Élaboration et caractérisation de poudres nanostructurées de MnO 2 et de polypyrrole : Application comme matériaux d'électrodes dans des dispositifs de stockage de l'énergie

Lynda Benhaddad

▶ **To cite this version:**

Lynda Benhaddad. Élaboration et caractérisation de poudres nanostructurées de MnO 2 et de polypyrrole : Application comme matériaux d'électrodes dans des dispositifs de stockage de l'énergie. Chimie. Université Pierre et marie Curie; Université Abderrahmane Mira de Béjaïa, 2014. Français. NNT : 2014PA066113 . tel-04113423

HAL Id: tel-04113423

https://theses.hal.science/tel-04113423

Submitted on 1 Jun 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre
(ED 388)

Présentée par

M^elle^ Lynda BENHADDAD

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Elaboration et caractérisation de poudres nanostructurées de MnO_2 et de polypyrrole : Application comme matériaux d'électrodes dans des dispositifs de stockage de l'énergie

Date de soutenance : le 15 Janvier 2014

Devant le jury composé de :

Mr François TRAN-VAN	Professeur à l'Université F. Rabelais, Tours	Rapporteur
Mme Catherine DEBIEMME-CHOUVY	Chercheur CNRS à l'UPMC, Paris	Examinateur
Mr Larbi ZERROUAL	Professeur à l'Université F. ABBAS, Sétif	Rapporteur
Mr Boualem SAÏDANI	Professeur à l'Université A. MIRA, Béjaïa	Examinateur
Mr Laïd MAKHLOUFI	Professeur à l'Université A. MIRA, Béjaïa	Directeur de thèse
Mr Alain PAILLERET	Maître de Conférences-HDR à l'UPMC, Paris	Directeur de thèse

Université Pierre & Marie Curie - Paris 6
Bureau d'accueil, inscription des doctorants et base de données
Esc G, 2ème étage
15 rue de l'école de médecine
75270-PARIS CEDEX 06

Tél. Secrétariat : 01 42 34 68 35
Fax : 01 42 34 68 40
Tél. pour les étudiants de A à EL : 01 42 34 69 54
Tél. pour les étudiants de EM à ME : 01 42 34 68 41
Tél. pour les étudiants de MF à Z : 01 42 34 68 51
E-mail : scolarite.doctorat@upmc.fr

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE A. MIRA-BEJAIA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

THÈSE

En cotutelle

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE

DOCTEUR EN SCIENCES

DE L'UNIVERSITE A. MIRA BEJAIA (ALGERIE) ET

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, PARIS (FRANCE)

Filière : Génie des Procédés
Option : Génie Chimique

Présentée par

Lynda BENHADDAD

Thème

Elaboration et caractérisation de poudres nanostructurées de MnO_2 et de polypyrrole: Application comme matériaux d'électrodes dans des dispositifs de stockage de l'énergie

Soutenue le 15/01/2014 **Devant le Jury composé de :**

Nom et Prénom	Grade		
Mr Boualem SAÏDANI	**Professeur**	Université A. Mira, Béjaïa	Président
Mr Laïd MAKHLOUFI	**Professeur**	Université A. MIRA, Béjaïa	Rapporteur
Mr Alain PAILLERET	**MC-HDR**	UPMC, Paris	Rapporteur
Mme Catherine DEBIEMME-CHOUVY	**Maître de Recherche**	UPMC, Paris	Examinateur
Mr Larbi ZERROUAL	**Professeur**	Université F. Abbas, Sétif	Examinateur
Mr François TRAN-VAN	**Professeur**	Université F. Rabelais, Tours	Examinateur

Année Universitaire : 2013/2014

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit est le fruit d'une thèse en cotutelle entre le **L**aboratoire d'électrochimie, corrosion et de valorisation énergétique (LECVE) à l'Université de A. Mira-Béjaia (Algérie) et le Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE, UPR 15 du CNRS) de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI, France). Celle-ci a été effectuée sous la direction de Mrs Laïd MAKHLOUFI, Professeur à l'Université A. Mira-Béjaia et Alain PAILLERET, MCF-HDR à l'UPMC.

Je tiens à remercier vivement mes directeurs de thèse pour la confiance qu'ils m'ont accordée qui m'a permis de mener à bien ce travail. Je remercie Mr Alain PAILLERET de m'avoir bien accueillie au laboratoire LISE et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens techniques et informatiques nécessaires pour la réalisation de ce travail.

Je voudrais remercier tous les membres du jury venus évaluer mon travail, notamment Monsieur Boualem SAIDANI, Professeur à l'Université de A. Mira, Mr Larbi ZERROUAL, professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif, Mme Catherine DEBIEMME-CHOUVY, Maître de recherche au CNRS et Mr François TRAN-VAN, Professeur à l'Université François Rabelais de Tours, pour avoir accepté d'être les examinateurs de cette thèse, pour l'intérêt qu'ils y ont porté et pour leurs remarques constructives.

Je tiens à remercier chaleureusement Mrs Hisasi TAKENOUTI et Bouzid MESSAOUDI pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer des stages scientifiques au LISE puis une thèse en co-tutelle entre le LISE et le LTMGP dans le cadre du projet CMEP-Tassili 06MDU686 qu'ils ont conçus conjointement. Je remercie également Mr TAKENOUTI avec qui j'ai partagé de nombreuses discussions scientifiques et qui m'a aidé à modéliser et interpréter les résultats d'impédance électrochimique. Je le remercie parce qu'il a su me faire partager son expérience, sa compétence et ses conseils avisés avec une grande gentillesse.

Je tiens à remercier l'Université de Béjaia (Algérie) et le CNRS-LISE (France) de m'avoir octroyé deux bourses de stages de courte durée (2 mois) pour la réalisation d'une partie de ma thèse.

Je remercie également l'ensemble du personnel du LISE et toutes les personnes permanentes et non-permanentes qui ont rendu mon séjour agréable et à leur tête le

Directeur du LISE Mr François HUET qui m'a bien accueillie au sein de son laboratoire avec ses qualités humaines et scientifiques, et les adorables secrétaires Isabelle, Martine, et Véronique.

Que Mmes Françoise PILLIER et Marie-Claude BERNARD, et Mrs Cyril BAZIN et Stéphane BORENSZTAJN trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour leurs concours efficaces pour la caractérisation des différentes poudres par les différentes techniques physiques d'analyse. Je remercie également Mr Michael RAMIN du LRS (UPMC, France) et Mme Amel BENAMOR de l'Université de Béjaia (Algérie) pour l'analyse de mes poudres par les techniques BET et BJH. Un grand remerciement à Mr DESNOYERS de MARBAIX Axel.

Je tiens à remercier tous mes ami(e)s que j'ai connus en France et qui m'ont encouragée tout au long de mon séjour et en particulier mon médecin, le Dr Salah ZITOUNI.

Je remercie mes ami(e)s que j'ai rencontrés au LISE et avec qui j'ai partagé de très bons moments durant toutes ces années notamment Kamal, A/Kader, Samir, Sarah, Yasser, Ahmed, Mohammed, Samar, Amine, Nizar, Huang, Peng, Edgar, etc. Je ne saurai oublier mes collègues du Laboratoire d'électrochimie de l'Université de Béjaia avec qui j'ai passé de très bons moments.

Pour terminer ces longs remerciements, je voudrais exprimer ma plus profonde reconnaissance à ma famille et leur témoigner mon amour. Je remercie ma mère qui n'a cessé de m'encourager dans les moments de faiblesse et de stress surtout après le décès de mon père.

A la mémoire de mon cher papa qui a financé mon séjour en France avant sa mort. Une pensée à lui pour sa compréhension et ses encouragements pour ma réussite. Mes frères et mes sœurs qui sont tout pour moi et ils m'ont aussi apporté une aide financière pendant mon séjour en France.

SOMMAIRE

Introduction Générale 1

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

I. Généralités sur les polymères conducteurs 4
I.1. Historique 4
I.2. Les différents types de polymères conducteurs 5
I.3. Structure électronique des polymères conducteurs 6
I.4. Dopage des polymères conducteurs 8
I.5. Applications des polymères conducteurs 9
I.6. Synthèse des polymères conducteurs nanostructurés 10
I.6.1. Méthode avec gabarit (ou «template ») 10
I.6.1.1. Méthode « Soft template » 10
I.6.1.2. Méthode « Hard template » 13
I.6.2. Utilisation simultanée d'agents oxydants et de templates 13
I.7. Synthèse chimique de polymères conducteurs nanocomposites 14
I.7.1. Les matériaux carbonés 15
I.7.2. Les oxydes de métaux de transition 16
I.8. Utilisation du polypyrrole nanostructuré dans les supercondensateurs 18
II. Généralités sur le bioxyde de manganèse 21
II.1. Introduction 21
II.2. Synthèse chimique du bioxyde de manganèse nanostructuré 22
II.3. Influence des conditions de synthèse 23
II.4. Utilisation du bioxyde de manganèse nanostructuré pour le stockage de l'énergie 24
II.4.1. Batteries 24
II.4.2. Supercondensateurs 25
III. Généralités sur les supercondensateurs 26
III.1. Historique 26
III.2. Principe 27

III.3. Différents types de supercondensateurs 28
III.3.1. Supercondensateurs électrostatiques 29
III.3.2. Supercondensateurs faradiques 31
III.4. Grandeurs caractéristiques et leur mesure 31
III.5. Matériaux constituant les supercondensateurs 32
III.5.1. Les matériaux des électrodes 32
III.5.1.1. Les matériaux carbonés 32
III.5.1.2. Oxydes de métaux de transition 33
III.5.1.3. Polymères conducteurs 34
III.5.2. Les collecteurs de courant 34
III.5.3. Le séparateur 34
III.5.4. Les électrolytes 34
III.5.4.1 Les électrolytes aqueux 35
III.5.4.2. Les électrolytes organiques 35
III.5.4.3. Les liquides ioniques 36
III.6. Applications actuelles 36
Références bibliographiques 37

Chapitre II

Conditions expérimentales et techniques de caractérisation

I. Synthèse chimique du MnO_2 et du polypyrrole nanostructurés 44
I.1. Synthèse chimique du MnO_2 nanostructuré 44
I.2. Synthèse chimique du polypyrrole nanostructuré 45
I.3. Produits chimiques et électrolytes utilisés 45
II. Dispositifs utilisés et préparation des électrodes 46
II.1. Microélectrode à cavité 46
II.2. Montage test de type Swagelok pour l'élaboration de supercondensateurs 46
II.3. Caractérisation du carbone activé Picactif BP 10 47
II.3.1. Caractérisation morphologique et structurale 48
II.3.2. Caractérisation texturale 48
II.3.3. Caractérisation des groupements fonctionnels 49
II.4. Préparation des électrodes 50

III. Techniques de caractérisation physique 50
III.1. Microscopie Electronique à Balayage (SEM) et (SEM-FEG) 50
III.2. Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS) 52
III.3. Microscopie Electronique en Transmission (MET) 52
III.4. Diffraction des Rayons X (DRX) 54
III.4.1. Description d'un cristal 54
III.4.1.1. Espace direct et espace réciproque 54
III.4.1.2. Les indices de Miller-plans réticulaires 54
III.4.2. Principe de la diffraction des rayons X 54
III.4.2.1. Théorie de la diffraction des rayons X 55
III.4.2.2. Direction du faisceau diffracté 55
III.5. Adsorption / désorption de l'azote 57
III.5.1. Matériaux pulvérulents : poudre 57
III.5.2. Adsorption d'un gaz par un solide 59
III.5.2.1. Phénomène d'adsorption 59
III.5.2.2. Classification des isothermes d'adsorption 60
III.5.2.3. Théories de l'adsorption 62
III.5.2.3.a. Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) 62
III.5.2.3.b. Loi de Kelvin : condensation capillaire 64
III.5.2.4. Distribution de la taille des mésopores 65
III.6. Spectroscopie Raman 67
III.7. Spectroscopie UV-Visible 68
IV. Techniques de caractérisation électrochimique 70
IV.1. Voltampérométrie cyclique 70
IV.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique 73
IV.2.1. Exploitation des résultats par un circuit électrique équivalent 79
Références bibliographiques 81

Chapitre III

Synthèse chimique et caractérisation du MnO_2 nanostructuré

I. Synthèse chimique du MnO_2 à différentes températures 83
I.1. Protocole expérimental 83

I.2. Caractérisation 83
I.2.1. Caractérisation morphologique et structurale 83
I.2.2. Caractérisation texturale 89
I.2.2.1. Isothermes d'adsorption/désorption 89
I.2.2.2. Distribution de la taille des pores (B.J.H) 90
I.2.2.3. Surface spécifique (B.E.T) 91
II. Synthèse chimique du MnO_2 à différentes durées 92
II.1. Protocole expérimental 92
II.2. Caractérisation 92
II.2.1. Caractérisation morphologique et structurale 92
II.2.2. Caractérisation texturale 97
II.2.2.1. Isothermes d'adsorption/désorption 97
II.2.2.2. Distribution de la taille des pores (B.J.H) 98
II.2.2.3. Surface spécifique (B.E.T) 99
III. Synthèse chimique du MnO_2 avec différents oxydants 100
III.1. Protocole expérimental 100
III.2. Caractérisation 100
III.2.1. Caractérisation morphologique et structurale 100
III.2.2. Caractérisation texturale 103
III.2.2.1. Isothermes d'adsorption/désorption 103
III.2.2.2. Distribution de la taille des pores (B.J.H) 104
III.2.2.3. Surface spécifique (B.E.T) 105
IV. Discussion et conclusions 105
Références bibliographiques 108

Chapitre IV

Etude de la réactivité de MnO_2 nanostructuré comme matériau de batterie

I. Etude de la réactivité électrochimique de MnO_2 dans KOH 109
I.1. Influence de la température de synthèse 109
I.1.1. Voltampérométrie cyclique 109
I.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique 115

I.2. Influence de la durée de synthèse 119
I.2.1. Voltampérométrie cyclique 119
I.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique 120
I.3. Influence du type d'oxydant 121
I.3.1. Voltampérométrie cyclique 121
I.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique 123
II. Discussion et conclusions 127
II.1. Corrélation entre les défauts et la réactivité électrochimique 127
II.2. Corrélation entre les propriétés physiques et la réactivité électrochimique 130
Références bibliographiques 132

Chapitre V

Synthèse chimique et caractérisation du polypyrrole nanostructuré

I. Synthèse chimique et caractérisation du polypyrrole nanostructuré 134
I.1. Protocole expérimental 134
I.2. Caractérisation du polypyrrole nanostructuré 136
I.2.1. Caractérisation morphologique et structurale 136
I.2.2. Caractérisation texturale 138
I.2.3. Caractérisation par spectroscopie Raman 140
II. Etude du mécanisme réactionnel de polymérisation 141
II.1. Méthode de complexation et étude par UV-Visible 141
II.1.1. Présentation du ligand 141
II.1.2. Optimisation des conditions de complexation 144
II.1.2.1. Concentration en ions Mn^{2+} 144
II.1.2.2. Volume de la solution de ligand 146
II.1.3. Comparaison avec les résultats expérimentaux 147
II.2. Méthode électrochimique 148
III. Influence des paramètres de synthèse chimique du polypyrrole 150
III.1. Influence de la durée de polymérisation du pyrrole 150
III.1.1. Caractérisation morphologique et structurale 150
III.1.2. Caractérisation texturale 154
III.1.2.1. Isothermes d'adsorption/désorption 154

III.1.2.2. Distribution de la taille des pores (B.J.H) 155
III.1.2.3. Surface spécifique (B.E.T) 156
III.2. Influence du pH du milieu de synthèse 157
III.2.1. Caractérisation morphologique et structurale 157
III.3. Influence de la morphologie du MnO_2 161
III.3.1. Caractérisation morphologique et structurale 162
IV. Discussion et conclusions 167
Références bibliographiques 170

Chapitre VI

Amélioration de la performance du supercondensateur carbone/carbone par ajout du polypyrrole nanostructuré

I. Performance d'un carbone activé comme matériau d'électrode de supercondensateurs 172
I.1. Généralités sur les carbones activés 172
I.2. Supercondensateurs à base de carbones activés 173
II. Etude du mélange de poudre polypyrrole/carbone activé en tant que matériau composite d'électrode de supercondensateur 174
II.1. Effet de l'ajout de la poudre de polypyrrole au Picactif BP 10 174
II.1.1. Voltampérométrie cyclique 175
II.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique 179
II.1.2.1. Application de l'impédance de diffusion 181
II.1.2.2. Modèle de l'électrode poreuse 183
II.1.2.3. Capacité faradique 186
II.2. Etude des performances du polypyrrole synthétisé à différentes durées 189
II.2.1. Voltampérométrie cyclique 189
II.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique 191
II.3. Effet de l'influence de la masse des électrodes 194
II.3.1. Voltampérométrie cyclique 194
II.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique 196
II.4. Etude de l'influence de la vitesse de balayage 198
II.4.1. Voltampérométrie cyclique 198

II.5. Effet du cyclage en potentiels 200
II.5.1. Voltampérométrie cyclique 200
II.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique 202
II.6. Effet de la variation de la masse de la matière active du polypyrrole 204
II.6.1. Voltampérométrie cyclique 204
II.6.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique 206
III. Discussion et conclusions 210
Références bibliographiques 212

Conclusion générale 215

Introduction générale

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

Le stockage de l'énergie, son utilisation et sa récupération dans un dispositif dépendent essentiellement de la capacité d'accumulation de charges au sein de l'électrode utilisée. Les matériaux carbonés furent les premiers employés industriellement et ils sont largement utilisés pour le stockage de l'énergie dans les supercondensateurs grâce à leur bonne stabilité cyclique, leur surface spécifique élevée et leur capacité pour l'accumulation de charges à l'interface électrode/électrolyte. Néanmoins, ces matériaux présentent plusieurs inconvénients tels qu'une résistance interne élevée et une grande surface microporeuse qui devient inaccessible pour les ions de l'électrolyte, ce qui diminue leurs performances et par conséquent l'obtention de capacités spécifiques faibles. Des études se sont focalisées sur d'autres matériaux d'électrodes afin d'améliorer les performances capacitives des matériaux carbonés ou de les remplacer, comme notamment les oxydes de métaux de transition et les polymères conducteurs électroniques. Ces matériaux présentent des capacités spécifiques élevées mais leur inconvénient réside dans leur faible stabilité au cours du cyclage, ce qui a donné naissance à des électrodes composites binaires ou ternaires afin de remédier à ce problème.

Depuis une dizaine d'années, le "nano" est sans doute le préfixe le plus en vogue dans les revues scientifiques. Les matériaux nanostructurés sont constitués de structures élémentaires dont au moins une des dimensions est comprise entre 1 et 100 nanomètres (nm). Ils sont

largement étudiés grâce à cette caractéristique dimensionnelle qui leur confère des propriétés ou des comportements particuliers utilisés notamment pour de nouvelles applications qui vont du vivant (médecine, biologie), au monde minéral (argiles, ciments) et les disciplines traditionnelles comme la chimie et la physique.

Cette nouvelle technologie qui explore la matière à l'échelle nanométrique a motivé les chercheurs pour l'élaboration de divers méthodes de synthèse afin d'obtenir des matériaux énergétiques de structure nanométrique. Depuis, la synthèse et l'utilisation des oxydes de métaux de transition et des polymères conducteurs nanostructurés connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux massifs.

C'est dans ce cadre d'étude que ce travail de thèse s'inscrit. Il porte plus précisément sur la synthèse chimique de l'oxyde de métal de transition, MnO_2 et d'un polymère conducteur (polypyrrole) de structure nanométrique et leurs utilisations comme matériaux d'électrodes de batteries et supercondensateurs, respectivement. Dans le cas du supercondensateur, notre objectif est d'améliorer les performances des supercondensateurs carbone/carbone en introduisant la poudre de polypyrrole nanostructuré que nous avons synthétisée auparavant.

Cette thèse est divisée en six chapitres distincts :

Le *premier chapitre* est une synthèse bibliographique dans laquelle nous avons présenté des généralités sur les polymères conducteurs nanostructurés et les méthodes utilisées pour leur synthèse. Parmi ces différentes méthodes, nous avons présenté la méthode « template » qui utilise des membranes nanoporeuses et nous avons mis l'accent sur une nouvelle technique qui permet l'oxydation du monomère par des oxydes qui jouent le double rôle d'agent oxydant et de « template » nanostructuré simultanément. Parmi ces oxydes, nous avons choisi le bioxyde de manganèse (MnO_2) pour ses propriétés oxydantes, sa structure nanométrique et son comportement électrochimique. Une autre partie a été consacrée à la synthèse chimique de nanocomposites à base de polymères conducteurs et des matériaux carbonés et/ou d'oxyde de métaux de transition et leurs utilisations comme matériaux d'électrodes dans les supercondensateurs.

Par la suite, nous avons présenté des généralités sur le bioxyde de manganèse et les méthodes utilisées pour sa synthèse chimique sous forme de structure nanométrique, l'influence des conditions opératoires sur sa morphologie et sa structure et enfin son

utilisation comme matériau d'électrode de batteries ou de supercondensateurs. Enfin, une revue détaillée sur les supercondensateurs, les différents types, les matériaux les constituant et leurs applications actuelles a été présentée à la fin de ce chapitre.

- Le *deuxième chapitre* présente les procédés de synthèse chimique du MnO_2 et du polypyrrole nanostructurés, les techniques utilisées pour l'étude de leurs performances électrochimiques et enfin les techniques physiques d'analyse utilisées pour leur caractérisation.
- Le *troisième chapitre* expose les résultats de la caractérisation par les différentes techniques d'analyse des poudres de MnO_2, synthétisées à différentes conditions, et l'étude de l'influence des conditions de synthèse chimique du MnO_2 sur sa morphologie, sa structure et sa porosité dans le but de synthétiser la variété cristallographique γ-MnO_2 reconnue comme la plus réactive. Nos résultats sont comparés à ceux de la littérature afin d'identifier les conditions optimales pour la synthèse chimique de cette variété. La caractérisation électrochimique de ces poudres de MnO_2 utilisées comme matériaux de batterie, a été réalisée dans le milieu alcalin KOH 1 $mol.L^{-1}$ et les principaux résultats sont présentés dans le *quatrième chapitre*.
- Dans le *cinquième chapitre*, nous exposons les résultats de la caractérisation par différentes techniques d'analyse des poudres de polypyrrole synthétisées par voie chimique en utilisant le MnO_2 comme agent oxydant. Nous décrirons aussi le mécanisme réactionnel qui a eu lieu au cours de la polymérisation du pyrrole par cet oxyde. Nous présentons également les principaux résultats de la caractérisation des poudres de polypyrrole synthétisées selon différentes conditions (durée de polymérisation, pH du milieu de synthèse et l'influence de la morphologie de l'agent oxydant MnO_2). Le polypyrrole nanostructuré ainsi synthétisé a été utilisé pour l'élaboration d'électrodes composites polypyrrole/carbone afin d'améliorer la performance capacitive du carbone activé Picactif BP 10®. Les principaux résultats sont exposés dans le *sixième* et dernier *chapitre*.

I. Généralités sur les polymères conducteurs

I.1. Historique

Les polymères sont des matériaux constitués de macromolécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base. À la différence des métaux et selon les anciennes théories, tous les polymères sont bien connus comme de "bons isolants" [1]. 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".

En 1862, H. Lethby [2] du collège "London Hospital" a obtenu le premier matériau polymère conducteur par oxydation anodique d'aniline en solution aqueuse d'acide sulfurique sur une électrode de platine. Ce matériau était probablement de la polyaniline.

D'autres polymères ont vu le jour depuis cette date. Nous notons à titre d'exemple la découverte qui a été faite par Walatka *et al.* [3] en 1973 concernant la synthèse du polynitrure de soufre de nature inorganique dont la formule chimique est $(SN)_x$. Ce polymère présente à température ambiante une conductivité proche de celle d'un métal (10^3 $S.cm^{-1}$). Cette propriété importante a suscité la curiosité des chercheurs qui ont étudié rapidement d'autres composés avec des propriétés analogues.

Ainsi, le domaine des polymères conducteurs a pris un véritable essor avec la synthèse du polyacétylène $-[CH=CH]_x-$ à partir de l'acétylène ($HC \equiv CH$) au laboratoire de H. Shirakawa (Institut de Technologie de Tokyo), où une erreur de manipulation, à savoir, l'addition d'une quantité mille fois trop élevée du catalyseur "Ziegler-Natta", conduisit à la formation d'une pellicule argentée, élastique et brillante comme du papier d'aluminium au lieu de la poudre noire telle qu'on la connaissait depuis 1955. Cette forme de polyacétylène présentait des propriétés différentes de celles qu'on connaissait jusqu'alors [4].

Trois années plus tard, A.J. Heeger, H. Shirakawa et A. MacDiarmid rendaient le polyacétylène conducteur par dopage avec des vapeurs d'iode : les films souples et argentés devinrent des feuilles dorées, d'aspect métallique, dont la conductivité était plus d'un milliard de fois supérieure à celle d'un polymère non dopé [5].

L'exposition du polyacétylène à l'oxygène de l'air conduit à la formation des liaisons covalentes entre les atomes d'oxygène et de carbone, ce qui diminue sa conductivité par l'interruption des double-liaisons conjuguées [6]. Cette instabilité a exhorté les chercheurs à synthétiser par la suite de nouveaux polymères conducteurs plus stables.

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.

I.2. Les différents types de polymères conducteurs [7,8]

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués, à savoir, les polymères conducteurs extrinsèques, les polymères dits conducteurs ioniques et les polymères conducteurs électroniques intrinsèques.

Les polymères conducteurs extrinsèques sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice soit de particules métalliques, soit de polymères conducteurs intrinsèques [9], soit de carbone [10] afin d'augmenter sa conductivité électrique.

Le deuxième groupe est constitué par les polymères dits conducteurs ioniques. Dans ces polymères organiques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, ont été utilisés comme électrolyte solide dès les années 80 pour des applications dans les batteries Li-polymère et Li-ion [11].

Le dernier type est celui des polymères conducteurs électroniques intrinsèques. Dans les polymères isolants, que l'on appelle polymères saturés (par exemple le polyéthylène $(CH_2)_n$), chaque atome de carbone de la chaîne macromoléculaire est lié par une liaison simple (de type σ) à quatre atomes voisins (hybridation sp^3). Tous les électrons des couches électroniques externes sont impliqués dans des liaisons covalentes. Il n'y a donc pas de charge libre susceptible de se déplacer le long de la chaîne; le matériau est alors *un isolant électrique*.

Dans les polymères conducteurs électroniques intrinsèques, la structure est différente : 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. 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 [12]. Cette conjugaison permet aussi la délocalisation des électrons π le long de la macromolécule responsable de la conductivité électrique.

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.1).

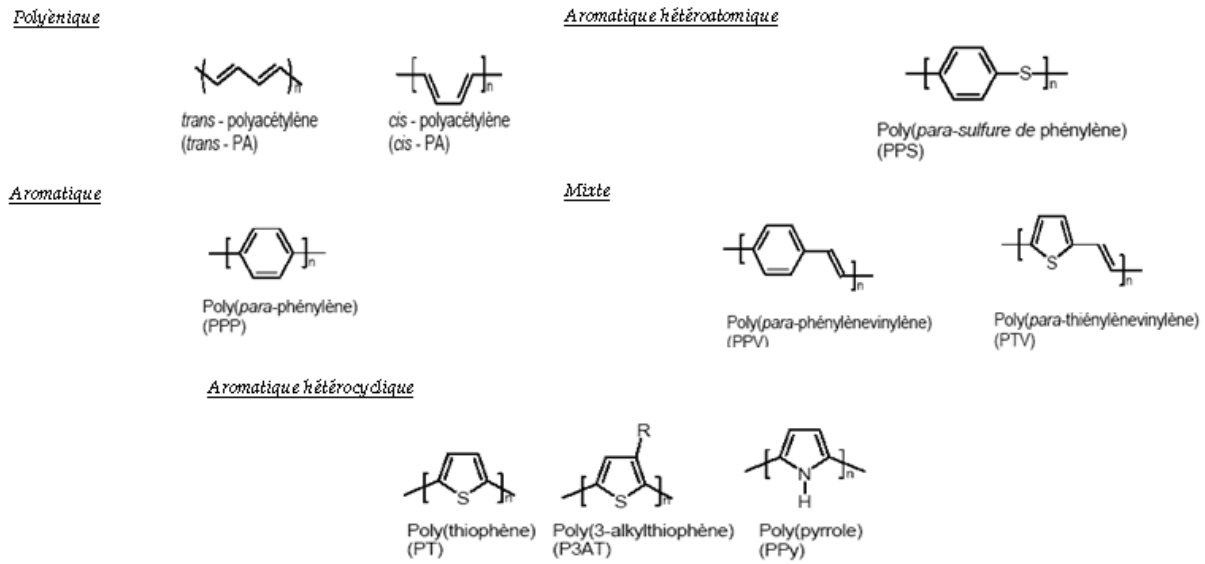


Figure I.1. *Familles des polymères conducteurs intrinsèques* [12]

I.3. Structure électronique des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs se caractérisent par une alternance de liaisons saturées et insaturées le long de la chaine. Selon les principes d'exclusion de Pauli et de distorsion de Peierls, les états d'énergies des différentes orbitales p_z vont se regrouper en bandes (Figure I.2). La bande de valence regroupe les niveaux d'énergie occupés, et la bande de conduction regroupe les niveaux d'énergies inoccupés. Entre les deux bandes, il existe un gap de niveaux d'énergie interdits [13].

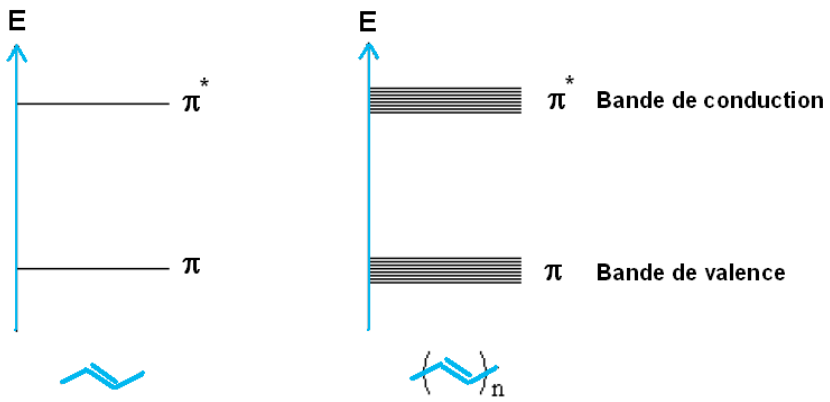


Figure I.2. *Niveaux d'énergie des orbitales π dans un polymère conducteur* [14].

Ce schéma de bandes correspond à celui des matériaux isolants ou semi-conducteurs (Figure I.3).

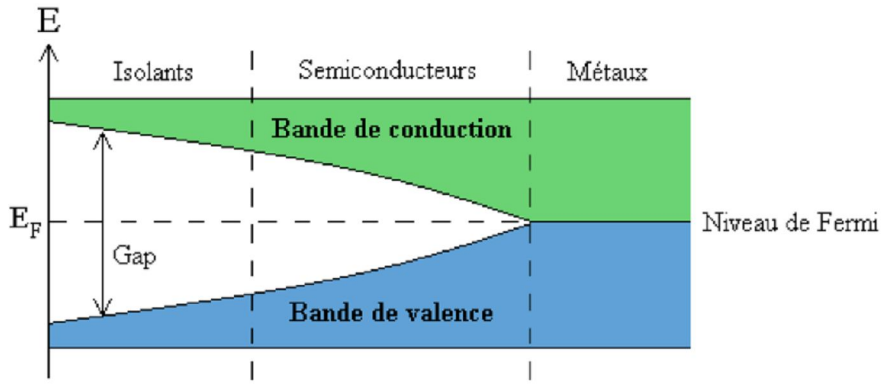


Figure I.3. *Schéma de bande des matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs* [14].

Lorsque le gap entre la bande de valence et la bande de conduction est supérieur à 5 eV, le matériau est dit isolant. Pour rendre ce matériau conducteur, il faut fournir une énergie d'excitation supérieure au gap, ce qui permet le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

Le dopage d'un polymère conducteur (par injection ou extraction d'électrons) consiste à créer des défauts structuraux (électrons non appariés) appelés solitons. Ces derniers ne sont pas stables et s'apparient pour donner des radicaux cations appelés polarons qui créent des états d'énergie localisés dans la bande interdite (Figure I.4). Le déplacement des polarons sur la chaine macromoléculaire crée la conduction.

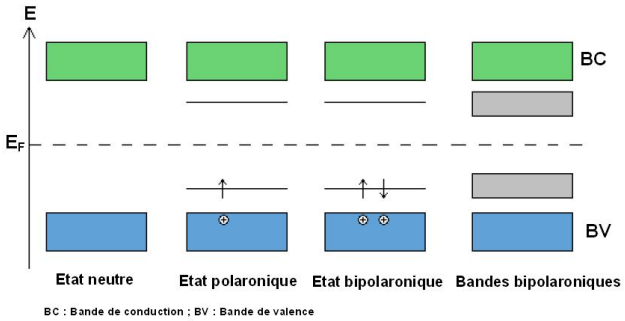


Figure I.4. *Schéma de bandes du dopage progressif d'un polymère conducteur* [14].

Pour des dopages importants, la conduction est donc principalement due à la délocalisation des charges sous la forme de bipolarons. Les états d'énergie bipolaroniques se regroupent en bandes situées dans le gap. La conductivité du polymère est alors proche d'une conductivité métallique.

I.4. Dopage des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs ont une structure chimique particulière (liaisons doubles conjuguées) qui permet par dopage redox d'obtenir des matériaux ayant une conductivité électrique variable et des propriétés uniques.

Le dopage redox des polymères conducteurs consiste à insérer entre les chaînes du polymère conjugué, des donneurs ou des accepteurs d'électrons. Ainsi, en variant le niveau de dopage, on peut faire passer le matériau de l'état isolant à l'état semi-conducteur puis conducteur et changer en même temps ses propriétés. Ce mécanisme entraîne la modification de la structure de la molécule (la géométrie) et la modification des propriétés optiques, magnétiques, électriques et électroniques [15].

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 :

$$Polymère + X \Leftrightarrow (Polymère)^{n+} + X^{n-}$$

Où X : I_2, Br_2, AsF_5, 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 :

$$Polymère + M \Leftrightarrow (Polymère)^{n-} + M^{n+}$$

Où M : Na, Li, etc.

Chacun des trous ou des électrons contribuent à la conductivité électrique des semi-conducteurs, comme porteurs de charge, en formant des défauts (déformations) qui se délocalisent le long des chaînes polymériques [6,15].

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.

I.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 [6]. 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.1).

Tableau I.1. Domaines d'applications des polymères conducteurs [8]

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 [16]. 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.

I.6. Synthèse des polymères conducteurs nanostructurés [17]

Depuis la découverte du premier polymère conducteur, plusieurs recherches se sont focalisées sur les méthodes de synthèse et les domaines d'applications des polymères conducteurs. Les propriétés uniques de ces matériaux ont permis d'ouvrir divers domaines d'applications.

