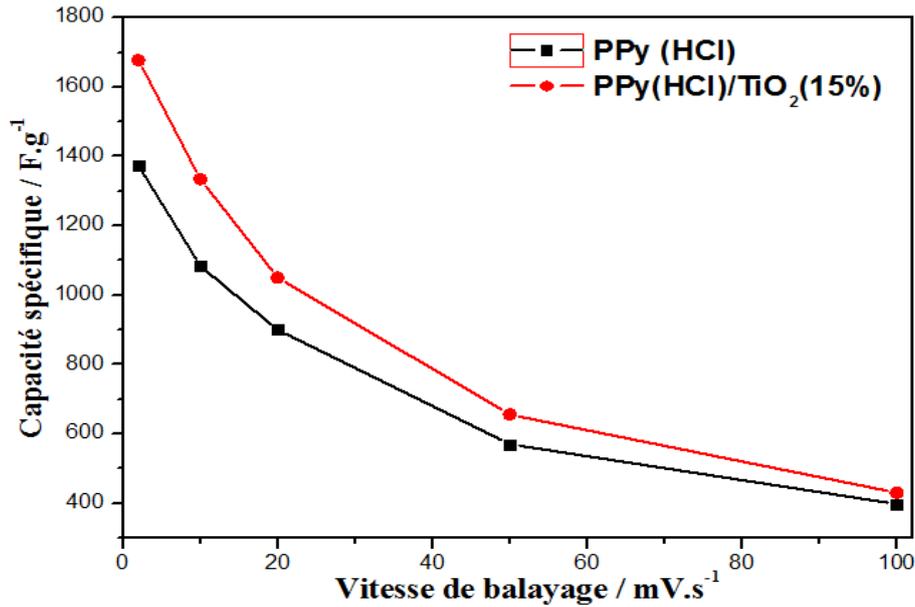


Figure IV.22. Capacité spécifique des poudres synthétisées dans le milieu HCl 1 mol.L⁻¹, en fonction de la vitesse de balayage.

On se serait par contre attendu à des meilleures capacités spécifiques pour le nanocomposite PPy(HCl)/TiO₂ (15%) étant donnée leur plus grande conductivité électrique. Mais qui est surprenant les valeurs de la capacité spécifique de ces échantillons qui dépassent les 1000 F.g⁻¹ à des vitesses de balayage inférieures à 10 mV/s, ce qui présente un excellent résultat.

la capacité spécifique des poudres synthétisées a été portée en graphique en fonction de la vitesse de balayage, à partir des données en voltampérométrie cyclique. les résultats sont présentes à la figure IV.23.

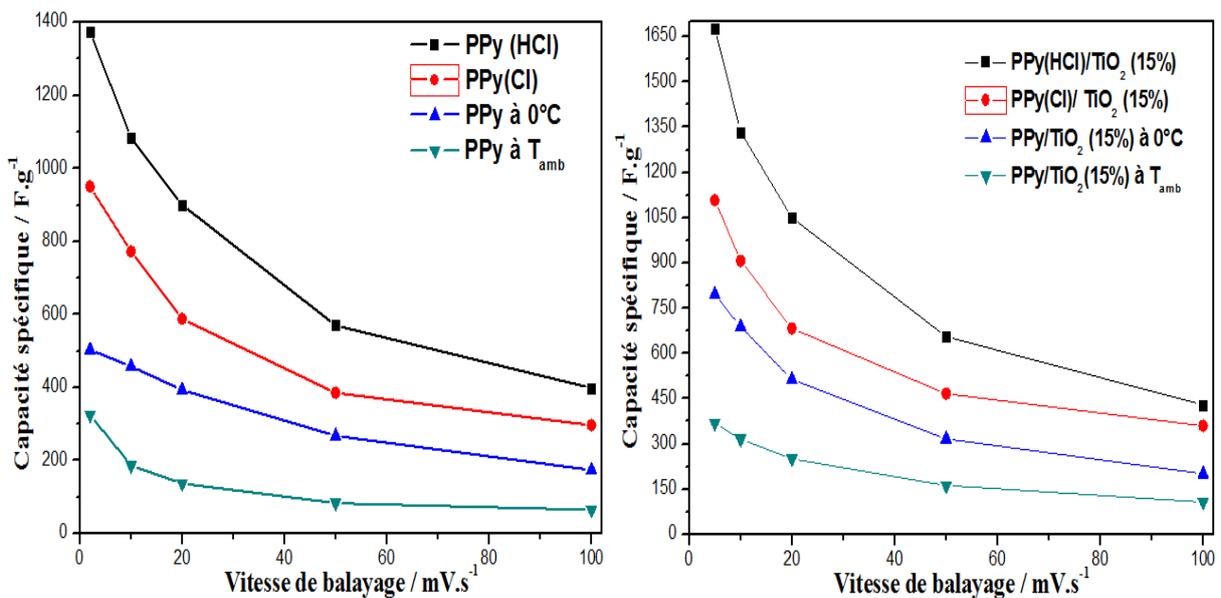


Figure IV.23. Capacité spécifique des poudres optimisées en fonction de vitesse de balayage.

La comparaison entre les graphes montre clairement que le polypyrrole nanocomposite synthétisé avec le MnO_2 dans le solvant HCl 1 mol.L^{-1} à une température de 0°C , présente une capacité spécifique nettement supérieure par rapport aux autres poudres, ceci peut être attribué probablement à l'effet de dopage par les anions Cl^- qui conduit à une conductivité électrique élevée et aux avantages de la structure et la texture.

La relation entre la conductivité électrique et la capacité spécifique des poudres en fonction des conditions de polymérisation est présentée dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2. Relation entre la conductivité et la capacité spécifique des poudres en fonction des conditions de polymérisation

	T_{amb}		0°C		Oxydant FeCl_3		Milieu HCl 1 mol.L^{-1}	
	PPy	PPy- 15% TiO_2	PPy	PPy-15% TiO_2	PPy	PPy15% TiO_2	PPy	PPy15% TiO_2
Conductivité (S/cm)	0,008	0,025	0,302	0,78	0,42	0,61	0,87	1,13
Capacité à 5 mV/s (F/g)	199,5	370	503	799	950	1108	1374	1677

I.6.2. Effet du cyclage en potentiel

L'étude de la stabilité cyclique du nanocomposite $\text{PPy}(\text{HCl})/\text{TiO}_2$ (15%) synthétisé à 0°C a été réalisée dans le milieu H_2SO_4 1 mol.L^{-1} à une vitesse de balayage 10 mV/s pour 100 cycles et les résultats sont présentés à la Figure IV.24.