Dans la dernière décennie, l'apparition des polymères conducteurs nanostructurés a conduit rapidement à un champ de recherche grandissant grâce aux nouvelles propriétés de ces matériaux, liées à leurs dimensions nanométriques, qui améliorent les performances des appareils. De nombreuses applications industrielles se développent à très grande vitesse et sont déjà, pour certaines, mises en œuvre actuellement [18,19].

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 [20], la polymérisation diluée [21], ou encore la méthode dite avec gabarit (ou « template ») [22,23].

Nous présenterons dans ce qui suit la description de la méthode de polymérisation dite de « template » qui est utilisée dans notre démarche expérimentale.

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

La méthode « template » utilise soit des « templates » souples [24] soit des « templates » durs [25] qui sont communément appelés « soft template » ou « hard template ».

I.6.1.1. Méthode « Soft template »

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 [26], dans lesquelles des tensioactifs sont impliqués, et la synthèse auto-template dans laquelle le monomère ou ses sels forment des micelles par eux-mêmes.

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*. [27] 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. Ils ont constaté que les tensioactifs appropriés pour la polymérisation par microémulsion doivent avoir une longueur de la chaine alkyl entre C6 et C16. En effet, une longueur de la chaine alkyl inférieure à C6 conduit à des interactions hydrophobiques faibles, tandis que celles supérieures à C16 conduisent à une viscosité élevée pour former des nanostructures auto-assemblées. La Figure I.5 (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.* [28].

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.* [29,30] 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.5 (b) montre un diagramme schématique de cette polymérisation.

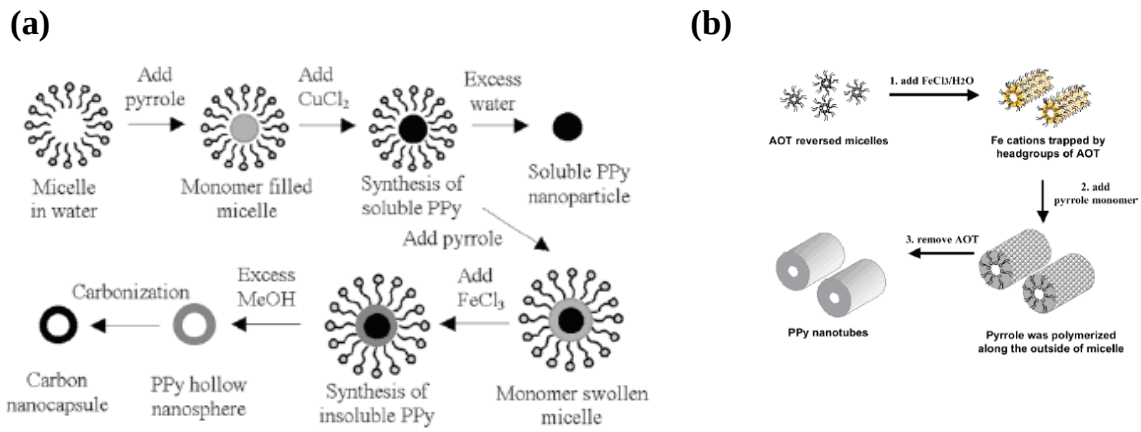


Figure I.5. **(a)** *Diagramme schématique représentant la synthèse de nanosphères creuses de polypyrrole par microémulsion et sa conversion en carbone* [28]. **(b)** *Diagramme schématique représentant la fabrication du polypyrrole en utilisant la polymérisation par microémulsion inverse* [30].

c) Dans la synthèse « auto-template », le monomère ou ses sels forment des micelles par eux-mêmes, et agissent ainsi comme « templates » pour la formation de nanostructures. Wan *et al.* ont utilisé et développé cette méthode pour la synthèse d'une variété de nanostructures telles que les micro/nanotubes [31,32], nanofibres, microsphères creuses [33], etc.

La formation de nanotubes de polypyrrole a été réalisée par X. Yang *et al.*[34] en présence du complexe $FeCl_3$/méthyle orange utilisé comme « template » réactif qui permet la croissance du polypyrrole à sa surface et ainsi de promouvoir la formation de structures nanotubulaires creuses. L'ajout d'un tensioactif cationique au mélange réactionnel permet d'étendre la surface de croissance du polypyrrole. Une concentration de ce tensioactif supérieure à sa concentration micellaire critique (CMC) engendre la transformation des nanotubes de polypyrrole en nanofils. L'obtention de nanotubes de polypyrrole peut également être réalisée par l'introduction d'une concentration en tensioactif anionique inférieure à sa concentration micellaire critique. Dans ces deux cas, le complexe $FeCl_3$/méthyle orange est fonctionnalisé par ces tensioactifs qui vont être enlevées par rinçage à la fin de la polymérisation.

La méthode « soft-template » présente comme avantages un coût faible et un rendement élevé, ce qui est approprié pour la production de quantités importantes de matériaux. La microémulsion, la microémulsion inverse et la méthode d'auto-assemblage ont un grand potentiel pour la synthèse de nanocomposites inorganique/polymère conducteur par des réactions interfaciales. Cependant, cette méthode a des inconvénients d'instabilité, faible efficacité, manque d'adaptabilité pour un monomère fixe.

I.6.1.2. Méthode « Hard template »

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.6).

Pour une synthèse utilisant des micro/nanoparticules comme « templates », le monomère est polymérisé à la surface du « template » [35], ce qui donne une structure cœur/coquille [36]. Après l'enlèvement du « template », des nano-capsules peuvent être obtenues [37]. Les « templates durs » les plus communément utilisés comprennent les nanoparticules d'oxydes inorganiques mono-dispersées [38] et les microsphères polymériques [39].

Pour une synthèse utilisant des tunnels nanométriques, les polymères conducteurs synthétisés ont la forme de nanofils/nanotubes [40]. Dans cette approche, les polymères conducteurs nanostructurés enrobent les « templates » grâce à un mécanisme physique ou électrochimique [41]. Les « templates » les plus utilisés et commercialement disponibles sont la membrane d'oxyde d'alumine anodisé (AAO) [42], la membrane de polycarbonate (PC) [43], les zéolites [44] et le carbone mésoporeux. Cependant, l'enlèvement de ces « templates » après polymérisation affecte souvent les structures creuses et les propriétés des polymères conducteurs [16].

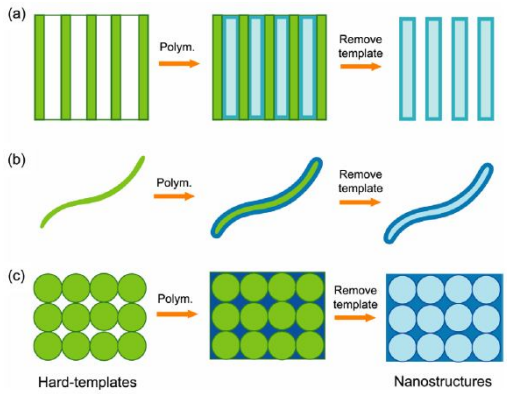


Figure I.6. *Diagramme schématique représentant les différentes formes de « templates durs » utilisés pour la synthèse des polymères conducteurs nanostructurés.* ***(a)*** *membrane poreuse,* ***(b)*** *nano-fibres,* ***(c)*** *particules colloïdales. Après chaque polymérisation, le « template » est enlevé* [45].

I.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 [16]. 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.* [46] ont synthétisé de la polyaniline par l'utilisation de nanofils de β-MnO_2 où ce dernier a réagit 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.*[47] 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.

Des nanotubes de polypyrrole ont été synthétisés en présence du complexe $FeCl_3$/méthyle orange [48,49]. Ce complexe initie la polymérisation du pyrrole et agit comme « template » en dirigeant la croissance du polypyrrole sous forme de nanotubes. Après réaction, le complexe se dégrade et quitte les nanotubes du polypyrrole, ce qui conduit à la synthèse d'un polymère pur.

Dans le travail de L. Cui *et al.* [50], des nanotubes de polypyrrole de diamètre compris entre 60 et 150 nm ont été synthétisés par le complexe $FeCl_3$/méthyle orange. Cependant, l'utilisation de ce complexe avec le pyrrole et l'oxyde V_2O_5 a conduit à la synthèse du nanocomposite V_2O_5/PPy sous forme de cœur/coquille. Ils ont remarqué que l'utilisation de grosses particules de V_2O_5 conduit à l'obtention d'une structure cœur/coquille irrégulière. Par contre, les petites particules de V_2O_5 conduisent à la synthèse d'une structure cœur/coquille sous forme de nanotubes. S. Kuwabata *et al.* [51] ont synthétisé le nanocomposite polypyrrole/V_2O_5 par polymérisation chimique du pyrrole en utilisant l'oxyde V_2O_5 comme agent d'oxydation. Ce nanocomposite a été utilisé comme matériau d'électrode dans les batteries au lithium.

I.7. Synthèse chimique de polymères conducteurs nanocomposites

Les polymères conducteurs nanostructurés ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés électroniques et électro-actives intéressantes et de la diversité de leurs applications.

Afin d'améliorer leurs performances et d'élargir leurs domaines d'applications, les chercheurs se sont intéressés à la synthèse de matériaux nanocomposites à base de polymères conducteurs associés à un ou deux composants tels que des matériaux carbonés, des oxydes nanométriques ou d'autres polymères conducteurs [52], etc.

I.7.1. Les matériaux carbonés

Les matériaux de carbone sont divisés en trois catégories : a) carbones activés, b) graphite, et c) nanotubes de carbone (NTC). Plusieurs travaux ont été réalisés pour la synthèse de nanocomposites à base de polymères conducteurs avec ces trois types de carbones pour leur utilisation comme matériaux d'électrodes pour le stockage de l'énergie.

Le carbone activé est le matériau le plus étudié pour la fabrication des électrodes pour des condensateurs à double couche électrochimiques (EDLC) en raison de son coût faible, de sa conductivité électronique et de sa large surface spécifique. Néanmoins, ce matériau présente une capacité spécifique faible. Ceci a amené les chercheurs à synthétiser des composites à base de carbones activés et de polymères conducteurs afin d'avoir des électrodes ayant une capacité spécifique élevée et une bonne stabilité au cours du cyclage. Les polymères conducteurs utilisés pour la synthèse de ces nanocomposites sont le polypyrrole [53], la polyaniline [54], le polythiophène [55], etc. Récemment, des chercheurs ont utilisés des nanocomposites ternaires à base d'un carbone activé, d'un polymère conducteur et d'un oxyde métallique [56].

Le graphite est une variété du carbone considéré comme un autre matériau candidat pour le stockage de l'énergie grâce à son excellente stabilité chimique et électrochimique, ses bonnes propriétés mécaniques et électroniques [57] et sa bonne capacité spécifique [58]. Dans le travail de J. Li et H. Xie [59], l'étude des performances électrochimiques de l'oxyde du graphite, du polypyrrole, et du nanocomposite d'oxyde de graphite/polypyrrole a été réalisée dans KCl 1 $mol.L^{-1}$. Les résultats ont révélé un comportement capacitif avec des capacités spécifiques de 17, 210 et 612 $F.g^{-1}$ correspondantes respectivement à l'oxyde de graphite, le polypyrrole et le composite. Afin d'améliorer les performances capacitives du graphite, plusieurs chercheurs ont synthétisé des nanocomposites binaires [60] et des nanocomposites ternaires [61].

En 1991, la première structure de microtubes de carbone a été rapportée par Iijima [62]. Depuis, de nombreuses recherches ont abouti à un grand progrès dans la fabrication et les

applications des nanotubes de carbone. Les nanotubes de carbones ont une bonne conductivité électronique, une large surface spécifique, des propriétés mécaniques intéressantes, une stabilité chimique excellente et des dimensions à l'échelle nanométrique. Cependant, la difficulté de leur traitement limite leurs domaines d'applications. Plusieurs équipes de chercheurs ont étudié la modification chimique de ces nanotubes avec des molécules organiques ou des polymères par différentes techniques, afin d'augmenter leur solubilité.

Différentes méthodes ont été utilisées pour la synthèse de nanocomposites polymère conducteur/nanotube de carbone. La préparation de ces nanocomposites par polymérisation électrochimique permet le contrôle de la morphologie et des propriétés de ces nanocomposites par le choix des conditions de polymérisation. Plusieurs chercheurs ont fabriqué des nanocomposites à base de nanotubes de carbones et des polymères conducteurs tels que le polypyrrole [63], la polyaniline [64], pour des applications de stockage de l'énergie [65], adsorption d'hydrogène [66], biocapteurs [67], etc.

I.7.2. Les oxydes de métaux de transition

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 méthode « auto-assemblage » est une technique facile qui a été utilisée pour la synthèse de nanocomposites tels que PANI/TiO_2 [68], PPy/Fe_2O_3 [69]. Dans cette méthode, les oxydes de métaux de transition sont dispersés dans une solution contenant un tensioactif. Les micelles sont composées de l'oxyde de métaux de transition qui constitue le cœur et du monomère/sel du tensioactif qui l'entoure et qui constitue donc la coquille. Après l'ajout d'un oxydant pour initier la polymérisation du monomère, les micelles contenant l'oxyde métallique de transition deviennent soit de larges sphères ou des tubes/fibres par élongation. Des études microscopiques ont révélé que les nanotubes/nanofibres de PANI/TiO_2 se forment à des concentrations faibles en oxyde métallique et que l'augmentation de cette concentration conduit à la synthèse des composites granulaires. Afin d'avoir une bonne dispersion des oxydes métalliques dans la matrice du polymère conducteur, des chercheurs ont introduit l'irradiation ultrasonique au processus d'auto-assemblage [70].

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 [71], et par conséquent des polymères conducteurs nanocomposites ont été synthétisés dans les mêmes conditions [72]. Des études ont montré que la variation de la valeur du rapport molaire monomère/oxyde conduit à la synthèse de différentes morphologies de nanocomposites [73].

La polymérisation en phase vapeur est une autre méthode de synthèse. Des nanocables de PPy/TiO_2 peuvent être synthétisé par la polymérisation du pyrrole à la surface de nanofibres de TiO_2 en présence de l'oxydant $FeCl_3$. Les nanofibres de TiO_2 ont une surface rugueuse présentant des vides, ce qui est favorable pour le dépôt de l'oxydant $FeCl_3$ à leur surface. Ainsi, le monomère pyrrole en contact avec l'oxydant se polymérise à la surface des nanofibres de TiO_2 [74] conduisant ainsi à la formation de nanocables.

Comme il a été rapporté auparavant, les oxydes V_2O_5 et MnO_2 agissent comme agents d'oxydation et « templates » simultanément. Ces matériaux oxydent le monomère organique et se réduisent en ions solubles en solution, ce qui conduit à l'obtention d'un polymère conducteur pur. Cependant, des travaux réalisés ont montré la synthèse de nanocomposites à base de ces oxydes de métaux de transition et de polymères conducteurs.

En effet, la synthèse du nanocomposite PANI/V_2O_5 a été réalisée dans 0.1 $mol.L^{-1}$ de HCl, ce qui a permis la dissolution partielle du V_2O_5 pour donner naissance à l'acide vanadique qui agit comme agent d'oxydation de l'aniline [75]. Les résultats ont montré la synthèse d'un nanocomposite PANI/V_2O_5 dont la morphologie dépend du pH du milieu de synthèse et de l'initiateur ajouté. Des nanocomposites à base de polypyrrole/V_2O_5 ont été également synthétisés par voie chimique [51,76,77].

Dans le cas du MnO_2, différentes méthodes de synthèse ont été utilisées. En effet, J. Zang et X. Li [78] ont synthétisé le nanocomposite PPy/MnO_2 par ajout de l'oxydant $KMnO_4$, dissout dans l'eau, à une solution acide contenant le monomère pyrrole. La polymérisation du pyrrole a été initiée par l'oxydant $KMnO_4$ qui s'est réduit en MnO_2. Les résultats ont montré la synthèse du nanocomposite PPy/MnO_2 sous forme de nano-baguettes de MnO_2 recouvertes par une fine couche du polypyrrole. L'oxydant $KMnO_4$ a été utilisé également pour la synthèse du nanocomposite ternaire à base du nanotube de carbone, polypyrrole et le bioxyde de manganèse (NTC/PPy/MnO_2) utilisé dans les supercondensateurs [79]. J. Li *et al.*[80] ont

synthétisé le nanocomposite PPy/MnO_2 en présence du complexe $FeCl_3$/méthyle orange. Ces chercheurs ont synthétisé au préalable du MnO_2 nanostructuré par voie chimique et ils l'ont ajouté à une solution contenant le complexe $FeCl_3$/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 MnO_2 a participé à l'oxydation du monomère, ce qui a conduit à la synthèse du nanocomposite PPy/MnO_2.

I.8. Utilisation du polypyrrole nanostructuré dans les supercondensateurs

Les polymères conducteurs sont des matériaux largement utilisés dans des dispositifs de stockage de l'énergie tels que les batteries secondaires au lithium [81] et les supercondensateurs [82], etc. 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. [16].

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. Différentes méthodes ont été utilisées pour la synthèse du polypyrrole avec des dimensions contrôlées à l'échelle nanométrique et micrométrique avec des morphologies différentes soit par méthodes électrochimiques [83,84] ou chimiques.

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

Matériaux carbonés

Plusieurs études ont montré la synthèse de nanocomposites binaires et ternaires à base du polypyrrole et des matériaux de carbone dont quelques travaux sont exposés dans le tableau I.2. A partir de ces résultats, nous remarquons que les nanocomposites binaires et ternaires

améliorent la capacité spécifique du polypyrrole et que les valeurs les plus élevées de la capacité sont obtenues dans le cas des nanocomposites ternaires. Nous avons remarqué également que la procédure de préparation des nanocomposites ternaires influe sur la capacité spécifique de l'électrode. En effet, les travaux de X. Lu *et al*. [86,87] présentés dans le tableau montrent que la meilleure procédure pour avoir une capacité spécifique élevée (361 $F.g^{-1}$) est de préparer le composite binaire à base de nanotubes de carbone (NTC) et de graphite suivi par la polymérisation du monomère.

Tableau I.2. Valeurs des capacités spécifiques de nanocomposites à base de polypyrrole et des matériaux carbonés.

Electrode	Electrolyte	Conditions	Capacité ($F.g^{-1}$)	Réf
Polypyrrole/nanotubes de carbone PPy/NTC	1 $mol.L^{-1}$ KCl	1 $mA.cm^{-2}$	304	[63]
Polypyrrole/graphite PPy/G	1 $mol.L^{-1}$ H_2SO_4	0.5$A.g^{-1}$(5 $A.g^{-1}$)	482 (222)	[85]
PPy			152 (43)	
NTC/Graphite/PPy	1 $mol.L^{-1}$ KCl	0.2 $A.g^{-1}$		[86]
PPy/G			265	
NTC/PPy			253	
NTC/G/PPy			361	
NTC/PPy/Graphite	1 $mol.L^{-1}$ KCl	0.2 $A.g^{-1}$		[87]
G			73	
PPy/NTC			164	
NTC/PPy/G			211	

Oxydes de métaux de transition

J. Li *et al.* [80] ont étudié les performances électrochimiques du nanocomposite MnO_2/PPy dans KCl 1 $mol.L^{-1}$. Les résultats ont montré que la capacité spécifique du nanocomposite MnO_2/PPy est supérieure à celles des électrodes pures de PPy et de MnO_2, ce qui est du à l'effet synergétique de ces composants. M. Mallouki *et al.* [69] 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 dans un milieu colloïdale de Fe_2O_3 modifie la morphologie du polymère formé en augmentant sa surface spécifique et en

modifiant la distribution de la taille de ses pores. Les interactions entre les nanoparticules inorganiques Fe_2O_3 et le polymère engendrent l'augmentation de la température de décomposition du polypyrrole et l'augmentation de la longueur de la chaine 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.
D'autres oxydes de métaux de transition ont été utilisés pour améliorer les performances électrochimiques du polypyrrole tels que l'oxyde de Ruthénium RuO_x [88], l'oxyde de Samarium [89] ou encore l'oxyde de titane [90], etc.

Nanocomposites ternaires

J-G. Wang *et al.* [91] ont rapporté la synthèse du nanocomposite ternaire MnO_2/PPy/nanofibres de carbone afin de comparer ses performances capacitives à celles du MnO_2/C et du PPy/C dans KCl 2 $mol.L^{-1}$. Les résultats ont montré que l'effet synergétique entre le PPy, le MnO_2 et le carbone conduit à l'augmentation de la capacité spécifique du nanocomposite ternaire. En effet, les valeurs de la capacité spécifique suivent l'ordre MnO_2/PPy/C > MnO_2/C > PPy/C à 2 $mV.s^{-1}$ et MnO_2/PPy/C > PPy/C > MnO_2/C à 100 $mV.s^{-1}$. D'après ces auteurs, les valeurs élevées de la capacité spécifique du nanocomposite ternaire sont dues à l'effet synergétique entre les composants et à la structure nanométrique du polypyrrole et du MnO_2. L'introduction du MnO_2 dans la matrice du polypyrrole minimise le déplacement des électrons tout au long de la chaine polymérique, ce qui contribue à la conductivité globale du MnO_2/PPy en reliant les chaines de PPy et en évitant les sauts d'électrons (hopping) entre les chaines dans le polypyrrole pur. Ceci facilite le transport d'électrons vers les nanofibres de carbone qui fournissent un réseau conducteur continu pour la collecte et le transfert de charge rapide à travers l'électrode.
S.R. Sivakkumar *et al.* [79] ont préparé un nanocomposite ternaire à base du MnO_2/PPy/Nanotubes de carbone et ont étudié ses performances électrochimiques dans Na_2SO_4 1 $mol.L^{-1}$. Ces auteurs ont constaté que le nanocomposite ternaire présente une capacité spécifique supérieure à celles des nanocomposites binaires MnO_2/NTC et MnO_2/PPy. D'après ces auteurs, les faibles valeurs de la capacité dans les nanocomposites MnO_2/NTC et MnO_2/PPy sont dues à la faible dispersion du MnO_2 dans les nanotubes de carbone (MnO_2/NTC) et à la faible conductivité électrique du composite MnO_2/PPy, respectivement.

Dans le travail de J-Y. Kim [92], le nanocomposite PPy/NTC est préparé en présence et en absence de la silice. L'étude des performances électrochimiques de ce nanocomposite dans KCl 1 mol.L^{-1} a montré qu'en présence de la silice la capacité du nanocomposite augmente.

II. Généralités sur le bioxyde de manganèse

II.1. Introduction [93]

Depuis l'introduction du MnO_2 naturel comme agent dépolarisant dans la pile Leclanché Zn/NH_4Cl/Carbone en 1866, de nombreux travaux de recherches ont été réalisées sur cet oxyde inorganique. En 1939, l'utilisation du bioxyde de manganèse, synthétisé par voie chimique, dans la pile Leclanché a conduit à l'amélioration de ses performances.

Depuis l'explosion de la technologie basée sur les semi-conducteurs et les besoins énergétiques, plusieurs équipes de chercheurs se sont intéressés à la compréhension et à l'amélioration des propriétés des bioxydes de manganèse synthétisés. En 1971, A. Kozawa a crée une association internationale afin d'étudier, évaluer et comparer les divers bioxydes de manganèse pour des applications comme matériaux de batteries.

Plusieurs procédés ont été utilisés pour la synthèse chimique du MnO_2 tels que la décomposition thermale de $Mn(NO_3)_2$, l'oxydation de $Mn(OH)_2$, l'oxydation à l'air et à températures élevées du $MnCO_3$, l'oxydation de sels de manganèse par des agents oxydants ou encore la réduction des permanganates, etc.[94].

Le bioxyde de manganèse est probablement l'oxyde métallique qui présente la structure la plus complexe. Ceci résulte probablement de la petite taille du rayon ionique des ions Mn^{4+} (r =0.52 Å) ce qui conduit à une faible stabilité de la structure du MnO_2. Cependant, cette taille du rayon ionique est favorable à une coordination tétraédrique stabilisée par la configuration électronique $3d^3$ des ions Mn^{4+} [95]. L'autre cause de la complexité de la structure du MnO_2 repose sur les propriétés redox des bioxydes de manganèse qui engendrent une variété de compositions avec des quantités variables en Mn^{4+}, Mn^{3+} et Mn^{2+}. Les relations de stabilité entre les bioxydes de manganèses et leurs hydroxydes ont été étudiées par Bricker en 1965 [96].

Le bioxyde de manganèse existe dans plusieurs formes cristallines telles que α-, β-, λ-, δ-, ε-, et γ -MnO_2. La variété δ-MnO_2 a une structure en feuillets et λ-MnO_2 a une structure de type spinelle, tandis que α-, β-, ε-, γ-MnO_2 ont des structures de type tunnel.

Plusieurs chercheurs ont constaté que les formes de MnO_2 les plus réactives sont ε- et γ-MnO_2. Cette dernière appartient à la famille « nsutite », un nom qui désigne les bioxydes de manganèse NMD (MnO_2 naturel), EMD (MnO_2 électrochimique) et CMD (MnO_2 chimique) de la variété (γ-) utilisés dans des applications de stockage de l'énergie. Leurs diagrammes de diffraction des rayons X sont souvent d'une qualité faible et consistent d'un petit nombre de pics étroits et/ou larges. De Wolff a constaté que les spectres de diffraction de la pyrolusite et de la ramsdellite se ressemblent. Cette observation l'a conduit à proposer un modèle structural de la variété γ-MnO_2. De Wolff a décrit la structure de γ-MnO_2 comme une intercroissance irrégulière des variétés pyrolusite et ramsdellite dans la matrice de la ramsdellite [97], ce qui a été confirmé en 1983 par S. Turner en utilisant la technique de microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) [98]. De Wolff a constaté aussi la présence de défauts (De Wolff et Microtwinning) dans la structure de cette variété.

L'origine du défaut (De Wolff disorder) n'est pas claire jusqu'à présent mais il a été remarqué que celui-ci influence fortement les propriétés électrochimiques du γ-MnO_2, spécialement à la fin de l'étape de réduction. Le défaut structural (microtwinning) augmente par la présence de lacunes Mn, substitution Mn^{4+}/Mn^{3+} et peut être bien contrôlé par la méthode de synthèse du γ-MnO_2, en particulier, la densité de courant de dépôt de EMD [93].

II.2. 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 [99], catalytique [100], 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-MnO_2, β-MnO_2, γ-MnO_2, par le contrôle du processus de synthèse, réactifs utilisés, température de synthèse, durée de synthèse, pH de la solution, etc.

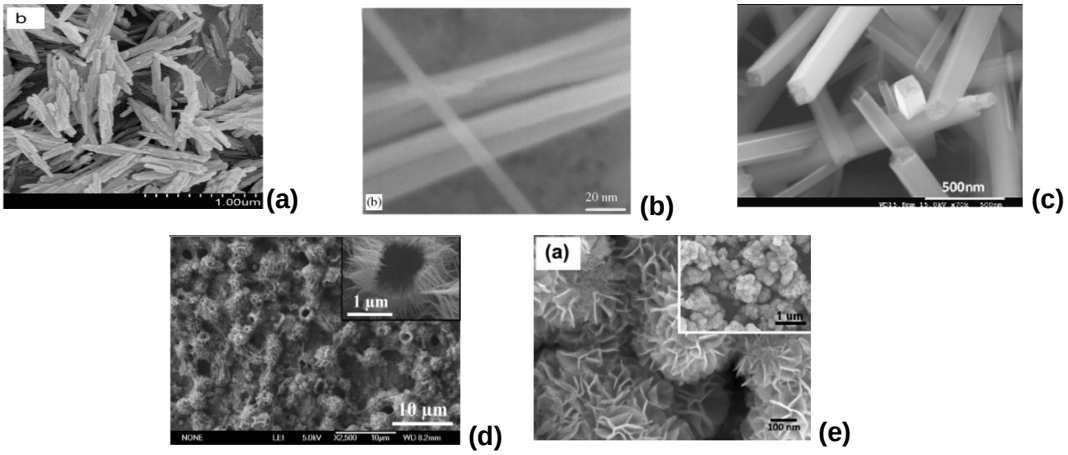


Figure I.7. *Photos MEB des différentes morphologies de MnO_2 : (a) nano-baguettes* [101]*, (b) nano-fils* [102]*, (c) nanotubes* [103]*, (d) nano-sphères creuses, et (e) nano-fleurs* [104].

II.3. Influence des conditions de synthèse

Nous avons constaté que le choix des réactifs utilisés pour la synthèse du MnO_2, par voie hydrothermale influe sur la morphologie du MnO_2 synthétisé. En effet, la variété cristallographique α-MnO_2 a été synthétisée par voie hydrothermale en utilisant différents réactifs tels que $MnSO_4.H_2O$ et $K_2S_2O_8$ [105], $KMnO_4$ avec $MnSO_4.H_2O$ [106], et le $KMnO_4$ avec HCl [104] pour obtenir les nanostructures nano-baguettes, nano-fils et nanotubes, respectivement. Cependant, X. Fu *et al.* [107] ont synthétisé des nano-sphères de γ-MnO_2 par les réactifs $KMnO_4$ avec $MnSO_4.H_2O$, ce qui montre que d'autres paramètres peuvent influencer la morphologie et la variété cristallographique des poudres de MnO_2.

L'influence de la température de synthèse a été étudiée par Y. Li *et al.* [104]. Ces chercheurs ont synthétisé le MnO_2 par voie hydrothermale à partir des réactifs $KMnO_4$ et HCl aux températures de 100 et 140 °C pour une durée de 25 min. Les résultats ont montré l'obtention des variétés birnessite-MnO_2 et α-MnO_2, respectivement, avec des morphologies différentes. En effet, la variété birnessite-MnO_2 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-MnO_2 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.* [103] 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 α-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 [106] et H. Guan [108] ont utilisé la même procédure pour la synthèse chimique du MnO_2 à partir des réactifs $KMnO_4$ et $MnSO_4.H_2O$ à une température de 160 °C pour différentes durées. Les résultats ont montré la synthèse de la variété α-MnO_2, sous forme de nano-fils, dès les premières heures de synthèse [106,108] qui se transforme en β-MnO_2, sous forme de nano-baguettes, après 8 h de synthèse [106,108]. L'augmentation de la durée de synthèse au-delà de 48 h engendre la transformation des nano-baguettes en micro-baguettes de β-MnO_2 [106].

X. Wang et Y. Li [109] ont utilisé les réactifs $MnSO_4.H_2O$ et $(NH_4)_2S_2O_8$ pour la synthèse du MnO_2 à 140°C. Ils ont constaté que ces températures de synthèse ont permis l'obtention de la variété β-MnO_2. Par la suite, ils ont remarqué que l'augmentation de la concentration de l'oxydant $(NH_4)_2S_2O_8$ a conduit à la transformation de la variété β-MnO_2 en α-MnO_2 à 140°C.

Dans le travail réalisé par X. Huang *et al.* [110], la variété β-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 α-MnO_2, α-MnO_2, et β-MnO_2, respectivement. Ces résultats confirment ceux de J. Liu [111] qui a rapporté que les cations K^+ et NH_4^+ peuvent être utilisés comme des « templates » inorganiques pour la synthèse de la variété α-MnO_2.

II.4. Utilisation du bioxyde de manganèse nanostructuré pour le stockage de l'énergie

Des études ont montré que le bioxyde de manganèse peut être utilisé dans plusieurs applications telles que la catalyse [112], la récupération des métaux toxiques [113], l'oxydation des composés organiques [114], ainsi que pour le stockage de l'énergie dans les batteries Zn/MnO_2 [115], les batteries au lithium [116], les batteries Mg/MnO_2 [117], et les supercondensateurs [118] en raison de ses performances électrochimiques, de son faible coût et de la facilité de sa préparation, etc.

II.4.1. Batteries

F. Cheng *et al.* [119] ont synthétisé des nano-baguettes de γ-MnO_2 et de β-MnO_2 et des nano-fils de α-MnO_2, par voie hydrothermale, pour leur utilisation comme cathodes actives dans les

batteries alcalines Zn/MnO_2. Les courbes de décharge enregistrées pour la batterie Zn/MnO_2 ont montré que dans le cas de la variété β-MnO_2, la tension initiale est faible et sa capacité est petite. En revanche, les variétés γ-MnO_2 et α-MnO_2 présentent des capacités de décharge de 267 et 235 $mAh.g^{-1}$, respectivement.

La structure de γ-MnO_2 est considérée comme une inter-croissance de pyrolusite (1×1) et de ramsdellite (2×1) dans la matrice de la ramsdellite. Cette structure cristalline de γ-MnO_2 est convenable pour son application dans les batteries alcalines Zn/MnO_2 et les batteries alcalines rechargeables de MnO_2 [120]. La structure cristalline de la variété α-MnO_2 est (2×2) et (1×1), une taille convenable pour l'insertion/extraction des ions Li^+ dans les batteries au lithium [121].

Concernant les propriétés électrochimiques du MnO_2, il a été reconnu que l'électrode γ-MnO_2 dans un milieu aqueux alcalin se comporte principalement comme une électrode d'insertion. La décharge se produit à travers l'insertion de proton/électron dans la structure du MnO_2 et l'équation de cette réaction peut s'écrire comme suit :

$$MnO_2 + xH^+ + xe^- \rightarrow MnOOH_x \qquad \text{Eq. 1}$$

La corrélation entre la réactivité électrochimique du MnO_2 avec ses défauts et ses propriétés physiques est présentée dans le chapitre IV.

II.4.2. Supercondensateurs

Des études ont montré la possibilité d'utiliser des oxydes de métaux de transition comme matériau d'électrode dans les supercondensateurs grâce à leur grande capacité spécifique, leur large domaine de potentiel utilisé et leur stabilité au cours des cycles de charge/décharge. Cependant, la rareté et le coût élevé de l'oxyde RuO_2 limitent son utilisation dans le domaine militaire et aéronautique, ce qui a motivé les chercheurs pour trouver d'autres oxydes de métaux abondants et qui présentent une capacité spécifique élevée. Parmi ces oxydes, nous citons le bioxyde de manganèse qui a été largement utilisé comme matériau d'électrode dans les supercondensateurs. Afin d'améliorer la stabilité cyclique du MnO_2 et d'augmenter sa capacité spécifique, des chercheurs ont opté pour la synthèse de nanocomposites à base de cet oxyde (Tableau I.3).

Tableau I.3. Valeurs des capacités spécifiques de nanocomposites à base de MnO_2 et de matériaux carbonés.

Electrode	Electrolyte	Conditions	Capacité ($F.g^{-1}$)	Réf
NTC	1 $mol.L^{-1}$ Na_2SO_4	5 $mV.s^{-1}$	40.6	[122]
NTC/MnO_2			194.5	
G	1 $mol.L^{-1}$ Na_2SO_4	40 $mV.s^{-1}$	74.5	[123]
G/MnO_2			102	
α-MnO_2	1 $mol.L^{-1}$ Na_2SO_4	5 $mV.s^{-1}$	220	[103]
α-MnO_2 ($KMnO_4$:$MnCl_2$=3:2)	1 $mol.L^{-1}$ Na_2SO_4	0.3 $A.g^{-1}$	165.3	[124]
Birnessite-MnO_2	2 $mol.L^{-1}$ $(NH_4)_2SO_4$	2 $mA.cm^{-2}$	242.1	[125]
MnO_2	1 $mol.L^{-1}$ KOH	0.1 $A.g^{-1}$	134	[126]
MnO_2/PANI			223	
MnO_2	6 $mol.L^{-1}$ KOH	10 $mV.s^{-1}$	330	[127]
NiO			209	
MnO_2/NiO			453	

III. Généralités sur les supercondensateurs

III.1. Historique

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage de l'énergie constitués de deux électrodes, généralement identiques, séparées par un séparateur imbibé d'électrolyte. Comme les accumulateurs, les supercondensateurs sont des systèmes rechargeables et ils sont aussi appelés générateurs secondaires.

Le premier brevet sur les supercondensateurs a été accordé à Becker de la société « General Electric Corporation» en 1957 [128], qui a proposé une supercapacité composée d'électrodes à base de carbone poreux, qui présente une grande surface spécifique, et d'un électrolyte aqueux. En 1969, la société « Sohio Corporation » propose un nouveau dispositif avec un électrolyte organique permettant une tension de fonctionnement plus grande. Ce brevet est cédé à NEC en 1971 qui commercialisera avec succès les premiers supercondensateurs sous le nom de « supercapacitor».

A la fin des années 70 et au cours des années 80, plusieurs entreprises se lancent dans la production de supercondensateurs : Panasonic (Matsushita Electric Industrial Company) développe en 1978 la série « Gold Capacitor »; Elna, en 1987, sort une série baptisée « Dynacap ». Les supercondensateurs étaient des dispositifs de petite taille, délivrant des courants du microampère au milliampère sous quelques volts. Leur application majeure, toujours d'actualité, est la sauvegarde de mémoires et d'autres fonctions qu'il est utile de préserver pendant l'interruption de l'alimentation électrique principale.

Le domaine connaît cependant un second souffle, depuis le début des années 1990, avec l'apparition de supercondensateurs de plus grande taille visant des applications où les besoins en énergie et surtout en puissance sont plus importants. Leur développement est motivé par des utilisations spécifiques dans lesquelles le compromis énergie-puissance est mieux satisfait que par les seuls accumulateurs ou condensateurs. En fait, ces supercondensateurs se présentent souvent comme des auxiliaires des condensateurs, accumulateurs ou même piles à combustible dans des montages hybrides où chaque dispositif est amené à jouer un rôle complémentaire. Tel est le cas du véhicule électrique où la traction est assurée par des accumulateurs, tandis que le démarrage, l'accélération et d'autres opérations ponctuelles bénéficient de l'apport de puissance des supercondensateurs qui peuvent être rechargés lors du freinage.

III.2. Principe [129,130]

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 entraine 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.8).

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.

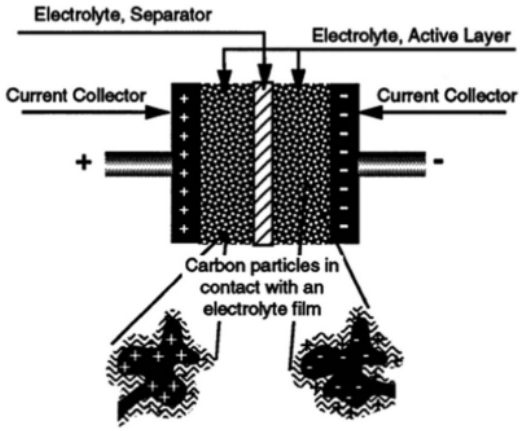


Figure I.8. *Principe du condensateur de double couche* [131].

III.3. Différents types de supercondensateurs [129,130,132]

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** (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 de **type faradique**, 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.

III.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.

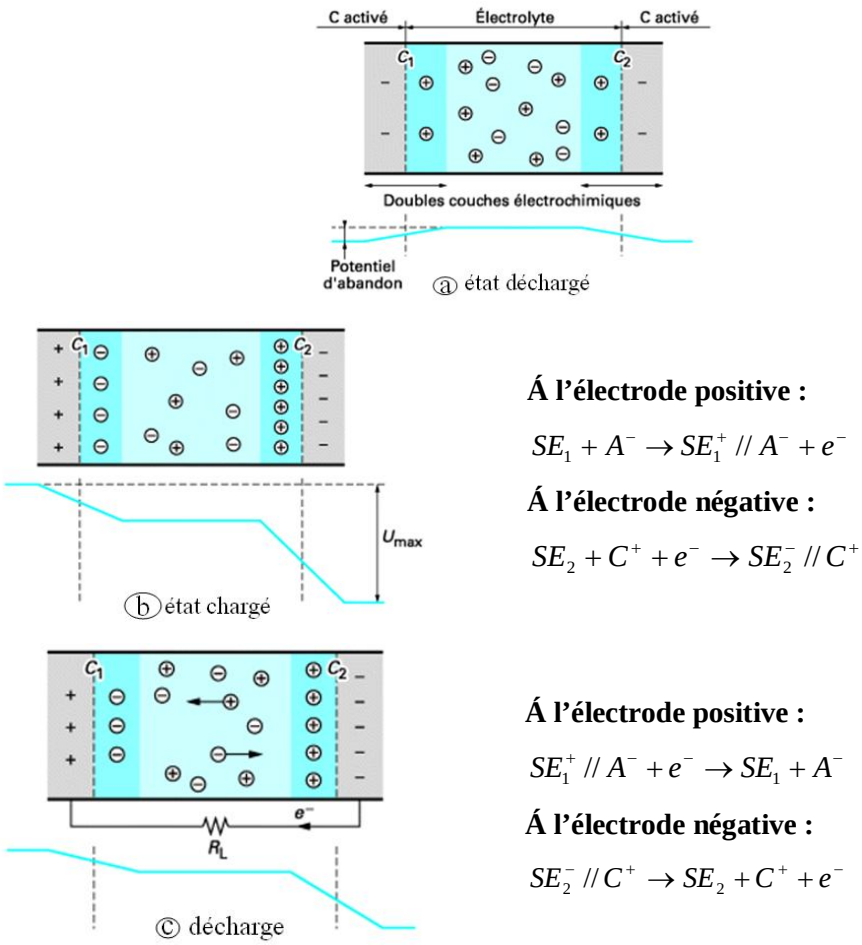
La double couche apparaît au voisinage des particules des matériaux d'électrodes, comme à l'interface entre les particules de carbone et l'électrolyte, où va apparaître spontanément une accumulation de charges en excès du côté de l'électrode (q^{el}) et un déficit du côté de l'électrolyte (q^{ion}). La condition d'électroneutralité impose : $q^{el} = -q^{ion}$, où q^{el} et q^{ion} sont respectivement des charges de nature électronique et ionique par unité de surface [129].

La formation de cette double couche électrochimique résulte du fait que les deux matériaux en présence contiennent des porteurs de charges mobiles de nature très différente. La différence de potentiel entre l'électrode et l'électrolyte se mesure par rapport à une électrode de référence. Elle correspond au potentiel d'abandon de l'électrode dont le signe et la valeur sont spécifiques de chaque couple électrode/électrolyte. Les deux interfaces se comportant de façon identique, le potentiel de la cellule est nul (Figure I.9(a)).

L'application d'une différence de potentiel aux bornes du dispositif engendre la migration des cations et des anions de l'électrolyte dans des directions opposées et les deux doubles couches électrochimiques se comportent comme deux condensateurs et voient donc leur charge augmenter selon une loi du type $Q = CU$ (Figure I.9(b)).

La capacité de chaque interface n'est cependant pas une constante et il faut plutôt parler d'une capacité différentielle $C = \mathrm{d}Q/\mathrm{d}U$ dont les variations sont en fonction de la nature des phases en présence et de la valeur du potentiel.

À l'état chargé, la capacité totale du dispositif résulte des capacités des deux interfaces en série et est donc donnée par : $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$.



Á l'électrode positive :

$$SE_1 + A^- \rightarrow SE_1^+ // A^- + e^-$$

Á l'électrode négative :

$$SE_2 + C^+ + e^- \rightarrow SE_2^- // C^+$$

Á l'électrode positive :

$$SE_1^+ // A^- + e^- \rightarrow SE_1 + A^-$$

Á l'électrode négative :

$$SE_2^- // C^+ \rightarrow SE_2 + C^+ + e^-$$

Figure I.9. *Représentation schématique du fonctionnement d'un supercondensateur utilisant des électrodes de carbone activé.*

SE : *surface d'électrode* ; A^- : *anion* ; C^+ : *cation* ; // : *interface électrode/électrolyte.*

Lors de la décharge, les ions et les électrons suivent le chemin inverse et un courant électrique est utilisable dans le circuit extérieur (Figure I.9(c)).

Les processus de charge/décharge peuvent être exprimés par les équations suivantes :

$$SE_1 + SE_2 + A^- + C^+ \xrightarrow{Charge} SE_1^+ // A^- + SE_2^- // C^+ \qquad \text{Eq. 2}$$

$$SE_1^+ // A^- + SE_2^- // C^+ \xrightarrow{Décharge} SE_1 + SE_2 + A^- + C^+ \qquad \text{Eq. 3}$$

Avec : SE_1 : *électrode positive* et SE_2 : *électrode négative*.

Le stockage électrostatique de charges à l'interface carbone/électrolyte constitue donc un des moyens les plus simples qui soit de réaliser un générateur secondaire. De plus, si le cyclage s'effectue dans une fenêtre de potentiel compatible avec la stabilité électrochimique des

composants et si les collecteurs de courant sont parfaitement inertes vis-à-vis de l'électrolyte, il n'y a pas de limitation fondamentale à une durée de vie quasi infinie du supercondensateur électrostatique.

III.3.2. Supercondensateurs faradiques

Le principe de fonctionnement de ces supercondensateurs électrochimiques combine celui des supercondensateurs électrostatiques et celui des accumulateurs. Leurs électrodes sont en effet susceptibles de subir des réactions d'oxydo-réduction réversibles et donc de mettre en œuvre, en plus des processus électrostatiques, des processus faradiques. Il a été rapporté dans la littérature que le processus faradique électrochimique augmente la capacité spécifique des supercondensateurs [133] et que cette capacité est supérieure de 10 à 100 fois plus que la capacité électrostatique d'un EDLC [134]. Cependant, ils ne possèdent pas une grande densité de puissance car les processus faradiques sont plus lents que les processus non faradiques [135]. De plus, les matériaux d'électrodes subissent des transformations lors du cyclage, suite aux réactions redox, ce qui diminue leur durée de vie.

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

III.4. Grandeurs caractéristiques et leur mesure [129,130]

Le supercondensateur comporte deux capacités de double couche électrochimique en série C_p et C_n correspondant aux deux électrodes positive et négative, respectivement. Il en résulte que la capacité totale de la cellule (C_T) est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_p} + \frac{1}{C_n} \qquad \text{Eq. 4}$$

Si les deux électrodes sont les mêmes alors la capacité totale de la cellule est la moitié de chacune d'elles et ce supercondensateur est nommé supercondensateur symétrique. Par contre, si les deux électrodes sont différentes alors ce type de supercondensateur est nommé supercondensateur asymétrique et la capacité totale est déterminée par la capacité la plus faible des deux électrodes. En général, la capacité et la charge emmagasinée dépendent essentiellement du matériau d'électrode utilisé.

Les relations de base qui régissent le comportement des condensateurs usuels s'appliquent aussi aux supercondensateurs :

Charge : $Q(C) = I(A).t(s)$;

La charge Q est parfois exprimée en Ah/g (1 Ah=3600 C).

Capacité : $C(F) = \frac{Q(C)}{U(V)}$

La capacité C est souvent donnée sous forme d'une capacité spécifique (F/g ou F/cm^2) en considérant, selon les auteurs, la masse ou la surface d'une ou des deux électrodes.

L'augmentation des performances d'un supercondensateur peut être réalisée par le choix de matériaux d'électrodes possédant de grandes conductivités intrinsèques, la diminution de la résistance interne, l'augmentation de la tension de cellule. Cependant, l'amélioration de la valeur d'un des paramètres se fait généralement au détriment d'un autre paramètre. Par exemple, l'augmentation de la tension de cellule par le choix d'un électrolyte organique au lieu d'un électrolyte aqueux conduit à la diminution de la conductivité de l'électrolyte. Aussi, l'électrolyte organique est plus résistif qu'un électrolyte aqueux, ce qui conduit à l'augmentation de la résistance interne du supercondensateur.

Le choix des matériaux composant le supercondensateur est primordial pour obtenir des performances élevées.

III.5. Matériaux constituant les supercondensateurs [130,133]

Les matériaux formant le supercondensateur doivent être choisis avec soin car ce sont eux qui déterminent les caractéristiques du supercondensateur telles que la résistance, la capacité, la tension de cellule.

III.5.1. 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.

Il y a trois grandes catégories de matériaux d'électrodes : les matériaux carbonés, les polymères conducteurs et les oxydes de métaux de transition.

III.5.1.1. Les matériaux carbonés

Ces matériaux furent les premiers employés industriellement. Les dispositifs associés fonctionnent sur le principe électrostatique de la double couche électrique, et présentent à ce titre une puissance spécifique élevée, et une durée de vie de plus de 100000 cycles. 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 [133]; une grande microporosité et une surface spécifique inaccessible pour les ions de l'électrolyte [132,136], 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 carbones activés et de 10-35 $F.g^{-1}$ pour les nanotubes de carbone [137].

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).

III.5.1.2. Oxydes de métaux de transition

Dans le domaine des matériaux d'électrode inorganiques, le meilleur candidat à ce jour est l'oxyde de ruthénium RuO_2 [138,139] qui présente une excellente stabilité chimique vis-à-vis des solutions aqueuses acides, une conductivité électronique élevée dans les états oxydés et réduits et aussi une bonne aptitude à la conduction des ions H^+ lorsqu'il est hydraté. Cependant, son coût élevé et sa toxicité limitent son utilisation. L'oxyde d'iridium [140] se comporte de façon très semblable à celle de l'oxyde de ruthénium, mais son coût est encore plus élevé et le domaine de potentiel plus restreint.

La cherté des métaux nobles suscite des recherches vers d'autres oxydes de métaux, et en priorité vers ceux qui sont abondants, bon marché et non polluants. Pour une utilisation en supercondensateur, ces oxydes doivent avoir des propriétés de conductivités électronique et ionique, de non-solubilité dans l'électrolyte et il faut que leur réponse électrochimique soit réversible. Différents oxydes de métaux de transition ont été étudiés tels que l'oxyde de nickel [141], l'oxyde de cobalt [142], et l'oxyde de manganèse [124,143,144] qui reste cependant l'oxyde le plus largement étudié.

III.5.1.3. Polymères conducteurs

Plusieurs homopolymères, copolymères ou composites à base de polymères conducteurs ont été utilisés comme matériaux d'électrodes dans les supercondensateurs. L'augmentation de la pseudo-capacitance des polymères conducteurs électroniques est due à la rapidité et la réversibilité des processus redox associé à la chaine conjuguée du polymère [133,145]. Les polymères conducteurs p-dopés sont plus stables que les polymères conducteurs n-dopés [146]. Comme nous l'avons rapporté au début de ce chapitre, la synthèse d'un composite à base d'un polymère conducteur et d'un matériau carboné diminue la résistance, augmente la stabilité cyclique du matériau et par conséquent la capacité spécifique du dispositif augmente.

III.5.2. 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 [129].

III.5.3. Le séparateur [147,148]

Le séparateur est une membrane poreuse qui isole électriquement les deux électrodes pour éviter le court-circuit entre elles. Cette membrane est caractérisée par sa porosité (taille et distribution de tailles des pores) et sa tortuosité (chemin que doit parcourir les ions à travers le séparateur). Le séparateur joue le rôle d'isolant électronique tout en permettant le passage des ions.

III.5.4. Les électrolytes [148]

Les performances du supercondensateur telles que la capacité spécifique, la puissance spécifique 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.

Il existe trois familles d'électrolytes utilisés dans les supercondensateurs : les électrolytes aqueux (sel dissous dans un solvant aqueux), les électrolytes organiques (sel dissous dans un solvant organique) et les liquides ioniques (sel liquide à température ambiante).

Le potentiel d'utilisation de la cellule est toujours nettement plus faible que le domaine de stabilité électrochimique de l'électrolyte. En effet, le fonctionnement du supercondensateur dans une plage de potentiel plus large induit une dégradation lente de l'électrolyte et des matériaux d'électrodes, conduisant ainsi à une diminution progressive des performances au cours du cyclage.

III.5.4.1. Les électrolytes aqueux

Ces électrolytes sont les premiers à avoir été utilisés dès 1957. Leur avantage principal réside dans leur conductivité élevée qui permet d'obtenir des capacités élevées, de l'ordre de 200 $F.g^{-1}$, et des résistances internes faibles. De plus, leur prix et leur impact environnemental restent faibles et, contrairement aux électrolytes organiques, il n'y a pas de risque d'explosion en cas de surchauffage.

Le principal inconvénient est lié à la faible fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau. La décomposition de l'eau survient à un potentiel thermodynamique de 1,23 V/ENH. Pour obtenir une stabilité des performances lors du cyclage, la tension des systèmes à base d'électrolytes aqueux ne peut pas être supérieure à 1 V [118,149].

III.5.4.2. Les électrolytes organiques [133,150]

Contrairement aux électrolytes aqueux, les électrolytes organiques ont l'avantage d'avoir une plage de stabilité dépassant nettement 1,4 V en choisissant un solvant et des sels adaptés. Les solvants les plus utilisés sont l'acétonitrile ou le carbonate de propylène et le sel le plus couramment utilisé est le Et_4NBF_4. Néanmoins, les conductivités des électrolytes organiques sont plus faibles que celles des électrolytes aqueux. Aussi, le rayon des ions solvatés en électrolyte organique sont plus gros qu'en électrolytes aqueux. Ces deux propriétés expliquent les valeurs faibles des capacités obtenues dans les électrolytes organiques par rapport à celles des électrolytes aqueux. De plus, le prix des électrolytes organiques est élevé et dans certains cas l'utilisation de solvant organique dont la tension de vapeur est élevée, pose un problème environnemental.

III.5.4.3. Les liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels dont la température de fusion est faible. Ils ne contiennent donc pas de solvant. Ces sels sont composés d'ions volumineux et dissymétriques ce qui empêche la formation d'un réseau cristallin.

L'utilisation des liquides ioniques dans les supercondensateurs est récente et le premier article relatant ce fait date de 1997 [151]. Certains liquides ioniques possèdent une grande fenêtre de stabilité électrochimique. Galinski *et al.* [151] ont proposé des liquides ioniques stables sur un domaine de potentiel voisin de 6 V. Certains auteurs utilisent les liquides ioniques en tant que sels dans un solvant organique classique afin de cumuler les propriétés des deux matériaux [152]. Cependant, le potentiel de cellule est limité par la stabilité du solvant.

III.6. Applications actuelles

Historiquement, les supercondensateurs ont été utilisés dans des dispositifs électroniques nécessitant des tensions et des courants de sauvegarde faibles. Ces applications de faible puissance restent majoritaires à ce jour, mais des domaines en forte expansion tels que le véhicule électrique ou les télécommunications sont demandeurs de puissances spécifiques élevées. A plus long terme, les supercondensateurs semblent pouvoir atteindre des performances qui leur permettraient de devenir des moyens autonomes de stockage et de fourniture d'énergie électrique dans des installations utilisant l'énergie solaire et/ou éolienne.

Références Bibliographiques

[1] G. Odian; Principles of polymerization; 4ème Ed. Wiley Interscience, New York (2004).

[2] H. Letheby; J. Chem. Soc. 15 (1862) 161.

[3] V.V. Walatka, M.M. Labes, J.H. Perlstein; Phys. Rev. Lett. 31 (1973) 1131.

[4] H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda; Polym. J. (Tokyo) 4 (1973) 460.

[5] C.K. Chiang, C.R. Frincker, Y.M. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. Macdiarmid; Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 1098.

[6] A.K. Bakhshi; Bull. Mater. Sci. 5 (1995) 469.

[7] M. Quintin; Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nanocomposites, etude de leur comportement vis-à-vis de l'insertion électrochimique du lithium ; Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, France (2006).

[8] C. Querner; Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'architectures π-conjuguées et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI ; Thèse de Doctorat, Université de Grenoble I, France (2005).

[9] Y-T. Kim, W-S. Kim, H-W. Rhee, M-K. Song; Mol. Cryst. Liq. Cryst. 445 (1) (2006) 193.

[10] 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.

[11] B. Scrosati; Polym. Int. 47 (1) (1998) 50.

[12] 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).

[13] P.G. Pickup; Modern aspects of electrochemistry, Edité par R.E. White, J. Bockris, B.E. Conway; Kluwer Academic / Plenum Publishers 33 (1999) 549.

[14] A. Laforgue; Synthèse et caractérisation de polymères conducteurs. Application au stockage de l'énergie ; Thèse de Doctorat, Université de Paris XII, France (2001).

[15] A. Adhikari; "Conducting Polyaniline and Polypyrrole: Studies of their catalytic properties"; Thèse de Doctorat, Université de Pune, India (2004).

[16] L. Pan, H. Qiu, C. Dou, Y. Li, L. Pu, J. Xu, Y. Shi ; Int. J. Mol. Sci. 11 (2010) 2636.

[17] J. Jang; Adv. Polym. Sci. 199 (2006) 189.

Références Bibliographiques

[18] Y.Z. Long, J.L. Duvail, M.M. Li, C.Z. Gu, Z.W. Liu, S.P. Ringer; Nanoscale Res. Lett. 5 (2010) 237.

[19] E.S. Forzani, H.Q. Zhang, L.A. Nagahara, I. Amlani, R. Tsui, N.J. Tao; Nano. Lett. 4 (2004) 1785.

[20] 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).

[21] N-R. Chiou, A.J. Epstein; Adv. Mater. 17 (2005) 1679.

[22] M.X. Wan; Adv. Mater 20 (2008) 2926.

[23] M. Yang, J. Ma, C.L. Zhang, Z.Z. Yang, Y.F. Lu; Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 6727.

[24] H. Qiu, S. Qi, D. Wang, J. Wang, X. Wu; Synth. Met. (160) (11-12) (2010) 1179.

[25] K-R. Lee, Y-U. Kwon; Nano: Brief reports and reviews (5) (2) (2010) 75.

[26] B. Wessling; Adv. Mater. 5 (1993) 300.

[27] J. Jang, J.H. Oh, G.D. Stucky; Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 4016.

[28] J. Jang, X.L. Li, J.H. Oh; Chem. Commun. 7 (2004) 794.

[29] J. Jang, H. Yoon; Langmuir 21 (2005) 11484.

[30] J. Jang, H. Yoon; Chem. Commun. 6 (2003) 720.

[31] L.J. Zhang and M.X. Wan; Adv. Funct. Mater. 13 (2003) 815.

[32] H.J. Qiu, M.X. Wan, B. Matthews, L.M. Dai; Macromolecules 34 (2001) 675.

[33] Y. Zhu, D. Hu, M.X. Wan, L. Jiang, Y. Wei; Adv. Mater. 19 (2007) 2092.

[34] X. Yang, Z. Zhu, T. Dai, Y. Lu; Macromol. Rapid Commun. 26 (2005) 1736.

[35] P. Beadle, S.P. Armes, S. Gottesfeld, C. Mombourquette, R. Houlton, W.D. Andrews, S.F. Agnew; Macromolecules 25 (1992) 2526.

[36] Z. Niu, J. Liu, L.A. Lee, M.A. Bruckman, D. Zhao, G. Koley, Q. Wang; Nano Lett. 7 (2007) 3729.

[37] L. Shyh-Chyang, Y. Hsiao-hua, A. Wan, H. Yu, J.Y. Ying; Small 4 (2008) 2051.

[38] Z.W. Niu, Z.H. Yang, Z.B. Hu, Y.F. Lu, C.C. Han; Adv. Funct. Mater. 13 (2003) 949.

[39] Q. Wu, Z.Q. Wang, G. Xue; Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 1784.

[40] Z.H. Cai, J.T. Lei, W.B. Liang, V. Menon, C.R. Martin; Chem. Mater. 3 (1991) 960.

[41] C.R. Martin, R. Parthasarathy, V. Menon; Electrochim. Acta 39 (1994) 1309.

[42] C.R. Martin; Science 266 (1994) 1961.

Références Bibliographiques

[43] S. Demoustier-Champagne, E. Ferain, C. Jérôme, R. Jérôme, R. Legras; Eur. Polym. J. 34 (12) (1998) 1767.

[44] C. Yan, C. Wang, J. Yao, L. Zhang, X. Liu; Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects 333 (1–3) (2009) 115.

[45] L. Xia, Z. Wei, M. Wan; J. Colloid Interface Sci. 341 (2010) 1.

[46] L. Pan, L. Pu, Y. Shi, S. Song, Z. Xu, R. Zhang, Y. Zheng; J. Adv. Mater. 19 (2007) 416.

[47] A.H. Gemeay, R.G. En-Sharkawy, I.A. Mansour, A.B. Zaki; J. Colloid Interface Sci. 308 (2007) 385.

[48] T.Y. Dai, Y. Lu; Macromol. Rapid Commun. 28 (2007) 629.

[49] S. Shang, X. Yang, X-M. Tao; Polym. J. 50 (2009) 2815.

[50] L. Cui, J. Li, X-G. Zhang; Mater. Lett. 63 (2009) 683.

[51] S. Kuwabata, S. Masui, H. Tomiyori, H. Yoneyama; Electrochim. Acta 46 (1) (2000) 91.

[52] H. Mi, X. Zhang, X. Ye, S. Yang; J. Power Sources 176 (2008) 403.

[53] F. Memioğlu, A. Bayrakçeken, T. Öznülüer, M. Ak; Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 16673.

[54] C-C. Hu, W-Y. Li, J-Y. Lin; J. Power Sources 137 (1) (2004) 152.

[55] M. Bhagiyalakshmi, P. Hemalatha, M. Palanichamy, H.T. Jang; Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects 374 (1-3) (2011) 48.

[56] Q. Tan, Y. Xu, J. Yang, L. Qiu, Y. Chen, X. Chen ; Electrochim. Acta 2012 in press

[57] C.N. Rao, A.K. Sood, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj; Angew Chem. Int. Ed 48 (2009) 7752.

[58] X. Du, P. Guo, H. Song, X. Chen; Electrochim. Acta 55 (2010) 4812.

[59] J. Li and H. Xie; Mater. Lett. 78 (2012) 106.

[60] Y. Chen, X. Zhang, H. Zhang, X. Sun, D. Zhang, Y. Ma; RSC Adv. 2 (2012) 7747.

[61] J. Yan, T. Wei, Z. Fan, W. Qian, M. Zhang, X. Shen, F. Wei; J. Power Sources 195 (9) (2010) 3041.

[62] S. Iijima; Nature 354 (1991) 56.

[63] H. Mi, X. Zhang, Y. Xu, F. Xiao; Appl. Surface Sci. 256 (7) (2010) 2284.

[64] J. Deng, X. Ding, W. Zhang, Y. Peng, J. Wang, X. Long, P. Li, Albert S.C. Chan; Eur. Polym. J. 38 (12) (2002) 2497.

[65] H. Lee, H. Kim, M.S. Cho, J. Choi, Y. Lee; Electrochim. Acta 56 (22) (2011) 7460.

[66] Y. Chen, H. Zhu, Y. Liu, Int. J. Hydrogen Energy 36 (18) (2011) 11738.

[67] J. Wang and M. Musameh; Anal. Chim. Acta 539 (1-2) (2005) 209.

[68] B-S. Kim, K-T. Lee, P-H. Huh, D-H. Lee, N-J. Jo, J-O. Lee; Synth. Met. 159 (13) (2009) 1369.

[69] M. Mallouki, F. Tran-Van, C. Sarrazin, C. Chevrot, J.F. Fauvarque; Electrochim. Acta 54 (2009) 2992.

[70] X. Lu, H. Mao, D. Chao, W. Zhang, Y. Wei; J. Solid State Chem. 179 (2006) 2609.

[71] X. Wang, N. Liu, X. Yan, W. Zhang, Y. Wei; Chem. Lett. 34 (2005) 42.

[72] Z. Zhang, J. Deng, J. Shen, M. Wan, Z. Chen, Z. Zhang, M. Wan, Y. Wei; Macromol. Rapid Commun. 28 (2007) 585.

[73] G. Song, J. Han, R. Guo; Synth. Met. 157 (2007) 170.

[74] X. Lu, Q. Zhao, X. Liu, D. Wang, W. Zhang, C. Wang, Y. Wei; Macromol. Rapid Commun. 27 (2006) 430.

[75] G. Li, C. Zhang, H. Peng, K. Chen; Macromol. Rapid Commun. 30 (2009) 1841.

[76] F. Huguerin, E.M. Girotto, R.M. Torresi, D.A. Buttry; J. Electroanal. Chem. 536 (2002) 37.

[77] X. Ren, C. Shi, P. Zhang, Y. Jiang, J. Liu, Q. Zhang; Mater. Sci. Eng., B 177 (12) (2012) 929.

[78] J. Zang and X. Li ; J. Mater. Chem. 21 (2011) 10965.

[79] S.R. Sivakkumar, J.M. Ko, D.Y. Kim, B.C. Kim, G.G. Wallace; Electrochim. Acta 52 (2007) 7377.

[80] J. Li, L. Cui, X. Zhang; Appl. Surface Sci. 256 (2010) 4339.

[81] T.F. Otero, I. Cantero; J. Power Sources (81–82) (1999) 838.

[82] M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi; Solid State Ionics 148 (3–4) (2002) 493.

[83] G. Lu, C. Li, G. Shi; Polym. J. 47 (2006) 1778.

[84] X. Yang, T. Dai, Z. Zhu, Y. Lu; Polym. J. 48 (2007) 4021.

[85] D. Zhang, X. Zhang, Y. Chen, P. Yu, C. Wang, Y. Ma; J. Power Sources 196 (14) (2011) 5990.

[86] X. Lu, F. Zhang, H. Dou, C. Yuan, S. Yang, L. Hao, L. Shen, L. Zhang, X. Zhang; Electrochim. Acta 69 (2012) 160.

[87] X. Lu, H. Dou, C. Yuan, S. Yang, L. Hao, F. Zhang, L. Shen, L. Zhang, X. Zhang; J. Power Sources 197 (2010) 319.

[88] H. Lee, M.S. Cho, I.H. Kim, J.D. Nam, Y. Lee; Synth. Met. 160 (2010) 1055.

[89] P. Liu, Y. Wang, X. Wang, C. Yang, Y. Yi; J. Nanopart. Res. 14 (2012) 1232.
[90] M.S. Kim and J.H. Park; J. Nanosci. Nanotechnol. 11 (5) (2011) 4522.
[91] J-G. Wang, Y. Yang, Z-H. Huang, F. Kang; J. Mater. Chem. 22 (2012) 16943.
[92] J-Y. Kim, K.H. Kim, K.B. Kim; J. Power Sources 176 (2008) 396.
[93] Y. Chabre and J. Pannetier; Prog. Solid State Chem. 23 (1995) 1.
[94] J.B. Fernandes, B. D. Desai, V.N. Kamat Dalal; J. Power Sources 15 (1985) 209.
[95] D.M. Sherman; Amer. Mineral. 69 (1984) 788.
[96] O. Bricker; Amer. Mineral. 50 (1965) 1296.
[97] P.M. De Wolff; Acta Crystallogr. 12 (1959) 341.
[98] S. Turner and P.R. Buseck; Nature 304 (1983) 143.
[99] S-L. Chou, J-Z. Wang, S-Y. Chew, H-K. Liu, S-X. Dou, Electrochem. Commun. 10 (2008) 1724.
[100] J. Zhang, W. Chu, J. Jiang, X.S. Zhao; Nanotechnology 22 (2011) 125703.
[101] H-J. Cui, H-Z. Huang, M-L. Fu, B-L. Yuan, W. Pearl; Catal. Commun. 12 (2011) 1339.
[102] 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.
[103] W. Xiao, H. Xia, Jerry Y.H. Fuh, L. Lu; J. Power Sources 193 (2009) 935.
[104] Y. Li, J. Wang, Y. Zhang, M.N. Banis, J. Liu, D. Geng, R. Li, X. Sun; J. Colloid Interface Sci. 369 (2012) 123.
[105] H-E. Wang, Z. Lu, D. Qian, S. Fang, J. Zhang, J. Alloys Compd. 466 (2008) 250.
[106] X. Zhang, W. Yang, J. Yang, D.G. Evans; J. Cryst. Growth 310 (2008) 716.
[107] X. Fu, J. Feng, H. Wang, K.M. Ng; Nanotechnol. 20 (2009) 375601.
[108] H. Guan, G. Chen, S. Zhang, Y. Wang; Mater. Chem. Phys. 124 (2010) 639.
[109] X. Wang and Y. Li; Chem. Eur. J. 9 (1) (2003) 300.
[110] X. Huang, D. Lv, H. Yue, A. Attia, Y. Yang; Nanotechnol. 19 (2008) 225606.
[111] J. Liu, V. Makwana, J. Cai, S.L. Sui, M. Aindow; J. Phys. Chem. B 107 (2003) 9185.
[112] T. Yamashita and A. Vannice; J. Catal. 161 (1996) 254.
[113] S.M. Hasany and M.H. Chaudhary; J. Radioanal. Nucl. Chem. 89 (2) (1985) 353.
[114] A. Shaabani, P. Mirzaei, D.G. Lee; Catal. Lett. 97 (3-4) (2004) 119.
[115] M.J. Root, J. Appl. Electrochem. 25 (1995) 1057.
[116] K.S. Abou-El-Sherbini and M.H. Askar, J. Solid State Electrochem. 7 (2003) 435.
[117] N. Munichandraiah, J. Appl. Electrochem. 29 (1999) 463.

[118] N. Tang, X. Tian, C. Yang, Z. Pi; Mater. Res. Bull. 44 (2009) 2062.

[119] F. Cheng, J. Zhao, W. Song, C. Li, H. Ma, J. Chen, P. Shen; Inorg. Chem. 45 (5) (2006) 2038.

[120] H. Karami, M. Ramandi-Ghamooshi, S. Moeini, F. Salehi; J. Clust. Sci. 21 (2010) 21.

[121] L.I. Hill, A. Verbaere, D. Guyomard; J. New Mater. Electrochem. Syst. 5 (2002) 129.

[122] Y. Xiao, Q. Zhang, J. Yan, T. Wei, Z. Fan, F. Wie, J. Electroanal. Chem. 684 (2012) 32.

[123] Z. Li, J. Wang, S. Liu, X. Liu, S. Yang; J. Power Sources 196 (19) (2011) 8160.

[124] Y. Zhang, G-Y. Li, Y. Lv, L-Z. Wang, A-Q. Zhang, Y-H. Song, B-L. Huang; Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 11760.

[125] J. Yan, T. Wei, J. Cheng, Z. Fan, M. Zhang; Mater. Res. Bull. 45 (2) (2010) 210.

[126] L. Chen, Z. Song, G. Liu, J. Qiu, C. Yu, J. Qin, L. Ma, F. Tian, W. Liu; J. Phys. Chem. Solids, In Press 2012.

[127] E-H. Liu, W. Li, J. Li, X-Y. Meng, R. Ding, S-T. Tan; Mater. Res. Bull. 44 (5) (2009) 1122.

[128] H.E. Becker, Low Voltage Electrolytic Capacitor; United States Patent 2 800 616 (1957).