Nous remarquons qu'il n'y a pas un changement dans le courant d'oxydation et de réduction au cours de cyclage. Nous notons que 86% de la capacité initiale a été conservée après 100 cycles de balayage, ce qui révèle une bonne stabilité électrochimique de cette poudre.

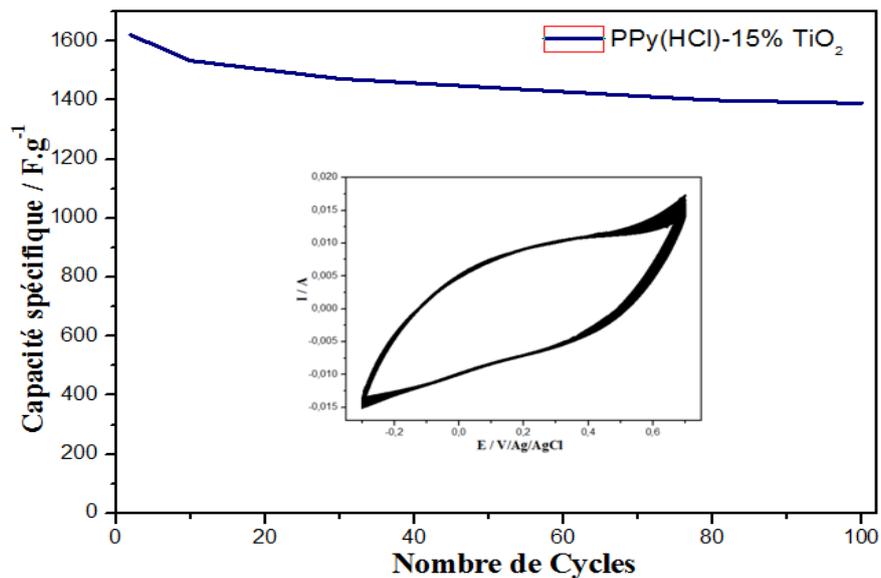


Figure IV.24. Stabilité cyclique de la poudre PPy/TiO_2 15% (Cl).

Ces résultats montrent l'intérêt de cette méthode de synthèse pour avoir de polypyrrole nanocomposite ayant une capacité spécifique élevée et des performances capacitatives stables au cours du cyclage en potentiels, ce qui le rend adapté aux applications de supercondensateurs.

Dans le travail réalisé par Yibing Xie et Hongxiu Du [25] ont indiqué que l'électrode composite PPy/TiO₂ présente une capacité spécifique de 197 F.g⁻¹ dans le milieu H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹ entre -0 et 0.6 V/ECS. Harish Mudila et Varsha Joshi [16] ont indiqué que la capacité spécifique de polypyrrole oxydé par FeCl₃ à basse température est de 376 F.g⁻¹. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs de la capacité spécifique que nous avons obtenues. Cependant, Wang et al. [26] ont revendiqué que la capacité spécifique de l'électrode PPy/nanofibres de carbone dans le milieu KCl 2 mol.L⁻¹ entre 0 et 0.9 V/ECS est de l'ordre de 458 F.g⁻¹ à 2 mV.s⁻¹. Ceci est probablement dû à l'influence de la concentration de l'électrolyte KCl. Le milieu de test s'est avéré un facteur important qui influe sur la capacité spécifique des électrodes. En effet, il a été rapporté par Mi et al. [27] que la capacité spécifique de l'électrode composite PPy/PANI dans le milieu acide H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹ est supérieure à celle enregistrée dans le milieu neutre KCl 1 mol.L⁻¹.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que les performances capacitatives des électrodes dépendent des propriétés structurales et texturales des matériaux utilisés et des conditions électrochimiques choisies.

II.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

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

Avant de commencer la mesure, les poudres ont été préconditionnés pendant 15 minutes au potentiel d'abandon. Cette période de conditionnement était suffisamment longue pour atteindre l'état d'équilibre. Les mesures d'impédance ont été réalisées dans un domaine de fréquences allant de 10 kHz à 10mHz à raison de 5 points par décade et les résultats sont présentés dans le plan de Nyquist.

Plusieurs informations intéressantes peuvent être extraites des graphiques de Nyquist lors des mesures d'impédance électrochimique. Dans le cas des électrodes capacitatives, le tracé de Nyquist est relativement simple et permet de voir la variation des résistances de transfert de charge et de masse selon la composition de l'électrode.

II.1. Effet du taux de charge

L'étude du comportement capacitif du polypyrrole nanocomposite synthétisé à température ambiante avec différents taux de charge a été réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats sont présentés à la figure IV.25.

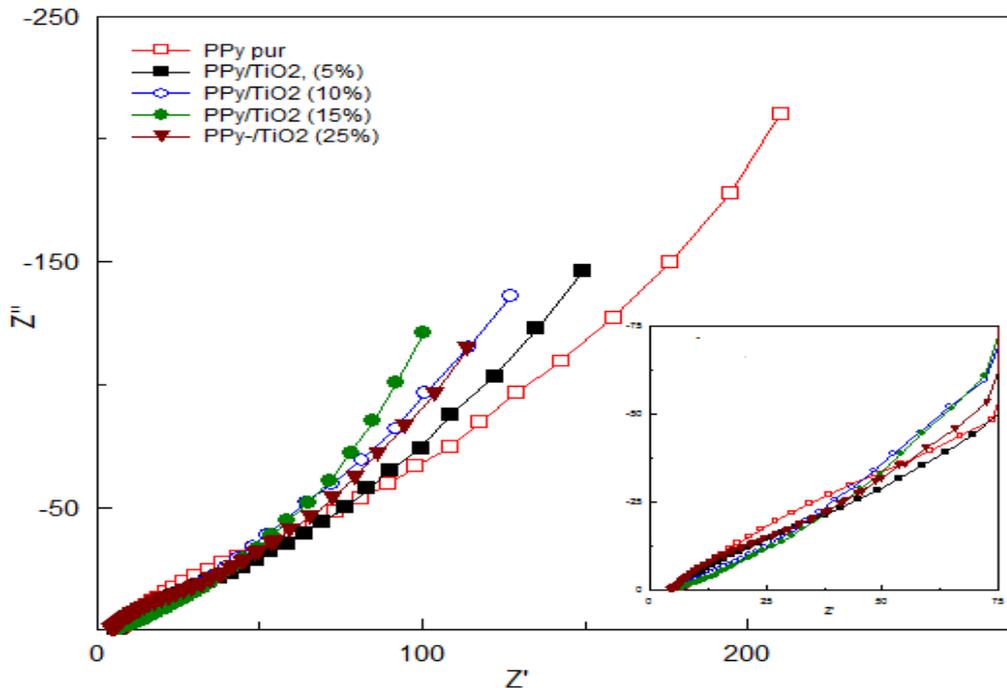


Figure IV.25. Diagrammes d'impédances des électrodes PPy/TiO₂ à différents taux de charge

On peut diviser ces diagrammes en trois régions :

- A la limite à hautes fréquences, la réponse comprend la résistance de l'électrolyte. Lorsque la fréquence diminue, nous observons un demi-cercle dû au transfert de charge lié au passage des électrons lors de la réaction redox [29].
- Pour des fréquences intermédiaires, une droite dont l'angle est proche de 45° dite de Warburg. Ce comportement peut être expliqué par la diffusion des ions de l'électrolyte au sein de l'électrode. .
- A basses fréquences, une droite verticale observée qui caractérise l'insertion de charge/décharge des systèmes réversibles [30].