[129] J-C. Lassègues ; Supercondensateurs ; Techniques de l'Ingénieur Référence D3334, 10 mai (2001).

[130] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang; Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 797.

[131] R. Kötz and M. Carlen; Electrochim. Acta 45 (2000) 2483.

[132] 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).

[133] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang ; A Review; Int. J. Hydrogen Energy 34 (2009) 4889.

[134] B.E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz; J. Power Sources 66 (1997) 1.

[135] C-M. Chuang, C-W. Huang, H. Teng, and J-M. Ting; Energy Fuels 24 (12) (2010) 6476.

[136] D. Qu; J. Power Sources 109 (2002) 403.

[137] G. Arabale, D. Wagh, M. Kulkarni, I.S. Mulla, S.P. Vernekar, K. Vijayamohanan, A.M. Rao; Chem. Phys. Lett. 376 (2003) 207.

[138] Y-Y. Liang, H.L. Li, X-G. Zhang; J. Power Sources 173 (2007) 599.

[139] P. Soudan, J. Gaudet, D. Guay, D. Bélanger, R. Schulz; Chem. Mater. 14 (2002) 1210.

[140] A.A.F. Grupioni, E. Arashiro, T.A.F. Lassali; Electrochim. Acta 48 (2002) 407.

Références Bibliographiques

[141] P.A. Nelson and J.R. Owen, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A1313.

[142] C. Lin, J.A. Ritter, B.N. Popov; Electrochem. Soc. 145 (12) (1998) 4097.

[143] S.W. Zhang and G.Z. Chen; Review Energ. Mater. 3 (3) (2008) 186.

[144] O. Ghodbane, J-L. Pascal, F. Favier; ACS Appl. Mater. Interfaces 1 (5) (2009) 1130.

[145] S-W. Woo, K. Dokko, K. Kanamura; J. Power Sources 185 (2008) 1589.

[146] K.S. Ryu, X. Wu, Y.G. Lee, S.H. Chang, J. Appl. Polym. Sci. 89 (2003) 1300.

[147] E. El Brouji ; Prise en compte du vieillissement dans la modélisation des supercondensateurs ; Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, France (2009).

[148] E. Perricone; Mise au point d'électrolytes innovants et performants pour supercondensateurs ; Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France (2011).

[149] C. Yang, P. Liu, Y. Zhao; Electrochim. Acta 55 (2010) 6857.

[150] N. Bertrand ; Caractérisation électrique, mise en évidence des phénomènes physico-chimiques et modélisation fractionnaire des supercondensateurs à électrodes à base de carbone activé ; Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, France (2011).

[151] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak ; Electrochim. Acta 51 (26) (2006) 5567.

[152] S. Yamazaki, K. Obata, Y. Okuhama, Y. Matsuda, M. Yamagata, M. Ishikawa; J. Power Sources 195(6) (2010) 1753.

Avant d'exposer les résultats expérimentaux obtenus, nous présentons dans ce chapitre les méthodes de synthèse de nos poudres ainsi que les conditions expérimentales et les méthodes physiques d'analyse qui ont permis des caractérisations structurales et chimiques de nos poudres. Celles-ci sont indispensables pour interpréter les résultats issus des techniques électrochimiques.

I. Synthèse chimique du MnO_2 et du polypyrrole nanostructurés

I.1. Synthèse chimique du MnO_2 nanostructuré

Dans le présent travail, nous avons utilisé la méthode chimique pour la synthèse de la poudre de MnO_2 nanostructuré par oxydation des ions Mn^{2+} [1,2]. Le MnO_2 a été synthétisé à partir d'une solution contenant $MnSO_4.H_2O$ (0.53 $mol.L^{-1}$) et d'un agent oxydant (0.53 $mol.L^{-1}$) dans 150 mL d'eau dé-ionisée. Après agitation magnétique, cette solution a été portée à une température de synthèse (T) pendant une durée optimale. Le produit obtenu est filtré sous vide et rincé abondamment avec l'eau dé-ionisée, pour éliminer les impuretés, et enfin séché dans l'étuve à 60°C pendant 24 heures.

Plusieurs études ont été réalisées pour l'optimisation des conditions de synthèse des différentes variétés cristallographiques de MnO_2 [3,4]. Notre objectif est de synthétiser la variété cristallographique γ-MnO_2 nanostructuré reconnue comme la variété la plus réactive. Pour cela, nous avons optimisé les paramètres de sa synthèse chimique (température de synthèse, durée de synthèse et l'identité de l'oxydant) en étudiant leur influence sur la morphologie, la structure, la porosité et la réactivité des poudres de MnO_2 synthétisées. Les résultats de la caractérisation physique de ces poudres et l'étude de leurs réactivités électrochimiques dans le milieu de test KOH 1 $mol.L^{-1}$ sont présentés dans les chapitres III et IV, respectivement.

Par la suite, nous avons synthétisé une autre poudre de MnO_2 nanostructuré en adoptant la méthode chimique utilisée par Zhang *et al.* [5]. Cependant, nous avons modifié les concentrations des réactifs utilisés. En effet, la synthèse a eu lieu par réaction entre $MnSO_4.H_2O$ (0.038 $mol.L^{-1}$) et $KMnO_4$ (0.025 $mol.L^{-1}$) dans un volume de 240 mL d'eau dé-ionisée. Après agitation magnétique, la solution a été portée à une température de 160 °C pendant 72 h. Après filtration sous vide et rinçage à l'eau dé-ionisée, la poudre a été séchée à

60 °C pendant 24 h. La caractérisation physique de cette poudre est présentée dans le chapitre V.

I.2. Synthèse chimique du polypyrrole nanostructuré

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.

La synthèse du polypyrrole nanostructuré a été réalisée par voie chimique par ajout du monomère pyrrole d'une concentration de 0.2 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, préalablement synthétisée par voie chimique, utilisée à la fois comme agent oxydant et template nanostructuré sacrificiel. Il a été rapporté dans la littérature que la polymérisation d'un monomère en contact avec un agent oxydant peut être initiée immédiatement [6,7]. En effet, la polymérisation du pyrrole a été initiée dès son ajout au milieu réactionnel montrée par la coloration de la solution de synthèse en noir. Après agitation magnétique à température ambiante pendant 4h, la solution a été filtrée sous vide, rincée abondamment avec l'eau dé-ionisée et enfin séchée à 60 °C pendant 24 h.

Nous avons procédé à l'optimisation des conditions de synthèse du polypyrrole nanostructuré. Les paramètres étudiés sont la durée de polymérisation, le pH du milieu de synthèse ainsi que la morphologie de la poudre de MnO_2 utilisée. Les résultats de la caractérisation physique des poudres synthétisées et leurs utilisation en tant que matériaux d'électrodes des supercondensateurs pour l'amélioration de la capacité spécifique du carbone activé Picactif BP 10 sont présentés dans les chapitres V et VI, respectivement.

I.3. Produits chimiques et électrolytes utilisés

Les réactifs utilisés pour la synthèse chimique des poudres de MnO_2 nanostructuré sont le sulfate de manganèse monohydraté ($MnSO_4.H_2O$) de marque Prolabo et les agents oxydants persulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_8$, persulfate de sodium $Na_2S_2O_8$ et permanganate de potassium ($KMnO_4$) de marque VWR International.

Les réactifs utilisés pour la synthèse des poudres de polypyrrole nanostructuré sont de marques Fluka pour le monomère Pyrrole (pureté 97% et utilisé après distillation) et Prolabo pour l'acide sulfurique et la potasse utilisée pour régler le pH des solutions d'étude.

La réactivité électrochimique des poudres de MnO_2 a été étudiée dans le milieu KOH (marque Merck) de concentration égale à 1 mol.L^{-1}. L'étude des performances des matériaux

d'électrodes dans le supercondensateur a été réalisée en utilisant l'électrolyte $NaNO_3$ (marque Merck) de concentration égale à 1 $mol.L^{-1}$.

II. Dispositifs utilisés et préparation des électrodes

II.1. Microélectrode à cavité [8,9]

Pour étudier la réactivité électrochimique des poudres de MnO_2 dans le milieu de test KOH 1 $mol.L^{-1}$, nous avons utilisé une microélectrode à cavité (MEC) (Figure II.1). La microélectrode à cavité a été décrite et utilisée pour la première fois en 1994 par Cha *et al.*[10] à l'université de Wuhan en Chine. Son utilisation s'est développée ces dernières années à travers un réseau national du CNRS en France (réseau UMEC).

La microélectrode à cavité est de forme cylindrique (60 µm de diamètre et de 25 µm de profondeur) réalisée par ablation laser sur un fil de platine (60 µm diamètre) préalablement scellé dans un capillaire en verre (8 mm de diamètre). Le volume de la cavité est de l'ordre de 50.10^{-9} cm^3. Le contact électrique entre le fil de platine et le fil de cuivre qui est relié au potentiostat est assuré par de la poudre de graphite tassée. Cet outil a pour avantage de permettre l'étude de la réactivité de la poudre de MnO_2 sans ajout d'additif. Il permet aussi de travailler sur des quantités de matière de quelques nanogrammes (100 ng environ) ; une fine couche de cette poudre minimise la distribution en profondeur du potentiel et du courant ; et enfin, les faibles dimensions de la MEC minimisent la chute ohmique.

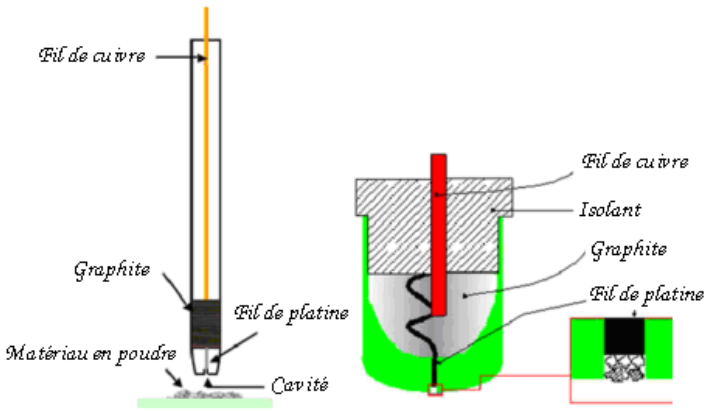


Figure II.1. *Schéma de la microélectrode à cavité* [11].

II.2. Montage test de type Swagelok pour l'élaboration de supercondensateurs

Une cellule de test, en acier inoxydable 316L, de type Swagelok (présentée dans la Figure II.2) a été utilisée en vue d'étudier la performance capacitive des matériaux d'électrodes à base du carbone activé Picactif BP 10 et de la poudre de polypyrrole.

La cellule de test est composée de deux collecteurs de courant (pièces 1 et 2 dans la Figure II.2) sous forme de barreaux cylindriques, symétriques (voir repères 3, aire = 0,283 cm^2), et qui ont deux diamètres, l'un interne et l'autre externe (voir repères 4 et 5 dans la Figure II.2). Ces collecteurs de courant représentent les électrodes positives et négatives de la cellule. L'électrode de travail représente l'électrode positive. L'électrode négative est connectée au potentiostat en court-circuitant la contre électrode et l'électrode de référence. Ces deux électrodes sont séparées par un assemblage de deux films de matière active, séparés par un séparateur imbibé d'électrolyte qui relie électriquement les deux électrodes pour éviter le court-circuit entre elles tout en permettant le passage des ions, et le tout est placé dans une enceinte cylindrique (voir pièce 6 dans la Figure II.2) présentant également deux diamètres, l'un interne et l'autre externe. L'étanchéité du système est réalisée grâce à deux bagues en (PTFE) (avant et arrière) placées de chaque côté de la pièce 6:

La bague *avant* (voir pièce 7 dans la Figure II.2) crée une étanchéité entre le corps de raccordement et le diamètre externe du collecteur de courant. Lorsque l'écrou est tourné, la bague *arrière* (voir pièce 8 dans la Figure II.2) fait coulisser la bague *avant* axialement et applique un serrage radial effectif du tube.

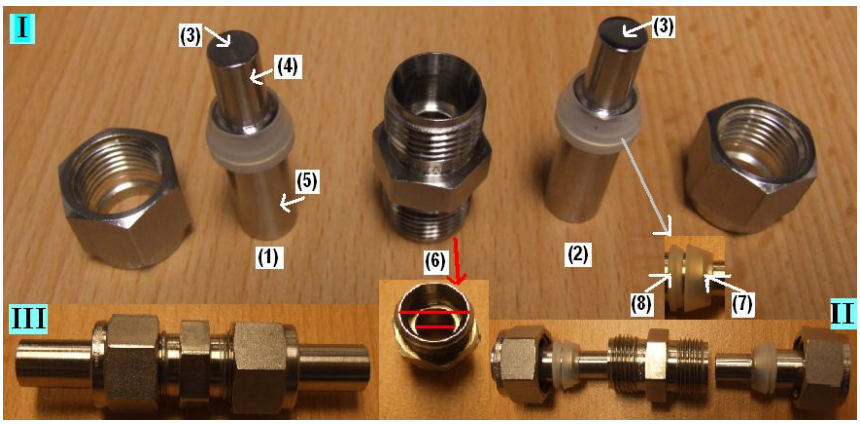


Figure II.2. *Cellule de test de type Swagelok utilisée comme supercondensateur.*

II.3. Caractérisation du carbone activé Picactif BP 10

Le but de la deuxième partie de cette thèse est d'améliorer la capacité spécifique du carbone activé Picactif BP 10 par la poudre de polypyrrole nanostructuré synthétisée. Dans ce qui suit, nous présentons les résultats de sa caractérisation morphologique et structurale par les techniques SEM-FEG et EDS. Pour plus d'informations sur sa texture et la présence des groupements fonctionnels à sa surface, nous présentons son isotherme d'adsorption/désorption d'azote, la distribution de la taille de ses pores, et son analyse thermogravimétrique qui ont été publiés par S. Vaquero *et al.* [12].

II.3.1. Caractérisation morphologique et structurale

Nous avons réalisé une observation morphologique par SEM-FEG sur le carbone activé Picactif BP 10 et nous l'avons présentée à la Figure II.3(a). La photo montre une différence de granulométrie au sein du même échantillon dont le diamètre des particules est compris entre 0.25 et 5 µm. La Figure II.3(b) présente l'analyse élémentaire par la technique EDS qui montre la présence en grande proportion de l'élément carbone et d'une proportion négligeable de l'élément oxygène.

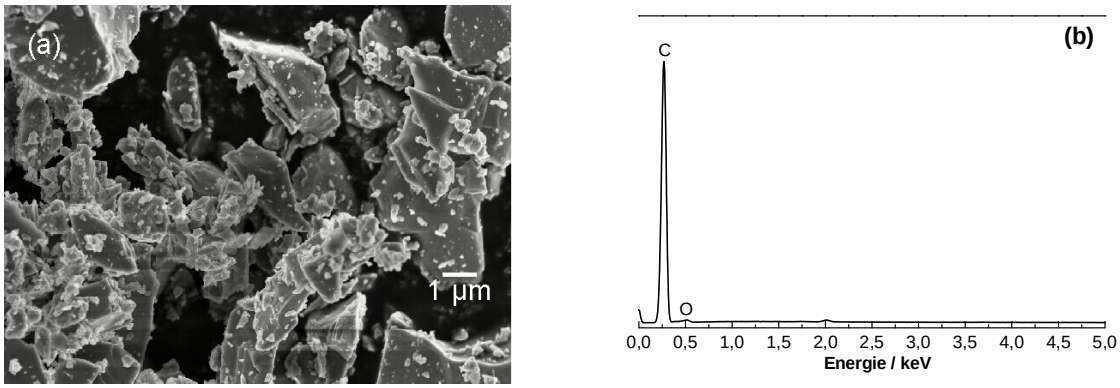


Figure II.3. *(a) Image SEM-FEG et (b) Spectre EDS du carbone active Picactif BP 10.*

II.3.2. Caractérisation texturale

L'analyse texturale du carbone activé Picactif BP 10 réalisée par S. Vaquero *et al.* [12], à savoir, l'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote et la distribution de la taille des pores sont présentés à la Figure II.4(a) et (b), respectivement.

D'après ces auteurs, l'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote relatif au Picactif BP 10 présente une combinaison des types I et IV correspondant à un matériau microporeux [12,13]. La surface spécifique, calculée par la méthode BET, est d'une valeur de 2410 $m^2.g^{-1}$. Le volume total de pores et le volume de micropores sont de valeurs égales à 1.634 et 0.648

$cm^3.g^{-1}$, respectivement, ce qui donne un pourcentage de 40% de micropores dans la poudre du Picactif BP 10.

II.3.3. Caractérisation des groupements fonctionnels

Dans le but d'étudier la présence de groupements fonctionnels à la surface du Picactif BP 10, S. Vaquero *et al.* [12] ont utilisé l'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la spectrométrie de masse, et l'analyse par infrarouge. Le résultat de l'analyse thermogravimétrique est présenté à la Figure II.4(c).

Dans le cas des carbones activés, les courbes ATG présentent trois régions distinctes [12]: (1) au dessous de 100-150 °C, une perte de masse due à la déshydratation des matériaux ; (2) une perte de masse faible entre 150 et 600 °C qui peut être interprétée comme la décomposition des groupements oxygénés à la surface du matériau ; (3) pour des températures supérieures à 600 °C, la carbonisation du matériau commence. D'après S. Vaquero *et al.* [12], la courbe ATG du Picactif BP 10 montre une perte de masse inférieure à 1%.

Le spectre de masse des gaz libérés montre la nature chimique des groupements fonctionnels. Les auteurs ont constaté la présence de groupements fonctionnels oxygénés à la surface mais avec un taux faible, résultat corroboré par l'analyse Infrarouge [12].

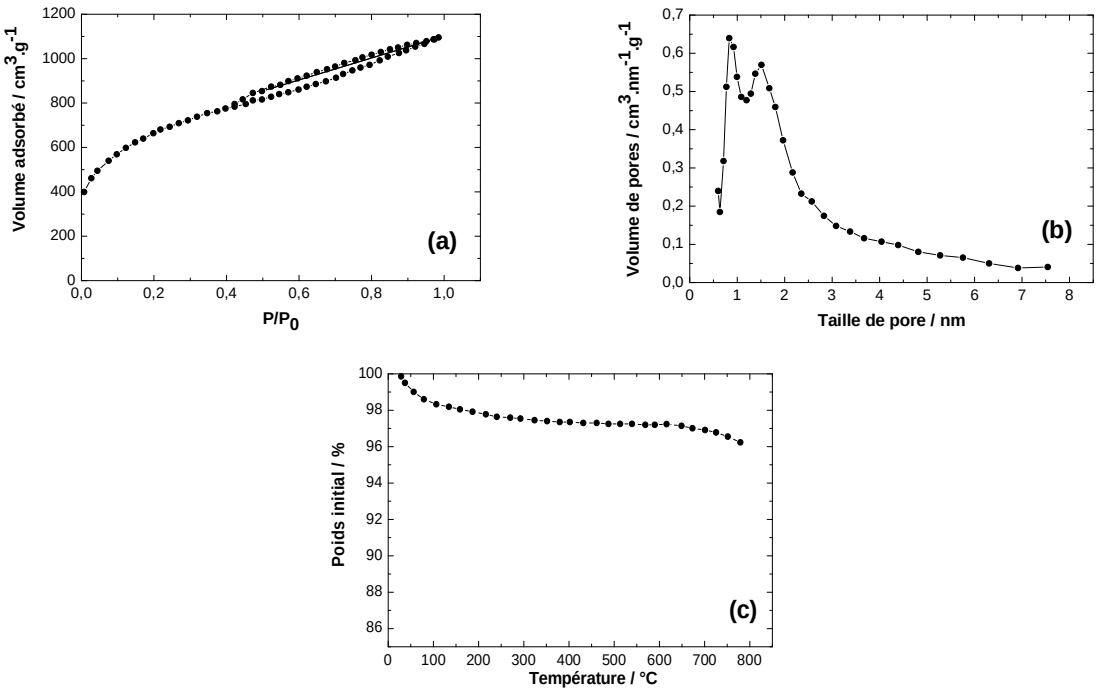


Figure II.4. *(a) Isotherme d'adsorption/désorption d'azote, (b) Distribution de la taille des pores, et (c) ATG du carbone activé Picactif BP 10* [12].

II.4. Préparation des électrodes

Les électrodes à étudier sont composées du carbone activé Picactif BP 10 de la compagnie PICA, de la poudre de polypyrrole nanostructuré, utilisée dans le but d'améliorer la performance capacitive du Picactif BP 10, et du liant PTFE.

Le liant polymérique polytétrafluoroéthylène (PTFE) est un fluoropolymère liant isolant issu du tétrafluoroéthlyène. Ses propriétés mécaniques, sa résistance thermique et sa stabilité chimique permettent un bon maintient des films composites en supercondensateurs électrochimiques sans trop isoler les particules actives du matériau étudié. C'est pourquoi il est le principal liant utilisé dans ce type de technologie.

La préparation des électrodes (pastilles) est réalisée à partir d'un mélange homogène constitué du carbone activé Picactif BP 10 (noté PICA), de la matière active (polypyrrole) et du liant (PTFE) destiné à améliorer la tenue mécanique de la pastille à préparer. Chacun des constituants a été soigneusement pesé et le mélange homogénéisé et mélangé dans de l'éthanol. Après malaxage et évaporation du solvant, nous avons bien étalé le film avec un rouleau et ensuite nous l'avons mis dans l'étuve à une température de 120 °C pendant 24 h. Après, nous avons étalé ce film pour une deuxième fois et nous avons découpé des disques de surface égale à 0.283 cm^2. Avant chaque manipulation, les disques sont pesés afin d'avoir des couples de pastilles de même masse.

III. Techniques de caractérisation physique

Pour la caractérisation physique de nos produits, nous avons utilisé la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à la Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS), et la microscopie électronique à balayage avec canon à émission de champ (SEM-FEG en anglais) qui permet une bonne résolution des images. La Microscopie Electronique en Transmission (MET) et la Diffraction des Rayons X (DRX) ont été aussi utilisées. La surface spécifique (BET) et la distribution des pores (BJH) ont été déterminées à l'aide des isothermes d'adsorption/désorption du diazote à 77 K.

III.1. Microscopie Electronique à Balayage (SEM) et (SEM-FEG) [14]

La microscopie électronique à balayage (MEB ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique d'observation bien adaptée de la topographie des surfaces. 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.

- Appareillage

Comme schématisé sur la Figure II.5(a), 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.

On y adjoint souvent un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur de rayons X, plus rarement un détecteur d'électrons absorbés et un détecteur de photons de cathodoluminescence.

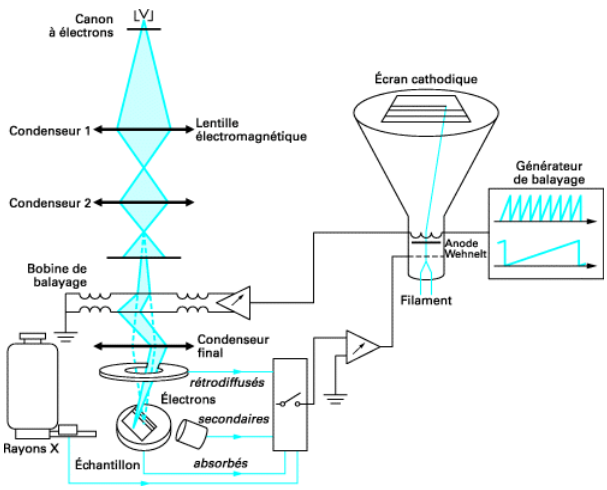


Figure II.5a. *Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB)* [14].

L'utilisation de sources dites à « émission de champ » (Field Emission Gun ou FEG pour les Anglo-Saxons) (Figure II.5(b)) 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).

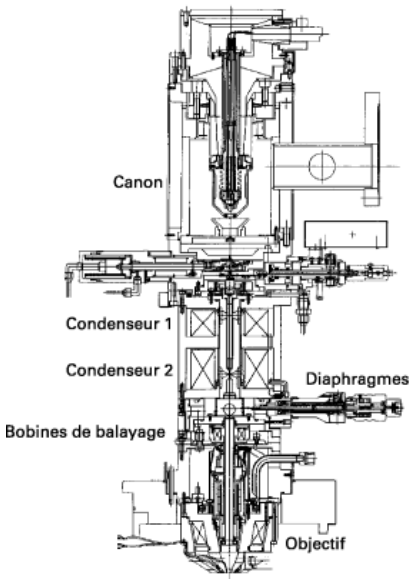


Figure II.5b. *Vue en coupe de colonne électronique d'un microscope électronique à balayage avec canon à émission de champ* [14].

Dans cette étude, nous avons utilisé deux types de microscopes électroniques à balayage, disponibles au laboratoire LISE (UPR 15 du CNRS), à savoir le microscope de modèle LEICA Stereoscan 440 piloté par le logiciel LEO (SEM) et le microscope de modèle ULTRA 55 Zeiss (SEM-FEG).

III.2. Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS)

Le microscope électronique à balayage est généralement couplé avec la spectroscopie dispersive en énergie (EDS). Par le biais de cette méthode, nous pouvons acquérir l'image de la topographie de la surface de l'échantillon analysé et la répartition simultanée des différents éléments individuels qui constituent cet échantillon.

Les échantillons peuvent être massifs ou minces à condition qu'ils supportent le vide et le faisceau d'électrons. L'impact des électrons produit un spectre d'émission X caractéristique des éléments chimiques présents dans l'échantillon.

III.3. Microscopie Electronique en Transmission (MET) [15]

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.

Il existe deux types de microscopes électroniques en transmission, le microscope en transmission qui donne de l'objet mince une image globale (MET – microscope électronique en transmission), et le mode en balayage, où une petite sonde explore l'objet (STEM – scanning transmission electron microscope). Les microscopes modernes ont de plus en plus tendance à permettre ces deux modes d'utilisation.

- Appareillage

Le MET donne d'un objet mince, traversé par des électrons rapides, une image globale. La colonne (Figure II.6) est constituée d'un canon à électrons, de l'accélérateur, de lentilles magnétiques (2 ou 3) qui forment l'ensemble condenseur, d'une lentille objectif, d'une ou deux lentilles intermédiaires, d'une lentille de projection (projecteur) et d'une chambre d'observation et d'enregistrement de l'image ou du diagramme de diffraction. L'intérieur de la colonne est sous un vide d'environ 10^{-3} à 10^{-5} Pa. Un vide plus propre et poussé est nécessaire autour du canon et aux alentours de l'échantillon qui s'insère au milieu de la colonne, entre les pièces polaires de la lentille objectif.

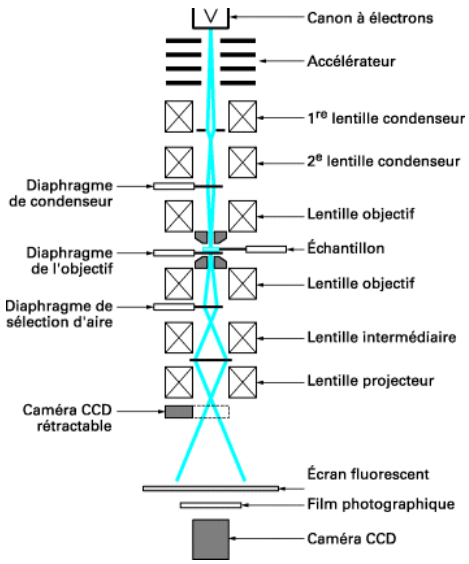


Figure II.6. *Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission (MET)* [15].

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.

III.4. Diffraction des Rayons X (DRX)

III.4.1. Description d'un cristal [16]

Un cristal est un solide caractérisé par la répétition périodique d'un motif composé d'atomes dans les trois directions de l'espace *x*, *y* et *z*. Les seules données de la brique élémentaire appelée *maille élémentaire* et du *motif* de base (c'est-à-dire la position et la nature des atomes dans cette maille) suffisent à définir le cristal tout entier.

III.4.1.1. Espace direct et espace réciproque

L'analyse physique ou espace réel est appelé *espace direct*. Le réseau direct, qui traduit la périodicité du cristal, est défini par l'ensemble des points $n = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, où u, v et w sont des nombres entiers et $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ les trois vecteurs de base définissant la maille élémentaire. Les angles entre ces vecteurs sont $\alpha = (\vec{b},\vec{c})$, $\beta = (\vec{a},\vec{c})$ et $\gamma = (\vec{a},\vec{b})$.

Le réseau réciproque est la transformée de Fourier du réseau direct. C'est l'espace de la diffraction. Les vecteurs unitaires du réseau réciproques sont notés a*, b* et c*, formant les angles $\alpha* = (b*,c*), \beta* = (c*,a*)$ et $\gamma = (a*,b*)$.

III.4.1.2. Les indices de Miller – plans réticulaires

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

III.4.2. Principe de la Diffraction des rayons X [17]

Historiquement, après la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, ce n'est qu'en 1912 que Laue eut l'idée d'utiliser un cristal comme réseau de diffraction. La longueur d'onde des rayons X étant du même ordre de grandeur que les distances entre atomes dans la matière, de l'ordre de l'angström (0,1 nm), des figures ou taches de diffraction ont ainsi été observées, confirmant la structure périodique des milieux cristallisés. Les premières structures cristallines simples ont été déterminées par W.H. et W.L. Bragg en 1913. L'analyse non

destructive d'échantillons cristallisés par diffraction des rayons X est une méthode puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques. Au début, cette technique était surtout utilisée pour déterminer, à partir d'échantillons monocristallins, les structures des cristaux. Par la suite, d'autres applications concernant la caractérisation des matériaux polycristallins ont été développées.

Parmi les appareils utilisés actuellement, le diffractomètre pour poudres est certainement le plus courant dans les laboratoires industriels et universitaires.

III.4.2.1. Théorie de la diffraction des rayons X

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faible dans le cas de la diffusion par un électron ou un atome. En revanche, la diffusion par la matière, c'est-à-dire un ensemble d'atomes, entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde, dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière. Les directions pour lesquelles les ondes émises sont en phase sont régies par les conditions de Laue.

III.4.2.2. Direction du faisceau diffracté

Dans le cas d'échantillons en poudres constitués de très petits cristaux orientés aléatoirement, la direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg (équation 1). Celle-ci peut être déduite des conditions de Laue, mais également être vérifiée par analogie à la réflexion en considérant une famille de plans inter-réticulaires (Figure 7(a)), désignés par les indices de Miller (*h, k, l*).

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

Avec :

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

λ : longueur d'onde du rayonnement diffracté.

n : l'ordre de diffraction (nombre entier).

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

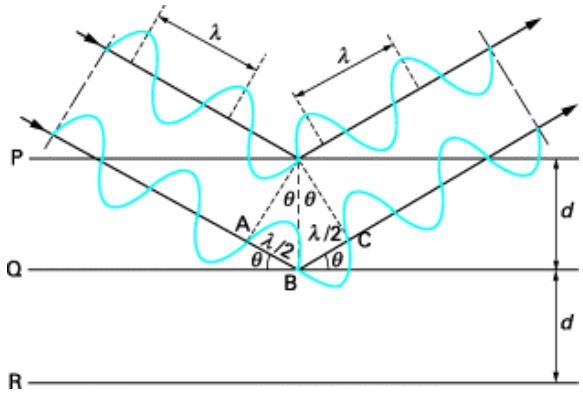


Figure II.7a. *Schéma expliquant la loi de Bragg* [17].

- Appareillage

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 (Figure II. 7(b)).

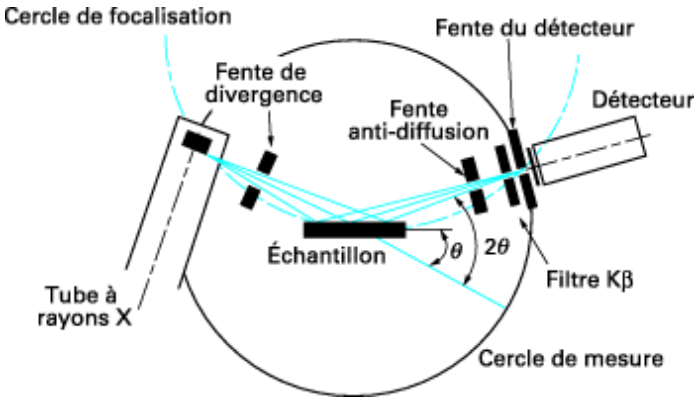


Figure II.7b. *Schéma d'un diffractomètre* [17].

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.8). Ces positions sont reliées à des distances caractéristiques dans le cristal, selon la loi de Bragg.

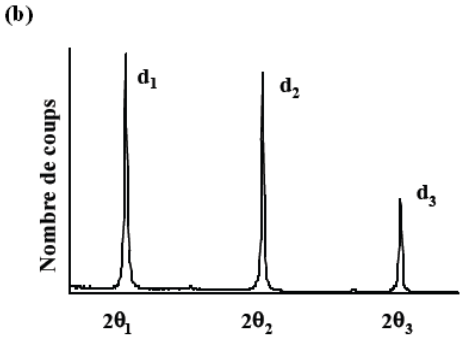


Figure II.8. *Diffractogramme des rayons X sur une poudre.*

La première étape du déchiffrage est l'identification de ces réflexions, appelée « indexation » des raies de diffraction à l'aide des indices de Miller hkl. Elle consiste à associer une raie de diffraction avec une famille de plan du cristal. Pour un cristal défini par une maille abc, ces plans d'indices *hkl*, distants les uns des autres de $d_{(hkl)}$, coupent les axes a, b et c en x=1/*h*, y=1/*k* et z=1/*l*, respectivement. La Figure II.9 illustre, à titre d'exemple, les plans 201 et 020 définis dans une maille orthorhombique abc.

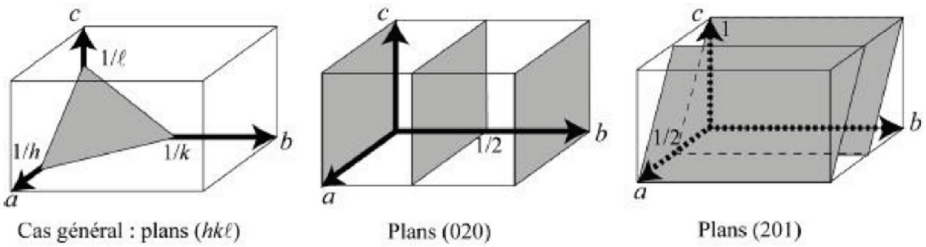


Figure II.9. *Définition des familles de plans (hkl), correspondant aux réflexions de diffraction de mêmes indices hkl.*

III.5. Adsorption/désorption de l'azote

III.5.1. Matériaux pulvérulents : poudre [18]

D'une façon générale, nous dirons qu'une *poudre* est un matériau sec composé d'un grand nombre de petites particules distinctes, plus ou moins indépendantes, dont la plus grande dimension n'excède pas 1 mm. Lorsque cette dimension n'est plus que 1µm, on parle de poudre fine.

La surface de séparation entre le matériau et la phase avec laquelle il est en contact est appelée *interface*. Dans le cas où l'une des phases est un liquide ou gaz, on parle plus simplement de *la surface d'un solide*. L'étendue de cette surface, appelée généralement « aire », est habituellement rapportée à un gramme de solide, notée « a » et exprimée habituellement en $m^2.g^{-1}$. D'après les normes françaises, il s'agit de l'*aire massique*.

Le mot « spécifique » est utilisé internationalement à la place du mot massique et il est courant de traduire l'expression anglaise « specific surface area » par surface spécifique ou encore par *aire spécifique* ; il faut savoir que toutes ces expressions sont strictement équivalentes.

Les matériaux poreux possèdent des cavités ou des canaux, appelés *pores*, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. Par définition, un pore est une cavité plus profonde que large qui existe dans un grain de matière : on parle aussi de pore intragranulaire.

La Figure II.10(a) schématise un grain poreux :

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

Notons que, dans tous les cas, l'accessibilité des pores ouverts à un fluide (gazeux ou liquide) dépend du rapport de la taille de la molécule à l'ouverture de celui-ci (Figure II. 10(b)).

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

Un solide poreux peut être caractérisé à partir du volume de substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Il est habituellement exprimé en cm^3 par gramme de solide. Ce volume poreux n'est donc caractéristique que de la porosité ouverte.

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

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

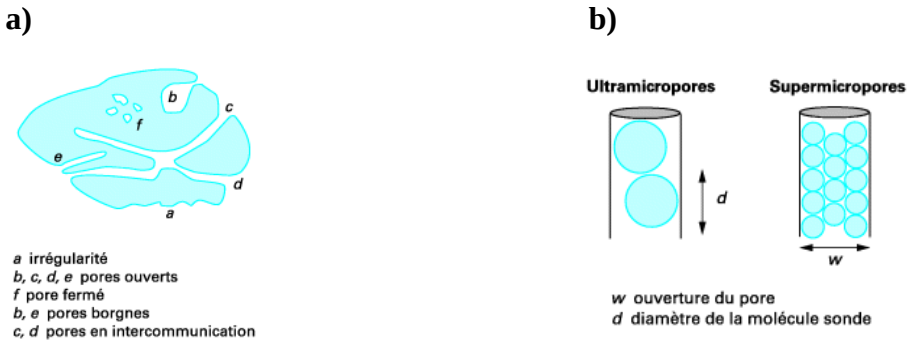


Figure II.10. ***a)*** *Schéma d'un grain poreux.*
b) *Distinction de deux catégories de micropores à partir du rapport w/d.*

III.5.2. Adsorption d'un gaz par un solide [18]

III.5.2.1. Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène tout à fait général qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par des atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide.

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

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

L'adsorption chimique qui met en jeu un échange d'électrons entre la surface du solide et les molécules adsorbées – comme dans le cas d'une réaction chimique – modifie les propriétés du solide et ne peut donc pas être utilisée pour caractériser la texture des matériaux divisés et

poreux. Dans cette étude, nous parlerons uniquement i) de l'adsorption physique qui ne met en jeu que les forces responsables des interactions entre les molécules des gaz réels et ii) de la condensation des vapeurs qui ne change donc pas les propriétés du matériau étudié.

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

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

L'isotherme d'adsorption obtenue expérimentalement est habituellement représentée sous une forme graphique en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction du rapport de la pression d'équilibre du gaz adsorbable, et de la pression de vapeur saturante, à la température considérée. Le rapport entre ces deux pressions, noté P/P_0, est appelé *pression relative d'équilibre*.

III.5.2.2. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure des isothermes d'adsorption physique est le meilleur révélateur des caractéristiques texturales du matériau étudié car elle permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant. L'analyse peut en être faite à l'aide de la classification des isothermes d'adsorption physique en six types distincts, présentés à la Figure II.11, décrite initialement par Brunauer, Deming, et Teller et qui a été reprise par l'IUPAC « International Union of Pure and Applied Chemistry » en 1985.

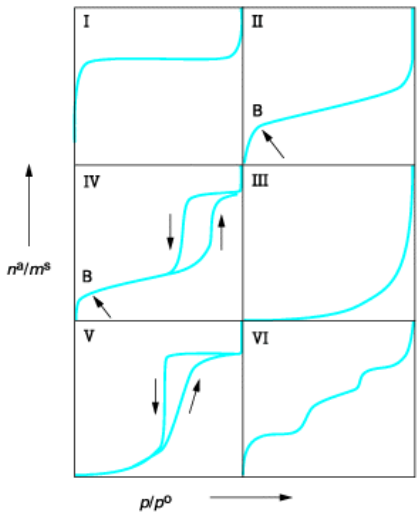


Figure II.11. *Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC* [18].

- L'isotherme d'adsorption du type I est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.
- L'isotherme d'adsorption du type II est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement et est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.
- L'isotherme du type IV a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0,42 dans le cas de l'adsorption du diazote à 77 K). Pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion). Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption du diazote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible. Nous observons une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

- Les isothermes d'adsorption du type III et V sont beaucoup plus rares. Elles diffèrent des isothermes du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbable sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.
- L'isotherme d'adsorption à marches, du type VI, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

III.5.2.3. Théories de l'adsorption

III.5.2.3.a. Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T.) [18]

En 1937, Emmett et Brunauer ont constaté que l'isotherme d'adsorption du diazote à 77 K sur un catalyseur contenant du fer supporté par de l'alumine présentait une partie quasi linéaire (Figure II.12) à partir du point B correspondant à la fin du recouvrement de la surface de l'adsorbant par une couche monomoléculaire.

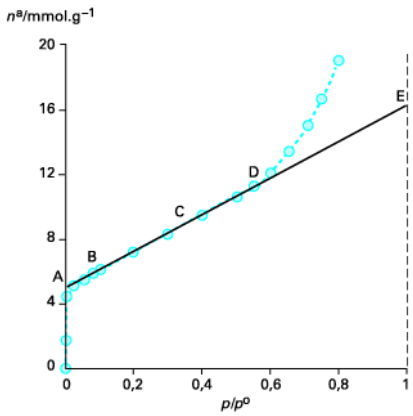


Figure II.12. *Adsorption du diazote à 77K sur un oxyde de fer déposé sur de l'alumine.*

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller s'appuyèrent sur la théorie de Langmuir pour tenter de décrire quantitativement les isothermes d'adsorption physique du type II, caractéristiques de l'adsorption multimoléculaire.

Ils considèrent que, en présence d'une substance adsorbable, la surface *A* de l'adsorbant peut être représentée par un ensemble de surfaces s_0, s_1, s_2, s_3, etc. (Figure II.13), sur lesquelles sont adsorbées respectivement 0, 1, 2, 3, etc. couches de molécules.

Les molécules adsorbées dans une couche sont supposées constituer des sites d'adsorption pour une nouvelle couche, ce qui permet de considérer l'existence d'un très grand nombre de couches adsorbées, et conduit à une notion statistique de la couche monomoléculaire.

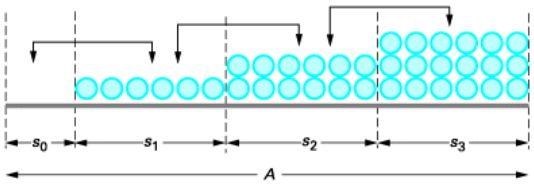


Figure II.13. *Représentation schématique d'un film adsorbé à la surface d'un solide.*

Brunauer, Emmett et Teller admettent les hypothèses de base de Langmuir (un seul type de site d'adsorption indépendant ; absence d'interactions entre les molécules adsorbées). Ils considèrent que, pour chaque pression d'équilibre *p*, la théorie de Langmuir s'applique entre la fraction de surface non recouverte s_0/A et la fraction de surface recouverte s_1/A, entre la fraction s_1/A et la fraction s_2/A, etc. Enfin, ils supposent que, à partir de la seconde couche, l'énergie d'adsorption E_2 est égale à l'énergie de liquéfaction E_l ; ils établissent ainsi une équation liant la quantité adsorbée n^a à la pression relative d'équilibre $x = P/P_0$.

Cette équation, plus souvent utilisée sous une forme linéaire est appelée équation transformée BET:

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m.C} + \left[\frac{C-1}{V_m.C}\right]\left(\frac{P}{P_0}\right) \qquad \text{Eq. 2}$$

Avec :

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

$$C = \exp\left[\frac{E_1 - E_l}{RT}\right] \qquad \text{Eq. 3}$$

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

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

Avec :

σ : Surface occupée par une molécule de vapeur ; N : Nombre d'Avogadro ($6{,}025.10^{23} mol^{-1}$) ; V_M : Volume molaire (22,4 $L.mol^{-1}$ pour les gaz parfaits).

Si le gaz utilisé est le diazote, à 77 K, σ = 16,2 $Å^2$ et V_M = 22 414 $cm^3.mol^{-1}$.

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

Le modèle proposé afin d'expliquer le phénomène de condensation capillaire considère que les pores sont une série d'éléments cylindriques ouverts où les multicouches de gaz adsorbé peuvent se former sur leurs parois jusqu'à ce que le film adsorbé développe une tension superficielle. Celle-ci est le résultat d'un plus grand nombre d'interactions de Van der Waals entre les molécules de phase vapeur à l'intérieur de l'espace restreint d'un capillaire. Ce phénomène se produit habituellement dans les mésopores qui ont le diamètre approprié pour laisser entrer la molécule de gaz. L'équation de Kelvin peut être employée pour décrire le phénomène de la condensation capillaire.

Dans un tube capillaire contenant un liquide en présence de sa vapeur, les forces dues à la tension interfaciale existant entre les différentes interfaces (solide/liquide, solide/gaz, liquide/gaz) ont une résultante non nulle : il s'ensuit la formation d'un ménisque de part et d'autre duquel il existe une différence de pression. Lorsque le liquide mouille les parois du capillaire, c'est-à-dire lorsque l'angle de contact θ formé entre le liquide et le solide, est inférieur à 90, un gaz se condense à une pression de vapeur *P* inférieure à sa pression de vapeur saturante P_0 : c'est le phénomène de *condensation capillaire* (figure II. 14).

La loi de Kelvin (équation 5) donne la relation permettant de calculer la valeur de cette pression de vapeur *p* en fonction du rayon de courbure du ménisque liquide, noté r_k :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-2.\gamma.V_l}{r_k.R.T} \qquad \text{Eq. 5}$$

Avec :

γ et V_l, respectivement, tension superficielle et volume molaire de l'adsorbable liquide, à la température d'adsorption T.

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

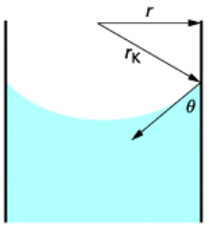


Figure II.14. *Equilibre gaz/liquide dans un tube capillaire.*

III.5.2.4. Distribution de la taille des mésopores [18]

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

Il est fréquent d'observer une hystérésis de la courbe de désorption par rapport à la courbe d'adsorption. Les différentes formes de la boucle d'hystérésis ont été schématisées et classées par l'IUPAC (Figure II. 15).

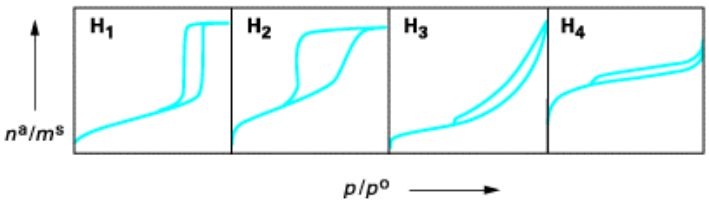


Figure II.15. *Classification par l'IUPAC des différentes boucles d'hystérésis observées pour une isotherme d'adsorption du diazote à 77 K de type IV.*

Les deux boucles d'hystérésis notées H_1 et H_2 apparaissent sur des isothermes du type IV, caractérisées par un palier de saturation et sont vraiment représentatives des adsorbants mésoporeux.

- La boucle d'hystérésis H_1 présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales et elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de mésopores.
- La boucle d'hystérésis H_2 est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication.

Les deux boucles d'hystérésis notées H_3 et H_4 apparaissent sur des isothermes de type II qui ne présente pas de palier de saturation. Dans ces conditions, la branche de désorption n'est pas toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisines de 1.

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

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

Dans le présent travail, les isothermes d'adsorption/désorption du diazote, les surfaces spécifiques et la distribution des pores ont été déterminés à l'aide d'un appareil de type Coulter modèle 3100 SA au Laboratoire. Avant chaque analyse, les molécules d'eau et des gaz contenues dans la structure poreuse de la poudre sont éliminées par dégazage sous vide à 80 °C dans une enceinte fermée. Le gaz d'adsorption utilisé est le diazote et les mesures sont effectuées à 77 K, c'est-à-dire à la température de l'azote liquide. À cette température, les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat sont dues exclusivement à des forces de

physisorption. L'isotherme d'adsorption est obtenue par l'introduction séquentielle dans la poudre de quantités connues de diazote à la température 77 K et sous pression atmosphérique. L'adsorption devient importante seulement pour des températures situées près du point d'ébullition de l'adsorbat. A chaque étape, l'adsorption du diazote par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que l'adsorbat et le gaz restant soient en équilibre. Plusieurs pressions sont imposées, permettant de tracer l'isotherme d'adsorption par la présentation de la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression d'équilibre.

III.6. Spectroscopie Raman [19,20]

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat.

Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : La radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

Les domaines d'applications de la spectrométrie Raman n'ont cessé de se multiplier au fil des années. De même, la durée d'enregistrement des spectres, de l'ordre de l'heure il y a vingt ans, est maintenant de l'ordre de quelques minutes à quelques secondes, pour les installations de spectroscopie ultrarapide.

La spectrométrie Raman est particulièrement bien adaptée à l'étude des polymères organiques. En effet, les bandes Raman correspondant aux liaisons –C–C–, –C=C– et –C=O, qui forment l'essentiel des chaînes polymériques, sont très sensibles aux modifications de conformation, de cristallinité et de stéréorégularité de celles-ci à l'intérieur du polymère.

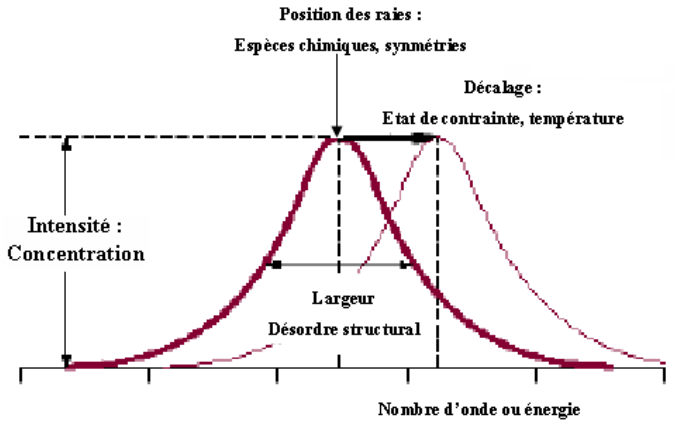


Figure II.16. *Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman.*

Dans cette étude, nous avons utilisé un appareil de marque LABRAM disponible au Laboratoire LISE du CNRS.

III.7. Spectroscopie UV-Visible [21]

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-Vis) est une technique très utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie. Le principe de la spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2 500 nm par exemple. Ce domaine est illustré dans la Figure II.17.

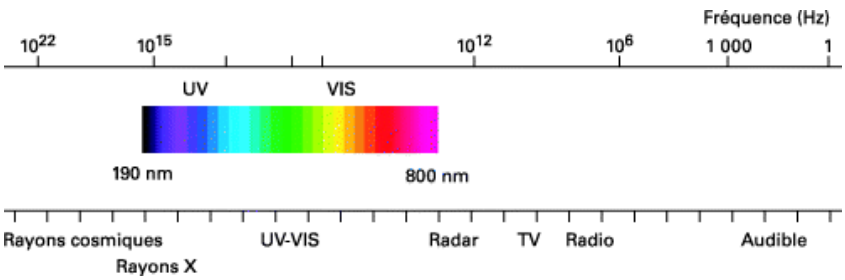


Figure II.17. *Domaine spectral du rayonnement électromagnétique.*

Lois de l'absorption, analyse quantitative

L'absorption du rayonnement UV-Vis par les molécules permet de mesurer le nombre (ou plutôt la concentration) des molécules présentes dans le trajet du rayonnement. On ne mesure

pas directement ce nombre, mais on procède à un étalonnage en utilisant des mélanges étalons de concentration connue des molécules que l'on veut doser. Ces étalons sont placés dans des cellules d'absorption traversées par le rayonnement UV-Vis. La quantité de rayonnement absorbée dans les zones d'absorption spécifiques des molécules à doser est déterminée par le spectrophotomètre. À une longueur d'onde où la molécule absorbe, il existe une loi simple entre la quantité de rayonnement transmis par le milieu et la concentration des molécules qui absorbent (on suppose que seule l'espèce à doser absorbe à cette longueur d'onde).

La loi de Beer-Lambert relie l'absorption, à une longueur d'onde λ, à la concentration c des molécules qui absorbent. Si l'intensité du rayonnement à la longueur d'onde λ, avant traversée de la cellule, est I_λ^0, l'intensité, après traversée de la cellule, sera I_λ, reliée à I_λ^0, par la relation :

$$I_\lambda = I_\lambda^0 \exp(-\varepsilon_\lambda . l . c) \qquad \text{Eq. 6}$$

Ou encore : $$A_\lambda = Log \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} = \varepsilon_\lambda . l . c \qquad \text{Eq. 7}$$

Avec :

A_λ : Absorbance du milieu à la longueur d'onde λ, exprimée en nm dans l'UV-Vis.

$Log \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda}$: Logarithme en base 10.

ε_λ : Coefficient spécifique d'absorbance molaire en L. mole^{-1}. cm^{-1}.

l : Trajet optique de la cellule en cm.

c : Concentration en mole. L^{-1} des molécules qui absorbent à la longueur d'onde λ.

Il est alors possible de construire une droite d'étalonnage en utilisant plusieurs concentrations connues de la molécule à doser et en mesurant les absorbances correspondantes à la longueur d'onde λ. Cette droite d'étalonnage permet le calcul de ε_λ. En plaçant dans la cellule un échantillon dont on veut connaître la concentration $c_{éch}$, l'absorbance mesurée $A_{\lambda éch}$ permet le calcul direct de $c_{éch}$.

Pour cette étude, nous avons utilisé l'appareil à simple faisceau de marque HITACHI disponible au Laboratoire (LISE). La Figure II.18 présente le schéma des appareils à simple faisceau avec les deux montages existants. Ce montage nécessite au moins deux mesures : un sur le blanc pour obtenir I^o, l'autre sur le (ou les) étalon(s) puis sur le (ou les) échantillon(s)

pour obtenir I. Le disperseur est représenté ici par un prisme qui n'est plus utilisé dans les appareils récents, mais qui simplifie le schéma.

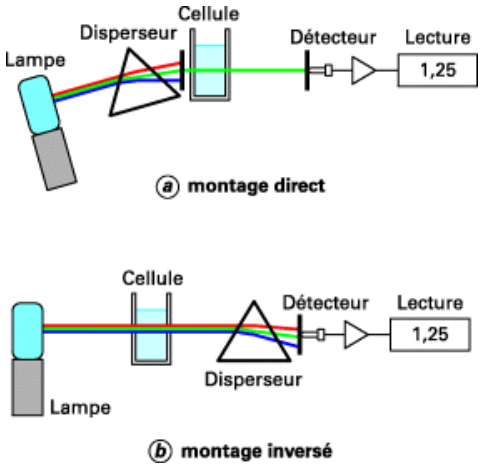


Figure II.18. *Schéma des appareils à simple faisceau* [21].

IV. Techniques de caractérisation électrochimique

IV.1. Voltampérométrie cyclique

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

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.

Un balayage en potentiel à vitesse constante est imposé à la cellule. Le potentiel varie linéairement avec le temps et est donc égal à :

$$U = U_0 + V.t \qquad \text{Eq. 8}$$

Avec :

U_0 : Potentiel initial (généralement le potentiel de repos de la cellule) (V) ; V : Vitesse de balayage ($V.s^{-1}$) ; t : Temps (s).

La voltampérométrie cyclique consiste à inverser le sens du balayage en potentiel à un potentiel donné afin d'observer la réponse « retour » qui permet d'obtenir des informations sur la réversibilité des phénomènes. La réponse en courant en fonction du potentiel est enregistrée lors du cycle de charge/décharge.

La Figure II.19 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.19(a)). Les écarts observés (Figure II.19(b) et II.19(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.19(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 [22].

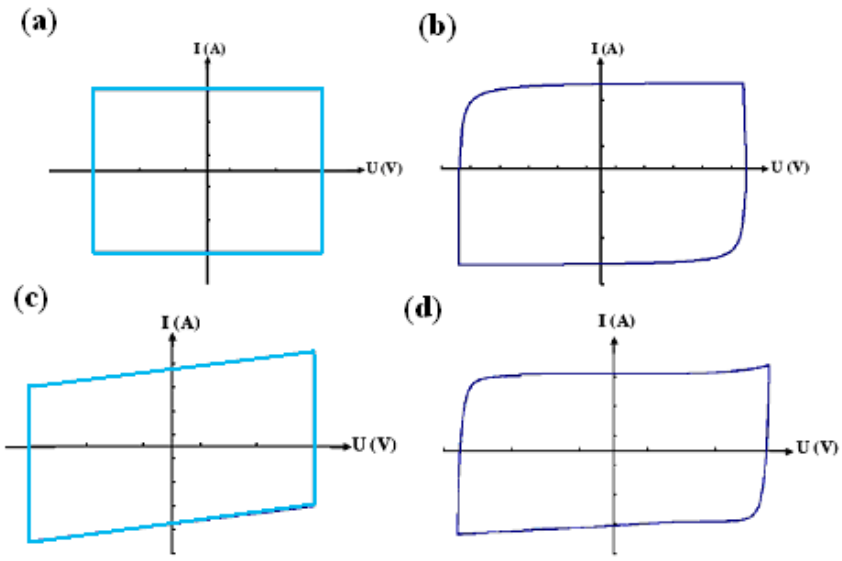


Figure II.19. *(a) Voltampérogramme d'un supercondensateur idéal, (b) d'un condensateur et d'une résistance montés en série, (c) ou en parallèle et (d) d'un supercondensateur réel* [23].

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

$$C(U) = \frac{2 \times i(U)}{V \times m} \qquad \text{Eq. 9}$$

Avec :

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

Le facteur 2 provient du fait que la capacité du supercondensateur résulte de la capacité des deux électrodes en série. Cependant la capacité de la matière active est la valeur qui permet la comparaison des différentes matières actives.

Le logiciel utilisé (Bio-logic EC-Lab V10.11) permet d'obtenir la variation de la charge accumulée (lors de la charge) ou récupérée (lors de la décharge) du supercondensateur en fonction du potentiel, ce qui donne une droite dont la pente permet de calculer la capacité (en F) ou la capacité massique (en $F.g^{-1}$) de la matière active :

$$C_m = \frac{2 \times p \times 3600}{m} \qquad \text{Eq. 10}$$

Avec :

p : Pente de la droite donnée par la variation de la quantité de charge en fonction du potentiel ($A.h.V^{-1}$) ; m : Masse de la matière active pour une électrode (g).

Le facteur 2 est dû au fait que les deux électrodes sont en série, le facteur 3 600 est dû à la conversion des unités. Pour calculer la capacité des électrodes, la méthode est la même : on trace l'évolution de la charge en fonction du potentiel de l'électrode.

La droite obtenue à une pente positive (lors de la charge) ou négative (lors de la décharge) $p^{+,-}$ et la capacité massique d'une électrode $C_m^{+,-}$ (en $F.g^{-1}$) est donnée par la formule :

$$C_m^{+,-} = \frac{p^{+,-} \times 3600}{m^{+,-}} \qquad \text{Eq. 11}$$

Avec :

$p^{+,-}$: Pente de la droite donnée par la quantité de charges (lors de la charge ou la décharge) en fonction du potentiel de l'électrode ($A.h.V^{-1}$) ; $m^{+,-}$: Masse de matière active de l'électrode considérée (g).

IV.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

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

Le choix du type de régulation, potentiostatique ou galvanostatique, au point de polarisation retenu pour la mesure de l'impédance est déterminé par la forme de la courbe I-E [24].

Ainsi, si l'on considère le signal perturbateur en notation complexe sous la forme :

$$X(t) = |X| \exp(j\omega t) \qquad \text{Eq. 12}$$

où $|X|$ est l'amplitude du signal, j le nombre imaginaire et ω la pulsation liée à la fréquence de modulation f par $\omega=2\pi f$.

La réponse du système à cette perturbation aura la même forme mais déphasé d'un angle φ :

$$Y(t) = |Y| \exp[j(\omega t + \varphi)] \qquad \text{Eq. 13}$$

La fonction de transfert définie par le rapport du signal de sortie sur le signal d'entrée est de la forme :

$$Z(\omega) = \frac{Y(\omega)}{X(\omega)} = |Z(\omega)| \exp(j\varphi) \qquad \text{Eq. 14}$$

Où $|X(\omega)|$ et $|Y(\omega)|$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes. $|Z(\omega)|$ est le module de la fonction de transfert.

Si $|X(\omega)|$ est un courant électrique et $|Y(\omega)|$ une tension, alors $|Z(\omega)|$ est une impédance ; cette dernière peut s'écrire aussi sous la forme :

$$Z(\omega) = \mathrm{Re}[Z(\omega)] + j\,\mathrm{Im}[Z(\omega)] \qquad \text{Eq. 15}$$

Avec :

La partie réelle $\mathrm{Re}[Z] = |Z(\omega)| \cos\varphi$

La partie imaginaire $\mathrm{Im}[Z] = |Z(\omega)| \sin\varphi$

Le module $|Z(\omega)| = \sqrt{[\mathrm{Re}(Z)]^2 + [\mathrm{Im}(Z)]^2}$

La spectroscopie d'impédance peut mettre en évidence les diverses étapes élémentaires d'un processus électrochimique sur la base de leur constante de temps. Le transfert de charges est

une réaction rapide qui se déroule à l'interface conduisant à la conduction ionique dans une solution et à la conduction électronique dans une électrode. Sa dépendance avec le potentiel est caractérisée par la résistance de transfert de charge (R_t). La rapidité de cette réaction est cependant shuntée par la présence de la capacité de double couche (C_d). Le couple R_t–C_d apparaît, en général, en fréquences élevées. Les phénomènes lents tels que le processus de diffusion ou l'adsorption se manifestent dans le domaine de fréquences plus basses.

Deux représentations sont possibles pour l'impédance électrochimique. La représentation de *Bode* consiste à tracer le logarithme décimal du module de *Z* ($|\omega|$) en fonction du logarithme décimal de la fréquence d'une part et le déphasage (φ) en fonction du logarithme décimal de la fréquence d'autre part. L'impédance peut être représentée aussi dans le plan complexe par un vecteur dont les coordonnées cartésiennes sont respectivement Re et -Im. Cette représentation paramétrique en fréquence est appelée diagramme de *Nyquist*. Il est important de noter les fréquences où l'impédance est définie dans cette présentation. Les Figures suivantes présentent un exemple de diagrammes d'impédance correspondant à des systèmes électrochimiques simples :

a. Transfert de charge :

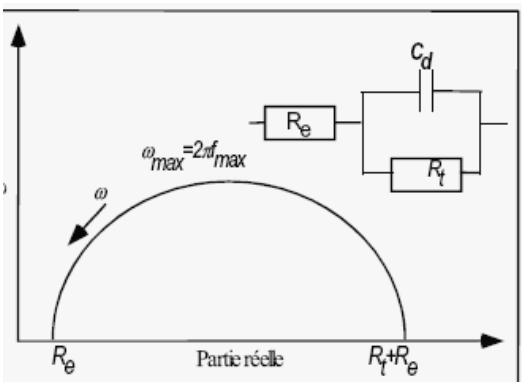


Figure II.20. *Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation.*

Seul le transfert de charge détermine la cinétique électrochimique. Dans ce cas, l'impédance représente un arc de cercle comme l'illustre la Figure II.20. Toutefois, il convient d'ajouter deux composantes dans ce cas de Figure qui sont la résistance d'électrolyte R_e, qui se trouve entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et qui apparaît du fait de la conductivité finie de l'électrolyte, et la capacité de double couche, qui est la charge d'espace à l'interface

électrolyte-électrode. En absence de toute autre réaction, la résistance de transfert s'identifie à la résistance de polarisation, qui est la pente de la courbe courant – potentiel stationnaire au point de fonctionnement (E_p, I_p).

b. Diffusion dans une couche d'épaisseur semi-infinie

Dans le diagramme de Nyquist (Figure II.21), apparaît ce qu'on appelle l'impédance de Warburg Z_W. Elle est représentée par un processus de transfert de charge à l'interface comme précédemment, mais suivi d'une droite de pente égale à 1. Ce diagramme correspond à la diffusion dans une couche d'épaisseur semi-infinie.

$$Z_W = \sigma.(j.\omega)^{-0.5}$$

$$avec : \sigma = \frac{R.T}{\sqrt{2}.n^2.F^2.A^2}\left[\frac{1}{D_{Ox}{}^{0.5}.C_{Ox,\infty}} + \frac{1}{D_{Red}{}^{0.5}.C_{Red,\infty}}\right]$$

D est le coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$), les indices Ox et Red indiquent respectivement une espèce oxydée et réduite, C_∞ la concentration au sein de la solution ($mol.cm^{-3}$).

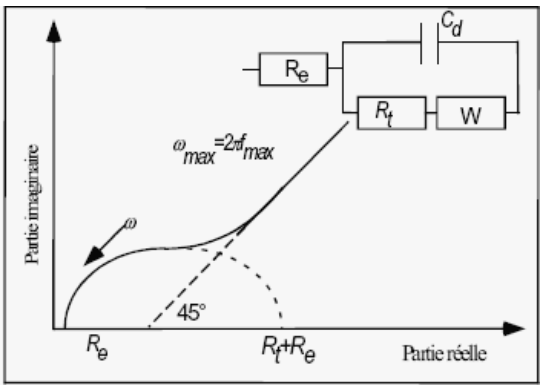


Figure II.21. *Impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche d'épaisseur semi-infinie.*

c. Diffusion dans une couche d'épaisseur finie

Aux fréquences élevées, le processus est régi par le transfert de charge, ce qui conduit au diagramme similaire à la Figure II.20. La limite à hautes fréquences de ce demi-cercle permet de déterminer la résistance d'électrolyte R_e. Aux moyennes et basses fréquences, apparaît l'impédance de Warburg. En effet, le profil de concentration dans un régime dynamique est amorti rapidement et l'impédance se comporte comme l'épaisseur de couche de diffusion semi infinie. A basses fréquences, le diagramme s'incurve et s'approche de l'axe des réelles.

Cette intersection donne accès à la résistance de polarisation R_p. Dans ce cas, l'interface métal/électrolyte peut être représentée par le circuit électrique équivalent représenté sur la Figure II.20. La mesure d'impédance nous permet donc de déterminer la résistance d'électrolyte R_e, la résistance de transfert de charge R_t, la résistance de polarisation R_p et la capacité de double couche C_d.

L'impédance de diffusion s'écrit alors de la façon suivante :

$$Z_D = 0.731.\frac{R_D}{1 + j.\omega.\tau_D} \qquad \text{Eq. 16}$$

τ_D est la constante de temps de diffusion.

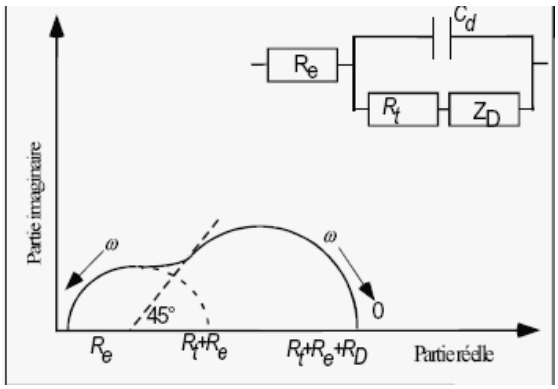


Figure II.22. *Impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie.*

Dans le cas des supercondensateurs, l'impédance peut être caractérisée par spectroscopie d'impédance complexe. A une tension donnée, une variation de tension sinusoïdale de faible amplitude et de fréquence f (pulsation ω) connue est appliquée à la cellule. La spectroscopie d'impédance électrochimique est obtenue par un balayage à différentes fréquences, typiquement entre 100 kHz et 1 mHz. La tension appliquée est de la forme suivante :

$$U = U_0 + \Delta Y.\sin(\omega t) \qquad \text{Eq. 17}$$

Avec :

U_0 : tension initiale du supercondensateur (V), dans toute notre étude U_0 est la tension en circuit ouvert de la cellule, voisine de 0 V ; ΔU : l'amplitude du signal (V) ; ω : la pulsation (Hz). $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence du signal.

La réponse à cette tension est un courant sinusoïdal d'amplitude ΔI déphasé d'un angle φ :

$$I(t) = I_0 + \Delta I.\sin(\omega t - \varphi) \qquad \text{Eq. 18}$$

Avec :

I_0 : courant initial du supercondensateur (A).

La tension appliquée et la réponse en courant peuvent également être mises sous forme complexe afin de faciliter les traitements mathématiques :

$$U(\omega) = U_m \exp(j\omega t) \qquad \text{Eq. 19}$$

$$I(\omega) = I_m \exp[j(\omega t + \varphi)] \qquad \text{Eq. 20}$$

L'impédance complexe est définie par le rapport entre la tension appliquée et la réponse en courant :

$$Z_\omega = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_m}{I_m}\exp(-j\varphi) \qquad \text{Eq. 21}$$

L'impédance complexe est composée d'une partie réelle, correspondant à la résistance, et d'une partie imaginaire, correspondant à la capacité. La variation d'impédance est généralement représentée dans le plan de Nyquist : l'opposée de la partie imaginaire de l'impédance (-Z") est tracée en fonction de sa partie réelle (Z') pour différentes fréquences (Figure II.23).

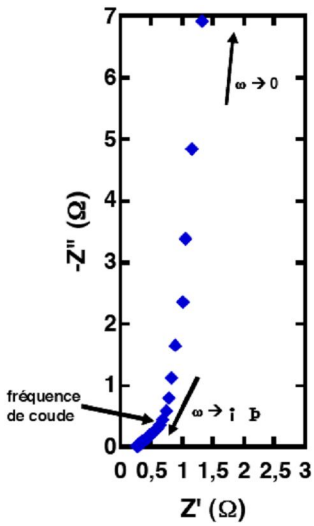


Figure II.23. *Diagramme de Nyquist d'un condensateur carbone/carbone* [23].

L'impédance complexe s'écrit alors $Z = Z' + jZ''$. Le modèle d'un supercondensateur, présenté dans la Figure II.24, est constitué d'une résistance et d'un condensateur montés en

série. Or l'impédance d'une résistance est un réel R et l'impédance d'un condensateur est un imaginaire $\frac{1}{jC\omega}$. L'impédance complexe d'un circuit RC est donc de la forme :

$$Z = R + \frac{1}{jC\omega} \qquad \text{Eq. 22}$$

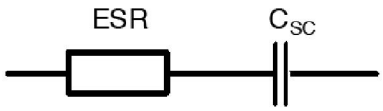


Figure II.24. *Schéma d'un circuit électrique représentant un supercondensateur carbone/carbone.*

L'équation 21 montre que, à haute fréquence ($\omega \to \infty$), l'impédance tend vers une résistance pure et que, à basse fréquence ($\omega \to \infty$), l'impédance tend vers une capacité pure.