Or, nous remarquons que le diamètre du demi-cercle et la longueur de la droite de 45° diminuent en présence de TiO₂ dans le nanocomposite, ce qui sera dû à la diminution de la résistance de transfert de charges et de la résistance diffusionnelle des ions [31]. Ces résultats sont causés par une augmentation de la conductivité et la porosité de polypyrrole en présence des particules de TiO₂, ce qui conduit à une amélioration de la

diffusion des ions au niveau de l'interface [32, 33]. Le meilleur rapport est trouvé pour un taux de 15%, ce qui confirme les résultats de la voltampérogrammes cyclique.

Weng et al [34] montrent que la résistance des électrodes augmente lorsque la quantité de micropores augmente. Wu et al [35] confirment que de larges pores permettent une bonne conductivité ionique de l'électrolyte dans les pores.

La remontée capacitive à basse fréquence, est observée car le système est en comportement capacitif. Celle-ci devrait être à 90° par rapport à l'axe des abscisses, mais est déviée pour tous les résultats obtenus. Cette observation s'explique par la nature poreuse hétérogène des poudres qui engendre une distribution de courant non-uniforme dans la porosité du matériau due aux inhomogénéités chimiques de surface, ce qui peut causer une dispersion de la capacité. [36]. Cette déviation de la remontée capacitive confirme également que la nature de la distorsion des voltampérogrammes cycliques déjà présentés est causée en partie par cette distribution hétérogène.

II.2. Effet de la température de synthèse

L'influence de la température de synthèse sur les performances électrochimiques des poudres synthétisées a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique après le conditionnement initial. Les résultats sont présentés à la Figure IV.26.

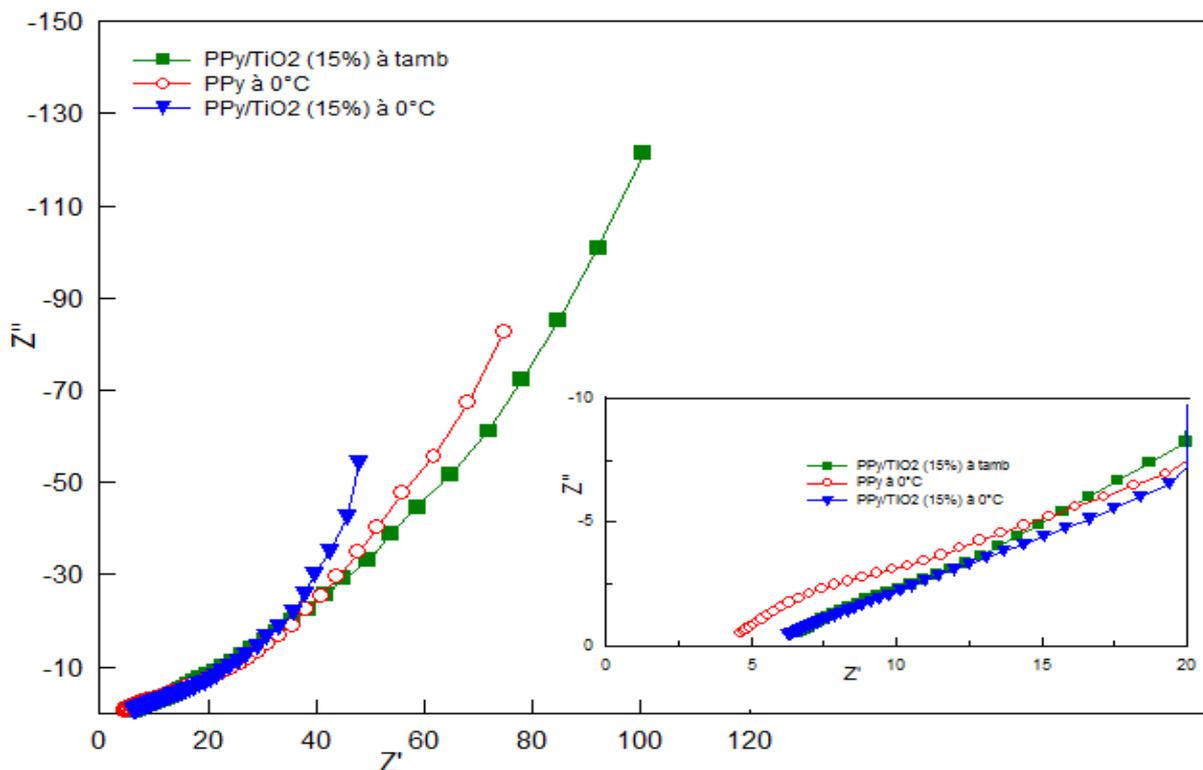


Figure IV.26. Superposition des spectres d'impédances pour les poudres synthétisées à T_{amb} et à 0°C

Le diagramme montre un demi-cercle de transfert de charge, suivi de l'impédance de Warburg, pour terminer dans la zone de basses fréquences où sont observées les limitations du transfert de matière. L'impédance de Warburg est limitée par la diffusion de la matière au sein de l'électrode. L'observation générale sur les diagrammes présentés plus haut, indique que le diamètre du demi-cercle et la longueur de la droite se trouve diminuée à basse température, ce qui sera dû à la diminution de la résistance de transfert de charges et de la résistance diffusionnelle des ions [4].

La remontée capacitive de l'impédance imaginaire à basse fréquence indique un comportement capacitif. À partir de cette remontée, il est possible d'évaluer la résistance R_L à basse fréquence par l'extrapolation de celle-ci à l'axe des abscisses. Cette valeur de résistance correspond à la combinaison de la résistance de la solution, de la polarisation du système (transfert de charges) et celle de Warburg. Idéalement, un système capacitif efficace possédera une valeur de R_L faible afin de minimiser les pertes d'énergie par effet Joule lorsque la cellule est déchargée. Une conductivité de film élevée diminuera ainsi la valeur de la résistance. Aussi, la porosité est un facteur important influant sur cette résistance: plus les pores seront petits, plus la résistance R_L sera grande [10]. En effet, comme nous l'avons constaté auparavant dans le chapitre III, la caractérisation des poudres a montré que la diminution de la température de polymérisation provoque l'augmentation de la taille des pores et de leurs volumes et par conséquent la surface spécifique augmente, ce qui donne une surface électroactive plus importante et une diminution de la résistance R_L .

On observe aussi que la pente de la droite aux basses fréquences augmente lorsque la température diminue. Or, nous remarquons que cette droite est toujours inférieure à 90°C , ce qui indique un écart à l'idéalité. Cette déviation est causée par la distribution hétérogène de la taille des pores [36], ce qui confirme également la distorsion des voltampérogrammes cycliques présentés auparavant.

Le polypyrrole nanocomposite synthétisé à 0°C montre donc une caractéristique supérieure que celle synthétisé à températures ambiante en tant que matière active de supercondensateur.

II.3. Effet de l'agent oxydant

La Figure IV.27 représente les diagrammes d'impédances électrochimiques dans le plan de Nyquist correspondant au PPy(Cl) et le nanocomposites PPy(Cl)/TiO₂ (15%) synthétisés par le FeCl₃, une comparaison de ces spectres avec le nanocomposites PPy/TiO₂ (15%) synthétisé par l'oxydant MnO₂ à 0°C a été effectuée.

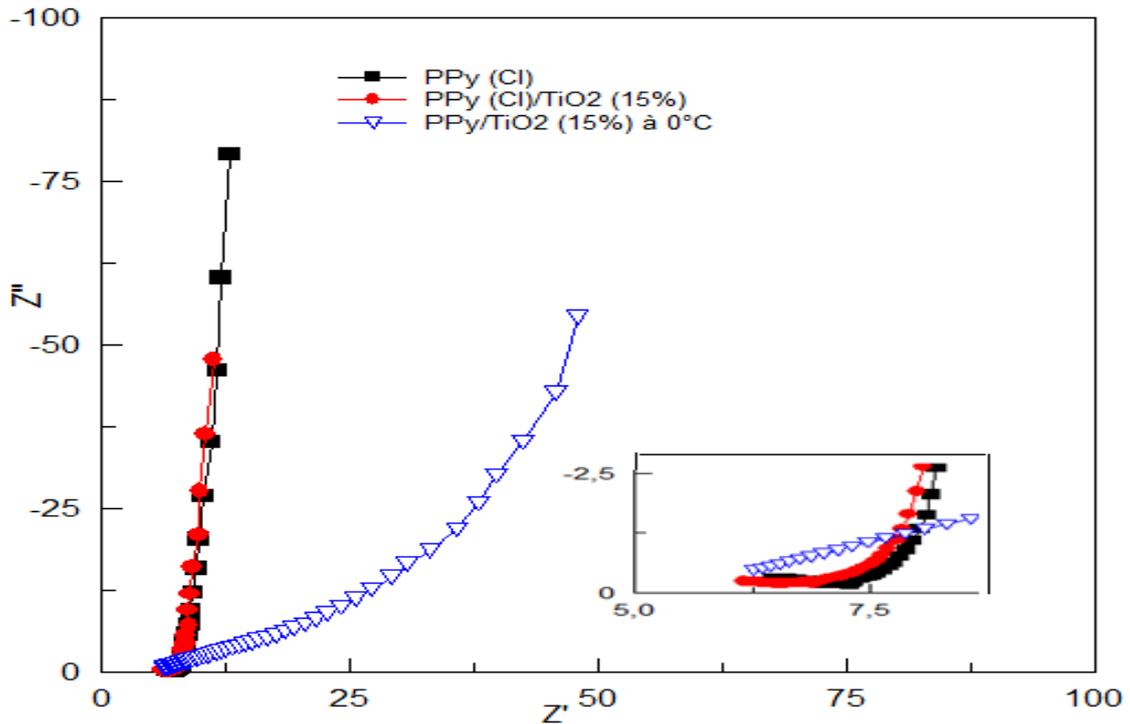


Figure IV.27. Superposition des spectres d'impédances pour les poudres synthétisées par FeCl_3 et par MnO_2

La Figure IV.27 montre que les diagrammes ont la même allure et se présentent sous forme d'un demi-cercle suivi par une droite qui fait un angle de 45° par rapport à l'axe de la partie réelle et qui se termine par une droite presque verticale caractéristique des systèmes capacitifs. Néanmoins, nous remarquons que les spectres des poudres synthétisées par FeCl_3 sont nettement plus petits, en taille relative, que celui de nanocomposite PPy/TiO_2 synthétisé par l'oxydant MnO_2 .

A haut fréquence, le diamètre de la boucle se trouve nettement diminué avec les poudres synthétisées par le FeCl_3 , ce qui traduit une faible résistance au transfert de charge et de masse, ce processus se retrouve facilité avec l'augmentation de la conductivité, ce qui confirme les résultats de la conductivité trouvés précédemment.

Les diagrammes montrent aussi une évolution de la zone linéaire des spectres à basse fréquence. Une droite s'approchant de la verticalité correspondant à un comportement purement capacitif enregistré pour les poudres oxydées par FeCl_3 . Dans le cas de l'oxydant MnO_2 , la pente de la droite se rapproche de 45° , valeur caractéristique d'une résistance à la diffusion de la matière au sein de l'électrode. Le transport des ions est donc facilité avec l'oxydant FeCl_3 , due probablement à une augmentation de la porosité et à une distribution homogène de la taille des pores [10]. Ces résultats expliquent la forme rectangulaire des voltampérogrammes cycles.

II.4. Effet de milieu de synthèse (Effet d'acide)

L'étude des performances électrochimiques du PPy(HCl) et du nanocomposite PPy(HCl)/TiO₂ (15%) synthétisés à 0°C par l'oxydant MnO₂ dans le solvant HCl 1 mol.L⁻¹ a été réalisée par mesures d'impédance dans un domaine de fréquences allant de 10 kHz à 10 mHz et les résultats sont présentés à la Figure IV.28. Le spectre impédance du PPy(Cl)/TiO₂ (15%) est présenté sur la même figure à titre de comparaison.