Dans le cas d'un matériau supercapacitif tel que les polymères conducteurs ou les oxydes de métaux de transition, la partie à haute fréquence comprend uniquement les mouvements purement électroniques de transfert de charges. La résistance interne est la valeur de l'ESR lorsque la partie imaginaire est nulle. Elle correspond à la somme des résistances suivantes : résistances intrinsèques de la matière active et des collecteurs de courant, résistance de l'électrolyte dans le séparateur et les résistances de contact matière active/collecteur de courant. Lorsque la fréquence diminue, on distingue deux phénomènes : le transfert de charges lié au passage des électrons lors de la réaction redox, qui se caractérise par un demi-cercle, ainsi que la diffusion des ions dans l'électrolyte vers l'électrode qui se traduit par une droite d'angle 45°, dite droite de Warburg [25,26]. La partie à basses fréquences, qui correspond au comportement capacitif du supercondensateur, est caractérisée par une droite quasiment verticale et prend en compte tous les phénomènes cinétiques [25,26].

La fréquence à laquelle une transition entre les comportements capacitifs et résistifs du supercondensateur a eu lieu est appelée la fréquence de coude (Figure II.23).

• *Calcul de la capacité*

La capacité mesurée à basse fréquence est calculée de la façon suivante :

$$C = \frac{2}{\omega . \mathrm{Im}(Z)m} \qquad \text{Eq. 23}$$

Avec :

C : La capacité du supercondensateur ($F.g^{-1}$) ; ω: la pulsation (Hz) ; Im(Z) : La partie imaginaire de l'impédance (ω) ; m: La masse de matière active d'une électrode (g).

L'étude de la réactivité électrochimique des poudres de MnO_2 par voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique a été réalisée en utilisant un équipement Gamry, modèle FAS1. Ce potentiostat/galvanostat permet de mesurer un courant de l'ordre de 10-15 A, il est donc particulièrement bien adapté pour un système ayant une très grande impédance. Pour les mesures d'impédance, l'amplitude du signal alternatif est de 10 mV avec un balayage de fréquence de 10 KHz à 1mHz en raison de 10 points par décade. Les fichiers résultats ainsi obtenus, spécifiques au logiciel Gamry sont transformés en format Fracom (logiciel de gestion et de traitement des données développé au laboratoire LISE) pour des traitements numériques des données. Le boîtier et la cellule électrochimique sont placés dans une cage de Faraday pour minimiser les bruits électriques ambiants.

Dans le cas du supercondensateur de type Swagelok, les mesures de voltampérométrie cyclique ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat SP 300 (Bio-logic) contrôlé par le logiciel EC-Lab V 10.11. Les mesures d'impédance complexe ont été réalisées à l'aide de l'appareil de mesures d'interfaces diélectriques de marque Solatron Analytical 1296 associé à l'analyseur de réponse en fréquences 1255A (10 µHz à 20 MHz), ce qui permet de mesurer les courants ultra-faibles, donner des mesures d'impédances très précises, rapides et répétables. L'interface est utilisée avec une large gamme de matériaux incluant les polymères, le caoutchouc, les adhésifs, etc. L'ensemble est associé au logiciel Smart V3.0.1 qui permet l'analyse des résultats.

IV.2.1 Exploitation des résultats par un circuit électrique équivalent

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

Dans cette étude, l'ajustement des diagrammes expérimentaux a été réalisé à l'aide des logiciels Simplexe et Simad conçus au Laboratoire LISE par Hisasi Takenouti et Philippe Rousseau, respectivement.

Références Bibliographiques

[1] A.J. Boberts and R.C.T. Slade; Electrochim. Acta 55 (2010) 7460.

[2] H-e. Wang, Z. Lu, D. Qian, S. Fang, J. Zhang; J. Alloys Compd. 466 (2008) 250.

[3] L. Zhou, J. Zhang, J. He, Y. Hu, H. Tian; Mater. Res. Bull. 46 (2011) 1714.

[4] H. Guan, G. Chen, S. Zhang, Y. Wang; Mater. Chem. Phys. 124 (2010) 639.

[5] X. Zhang, W. Yang, J. Yang, D.G. Evans; J. Cryst. Growth 310 (2008) 716.

[6] M. Satoh, H. Ishikawa, K. Amano, E. Hasegawa, K. Yoshino; Synth. Met. 65 (1994) 39.

[7] A.H. Gemeay, R.G. El-Sharkawy, I.A. Mansour, A.B. Zaki; J. Colloid Interface Sci. 308 (2007) 385.

[8] V. Vivier, C. Cachet-Vivier, D. Michel, J.-Y. Nedelec, L.T. Yu; Synth. Met. 26 (2002) 253.

[9] V. Vivier, C. Cachet-Vivier, B.L. Wu, C.S. Cha, J. –Y. Nedelec, L.T. Yu; Electrochem. Solid-State Lett. 2 (1999) 385.

[10] C.S. Cha, C.M. Li, H.X. Yang, P.F. Liu; J. Electroanal. Chem. 368 (1-2) (1994) 47.

[11] M. Bozlar, F. Miomandre, J. Bai; Carbon 47 (2009) 80.

[12] S. Vaquero, R. Diaz, M. Anderson, J. Palma, R. Marcilla; Electrochim. Acta. 86 (2012) 241.

[13] M.M. Jaramillo, A. Mendoza, S. Vaquero, M. Anderson, J. Palma, R. Marcilla; Role of textural properties and surface functionalities of selected carbons on the electrochemical behaviour of ionic liquid based-supercapacitors; RSC Advances 2 (2012) 8439.

[14] H. Paqueton et J. Ruste ; Microscopie Electronique à Balayage : Principe et équipement ; Techniques de l'ingénieur, Référence P865, 10 mars (2006).

[15] B. Jouffrey et M. Karlik ; Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET)-Microscope, échantillons et diffraction ; Techniques de l'ingénieur, Référence M4134, 10 juin (2008).

[16] A-C. Gaillot ; Caractérisation structurale de la birnessite : Influence du protocole de synthèse ; Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier-Grenoble I, France (2002).

[17] N. Broll ; Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X ; Techniques de l'ingénieur, Référence P1080, 10 avril (1996).

Références Bibliographiques

[18] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denovel et J. Rouquerol ; Texture des matériaux pulvérulents ou poreux ; Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation, Référence P 1 050, 1-24 (2003).

[19] M. Delhaye, J. Barbillat, F. Fillaux, P. Dhamelincourt, D. Bougeard, G. Buntinx ; Spectrométrie Raman ; Techniques de l'ingénieur, Référence P2865 (1999).

[20] Spectroscopie Raman, Techniques spectrométriques, Publications de l'école des mines de Saint Etienne.

[21] P. Breuil, D. Di-Benedetto ; Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible ; Techniques de l'ingénieur, Référence P2795, mars (2007).

[22] R. De Levis ; Electrochim. Acta 8 (1963) 751.

[23] 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).

[24] H. Takenouti ; "Utilisation des mesures d'impédance Faradique à l'étude du mécanisme électrochimique de la corrosion de fer et de son inhibition"; Thèse de Doctorat (1974).

[25] M. H. Lechasseur ; Développement d'électrodes à base d'oxyde de manganèse (MnO_2) pour applications dans une supercapacité électrochimique ; Mémoire de maitrise en chimie, Montréal (2010).

[26] J. Li, L. Cui, X. Zhang; Appl. Surface Sci. 256 (2010) 4339.

Notre objectif est de synthétiser la variété cristallographique γ-MnO_2 nanostructuré afin de l'utiliser comme matériau d'électrode de générateurs électrochimiques. Dans le présent chapitre, nous allons présenter le protocole expérimental utilisé pour la synthèse du MnO_2, en étudiant l'influence de la température, de la durée de synthèse et de l'identité de l'oxydant sur la morphologie, la structure et la variété cristallographique du MnO_2 obtenu en utilisant différentes techniques physiques de caractérisation.

A la fin de ce chapitre, une discussion sur les conditions de synthèse chimique du MnO_2 nanostructuré sera présentée et nos résultats seront comparés à ceux déjà publiés dans la littérature.

I. Synthèse chimique du MnO_2 à différentes températures

I.1. Protocole expérimental

Nous avons synthétisé du MnO_2 par voie chimique, à partir d'une solution contenant $MnSO_4.H_2O$ (0,53 mol.L^{-1}) et l'oxydant $(NH_4)_2S_2O_8$ (0,53 mol.L^{-1}) dans 150 mL d'eau dé-ionisée. Cette solution a été mise dans un erlenmeyer fermé et portée à différentes températures de synthèse (60, 90 et 120 °C) pendant 24 h. Après filtration, les produits obtenus ont été rincés abondamment avec de l'eau dé-ionisée, et séchés à 60°C pendant 24 heures.

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats de la caractérisation morphologique, structurale et texturale des poudres synthétisées par différentes techniques physiques de caractérisation qui sont souvent préconisées dans ce type de recherche [1].

I.2. Caractérisation

I.2.1. Caractérisation morphologique et structurale

Les poudres obtenues ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique en transmission (MET) afin d'étudier leurs morphologies externe et interne, respectivement, et savoir si nous avons à faire à des structures nanométriques. L'analyse élémentaire a été réalisée par la spectroscopie dispersive en énergie (EDS). Les variétés cristallographiques ont été mises en évidence par diffraction des rayons X (DRX). Les résultats de l'analyse par MEB sont montrés sur la Figure III.1.

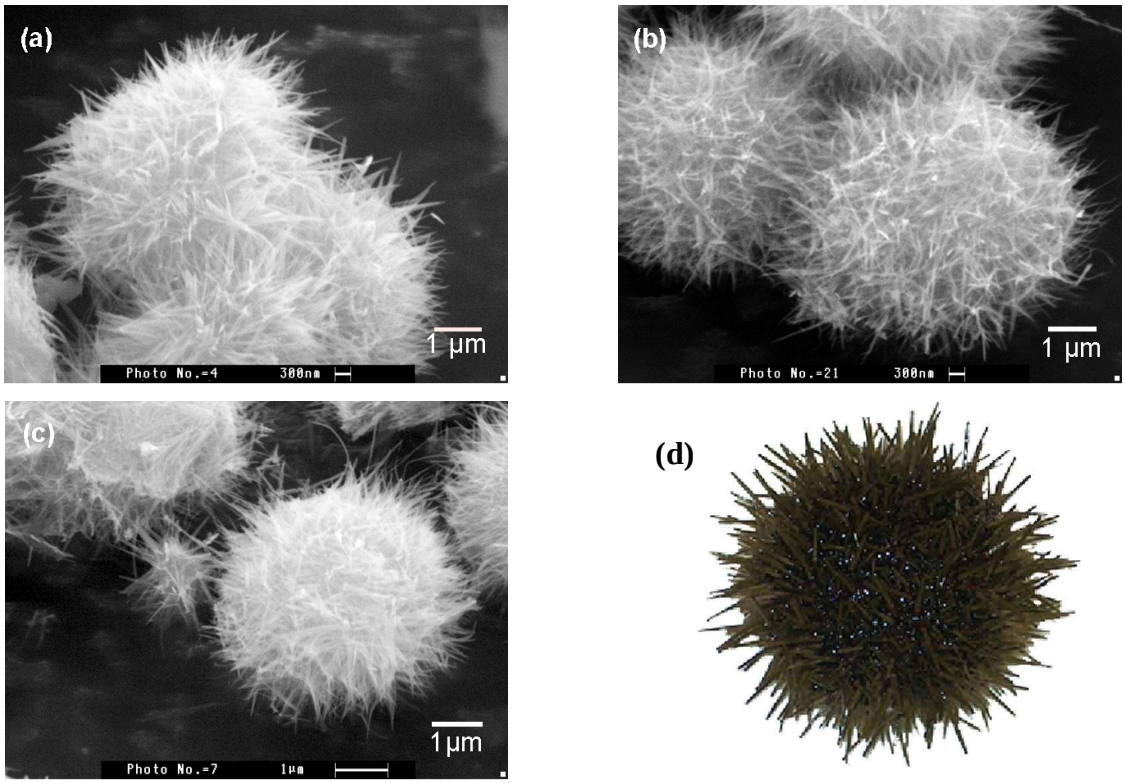


Figure III.1. *Images MEB des poudres de MnO_2 synthétisées à différentes températures : 60°C (a), 90°C (b), et 120°C (c). (d) photo d'un oursin de mer réel.*

Ces photos montrent que les poudres synthétisées ont pratiquement la même morphologie et se présentent sous forme d'oursins de mer de quelques µm de diamètre dont la surface est couverte de très nombreuses aiguilles assez fines. La même morphologie a été obtenue par voie hydrothermale par réaction entre $MnSO_4$ et $(NH_4)_2S_2O_8$ à 100 °C [2,3], et 85 °C [4], par réaction entre $MnCl_2.4H_2O$ et $(NH_4)_2S_2O_8$ à 90 °C pendant 12 h et 24 h [5] par réaction entre $KMnO_4$ et HNO_3 concentré à 120 °C pendant 6 h [6]. Cependant, nous avons remarqué que la même morphologie peut être synthétisée par deux méthodes différentes. En effet, nous avons constaté que des nanofils de diamètre de 10-50 nm ont été synthétisées par la méthode hydrothermale [7] et par la chimie douce [8], ce qui montre que la morphologie des produits dépend des conditions opératoires.

Nous avons remarqué qu'il n'y a pas une grande différence de morphologie entre ces trois poudres dans cette gamme de températures (Figure III.1). Cependant, il a été rapporté dans la littérature que l'élévation de la température affecte la morphologie des poudres de MnO_2. En effet, L. Zhou *et al.* ont rapporté que l'augmentation de la température à des valeurs supérieures à 120 °C conduit à un changement significatif de la morphologie des poudres de

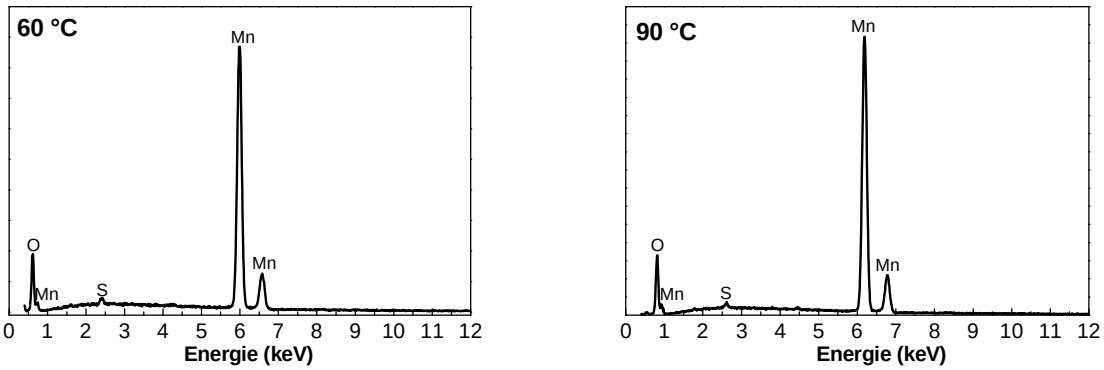
MnO_2 [5]. T. Gao *et al.* ont montré que cette morphologie change en nano-baguettes dispersées par synthèse de MnO_2 à 140 °C [3].

Dans les travaux réalisés par H. Guan *et al.*[9] et S.C. Pang *et al.*[10], le MnO_2 a été synthétisé par voie hydrothermale pour une durée de 24 h aux températures de 160 °C et 80 °C, respectivement. A la température de 160 °C, le MnO_2 synthétisé est sous forme de baguettes de quelques micromètres (µm). Cependant, à la température de 80 °C, le MnO_2 a la forme d'agrégats de nano-baguettes bien définies. Ce résultat montre que la température de synthèse accélère le processus de transformation d'agrégats de nano-baguettes en baguettes séparées avec l'augmentation de leurs dimensions.

Nous avons constaté que la synthèse de la variété γ- est favorable à des températures inférieures ou égales à 100°C car elle est très instable à hautes températures. En effet, M. Wei. *et al.* [8] ont rapporté la transformation de la variété γ-MnO_2 en variétés α- et β-MnO_2 aux températures de 140 et 170 °C, respectivement. La variété α- peut être synthétisée à des hautes températures dès les premières heures de synthèse mais l'augmentation du temps conduit à sa transformation en β-. En conclusion, la variété β-MnO_2 est la plus stable à hautes températures et pour de longues durées de synthèse.

Rappelons que la présence d'aiguilles dans notre produit de synthèse est synonyme de l'expansion de sa surface active. Ceci peut être mis à profit dans son utilisation en tant que matériau d'électrode.

Les résultats de l'analyse élémentaire des poudres synthétisées sont présentés à la Figure III.2. L'analyse montre l'apparition, sur les trois spectres, de pics intenses attribués au manganèse et à l'oxygène, présents en grandes proportions, qui constituent les éléments principaux du matériau MnO_2. 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.



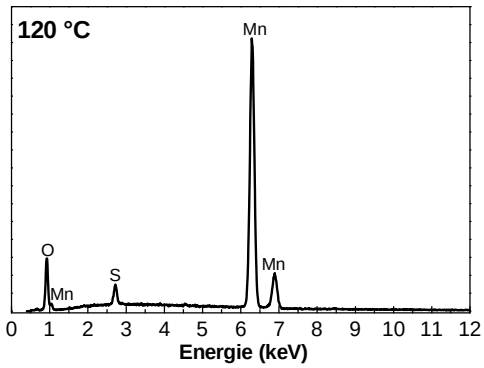


Figure III.2. *Spectres EDS des poudres de MnO_2 synthétisées à différentes températures.*

Les résultats de la caractérisation par MET des poudres obtenues après broyage sont présentés à la Figure III.3. Ces photos confirment les résultats obtenus par MEB et montrent clairement que les structures des poudres de MnO_2 synthétisées à différentes températures sont composées de nombreuses aiguilles de forme plate assez fine et pleine. Ces aiguilles ont des diamètres compris entre 20 et 50 nm et des longueurs de quelques centaines de nanomètres. Les résultats obtenus à l'aide de ces trois techniques différentes nous confirment que la synthèse par voie chimique, aux trois différentes températures, de poudres de MnO_2 de structure nanométrique a réussi.

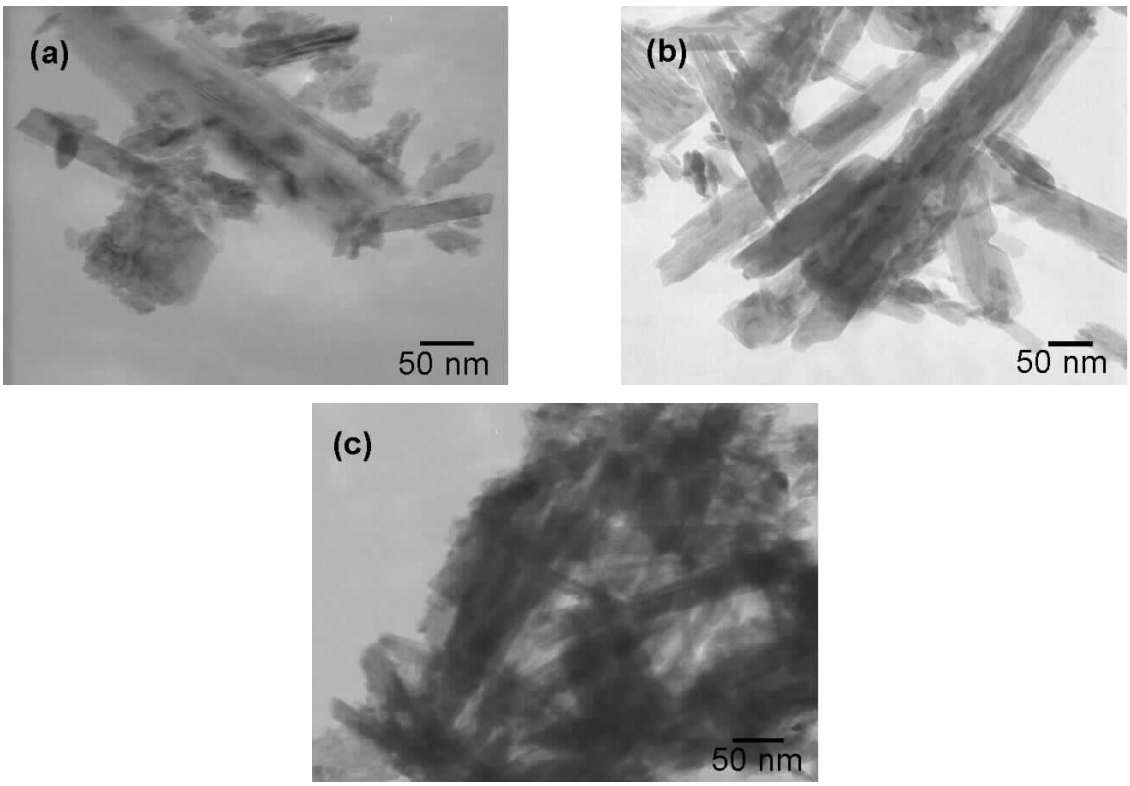


Figure III.3. *Images MET des poudres de MnO_2 synthétisées à différentes températures : 60°C (a), 90°C (b), et 120°C (c).*

La diffraction des rayons X est une technique importante dans ce chapitre car elle nous dévoile les variétés cristallographiques que nous avons synthétisées. Les résultats de DRX des poudres de MnO_2 synthétisées à différentes températures sont présentés dans la Figure III.4. Notons que l'identification des pics a été réalisée en comparant les valeurs des indices hkl de chaque pic aux fiches ASTM. Nous avons présenté les valeurs correspondantes pour chacun des pics.

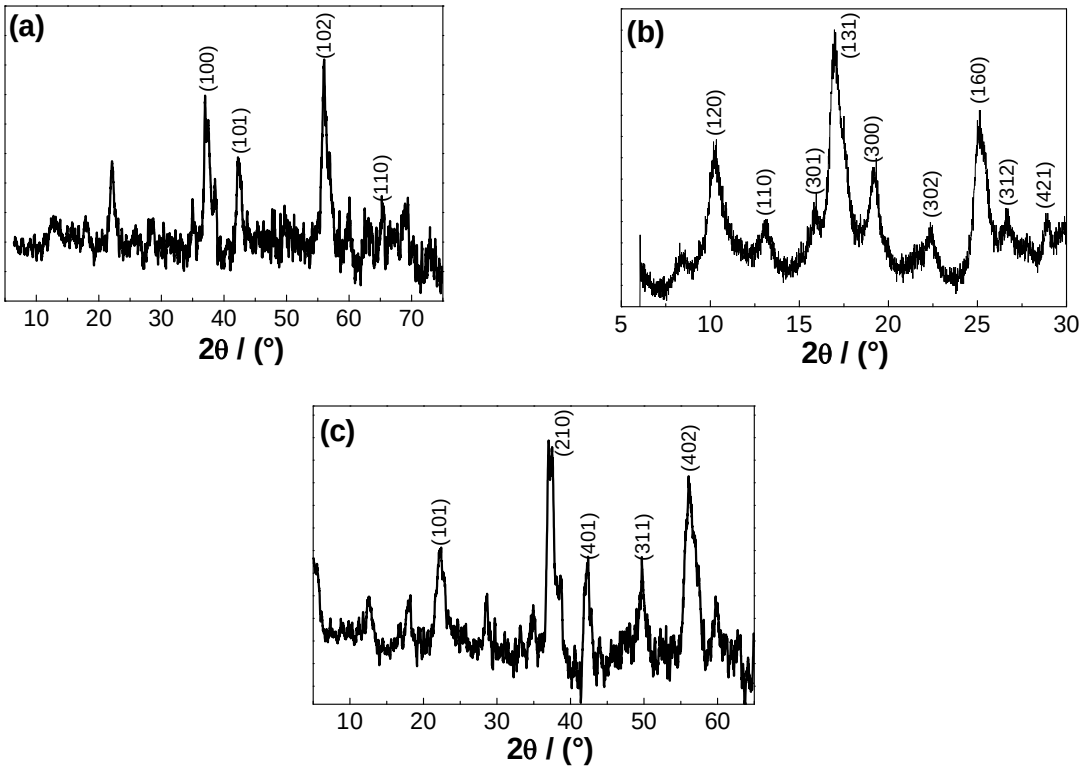


Figure III.4. *Diffractogrammes des poudres de MnO_2 synthétisées à différentes températures : 60°C (a), 90°C (b), et 120°C (c).*

Nous remarquons en examinant le diffractogramme relatif au MnO_2 synthétisé à 90°C, la présence des pics correspondants aux valeurs hkl 120, 131, 300, 160, et 421. Ces valeurs indiquent qu'il s'agit bien de la variété cristallographique γ-MnO_2 selon la fiche ASTM (JCPDS Card N° 14-0644). Dans le travail réalisé par M. Zhou *et al.* [11], le MnO_2 a été synthétisé par réaction entre $MnCl_2.4H_2O$ et $(NH_4)_2S_2O_8$ à une température de 90°C pendant 24 h. Le diffractogramme correspondant a révélé la présence de pics intenses aux valeurs hkl

120, 131, 300, 160 et 421. Ces chercheurs ont attribué ces pics à la formation de MnO_2 de la variété cristallographique (γ), ce qui corrobore nos résultats.

Nous remarquons sur le même diffractogramme (b) de la Figure III.4 la présence de pics moins intenses correspondants aux valeurs hkl 301, 312 et 302, qui sont attribués à la variété β-MnO_2 (Ramsdellite) selon la fiche ASTM (JCPDS Card N° 39-0375). Le pic correspondant à la valeur hkl 110 est attribué à la variété β-MnO_2 (Pyrolusite) selon la fiche ASTM (JCPDS Card N° 24-0735). Ces résultats obtenus montrent que la poudre de MnO_2 synthétisée à 90 °C est constituée majoritairement de la variété cristallographique γ-MnO_2 formée en présence des deux variétés de β-MnO_2, à savoir, Ramsdellite et Pyrolusite.

Sur le diffractogramme (a) de la Figure III.4 relatif au MnO_2 synthétisé à 60 °C, les pics présents aux valeurs hkl 100, 101, 102 et 110 correspondent à la variété cristallographique ε-MnO_2 (Akhtenskite) selon P. De Wolff [12]. A.J. Roberts *et al.* [13] ont synthétisé le MnO_2 par voie chimique et les résultats de DRX ont montré la présence des pics intenses aux valeurs hkl 100, 101 et 102. Ces auteurs ont attribué ces valeurs à la variété cristallographique ε-MnO_2 selon la référence (JCPDS N° 00-030-0820), ce qui confirme nos résultats.

Le diffractogramme (c) de la Figure III.4 relatif au MnO_2 synthétisé à 120 °C révèle la synthèse de la variété cristallographique β-MnO_2 (Ramsdellite) montrée par les pics intenses correspondants aux valeurs hkl 210, 401, et 402 selon la fiche ASTM (JCPDS Card N° 39-0375). Dans les travaux de Sorem [14] et D. Yuping *et al.* [15], la variété cristallographique β-MnO_2 a été synthétisée par voie hydrothermale par réaction entre $MnSO_4$ et $(NH_4)_2S_2O_8$ à 120°C pour des durées de 24 h et 48 h. X. Wang et Y. Li [16] ont synthétisé à partir de $MnSO_4$ et $(NH_4)_2S_2O_8$ la variété γ-MnO_2 à 90 °C et la variété β-MnO_2 à 140 °C, ce qui corrobore nos résultats et montrent que la température de synthèse affecte la variété cristallographique de MnO_2.

Il a été rapporté dans la littérature la synthèse de la variété α-MnO_2 par réaction entre $MnSO_4$ et $KMnO_4$ à 140 °C pendant 12 h [17] et à 160 °C pendant 2 h [9], ce qui montre que l'augmentation de la température accélère le processus de formation de la variété α-MnO_2. Néanmoins, ces auteurs [9] ont constaté la transformation de la variété α-MnO_2 à la variété β-MnO_2 au bout de 48 h, ce qui montre également que la durée de synthèse influe aussi sur la structure de MnO_2.

I.2.2. Caractérisation texturale

I.2.2.1. Isothermes d'adsorption/désorption

La détermination de la texture des poudres de MnO_2 est basée sur les isothermes d'adsorption/ désorption obtenues avec le diazote à 77 K. Rappelons que la texture d'une poudre peut être définie par sa surface spécifique, son volume poreux et la taille de ses pores. Le principe de cette technique est présenté dans le chapitre II.

Les isothermes d'adsorption/désorption du N_2, enregistrées pour les poudres de MnO_2 synthétisées à différentes températures, sont présentées à la Figure III.5.

Les trois isothermes obtenues sont caractérisées par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre relative et qui se termine par un point d'inflexion. Généralement, les isothermes caractérisées par un palier de saturation sont caractéristiques des adsorbants mésoporeux dans lesquels il y a eu une condensation capillaire. Le palier de saturation indique que, malgré l'augmentation de la pression relative, il n'y a plus d'adsorption. Cela est interprété par le fait que les mésopores, dans lesquelles a eu lieu une condensation capillaire [18], ne sont plus disponibles pour l'adsorption. Nous remarquons que le processus de la désorption dans ce cas n'est pas réversible, ce qui est caractérisé par l'enregistrement d'une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption. La boucle d'hystérésis (déformation de l'isotherme) observée, dans les trois cas, est reliée à des phénomènes de condensation (durant l'adsorption) et d'évaporation (durant la désorption) capillaire à basse pression relative dans le centre du pore [19].

Les trois isothermes ainsi observées sont du type IV et de forme H3, selon la classification de l'IUPAC, et sont caractéristiques de matériaux mésoporeux. Nous notons la présence d'une concavité pour les faibles pressions relatives ce qui montre que l'adsorption est plus forte dans les micropores en raison de la forte interaction entre le diazote et la poudre de MnO_2, suivie d'une asymptote horizontale relative au remplissage des mésopores.

La présence d'une boucle d'hystérésis à hautes pressions souligne une homogénéité des proportions des différentes tailles de pores de la poudre majoritairement composées de mésopores. Nous constatons que la boucle d'hystérésis pour les poudres de MnO_2 synthétisées à 60, 90 et 120°C naît respectivement aux valeurs de pressions relatives de 0,54, 0,52 et 0,67. La valeur la plus basse est enregistrée dans le cas de MnO_2 synthétisé à 90°C, ce qui montre que la texture de cette poudre est bien définie et que sa mésoporosité est plus importante que celles des deux autres poudres synthétisées à 60 et 120°C. Pour confirmer ce

résultat, nous allons étudier la distribution de la taille des pores dans les trois poudres de MnO_2 par la méthode BJH.

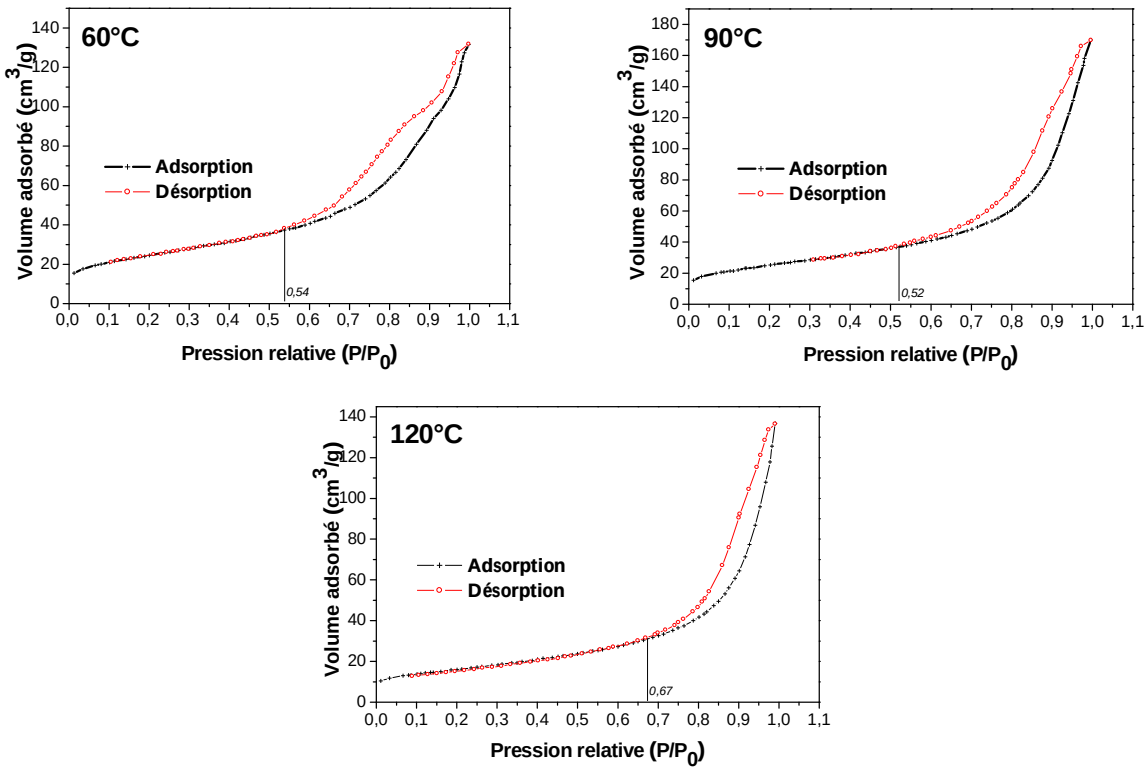


Figure III.5. *Isothermes d'adsorption/désorption du N_2 sur des poudres de MnO_2 synthétisées à différentes températures.*

I.2.2.2. Distribution de la taille des pores (B.J.H.)

La méthode utilisée pour étudier la distribution de la taille des pores des poudres de MnO_2 est la méthode de Barret, Joyner et Halenda, plus connue sous les initiales B.J.H. Cette méthode consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption/désorption de N_2 à 77 K de type IV.

La distribution de la taille des pores dans les trois poudres est illustrée à la Figure III.6. Cette dernière révèle que la poudre synthétisée à 60 °C présente une large distribution de pores dont le diamètre varie de 2 à 30 nm avec un maximum aux environs de 10 nm, et qui correspond à un volume de pores de l'ordre de 0,24 $cm^3.g^{-1}$. Un petit volume de macropores a été enregistré. La poudre synthétisée à 90 °C présente une distribution plus large de mésopores dont le diamètre varie entre 2 et 50 nm avec un maximum à 30 nm, correspondant à un volume de pores de 0,26 $cm^3.g^{-1}$. Une distribution étroite de macropores, dont le volume maximal est enregistrée à 0,23 $cm^3.g^{-1}$. Dans le cas de la poudre synthétisée à 120°C, nous

remarquons une distribution de mésopores de 6-50 nm dont le maximum est atteint à 30 nm correspondant à un volume de 0,18 $cm^3.g^{-1}$. Les micropores sont présents dans la poudre de MnO_2 synthétisée à 90°C plus que dans celles synthétisées à 60 et 120°C. Tous ces résultats montrent que la poudre de MnO_2 synthétisée à 90°C présente la plus large distribution de mésopores par rapport aux deux autres poudres, ce qui corrobore les conclusions tirées à partir des isothermes d'adsorption/désorption du N_2.