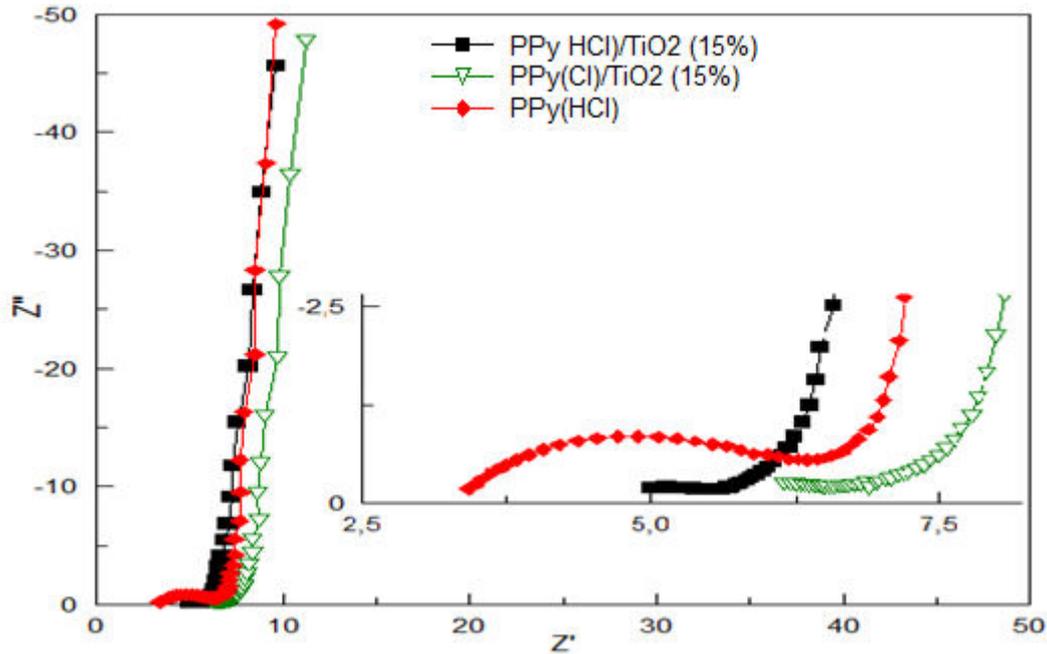


Figure IV.28. Diagrammes d'impédances des poudres synthétisées dans le milieu HCl 1 mol.L⁻¹.

L'allure des diagrammes est similaire et est caractéristique de matériaux capacitifs. Néanmoins, nous remarquons que les spectres des poudres synthétisées dans le milieu HCl sont plus petits, en taille relative, que celui de nanocomposite PPy(Cl)/TiO₂ (15%), signifié une diminution de la résistance ionique et celle de transfert de charges au sein de la cellule. Ceci conduit à la diminution de la résistance R_L traduisant ainsi une meilleure réponse capacitive. Ce résultat est dû probablement à l'augmentation de la conductivité et aux avantages de la structure et la texture du nanocomposite synthétisé. Ce qui confirme les constatations faites à partir de la voltampérométrie cyclique.

II.4.1. Effet de cyclage en potentiel

L'étude de la stabilité cyclique de l'électrode PPy(HCl)/TiO₂ (15%) a été réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique après le conditionnement initial pour différents cycles. Les diagrammes d'impédances enregistrés à la Figure IV.29.

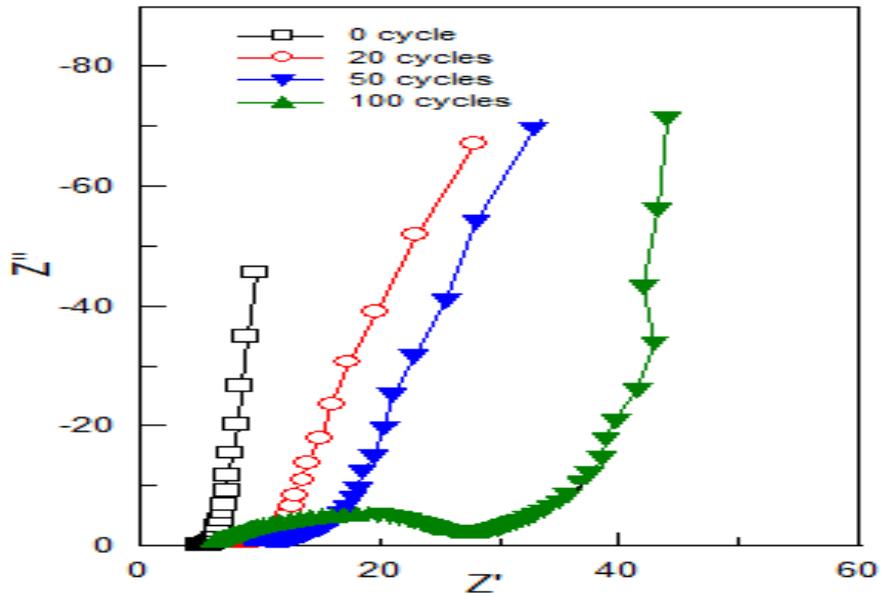


Figure IV.29. Spectres d'impédance de l'électrode PPy(HCl)/TiO₂ (15%) vieillie à différents cycles

La Figure IV.29 montre que les quatre diagrammes ont la même allure et se présentent sous forme d'un demi-cercle suivi par une droite qui fait un angle de 45° par rapport à l'axe de la partie réelle et qui se termine par une droite presque verticale caractéristique des systèmes capacitifs. Néanmoins, nous remarquons que le diamètre du demi-cercle augmente avec l'augmentation du nombre de cycles traduisant l'augmentation de la résistance de transfert, ce qui engendre l'augmentation de la valeur de la résistance R_L . Ceci montre la diminution de la performance capacitive au cours du cyclage. Ces résultats expliquent la déviation de la forme rectangulaire des voltampérogrammes en fonction du nombre de cycles [36].

II.5. Simulation des courbes d'impédances

Un des intérêts de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est la modélisation des diagrammes de Nyquist en circuit électrique équivalent. La décomposition des courbes en plusieurs composants électriques (résistance, capacité...) permet d'expliquer les phénomènes de transferts de masse, de transfert d'électron ou de diffusion à la surface des électrodes modifiées. Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité...) qui sont placés en parallèle ou en série dans un circuit électrique. Chaojun Cui et al [37], ont élaboré une électrode à base de nano-tubes d'un oxyde de vanadium et le polypyrrole (V_{OX}-NTs/PPy). Le modèle de circuit électrique équivalent choisi est: $R_e(QR_{tc})W$ où, R_e est la résistance de l'électrolyte, R_{tc} la résistance de transfert de charge, Q est la pseudocapacité de la double

couche et W l'impédance de Warburg. Un autre circuit équivalent utilisé par Lehr et al [38] pour modéliser une électrode modifiée composée de polypyrrole électro-déposée dans une solution de sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT) sur un substrat de fer par un circuit électrique composé de R_1 résistance de l'électrolyte, R_2 et C_1 sont respectivement, la résistance et la capacité du film polypyrrole, R_3 est la résistance de transfert de charge à l'interface fer/solution et C_2 est la capacité, CPE_1 caractérise le processus non idéal de diffusion. Le modèle du circuit électrique équivalent est représenté comme suit : $R_1 (R_2 C_1)(C_2 [R_3 CPE_1])$.

Dans le cas d'un comportement capacitif au pseudocapacitif, le schéma électrique équivalent correspondant consiste en une résistance de transfert de charge alignée à l'impédance de Warburg, l'ensemble en parallèle à une capacité de double couche (Figure IV. 30). Ces valeurs sont obtenues à l'aide du logiciel d'ajustement de paramètres ZView.

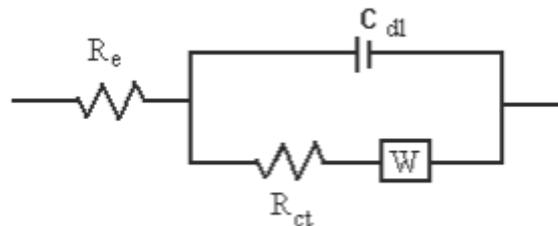


Figure IV.30. Circuit équivalent

Tableau IV.3. Valeurs des composantes du circuit électrique équivalent.

	R_e (Ω)	R_{tc} (Ω)	C_{dl} (mF)	W
PPy Tamb	7,23	155,6	0,145	0,34
PPy/TiO₂ (15%) à Tamb	6,226	98,7	0,265	0,45
PPy à 0°C	5,909	32,97	0,405	0,57
PPy/ TiO₂ (15%) à 0°C	3,764	32,13	0,536	0,61
PPy(Cl)	4,656	25,5	0,766	0,72
PPy(Cl)/ TiO₂ (15%)	3,313	23,15	0,811	0,78
PPy(HCl)	5,217	22,77	0,882	0,83
PPy(HCl)/ TiO₂ (15%)	3,232	22,114	0,954	0,89

A partir des résultats exposés dans le Tableau IV.3, nous remarquons la diminution des résistances R_e , R_{tc} en parallèle avec l'augmentation de la capacité de double couche avec

l'augmentation du pourcentage en TiO_2 et la diminution de température de synthèse. Ceci conduit à la diminution de la résistance R_L traduisant une meilleure réponse capacitive. Ce résultat corrobore les résultats de la voltampérométrie cyclique.

Nous remarquons aussi une augmentation de la capacité avec la diminution des résistances R_e , R_{tc} pour les poudres synthétisées avec le FeCl_3 , se qui traduisant une meilleure réponse capacitive par rapport aux poudres oxydées par MnO_2 . Ce résultat coïncide avec celui obtenu en voltampérométrie cyclique.

Les valeurs reportées dans tableau IV. 3, révèlent que la synthèse dans le milieu HCl modifie d'une manière significative les paramètres d'impédance. Les faibles valeurs de la résistance ainsi la valeur élevée de la capacité de double traduisant la meilleure réponse capacitive, ce qui confirme les résultats obtenus dans la première partie de ce chapitre.

En fin, ce qui concerne l'impédance de Warburg, W , qui traduit le phénomène de diffusion des ions vers la surface de l'électrode. Une valeur élevée traduit une augmentation du mouvement ionique à matière active/électrolyte.

Références Bibliographiques

- [1] G. G. Wallace, P. C. Dastoor, D. L. Officer and C. O. Too; *Journal of the American Chemical Society*, 30, (1), 14, (2000)
- [2] M. H. Lechasseur ; Développement d'électrodes à base d'oxyde de manganèse (MnO_2) pour applications dans une supercapacité électrochimique ; Mémoire de la maîtrise en chimie, Montréal (2010).
- [3] H. Mi, X. Zhang, X. Ye, S. Yang, *J. Power Sources* 176 (2008) 403.
- [4] J. Li, H. Xie ; *Mater. Lett.* 78 (2012) 106.
- [5] M. D. Ingram, H. Staesche, K. S. Ryder; *Solid State Ionics*, 169, 51, (2004)
- [6] C. Yang, P. Liu; *Synthetic Met.* 160 (2010) 768.
- [7] J. Zhang, L. B. Kong, J. J. Cai, Y. C. Luo, L. Kang; *Electrochim. Acta* 55 (2010) 8067.
- [8] X. F. Yang, G. C. Wang, R. Y. Wang, X. W. Li; *Electrochim. Acta* 55 (2010) 5414.
- [9] M. Tackeray; *Prog. J. Solid State Chem.* 25 (1997) 1.
- [10] M. H. Lecasseur ; Développement d'électrodes à base d'oxyde de manganèse (MnO_2) pour application dans une supercapacité électrochimique ; Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, Université du Québec, Montréal.
- [11] H. Nguyen-Cong, V. G. Guadarrama, J. L. Gautier, P. Chartier ; *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2389-2395.
- [12] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Yamamoto, T. Aimiya, S. Notazawa, T. Takigawa; *Small* 2(4) (2006) 554.
- [13] V. Subramanian, H. W. Zhu, B. Q. Wei; *Electrochem. Commun.* 8 (5) (2006) 827.
- [14] A. Kassim, Z. Basar, H. Mahmud; Effects of preparation temperature on the conductivity of polypyrrole conducting polymer; *J. Chem Sci*, 114, 155 (2002). <http://dx.doi.org/10.1007/BF02704308>.
- [15] M. Taunk, A. Kapil, S. Chand; Chemical synthesis and low temperature electrical transport in polypyrrole doped with sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate; *J. Mater Sci*, 22, 136 (2012). <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-010-0102-2>.
- [16] H. Mudila, V. Joshi; Enhanced electrocapacitive performance and high power density of polypyrrole/graphene oxide nanocomposites prepared at reduced temperature; *Carbon Letters Vol. 15, No. 3*, 171-179 (2014)
- [17] D. Lozano-Castelló, al. ; *Carbon* ; 41 (2003) 1765-1775.
- [18] A. Yoshida, S. Nonaka, I. Aoki, A. Nishino; *J. Power Sources* ; 60 (1996) 213-218.
- [19] D. Qu, H. Shi ; *J. of Power Sources*; 74 (1998) 99-107.