Nous pouvons conclure qu'à une température de 60 °C, les mésopores de diamètre compris entre 2 et 30 nm sont formés avec la présence d'un petit volume de macropores. L'augmentation de la température à 90 °C conduit à l'élargissement des mésopores qui atteignent alors des diamètres qui varient entre 2 et 50 nm, ainsi qu'à l'augmentation de leur volume. Nous remarquons aussi l'augmentation du volume de macropores qui atteint une valeur de 0,23 $cm^3.g^{-1}$. Au-delà de cette température, c'est-à-dire à 120°C, la taille et le volume des micropores, des mésopores et des macropores diminuent. Ces résultats montrent que la température de synthèse affecte la texture des poudres de MnO_2 en provoquant un changement dans la distribution de ses pores. Les mêmes constatations ont été rapportées par J.B. Arnott *et al.*[20] dans le cas de MnO_2 synthétisé par voie électrochimique.

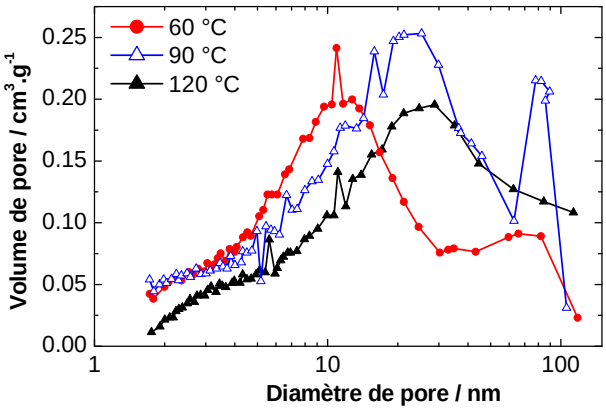


Figure III.6. *Distribution de la taille des pores dans les poudres de MnO_2, synthétisées à différentes températures, selon la méthode (BJH).*

I.2.2.3. Surface spécifique (B.E.T.)

La surface spécifique des poudres a été déterminée à l'aide de la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T.) et les résultats sont présentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Valeurs des surfaces spécifiques des poudres de MnO_2 synthétisées à différentes températures.

Température (C°)	60	90	120
Aire BET ($m^2.g^{-1}$)	*88,5*	*90,8*	*56,4*

Comme nous l'avons constaté auparavant, la température de synthèse influe sur la texture des poudres de MnO_2 en provoquant un changement dans la distribution et les dimensions de ses pores et par conséquent sur leurs surfaces spécifiques comme le montre le tableau III.1. Nous avons expliqué auparavant que l'augmentation de la température de 60 à 90 °C engendre l'augmentation du volume de mésopores et l'apparition de macropores dans la poudre synthétisée à 90 °C comme le montre la Figure III.6. Ceci a engendré une augmentation de la surface spécifique de la poudre de MnO_2 de 88,5 à 90,8 $m^2.g^{-1}$. Cependant, l'augmentation de la température à 120 °C provoque la diminution de la taille des pores et de leurs volumes et par conséquent la surface spécifique diminue à la valeur de 56,4 $m^2.g^{-1}$ comme le montre le tableau III.1. J.B. Arnott *et al.* ont rapporté que l'augmentation de la température provoque la diminution de la surface active du MnO_2. Ceci est dû à l'assemblage des pores et par conséquent à la diminution de leurs tailles [20].

II. Synthèse chimique du MnO_2 à différentes durées

II.1. Protocole expérimental

Le MnO_2 a été synthétisé par voie chimique à partir d'une solution contenant $MnSO_4.H_2O$ (0,53 $mol.L^{-1}$) et l'agent oxydant $(NH_4)_2S_2O_8$ (0,53 $mol.L^{-1}$) dans 150 mL d'eau dé-ionisée. Cette solution a été mise dans un erlenmeyer bien fermé et portée à une température de 90°C pour différentes durées de synthèse (6, 18 et 24 h). Les produits obtenus ont été filtrés, rincés abondamment avec l'eau dé-ionisée, et enfin séchés à 60 °C pendant 24 h.

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats des caractérisations morphologique, structurale et texturale de ces poudres.

II.2. Caractérisation

II.2.1. Caractérisation morphologique et structurale

Les résultats de l'analyse morphologique externe obtenus par la technique SEM-FEG sont montrés à la Figure III.7. Les photos présentées montrent que les poudres synthétisées ont

toutes la forme d'un oursin de mer constitué d'amas approximativement sphériques d'aiguilles enchevêtrées. Nous remarquons que le nombre de ces aiguilles et leurs dimensions varient avec la variation de la durée de synthèse.

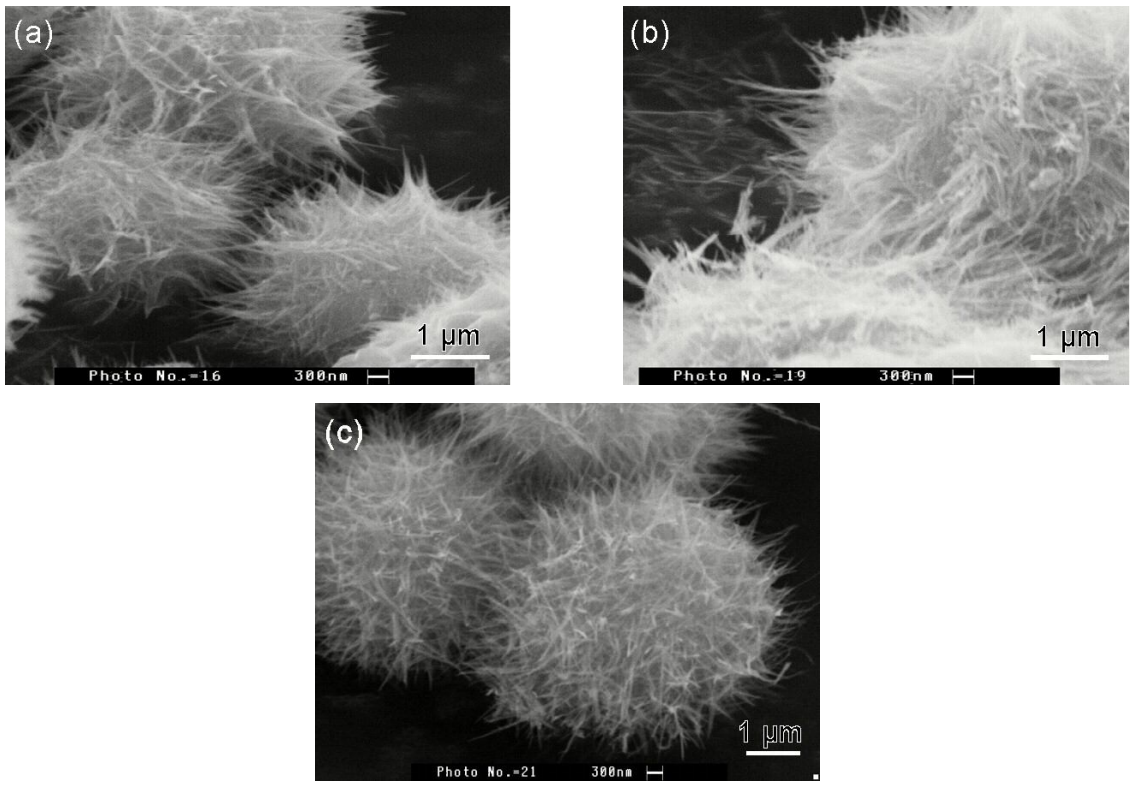


Figure III.7. *Images SEM-FEG des poudres de MnO_2 synthétisées à différentes durées : 6 h (a), 18 h (b) et 24 h (c).*

L'analyse élémentaire présentée à la Figure III.8 confirme la synthèse chimique du MnO_2 montrée par la présence des pics intenses correspondants aux éléments manganèse et oxygène qui constituent le MnO_2. L'élément soufre qui représente un constituant de la solution de synthèse apporté par les ions sulfates et présent sur les spectres et peut être enlevé par un rinçage plus abondant.

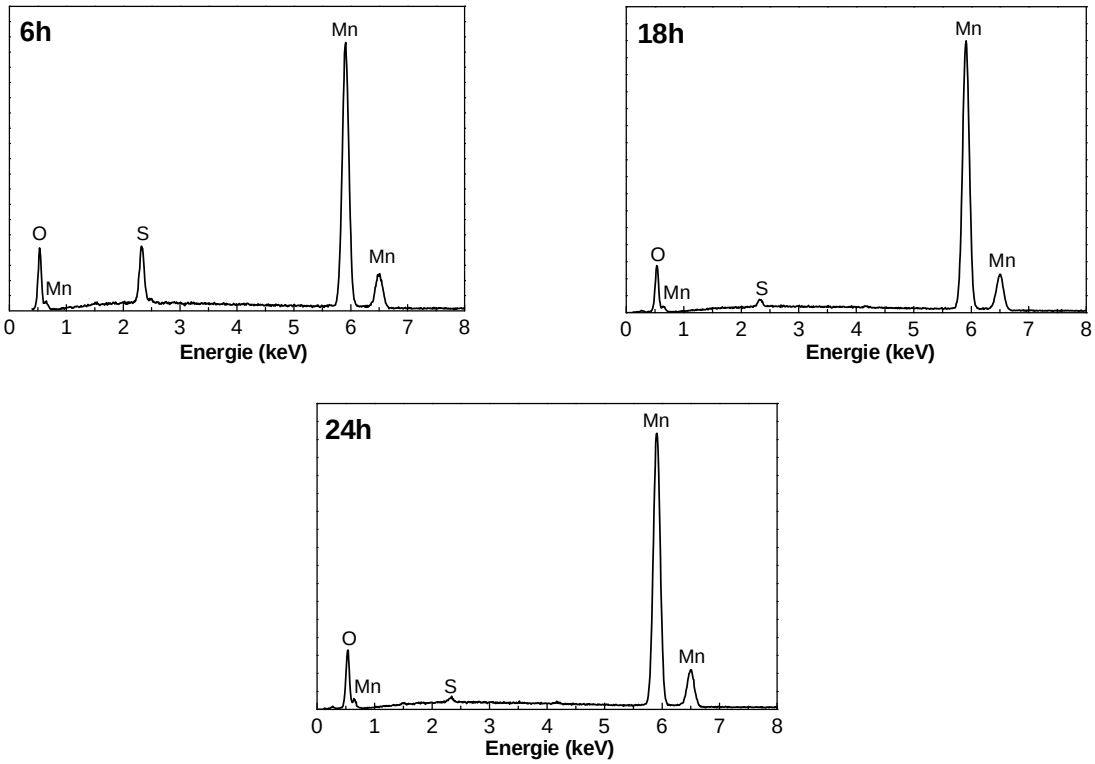


Figure III.8. *Spectres EDS des poudres de MnO_2 synthétisées à différentes durées de synthèse.*

L'analyse de la morphologie de ces poudres par la technique MET est présentée à la Figure III.9. Ces images montrent que la poudre synthétisée pendant 6 h est sous forme d'amas d'aiguilles très fines. Quand la température utilisée est de 18 h, (Figure III.9 (b)), nous observons aussi la présence d'amas d'aiguilles mais le nombre et les dimensions des aiguilles ont augmenté. L'accroissement de la durée de synthèse à 24 h conduit à l'apparition de plusieurs aiguilles de forme plate assez fines et bien cristallisées comme le montre la Figure III.9 (c). Ces aiguilles ont des largeurs de quelques dizaines de nanomètres et des longueurs de quelques centaines de nanomètres.

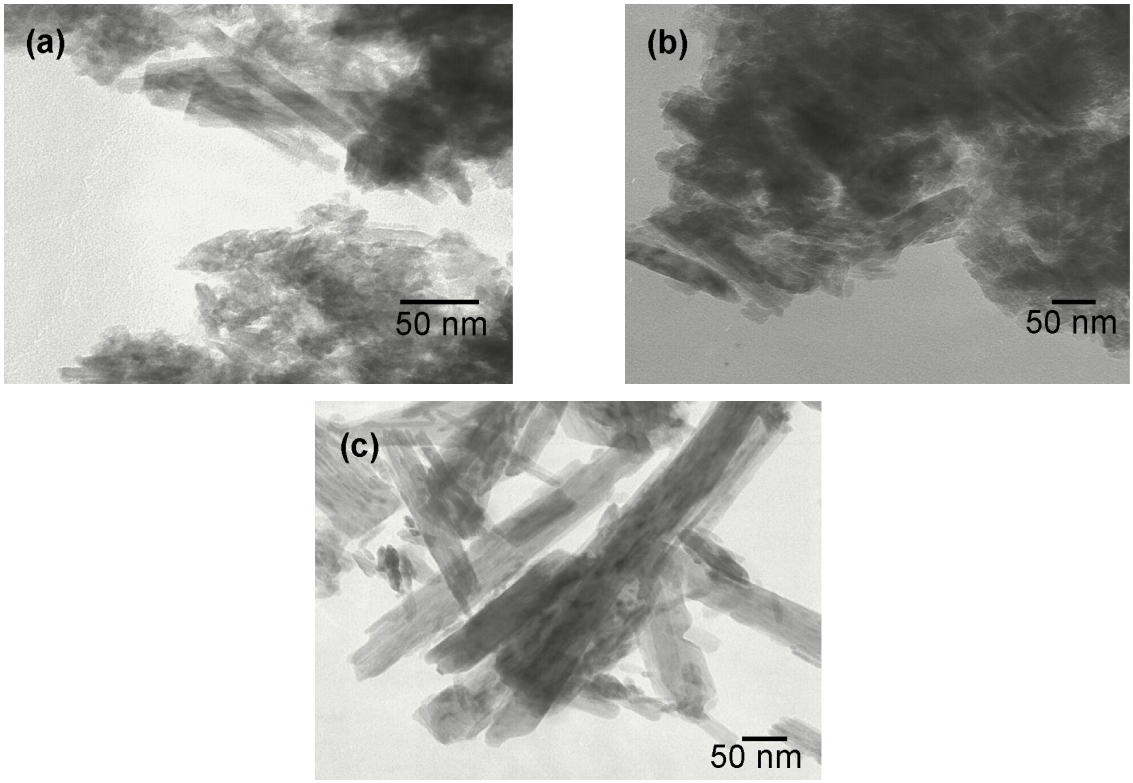
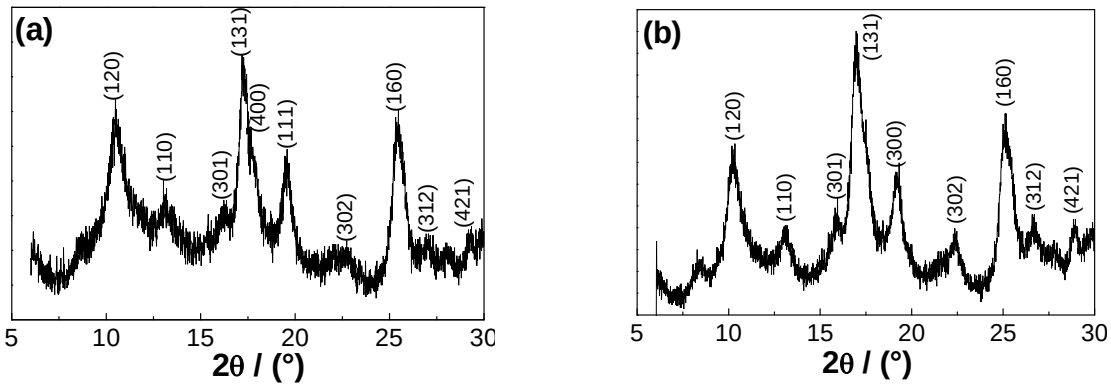


Figure III.9. *Images MET des poudres de MnO_2 synthétisées à différentes durées : 6 h (a), 18 h (b), et 24 h (c).*

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X des poudres de MnO_2 synthétisées pour des durées de 6 h et 24 h sont présentés à la Figure III.10. Rappelons que, dans la première partie de ce chapitre, la synthèse de MnO_2 à différentes températures (60, 90 et 120 °C) a été réalisée pour une durée de synthèse de 24 h. Dans cette deuxième partie, nous avons synthétisé le MnO_2 à 90 °C pour différentes durées (6, 18 et 24 h).



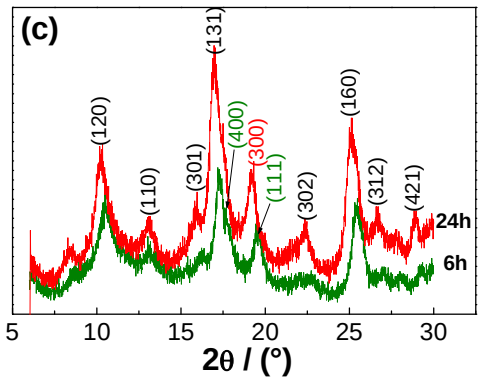


Figure III.10. *Diffractogrammes des poudres de MnO_2 synthétisées à deux différentes durées : 6 h (a), 24 h (b) et leur superposition (c).*

Nous remarquons sur la Figure III.10 (a) la présence de pics aux valeurs hkl 120, 131, 160, 421 caractéristiques de la variété cristallographique γ-MnO_2. La variété cristallographique de β-MnO_2 (Ramsdellite) est représentée par les pics aux valeurs hkl 301, 400, 302, 312 selon la fiche ASTM (JCPDS Card N° 39-0375). Les valeurs hkl 110 et 111 sont attribuées à la variété cristallographique β-MnO_2 (pyrolusite) selon la fiche ASTM (JCPDS Card N° 24-0735). A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que le MnO_2 synthétisé pour une durée de 6 h s'agit de la variété cristallographique γ-MnO_2 avec la présence des deux autres variétés de β-MnO_2 (Ramsdellite et Pyrolusite).

Cependant, avec l'augmentation de la durée de synthèse à 24 h, nous remarquons la disparition des pics aux valeurs 111 et 400 présents sur le diffractogramme de la Figure III.10(a). Nous remarquons aussi l'apparition d'un nouveau pic à la valeur 300 sur le diffractogramme de la Figure III.10 (b).

Nous constatons à partir de la superposition des diffractogrammes (a) et (b) que la durée de synthèse influence la structure de MnO_2. Hormis les pics aux valeurs hkl 111, 400, et 300, nous remarquons l'augmentation de l'intensité de tous les autres pics avec l'augmentation de la durée de synthèse, ce qui montre que la durée de synthèse améliore la cristallinité des matériaux préparés et que la variété cristallographique γ-MnO_2 a été obtenue dès les premières heures de synthèse. D. Yuping *et al.* [15] ont étudié la synthèse de MnO_2 à partir de $MnSO_4$ et $(NH_4)_2S_2O_8$ à 120 °C pour différentes durées (1, 2, 4, 12, 24, et 48 h). Ces auteurs ont observé des microsphères de diamètre de 2-3 µm synthétisées pour une durée de 1 h correspondant à la variété γ-MnO_2. L'augmentation de la durée de synthèse de 2 à 12 h conduit à la transformation des microsphères en une morphologie similaire à des oursins dont les

dimensions de ses aiguilles augmentent au cours du temps de synthèse et qui sont constituées de différentes variétés de MnO_2 (γ/α/β). Pour des durées de 24 h et 48 h les oursins sont transformés en nano-baguettes dispersées ayant des diamètres de 50 à 70 nm (β-MnO_2). De la même manière, dans le travail de H. Guan *et al*. [9], le MnO_2 a été synthétisé à partir de $MnSO_4$ et $KMnO_4$ à 160°C pour des durées de 2, 8, 24 et 48 h. Les résultats ont montré que pour une durée de 2 h, la variété α-MnO_2, sous forme de microsphères composées de plusieurs nanofils, a été synthétisée. L'augmentation de la durée de synthèse engendre la formation de nano-baguettes constituées majoritairement de la variété β, avec une faible présence de la variétéα, et à la synthèse de la variété pure de β-MnO_2 au bout de 48 h.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que la température et la durée de synthèse affectent largement la morphologie et la structure des poudres de MnO_2.

II.2.2. Caractérisation texturale

II.2.2.1. Isothermes d'adsorption/désorption

Les isothermes d'adsorption/désorption du N_2 enregistrées pour les poudres de MnO_2 synthétisées à différentes durées de synthèse sont présentées sur la Figure III. 11.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans la première partie de ce chapitre, ce qui montre que ces trois isothermes sont du type IV et de forme H3 selon le classement de l'IUPAC présenté dans le chapitre II.

Les trois isothermes sont caractérisées par une augmentation graduelle de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre relative et qui se termine par un point d'inflexion à des valeurs de pressions élevées, caractéristique des adsorbants mésoporeux. Le processus de la désorption dans ce cas n'est pas réversible ce qui est caractérisé par une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

Nous remarquons que la boucle d'hystérésis des poudres synthétisées pour 6, 18 et 24 h apparaît aux valeurs de pressions relatives de 0,57, 0,54 et 0,52 respectivement et que sa forme est modifiée progressivement. En effet, au fur et à mesure que la durée de synthèse augmente, la boucle d'hystérésis s'étale sur une gamme de pressions relativement plus large, ce qui suggère que la distribution des tailles de pores est assez large avec une mésoporosité importante.

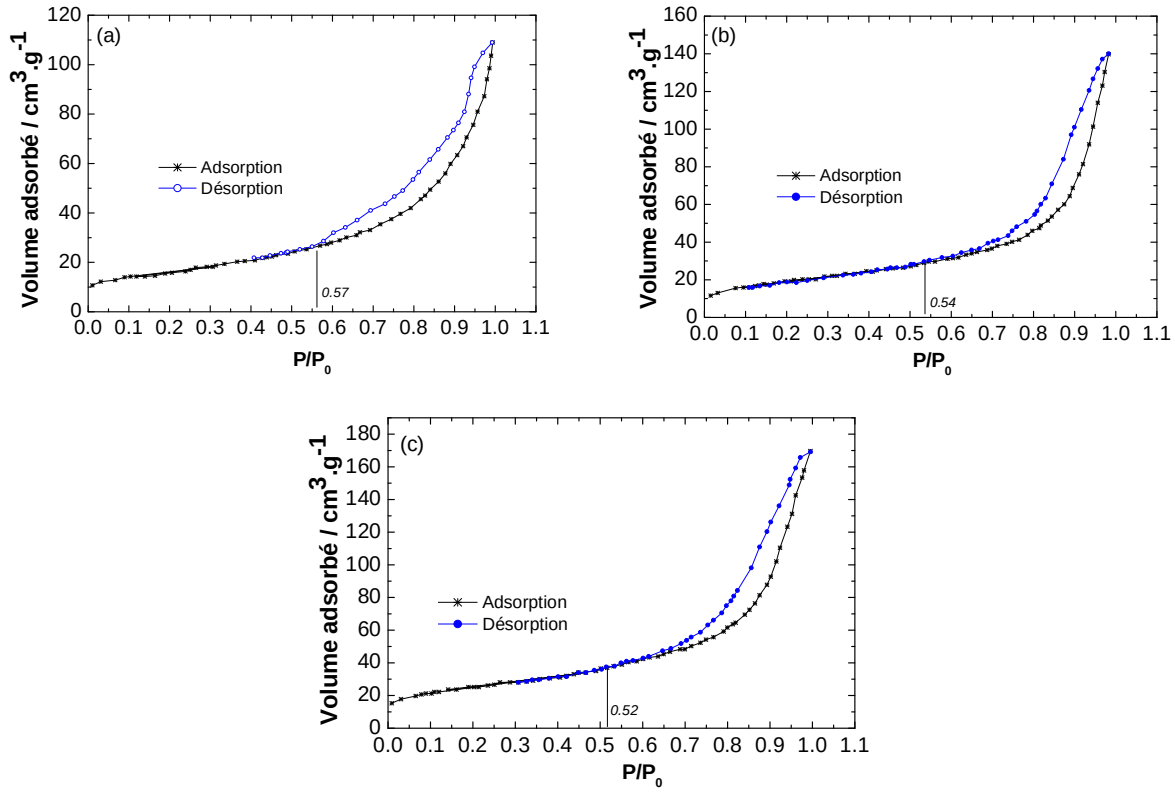


Figure III.11. *Isothermes d'adsorption/désorption du N_2 des poudres de MnO_2 synthétisées à différentes durées.*

II.2.2.2. Distribution de la taille des pores (B.J.H.)

La distribution de la taille des pores des poudres de MnO_2 synthétisées pour différentes durées a été déduite des isothermes d'adsorption/désorption. Elle est présentée sur la Figure III.12.

Sur cette Figure, nous remarquons que les trois poudres présentent une quantité importante de pores de diamètres compris entre 2 et 50 nm, ce qui est caractéristique d'un matériau mésoporeux.

Les résultats montrent que la poudre synthétisée avec un temps de réaction de 6 h présente une distribution de pores dont le diamètre varie de 2 à 50 nm avec un maximum à 15 nm qui représente un volume de 0,13 $cm^3.g^{-1}$. Un volume très faible de macropores et une absence quasi-totale de micropores ont été observés. La poudre synthétisée avec un temps de réaction de 18 h présente la même distribution de mésopores que la précédente mais avec un volume plus important. En effet, nous remarquons que le maximum est atteint à une valeur de 30 nm correspondant à un volume de 0,22 $cm^3.g^{-1}$. Nous remarquons aussi une légère augmentation du volume de micropores et de macropores par rapport à la poudre synthétisée pour 6 h. Pour la poudre synthétisée pour une durée de 24 h, nous remarquons une large distribution de

mésopores dont le maximum est enregistré à une valeur de 25 nm correspondant à un volume de 0,26 $cm^3.g^{-1}$. Une augmentation prononcée de macropores et une légère augmentation de micropores par rapport aux deux précédentes poudres ont été observées.

A partir de ces résultats, nous constatons que la durée de synthèse affecte la texture des poudres de MnO_2. En effet, son augmentation engendre l'augmentation de la taille des mésopores et de leurs volumes, et l'apparition de macropores, ce qui conduit à la synthèse de matériaux présentant une mésoporosité importante.

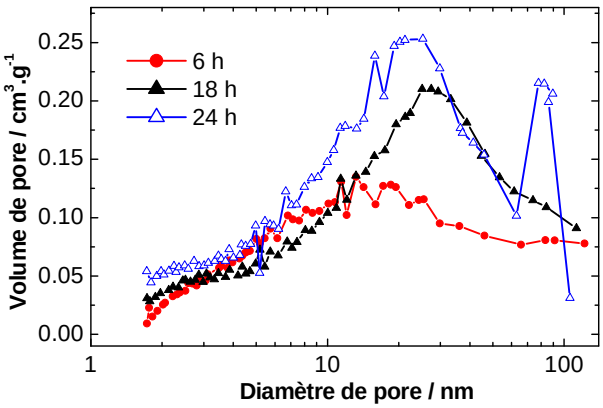


Figure III.12. *Distribution des pores dans les poudres de MnO_2 synthétisées à différentes durées établie à l'aide de la méthode (BJH).*

II.2.2.3. Surface spécifique (B.E.T.)

A partir des isothermes d'adsorption/désorption du N_2, nous pouvons déterminer les valeurs de la surface spécifique de ces poudres dans le domaine des pressions relatives comprises entre 0,06 et 0,2 où l'équation BET est vérifiée.

Nous avons utilisé la même méthode décrite dans la première partie de ce chapitre et les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau 2.

Tableau III.2. Valeurs des surfaces spécifiques des poudres de MnO_2 synthétisées à différentes durées.

Durée (h)	6	18	24
Aire BET ($m^2.g^{-1}$)	*57*	*68*	*90,8*

A partir de ces résultats, nous constatons que la surface spécifique des poudres de MnO_2 augmente avec l'augmentation de la durée de synthèse pour atteindre une valeur de 90,8$m^2.g^{-1}$ pour une durée de 24 h. Ces résultats confirment les conclusions tirées des isothermes

d'adsorption/désorption du N_2 et de la distribution de la taille des pores. En effet, l'augmentation progressive de la mésoporosité et l'apparition des macropores engendre l'augmentation de la surface spécifique de ces poudres de MnO_2.

III. Synthèse chimique du MnO_2 avec différents oxydants

Parmi les paramètres de synthèse de la variété cristallographique γ-MnO_2, on peut citer l'oxydant. Tous les échantillons de MnO_2 étudiés jusqu'à présent ont été synthétisés à l'aide du persulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_8$ suivant cette réaction :

$$MnSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2SO_4 \qquad \text{Eq. 3}$$

III.1. Protocole expérimental

Dans les résultats exposés ci-après, le MnO_2 a été synthétisé, par voie chimique, à partir d'une solution contenant $MnSO_4.H_2O$ (0,53 $mol.L^{-1}$) et un agent oxydant (0,53 $mol.L^{-1}$), dans 150 mL d'eau dé-ionisée. Nous avons utilisé deux types d'oxydants, à savoir, $(NH_4)_2S_2O_8$ et $Na_2S_2O_8$. Chaque solution a été portée aux conditions optimales de température (90 °C) et de durée de synthèse (24 h). Après filtration, les produits obtenus ont été rincés abondamment avec l'eau dé-ionisée, et enfin séchés à 60 °C pendant 24 h.

III.2. Caractérisation

III.2.1. Caractérisation morphologique et structurale

Nous présentons, dans la troisième partie de ce chapitre, les résultats des analyses effectuées sur la poudre de MnO_2 synthétisée par l'oxydant $Na_2S_2O_8$. Les résultats obtenus seront comparés à ceux présentés précédemment et relatifs à l'oxydant $(NH_4)_2S_2O_8$.

Les mêmes techniques de caractérisation que précédemment ont été utilisées pour caractériser la poudre de MnO_2 obtenue avec l'oxydant $Na_2S_2O_8$. Les résultats de l'analyse morphologique externe et interne sont présentés dans les Figures III.13 et III.14, respectivement. La comparaison de l'image MEB présentée à la Figure III.13 avec celle relatif au MnO_2 synthétisé avec l'oxydant $(NH_4)_2S_2O_8$ (Figure III.1(b)) montre que ces poudres se présentent sous forme d'oursins de mer dont le diamètre est de quelques micromètres et qui sont composés de nombreuses aiguilles ayant un diamètre de quelques dizaines de nanomètres et des longueurs de quelques centaines de nanomètres. Nous remarquons que la forme des

boules et la taille des aiguilles des deux poudres sont différentes, ce qui montre que le type d'oxydant affecte la morphologie des poudres synthétisées.

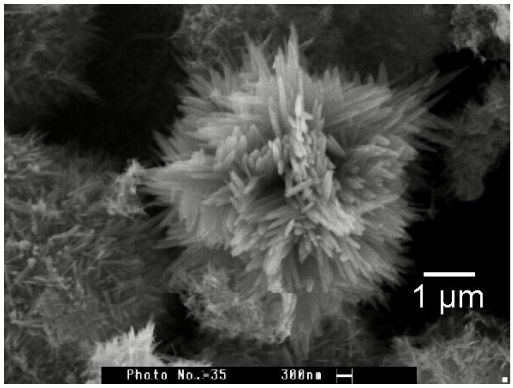


Figure III.13. *Image MEB de la poudre de MnO_2 synthétisée à 90°C par l'oxydant $Na_2S_2O_8$.*

Les spectres EDS correspondants aux deux poudres de MnO_2 synthétisées par les oxydants $Na_2S_2O_8$ et $(NH_4)_2S_2O_8$ sont présentés dans les Figures III.14 et III.2, respectivement. A partir de ces deux spectres, nous pouvons constater la présence des pics intenses qui sont attribués au manganèse et à l'oxygène. Ces derniers représentent les éléments constitutifs du MnO_2. Une faible teneur en soufre a été aussi détectée, laquelle est en relation avec les oxydants utilisés.

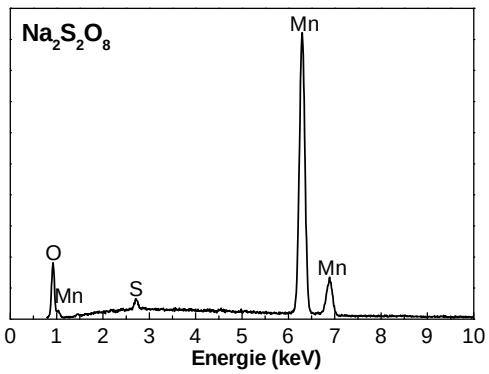


Figure III.14. *Spectre EDS de la poudre de MnO_2 synthétisée à 90°C par l'oxydant $Na_2S_2O_8$.*

La comparaison de l'observation MET présentée à la Figure III.15 et celle relatif au MnO_2 synthétisé par $(NH_4)_2S_2O_8$ (Figure III.3(b)) montre clairement que la poudre de MnO_2 synthétisée par l'oxydant $Na_2S_2O_8$ se présente aussi sous forme d'aiguilles de forme plate ayant une largeur moyenne de quelques dizaines de nanomètres. Ce résultat corrobore les constatations faites par MEB et confirme la structure nanométrique du matériau formé.

Cependant, nous remarquons que le diamètre des aiguilles est plus petit dans le cas de MnO_2 synthétisé par l'oxydant $Na_2S_2O_8$.

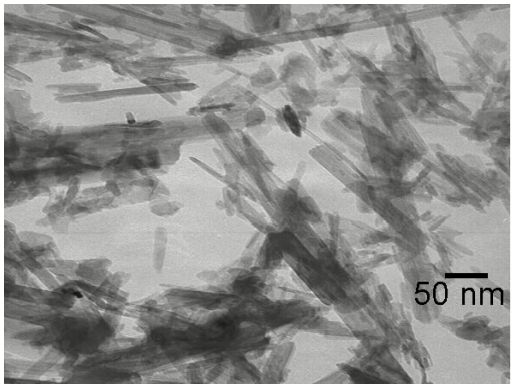


Figure III.15. *Image MET de la poudre de MnO_2 synthétisée à 90°C par l'oxydant $Na_2S_2O_8$.*

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X de la poudre de MnO_2 synthétisée par les oxydants $Na_2S_2O_8$ et $(NH_4)_2S_2O_8$ sont présentés dans les Figure III.16 et III.4(b), respectivement. Rappelons que la poudre synthétisée par l'oxydant $(NH_4)_2S_2O_8$ s'agit du MnO_2 nanostructuré constituée majoritairement de la variété cristallographique (γ-) en présence des variétés Ramsdellite et Pyrolusite.

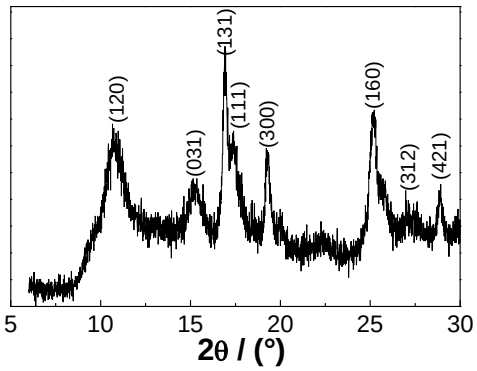


Figure III.16. *Diffractogramme de la poudre de MnO_2 synthétisée à 90°C par l'oxydant $Na_2S_2O_8$.*

Nous remarquons sur le diffractogramme relatif au MnO_2 synthétisé par l'oxydant $Na_2S_2O_8$, la présence des pics aux valeurs hkl 120, 031, 131, 300, 160, et 421 correspondant à la variété γ-MnO_2 selon la fiche ASTM (JCPDS Card N° 14-0644). Cependant, nous remarquons sur le même diffractogramme la présence de deux pics aux valeurs hkl 312 et 111 qui correspondent

à la variété cristallographique Ramsdellite selon la fiche ASTM (JCPDS Card N° 39-0375) et l'absence de pics correspondants à la variété Pyrolusite.