- [20] J. Come ; Caractérisation électrochimique de matériaux à insertion de Li pour supercondensateurs hybrides à haute densité d'énergie ; Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, France (2009).
- [21] M. Mallouki, F. Tran-Van, C. Sarrazin, C. Chevrot, J. F. Fauvarque ; *Electrochim. Acta* 12 (2008).
- [22] J.P. Zheng, P. J. Cygan, T. R. Jow; *J. Electrochemical Society*, 142 (1995) 2699.
- [23] M. Endo, al; *J. electrochemical Society* ; 148 (2001) A910-A914.
- [24] J. Wei, S. Wei, G. Wang, X. He, B. Gao, C. Zhao ; *PPy modified titanium foam electrode with high performance for supercapacitor* ; *European Polymer Journal* 49 (2013) 3651–3656
- [25] Y. Xie, H. Du; *Electrochemical capacitance performance of polypyrrole–titania nanotube hybrid*; *J. Solid State Electrochem* (2012) 16:2683 – 2689 DOI 10.1007/s10008-012-1696-5
- [26] J. G. Wang, Y. Yang, Z. H. Huang, F. Kang; *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 16943.
- [27] H. Mi, X. Zhang, X. Ye, S. Yang; *J. Power Sources* 176 (2008) 403.
- [29] Z. Niu, W. Zhou, J. Chen, G. Feng, H. Li, W. Ma, J. Li, H. Dong, Y. Ren, D. Zhao, S. Xie ; *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1440 – 1446.
- [30] J. Yan, Z. Fan, T. Wei, W. Qian, M. Zhang, F. Wei; *Carbon* 48 (2010) 3825.
- [31] X. H. Yang, Y. G. Wang, H. M. Xiong, Y. Y. Xia; *Electrochim. Acta* 53 (2007) 752.
- [32] L. Bao, J. Zang and X. Li; *Nano Lett.*, 2011, 11, 1215.
- [33] D. Liu, Q. Wang, L. Qiao, F. Li, D. Wang, Z. Yang, D. He; *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 483.
- [34] T. C. Weng, H. Teng; *J. Electrochemical Society* ; 148 (2001) A368- A373.
- [35] N. L. Wu, S. Y. Wang; *J. Power Sources*, 110 (2002) 233-236.
- [36] H. H. Uhlig; *Corrosion and corrosion control*; Wiley, New York, 1971.
- [37] C. Cui, C. al; *J. Electroanal. Chem*, 481 (2000) 200.
- [38] I.L. Lehr, S. B. Saidman; *J. Reactive and Functional Polymers* 68 (2008) 1152–1158l.

Conclusion générale

Ce travail de recherche a porté sur l'élaboration et la caractérisation de nanocomposites conducteurs à base du polymère polypyrrole et des nanoparticules TiO₂ de type anatase utilisés respectivement comme matrice et renforts afin d'améliorer leurs conductivités électriques et performances capacitatives, en vue de les utiliser comme matières actives dans les supercondensateurs.

En premier lieu, nous avons synthétisé le polypyrrole de structure nanométrique par voie chimique, en utilisant la poudre de MnO₂ que nous avons synthétisée par voie chimique, en tant qu'agent d'oxydation et de «Template» sacrificiel simultanément.

L'analyse par FTIR confirme la présence des principales bandes de déformation et de vibration caractéristiques du polypyrrole, ainsi que l'état de dopage par l'anion SO₄²⁻, ce qui confirme l'aboutissement de la réaction de polymérisation du pyrrole par voie oxydative.

Les résultats de la caractérisation morphologique par SEM-FEG et MET ont montré que la synthèse du polypyrrole nanostructuré a donné lieu à un polymère sous forme de boules creuses contenant de nombreux nanotubes à leur surface. L'analyse structurale par EDS et DRX a révélé la synthèse du polypyrrole pur avec l'absence totale de MnO₂ dans sa structure.

Nous avons par la suite procédé à l'optimisation des paramètres de polymérisation du nanocomposite PPy/TiO₂, pour répondre aux objectifs que nous nous étions fixés au début.

Le premier paramètre étudié est le taux de charge. Les résultats de la caractérisation montrent que l'incorporation de TiO₂ dans la matrice PPy donne de meilleurs résultats de conductivité électrique. Cette amélioration est due à l'effet synergétique entre TiO₂ et le PPy, qui a conduit à l'augmentation de la semicristallinité des nanocomposites conducteurs en fonction des pourcentages de TiO₂ ajoutés, par conséquent, à l'amélioration de l'alignement des chaînes du PPy.

Le deuxième paramètre optimisé est la température de polymérisation. Nous avons constaté que la diminution de la température de synthèse conduit à une nette amélioration de la conductivité électrique. L'analyse morphologique a montré que la diminution de la température de synthèse conduit à l'obtention de nombreuses aiguilles nanométriques plus fines, ce qui conduit par conséquent à l'augmentation de leurs porosités et de leurs surfaces spécifiques. L'analyse DRX et EDS confirme l'enrobage détecté par les photos MEB-FEG et à l'obtention d'une structure cœur/coquille.

Un autre paramètre optimisé est le type d'agent oxydant utilisé dans la réaction de polymérisation du polypyrrole. Après MnO_2 , nous avons testé le chlorure de fer (FeCl_3) et avons évalué son efficacité par rapport au premier (MnO_2). Les résultats obtenus montrent l'obtention d'une conductivité électrique du polypyrrole synthétisé en présence de FeCl_3 supérieure à celle du polypyrrole synthétisé avec l'oxydant $\gamma\text{-MnO}_2$. Ceci est dû probablement à l'état de dopage par les ions Cl^- qui permettent une meilleure mobilité des électrons.

Par la suite, nous avons synthétisé le polypyrrole nanocomposite en milieu acide chlorhydrique HCl (1 mol.L^{-1}). Après les mesures effectuées et les résultats obtenus, nous avons constaté une très forte augmentation de la conductivité des poudres synthétisées dans le milieu acide HCl par rapport à celles synthétisées en milieu acide sulfurique H_2SO_4 . Ceci pourrait être attribué à l'augmentation du taux de dopage par les ions Cl^- .

Enfin, une étude électrochimique par voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique des poudres synthétisées à des conditions différentes a été menée. Après comparaison des résultats obtenus avec les différents nanocomposites et ceux du polypyrrole seul, il s'est avéré que l'ajout de TiO_2 a amélioré la capacité spécifique des nanocomposites. Un taux de 15% en TiO_2 est indiqué pour la bonne performance capacitive. La diminution de la température de polymérisation engendre deux effets, l'augmentation de la surface spécifique et celle de la porosité du polypyrrole nanocomposite. Avec l'avènement de ces deux effets, l'accessibilité des ions au sein de la matière active est facilitée, la résistance interne diminuée, les performances capacitatives ainsi que la stabilité cyclique de supercondensateur améliorées.

Aussi, la nature de l'agent oxydant s'est avéré un paramètre important pour l'amélioration des performances du supercondensateur. D'après les résultats trouvés, l'oxydant FeCl_3 améliore les performances capacitatives du polypyrrole nanocomposite mais ce dernier devient instable.

Pour terminer, la synthèse du polypyrrole nanocomposite dans le milieu acide chlorhydrique HCl (1 mol.L^{-1}) à 0°C , conduit à l'obtention d'une poudre à capacité spécifique élevée et performances stables aux cours de cyclage, ce qui le rend adapté aux applications de supercondensateurs.

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

Pour la suite de ce travail, On peut envisager d'autres applications qui permettront la mise en place de plusieurs projets qui sont pour la plupart d'actualité. Parmi ces travaux, on peut citer:

- Elimination des métaux lourds des eaux usées industrielles : les règlements concernant la concentration en métaux lourds dans les eaux usées rejetées par l'industrie (traitement de surface des métaux en particulier) deviennent de plus en plus sévères, ces éléments, toxique pour la plupart (Pb, Cr, Cd et Hg, mais aussi Ni, Cu, Ag, etc..), sont habituellement précipités à partir de ces solutions sous forme d'hydroxydes par addition de soude ou de la chaux, mais ce procédé qui peut être insuffisant pour atteindre les concentrations de plus en plus faibles requises par la législation sur les rejets. L'utilisation des nanocomposites à base de PPy/TiO₂ peut avoir une diminution considérable de ces métaux lourds à cause des cavités avec de différents diamètres qui présente le TiO₂ et les charges électriques présentent sur le PPy.
- Elaboration des biosenseurs: les semi-conducteurs à base du polypyrrole permettent de réaliser des capteurs de gaz miniatures, peu onéreux mais malheureusement peu sélectifs et sensible qu'aux gaz oxydants. Avec des instabilités de son dopage initial conduisent à des dérives inacceptables pour un capteur. On peut préparer un capteur à base de nanocomposite constitué d'une couche sensible de PPy/TiO₂ préparé précédemment (mieux organisé structuralement avec une conductivité élevé) permettant la reconnaissance du gaz avec lequel elle interagit et d'un système transducteur transformant l'interaction chimique en un signal électrique.

Résumé

Ce travail de recherche et porte sur l'élaboration et la caractérisation de nanocomposite conducteurs à base de polypyrrole comme matrice, TiO_2 de type anatase comme renforts, avec de conductivité électrique et des performances capacitive améliorer, en vue d'application aux générateurs électrochimiques et à la dépollution.

L'élaboration de nanocomposite PPy/ TiO_2 a été réalisée par la polymérisation chimique in-situ en milieu aqueux. Plusieurs paramètres sont pris en considération lors de cette synthèse, à savoir le taux de charge, la température de polymérisation, le type d'agent oxydant et la solution acide utilisée pour la protonation de polypyrrole, en vue d'améliorer les caractéristiques de nanocomposite. L'optimisation de ces paramètres nous a conduits à l'obtention de polypyrrole nanocomposite, présente une excellente conductivité électrique, une capacité spécifique élevée et une bonne stabilité cyclique ce qui le rend adapté aux applications dans le domaine de générateurs électrochimiques et la dépollution.

Mots clés : Nanocomposite conducteurs PPy/ TiO_2 , Polypyrrole, TiO_2 , Anatase, conductivité électrique, capacité spécifique, générateurs électrochimiques.

Abstract

This research focuses on the development and characterization of nanocomposite conductive based on polypyrrole as a matrix, and TiO_2 anatase type as reinforcements, with improve electrical conductivity and capacitive performances, for application to electrochemical generators and pollution control.

The elaboration of nanocomposite PPy/ TiO_2 was prepared by an in situ oxidative polymerization method. Several parameters are taken into account in this synthesis, indeed, we have optimized the percentages of TiO_2 , the preparation temperature, the oxidant agent type and the acidic solution used for the protonation of polypyrrole, in order to improve the characteristics of the nanocomposite. The optimization of these parameters has led us to obtain a polypyrrole nanocomposite present an excellent electrical conductivity, high specific capacitance and good cyclic stability; witch indicates that is very promising for applications in electrochemical generators and pollution control.

Keywords: Nanocomposite conductor PPy/ TiO_2 , Polypyrrole, TiO_2 , Anatase, Electrical Conductivity, specific capacitance, supercapacito

ملخص

يركز هذا البحث علي تطوير و توصيف النانومركبات الناقلة للكهرباء ابتداء من البوليبيرول و ثاني أكسيد التيتانيوم من نوع اناتاز المضاف كمعزز، مع تحسين الخصائص الكهربائية و السعة المحددة لتطبيقها على المولدات الكهروكيميائية ومكافحة التلوث.

بالنسبة للنانومركب البوليبيرول/ ثاني اكسيد المنغنيز، فلقد تم الحصول عليه عن طريق البلورة المؤكسدة مع الأخذ بعين الاعتبار العديد من المتغيرات أثناء البلورة من أجل تحسين خصائص المركب. و من بين المتغيرات المحسن نجد، نسبة المعزز المضافة، درجة حرارة الإعداد، نوع المؤكسد و المحلول الحمضي المستعمل أثناء البلورة. لقد أدي التحسين في هذه المتغيرات للحصول علي نانومركب البوليبيرول/ ثاني أكسيد المنغنيز ذو ناقلية كهربائية جيدة و سعة محدد عالية بالإضافة إلي استقرار دوري ممتاز مما يسمح لهذا المركب باستخدامه في المولدات الكهروكيميائية ومكافحة التلوث.

الكلمات المفتوحة : النانومركبات الناقلة للكهرباء، البوليبيرول، ثاني أكسيد التيتانيوم، اناتاز ، الناقلة الكهربائية، السعة المحددة، المولدات الكهروكيميائية.

CHAPITRE I

Synthèse Bibliographique

Introduction Générale

Conclusión general

Sommaire

CHAPITRE II

*Conditions expérimentales et techniques de
caractérisation*

CHAPITRE III

Résultats et discussions

CHAPITRE IV

Caractérisations électrochimiques