Il a été rapporté dans la littérature que la synthèse de MnO_2 à partir de $MnSO_4$ et $KMnO_4$ à 140 °C pour une durée de 1 h conduit à la formation de la variété α-MnO_2 [17]. 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 [3].

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 $(NH_4)^+$ 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 [16] ont synthétisé β-MnO_2 par réaction entre $MnSO_4$ et $(NH_4)_2S_2O_8$ à 140 °C et ils ont remarqué que l'ajout des ions $(NH_4)^+$ en solution engendre la transformation de β-MnO_2 en α-MnO_2. Tous ces résultats montrent que la présence des ions NH_4^+ en solution favorise la formation de γ-MnO_2, à faibles températures, et la variété β-MnO_2, à températures élevées, mais l'augmentation de la concentration de ces ions favorise la formation de la variété α-MnO_2.

III.2.2. Caractérisation texturale

III.2.2.1. Isothermes d'adsorption/désorption

Les isothermes d'adsorption/désorption du N_2 enregistrées pour les poudres de MnO_2 synthétisées par les oxydants $Na_2S_2O_8$ et $(NH_4)_2S_2O_8$ sont présentées dans les Figure III. 17 et III.5, respectivement. Rappelons que l'isotherme d'adsorption/désorption du N_2 relative à la poudre de MnO_2 synthétisée par l'oxydant $(NH_4)_2S_2O_8$ est du type IV et de forme H3 (Figure III.5) caractéristique de matériaux mésoporeux et déformables comme nous l'avons présenté dans les deux parties précédentes. Pour une comparaison entre les deux isothermes, nous les présentons superposées sur la même Figure (III.17).

L'isotherme correspondante à la poudre de MnO_2 synthétisée par l'oxydant $Na_2S_2O_8$ à 90 °C pendant 24 h présentée à la Figure III.17 (b) est du type IV. Cette isotherme est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre relative pour des valeurs de (P/P_0) inférieures à 0,8. Le processus de la désorption n'est pas réversible, ce qui est caractérisé par une hystérésis de la désorption par rapport à

l'adsorption. Nous remarquons que la boucle d'hystérésis s'étale sur une gamme de pressions assez large dans le cas de la poudre de MnO_2 synthétisée par $(NH_4)_2S_2O_8$, ce qui montre que la mésoporosité de cette poudre est plus importante que celle enregistrée dans le cas de la poudre synthétisée par l'oxydant $Na_2S_2O_8$. En effet, nous remarquons que les branches d'adsorption et de désorption de l'isotherme relative au MnO_2 synthétisé par $Na_2S_2O_8$ sont parallèles et presque verticales caractéristiques de la forme H1 selon l'IUPAC (Figure III.17(b)). Cette forme est observée dans le cas de matériaux ayant une distribution très étroite de mésopores.

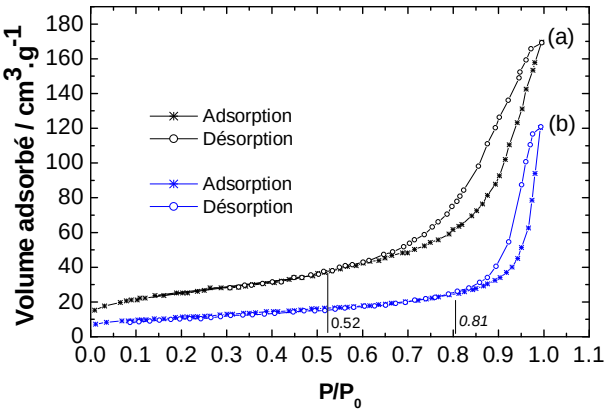


Figure III.17. *Isothermes d'adsorption/désorption du N_2 des poudres de MnO_2 synthétisées avec les oxydants : $(NH_4)_2S_2O_8$ (a) et $Na_2S_2O_8$ (b).*

III.2.2.2. Distribution de la taille des pores (B.J.H.)

La distribution de la taille des pores des poudres de MnO_2 synthétisées par les oxydants $Na_2S_2O_8$ et $(NH_4)_2S_2O_8$ est présentée dans les Figures III.18 et III.6, respectivement. A titre de comparaison, nous présentons la distribution de la taille des pores des deux poudres de MnO_2 sur le même graphique (Figure III.18). Comme nous l'avons cité précédemment, la poudre synthétisée à l'aide de l'oxydant $(NH_4)_2S_2O_8$ présente une large distribution de mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm. Le maximum de cette courbe de distribution est atteint pour une valeur de 30 nm correspondant à un volume de 0,26 $cm^3.g^{-1}$ (voir Figure III.6). Une présence étroite de macropores et un volume faible de micropores avaient été enregistrés.

Dans le cas de la poudre synthétisée par l'oxydant $Na_2S_2O_8$, nous remarquons une distribution étroite de mésopores dont le diamètre est compris entre 10 et 50 nm avec une population faible de mésopores dont le volume maximal est atteint à 0,35 $cm^3.g^{-1}$. Nous enregistrons aussi l'absence de macropores. Ces résultats confirment les conclusions issues des isothermes d'adsorption/désorption du N_2.

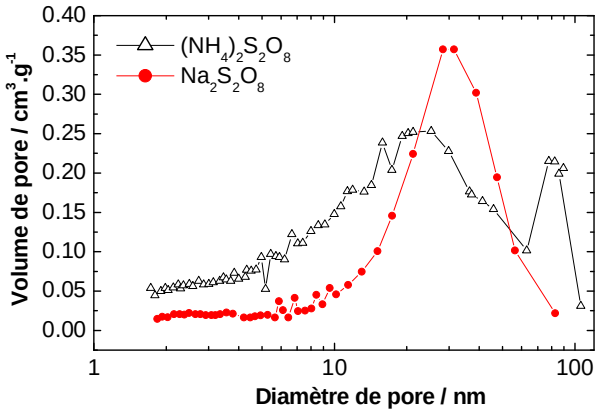


Figure III.18. *Distribution de la taille des pores dans les poudres de MnO_2 synthétisées par deux différents oxydants.*

III.2.2.3. Surface spécifique (B.E.T.)

Les résultats du calcul de la surface spécifique des poudres synthétisées par ces deux oxydants sont présentés dans le tableau III.3. A partir de ces résultats, nous remarquons que la poudre synthétisée par $(NH_4)_2S_2O_8$ présente une surface spécifique plus importante que celle enregistrée dans le cas de la poudre synthétisée par $Na_2S_2O_8$. Tous les résultats obtenus dans cette partie montrent clairement que le type d'oxydant influe sur la texture de la poudre synthétisée.

Tableau III.3. Valeurs des surfaces spécifiques des poudres de MnO_2 synthétisées avec différents oxydants.

Type d'oxydant	$Na_2S_2O_8$	$(NH_4)_2S_2O_8$
Aire BET ($m^2.g^{-1}$)	*40*	*90,8*

IV. Discussion et conclusions

La nano-structuration du MnO_2 attire de plus en plus l'intérêt des chercheurs car elle conditionne sa réactivité électrochimique en tant que matériau d'électrode dans les générateurs électrochimiques. Plusieurs études ont été décrites dans la littérature afin de contrôler la morphologie, la structure et la texture des poudres de MnO_2 qui varient avec la méthode de synthèse (chimique et électrochimique) et les conditions expérimentales.

La température, la durée de synthèse, et l'identité de l'oxydant sont des paramètres importants dans la procédure de synthèse chimique de MnO_2. Notre objectif est de synthétiser la variété

cristallographique γ-MnO_2 (reconnue comme la plus réactive) en étudiant l'influence de ces trois paramètres sur la morphologie, la structure et la texture des poudres synthétisées.

Pour étudier l'effet du premier paramètre, nous avons utilisé trois différentes températures, à savoir, 60, 90 et 120 °C. La caractérisation morphologique des trois poudres a montré l'obtention de MnO_2 de structure nanométrique synthétisé sous forme d'oursins de mer de diamètre de quelques µm composés de nombreuses aiguilles ayant des dimensions nanométriques. Ce résultat montre que dans cette gamme de températures, ce paramètre n'a pas une grande influence sur la morphologie des poudres de MnO_2.

Les résultats de DRX ont révélé l'obtention de trois différentes variétés cristallographiques de MnO_2 (ε-, γ-, β-) obtenues aux températures de synthèse de 60, 90 et 120 °C, respectivement. L'analyse texturale a montré que la poudre synthétisée à 90 °C présente une mésoporosité et une surface spécifique importantes par rapport aux deux autres poudres synthétisées.

Pour étudier l'effet de la durée de synthèse, nous avons synthétisé le MnO_2 à 90 °C pour des durées variant de 6 h à 24 h. De la même manière, les résultats ont montré la synthèse de poudres de MnO_2 de structure nanométrique obtenues sous forme d'oursins de mer composés de nombreuses aiguilles de dimensions nanométriques. Les résultats de DRX ont révélé l'obtention de la variété γ-MnO_2 dés les premières heures de synthèse et que ce matériau devient de plus en plus cristallin avec l'augmentation de la durée de synthèse ; ceci étant mis en évidence par l'augmentation de l'intensité des pics. Nous avons enregistré la présence des variétés de β-MnO_2 (Ramsdellite et Pyrolusite) dans la structure des poudres de γ-MnO_2 synthétisées. L'analyse texturale a révélé que la mésoporosité et la surface spécifique de la poudre de MnO_2 augmentent avec l'augmentation de la durée de synthèse.

Nous avons remarqué que les oxydants $(NH_4)_2S_2O_8$ et $Na_2S_2O_8$ influent sur la morphologie, la structure et la texture des poudres de MnO_2. En effet, nous avons synthétisé à 90 °C une poudre poreuse avec l'oxydant $(NH_4)_2S_2O_8$ correspondant à la variété γ-MnO_2 en présence de β-MnO_2 (Ramsdellite et pyrolusite). Cependant, l'oxydant $Na_2S_2O_8$ conduit à l'obtention d'une poudre moins poreuse correspondante à la variété γ-MnO_2 en présence de β-MnO_2 (Ramsdellite).

H. Karami *et al.*[21] ont remarqué que la synthèse de MnO_2 à partir de $MnSO_4$ et $(NH_4)_2S_2O_8$ dissous dans une solution acide de H_2SO_4 n'a pas eu lieu à 90 °C car le taux de décomposition de $(NH_4)_2S_2O_8$ est plus élevé que celui de $MnSO_4$. Donc, ce résultat montre l'influence du

milieu réactionnel dans le processus de synthèse chimique de MnO_2. Shen *et al.*[22] ont remarqué la transformation de la variété δ-MnO_2 en d'autres variétés de MnO_2 à différents pH.

Plusieurs paramètres peuvent influencer la morphologie, la structure et la texture de MnO_2 synthétisé par voie chimique. C'est pour cette raison que la voie chimique reste à ce jour un sujet d'actualité car sa maîtrise en vue de la synthèse d'une variété pure et prévisible de MnO_2 reste un défi pour les chercheurs.

Références Bibliographiques

[1] L. Benhaddad, L. Makhloufi, B. Messaoudi, K. Rahmouni, H. Takenouti; ACS Appl. Mater. Interfaces 1 (2) (2009) 424.

[2] J.Hui Zeng, Y. Feng Wang, Y. Yang, J. Zhang; J. Mater. Chem. 20 (2010) 10915.

[3] T. Gao, H. Fjellvag, P. Norby; J. Nanotechnology 20 (2009) 055610 (7pp).

[4] O. Ghodbane, J-L. Pascal, F. Favier; ACS Appl. Mater. Interfaces 1 (5) (2009) 1130.

[5] L. Zhou, J. Zhang, J. He, Y. Hu, H. Tian; Mater. Res. Bull. 46 (10) (2011) 1714.

[6] N. Tang, X. Tian, C. Yang, Z. Pi; Mater. Res. Bull. 44 (2009) 2062.

[7] Y. Liu, M. Zhang, J. Zhang, Y. Qian; J. Solid State Chem. 179 (2006) 1757.

[8] M. Wei, Y. Konishi, H. Zhou, H. Sugihara, H. Arakawa; Nanotechnology 16 (2005) 245.

[9] H. Guan, G. Chen, S. Zhang, Y. Wang; Mater. Chem. Phys. 124 (2010) 639.

[10] S.C. Pang, S.F. Chin, C.Y. Ling; J. Nanomaterials, Vol. 2012, Article ID 607870.

[11] M. Zhou, X. Zhang, L. Wang, J. Wei, L. Wang, K. Zhu, B. Feng; Mater. Chem. Phys. 130 (3) (2011) 1191.

[12] P. De Wolff; Chimia 32 (1978) 257.

[13] Alexander J. Roberts and Robert C.T. Slade; J. Mater. Chem. 20 (2010) 3221.

[14] Sorem, Cameron., Econ. Geol., 55 (1960) 278.

[15] D. Yuping, M. He, L. Xiaogang, L. Shunhua, J. Zhijiang; Physica B 405 (2010) 1826.

[16] X. Wang and Y. Li; Chem. Eur. J. 9 (1) (2003) 300.

[17] V. Subramanian, H. Zhu, R. Vajtai, P.M. Ajayan, B. Wei; J. Phys. Chem.. B 109 (2005) 20207.

[18] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol ; Texture des matériaux pulvérulents ou poreux ; Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, Référence P 1 050 1-24 (2003).

[19] K.S.W. Sing, D.H. Everell, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotli, I. Rouquerol; T. Siemieniewska; Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603.

[20] J.B. Arnott, R.P. Williams, A.G. Pandolfo, S.W. Donne; J. Power Sources 165 (2007) 581.

[21] H. Karami, M. Ramandi-Ghamooshi, S. Moeini, F. Salehi; J. Clust. Sci. 21 (2010) 21.

[22] X. F. Shen, Y.S. Ding, J. Liu, J. Cai, K. Laubernds, R.P. Zerger, A. Vasiliev, M. Aindow, S.L. Suib; Adv. Mater. 17 (2005) 805.

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence des conditions de synthèse chimique du MnO_2 (température, durée et type d'oxydant) sur sa réactivité dans le milieu KOH 1 mol.L^{-1}. La réactivité de ces poudres sera étudiée 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 100 à 150 nanogrammes, dans la cavité cylindrique de la microélectrode à cavité.

Les expériences ont été réalisées dans une cellule électrochimique comprenant trois électrodes, à savoir, une électrode de référence au calomel saturé (ECS), une grille de platine (contre électrode) et la microélectrode à cavité (électrode de travail). Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été effectuées dans la gamme de potentiels allant de -0.7 à 0.6 V/ECS en commençant par un balayage en potentiels cathodiques. Les mesures d'impédances électrochimiques ont été réalisées dans le domaine de fréquences de 10 kHz à 1 mHz à raison de 10 points par décade.

Dans ce qui suit, nous présentons les principaux résultats de cette étude suivie d'une discussion détaillée et des conclusions.

I. Etude de la réactivité électrochimique de MnO_2 dans KOH

I.1. Influence de la température de synthèse

I.1.1. Voltampérométrie cyclique

Plusieurs études ont rapporté l'étude de la réactivité du MnO_2 dans le milieu KOH à différentes concentrations allant de 1 jusqu'à 9 mol.L^{-1} [1-6]. Dans le présent travail, nous allons étudier la réactivité de nos poudres de MnO_2 dans KOH 1 mol.L^{-1}.

Les résultats de l'étude par voltampérométrie cyclique de la réactivité électrochimique dans KOH 1 mol.L^{-1} des poudres de MnO_2 synthétisées à différentes températures sont présentés sur la Figure IV.1. Nous avons associé la réactivité électrochimique de la poudre de MnO_2 à l'apparition de pics anodiques et cathodiques sur les voltampérogrammes tracés à partir d'un potentiel initial de 0 V/ECS vers un premier potentiel d'inversion de -0,7 V/ECS, puis vers un second de +0,6 V/ECS pour se terminer à 0 V/ECS.

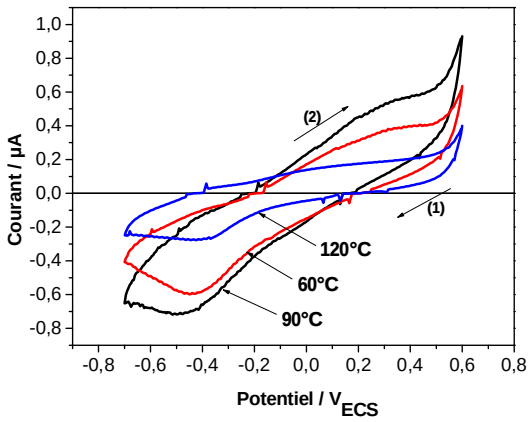


Figure IV.1. *Voltampérogrammes cycliques (2ème cycle) obtenus à l'aide de la micro-électrode à cavité montrant la réactivité électrochimique dans KOH 1 mol.L^{-1} de poudres de MnO_2 synthétisées à différentes températures. Vitesse de balayage : 200 mV.s^{-1}.*

Nous remarquons, sur les trois voltammogrammes, un pic anodique de faible intensité au potentiel de 0.35 V/ECS et un autre cathodique plus intense au potentiel de -0.4 V/ECS. Ces pics anodique et cathodique montrent que les réactions mises en jeu ne sont pas totalement réversibles.

A partir de la Figure IV.1, nous remarquons que les pics anodique et cathodique du voltampérogramme relatif au γ-MnO_2, synthétisé à 90 °C, sont plus intenses par rapport aux poudres de ε-MnO_2 et β-MnO_2 synthétisées à 60 et 120 °C, respectivement. Ceci montre que la poudre de γ-MnO_2 est plus réactive dans le milieu de test KOH 1 mol.L^{-1}.

Durant le balayage cathodique, la présence du pic au potentiel de -0.4 V/ECS correspond à la réaction de réduction électrochimique de MnO_2 en MnOOH par l'insertion d'un proton et d'un électron dans sa matrice comme cela a été rapporté dans la littérature [1-7].

Kozawa *et al.*[1] ont décrit en 1965 un mécanisme à deux étapes pour la réduction de MnO_2. Dans la première étape, un électron du circuit externe est inséré dans la structure du MnO_2 pour réduire les ions Mn^{4+} en Mn^{3+}. Pour maintenir l'électroneutralité de la réaction, une molécule d'eau présente à l'interface MnO_2/électrolyte se dissocie pour donner un proton H^+ qui s'insère dans la structure du MnO_2, et un ion OH^- qui reste en solution.

Selon Toupin *et al.*[2], deux mécanismes possibles peuvent expliquer ce phénomène. Le premier mécanisme implique l'insertion de protons (H^+) ou de cations métalliques alcalins (K^+) dans la matrice du MnO_2 lors de sa réduction suivie par leur désinsertion lors de la réaction d'oxydation.

$$MnO_2 + H^+ + e^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} MnOOH \qquad \text{Eq. 1}$$

Ou

$$MnO_2 + K^+ + e^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} MnOOK \qquad \text{Eq. 2}$$

Le second mécanisme est basé sur l'adsorption des cations de l'électrolyte (K^+) sur le MnO_2.

$$(MnO_2)_{surface} + K^+ + e^- \rightarrow (MnO_2^- K^+)_{surface} \qquad \text{Eq. 3}$$

La diffusion des protons et la facilité avec laquelle ils s'insèrent dans la matrice du MnO_2 est largement considérée comme la propriété électrochimique clé durant le processus de charge/décharge de ce matériau. Elle est reliée en majeur partie à la porosité du matériau [3-5] et/ou à son hydratation [6]. La présence des protons dans la structure du MnO_2 lors de la décharge a été identifiée par spectroscopie neutronique par C. Cachet *et al.*[7], ce qui confirme les hypothèses présentées dans la littérature.

Selon F. Tedjar et J. Guitton [6], la présentation du mécanisme de réduction du γ-MnO_2 de manière classique comme un saut de protons d'un oxygène de MnO_6 a un autre ne donne aucune raison pour que les variétés β- et γ-MnO_2 se comportent différemment. Selon eux, la réduction de γ-, ε- et δ-MnO_2 se fait par insertion de protons sautant d'une molécule d'eau à une autre et les variétés électrochimiquement actives vis-à-vis d'un électrolyte aqueux sont celles qui contiennent de l'eau. De ce fait, la variété β-MnO_2 qui n'en contient pas est un mauvais conducteur protonique. Par contre, les cations Li^+ peuvent migrer dans cet oxyde [8]. Il en résulte que β-MnO_2 a un mauvais rendement de décharge avec un électrolyte aqueux mais est très performant avec un électrolyte aprotique transportant le courant par le cation Li^+ qui s'insère dans l'oxyde lors de sa réduction suivant cette réaction : $\beta - MnO_2 + Li^+ + e^- \rightarrow MnOOLi$

Il a été rapporté par plusieurs équipes de chercheurs que le pic cathodique observé sur la Figure IV.1 peut être attribué à deux réactions qui se produisent simultanément, à savoir la réduction de MnO_2 et la réduction de l'oxygène gazeux dissout en milieu alcalin [9-12]. J.P. Brenet [13] considère que la réduction électrochimique de l'oxygène se produit à travers la réaction redox du couple Mn^{4+}/Mn^{3+}.

En effet, Y.L. Cao *et al.*[9] ont montré que le MnO_2 a un potentiel de réduction très proche de celui de l'oxygène dans les solutions alcalines. Il peut subir une réduction avant ou en même temps que la réduction de l'oxygène dissout, ce qui est dû à la cinétique lente de la réaction de

réduction de l'oxygène. La réaction totale de la réduction de l'oxygène dissout en milieu basique sera alors la suivante : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \Leftrightarrow 4OH^-$.

Grâce à cette activité électrocatalytique, plusieurs équipes de chercheurs ont utilisé le MnO_2 comme électrocatalyseur pour la réduction de l'oxygène dissout dans les piles métal/air [9,11,12,14].

Selon la valeur du potentiel de pic cathodique, l'oxygène dissout peut aussi se réduire en donnant le peroxyde d'hydrogène suivant cette réaction $O_2 + 2H_2O + 2e^- \Leftrightarrow H_2O_2 + 2OH^-$. Par la suite, le peroxyde d'hydrogène formé se décompose sous l'effet catalytique du MnO_2 pour donner naissance aux ions OH^- [14].

Durant le balayage anodique, nous remarquons la présence d'un pic anodique moins intense et large situé au potentiel de 0.35 V/ECS (voir Figure IV.1) correspondant à l'oxydation de MnOOH, formé précédemment, en MnO_2 suivant le sens inverse de la réaction (Eq.1 ou Eq.2) après désinsertion du proton.

L'intermédiaire MnOOH est indispensable dans les réactions redox qui interviennent dans le cadre du fonctionnement des piles à base de MnO_2 et il possède aussi une meilleure activité catalytique pour la réduction électrochimique de l'oxygène dissout.

Il a été rapporté dans la littérature que la concentration de l'électrolyte KOH influe sur le comportement électrochimique du γ-MnO_2 [15,16]. En effet, ces auteurs ont remarqué lors du balayage cathodique l'apparition d'un seul pic à la concentration de 1 $mol.L^{-1}$, ce qui montre que la réduction de MnO_2 se fait en une seule étape. Cependant, ils ont remarqué que l'augmentation de la concentration en KOH engendre l'apparition de deux pics cathodiques à partir du deuxième cycle de balayage et qui correspondent à la formation de Mn_3O_4 suivie par celle de $Mn(OH)_2$. Ils ont constaté que l'augmentation de la concentration en KOH provoque la diminution de la réactivité électrochimique du MnO_2.

La comparaison entre les trois voltampérogrammes de la Figure IV.1 montre que la réactivité électrochimique de MnO_2 synthétisé à différentes températures se présente sous cet ordre 90°C > 60°C > 120°C. Rappelons que les valeurs des surfaces spécifiques de ces trois poudres de MnO_2 suivent le même ordre et que la poudre synthétisée à 90°C présente une mésoporosité et une surface spécifique qui sont toutes les deux plus importantes que celles

des deux autres poudres. De plus, la caractérisation des poudres de MnO_2 synthétisées à 60, 90 et 120°C par DRX a montré la synthèse des variétés cristallographiques ε-, γ-, et β-MnO_2, respectivement. Ces résultats montrent que la réactivité électrochimique de MnO_2 dépend de la structure et de la texture des poudres de MnO_2.

Y. Wang *et al.*[17] ont étudié la réactivité électrochimique dans Na_2SO_4 1 mol.L^{-1} des variétés β-, α- et γ-MnO_2, synthétisées par voie chimique. Les résultats ont révélé que la réactivité électrochimique de ces trois variétés suit cette ordre β-MnO_2<α-MnO_2<γ-MnO_2. Ces auteurs ont expliqué que la bonne réactivité du γ-MnO_2 est due aux avantages de sa structure. En effet, ce matériau se présente sous forme d'oursins de mer contenant de fines aiguilles sur sa surface, ce qui fournit une large surface spécifique et une porosité importante. Aussi, sa structure désordonnée qui comporte des sites vacants facilite le transfert de charge et l'insertion de protons/cations dans la matrice du MnO_2, ce qui augmente sa réactivité électrochimique dans le milieu de test. Ils ont conclu que la variété cristallographique des poudres et leurs morphologies influent sur leurs propriétés électrochimiques.

Nous remarquons à partir de la Figure IV.2 que l'intensité des deux pics anodique et cathodique n'augmente pas de manière notable avec l'augmentation du nombre de cycles de balayage, ce qui démontre la stabilité du MnO_2 synthétisé. Cette caractéristique est un facteur favorable en vue de l'utilisation de ce matériau dans les piles secondaires.

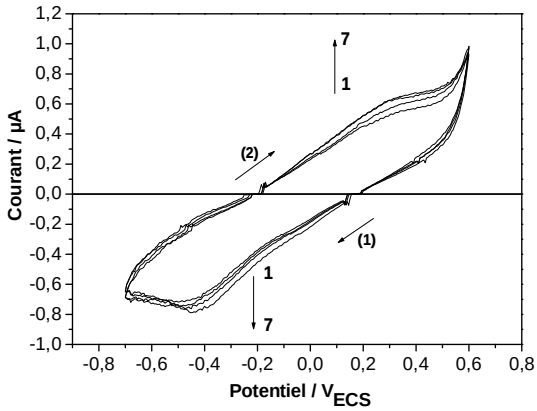


Figure IV.2. *Voltampérogrammes cycliques (7 cycles consécutifs) obtenus à l'aide d'une micro-électrode à cavité montrant la réactivité électrochimique dans KOH 1 mol.L^{-1}de la poudre de MnO_2 synthétisée à 90°C pour différents cycles à 200 mV.s^{-1}.*

La Figure IV.3 présente la réactivité électrochimique de la poudre de MnO_2 la plus réactive, synthétisée à 90 °C, dans KOH 1 mol.L^{-1} à différentes vitesses de balayage.

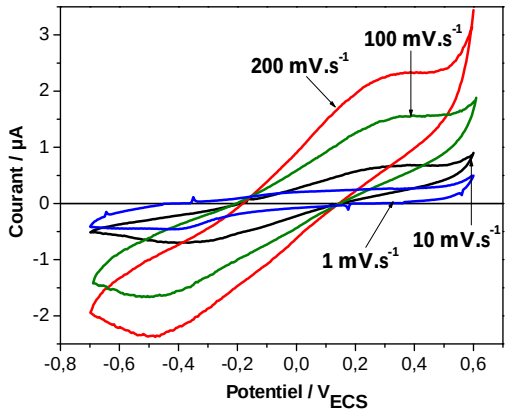


Figure IV.3. *Voltampérogrammes cycliques (2ème cycle) obtenus à l'aide d'une micro-électrode à cavité montrant la réactivité électrochimique dans KOH 1 mol.L-1 de la poudre de MnO_2 synthétisée à 90°C pour différentes vitesses de balayage.*

L'étude simultanée de la variation de la densité de courant des pics anodique et cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est présentée à la Figure IV.4.

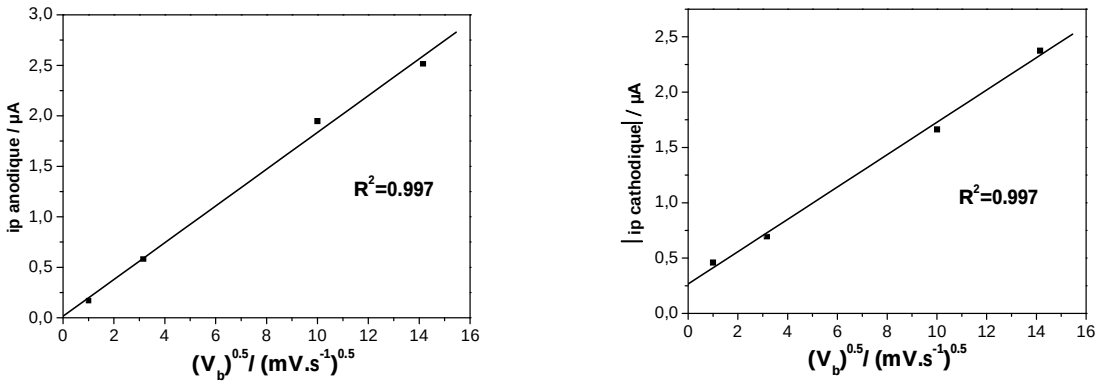


Figure IV.4. *Variation de la densité des courants anodique et cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (graphe tracé à partir de la Figure IV.3).*

Nous constatons d'après la Figure IV.4 que la variation de l'intensité du pic anodique est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage, et que l'extrapolation de cette droite passe par l'origine. Ce résultat suggère que le processus anodique d'oxydation de MnOOH en MnO_2 est sous contrôle diffusionnel.

De même, l'intensité du pic cathodique présente une variation linéaire avec la racine carrée de la vitesse de balayage, mais l'extrapolation de cette droite présente une ordonnée à l'origine différente de zéro. Ce résultat nous conduit à conclure que la réaction de réduction de MnO_2 est sous contrôle diffusionnel et que la valeur non-nulle de l'ordonnée à l'origine montre l'existence d'autres réactions accompagnant la réduction de MnO_2 et qui se passent au même

potentiel. Ceci peut confirmer la suggestion faite selon laquelle la réduction de MnO_2 et de l'oxygène dissout se produisent à peu près au même potentiel.

I.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les résultats de l'étude par SIE de la réactivité électrochimique des poudres de MnO_2 synthétisées à différentes températures sont présentés à la Figure IV.5. L'analyse a été réalisée dans un domaine de fréquences compris entre 10 kHz et 1 mHz, à raison de dix points par décade, après un maintien au potentiel de circuit ouvert pendant une minute. Ces diagrammes montrent deux boucles capacitives mal séparées ainsi qu'une branche linéaire capacitive. Nous constatons également que le module de l'impédance à basses fréquences varie avec les conditions de synthèse de MnO_2.

Pour confirmer les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique, un calcul de la capacité sera effectué en exploitant la branche linéaire dans les trois cas à l'aide d'un logiciel d'ajustements de paramètres nommé "Simplexe". A la lumière de ces résultats, nous avons fait le choix d'un modèle de circuit électrique équivalent (2 RC-C) qui fait intervenir 2 circuits R-C et la capacité que nous allons calculer ci-après (voir Figure IV.5b). Le schéma de ce circuit avec la présentation de ses différentes composantes sont exposés dans ce qui suit.

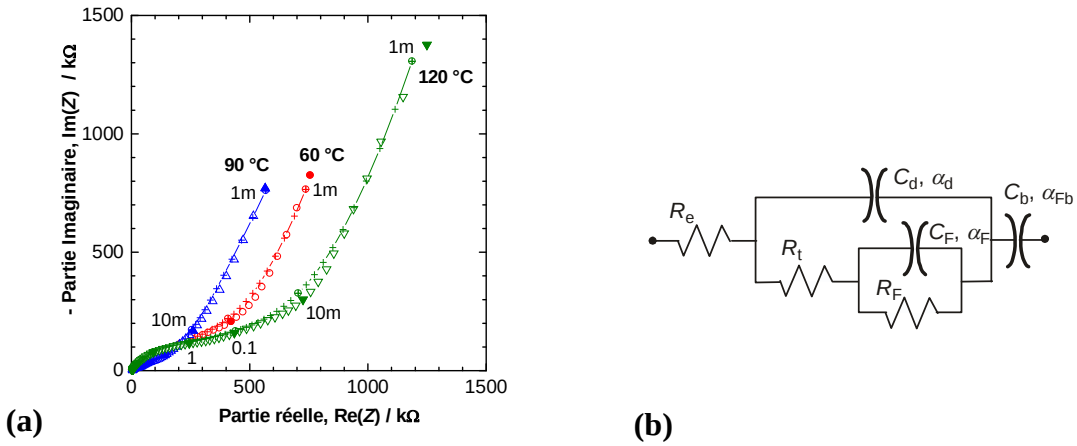


Figure IV.5. *(a) Diagrammes d'impédance représentés en Nyquist obtenus dans KOH 1 mol.L^{-1} des poudres de MnO_2 synthétisées à différentes températures et (b) le circuit équivalent (2 RC-C) utilisé pour les ajuster par le logiciel Simplexe.*

Les différentes composantes du circuit équivalent (2 RC-C) présenté dans la Figure IV.5(b) sont : R_e, la résistance de l'électrolyte. R_t et C_d représentent respectivement la résistance de transfert de charge en parallèle avec la capacité de double couche. R_F et C_F représentent

respectivement la résistance associée aux phénomènes faradiques en parallèle avec la capacité. Cette réaction pourrait être associée à la réduction de l'oxygène dissous.

α_d et α_F représentent les coefficients CPE rendant compte de l'allure aplatie des boucles dans le diagramme de Nyquist (voir Figure IV.5). Leur valeur est comprise entre 0 et 1.

C_b représente la capacité bloquante, qui correspond au stockage de charges sous forme chimique, comme dans un accumulateur. C'est donc cette capacité qui est la plus importante dans l'emploi de MnO_2 comme matériau de batterie.

La déviation par rapport au modèle proposé est comprise entre 1 et 2 % et elle a été expliquée par la présence de régions défectueuses sur la surface.

Les résultats du calcul de la capacité bloquante des trois poudres de MnO_2 sont présentés dans le Tableau IV.1. Ces résultats montrent que la valeur de la capacité bloquante de la poudre de MnO_2 synthétisée à 90°C est la plus élevée, ce qui indique que cette dernière est la plus réactive dans le milieu KOH 1 $mol.L^{-1}$, ce qui corrobore les résultats de la voltampérométrie cyclique. Cette réactivité est due à l'insertion d'une quantité importante de charges (protons) dans la structure de cette poudre par rapport aux deux autres poudres synthétisées à 60 et 120 °C. Rappelons que cette poudre présente la surface spécifique la plus élevée et que sa variété cristallographique est γ-MnO_2 reconnue comme la plus réactive.

Tableau IV.1. Valeurs des capacités bloquantes des poudres de MnO_2 synthétisées à différentes températures.

Température de synthèse (°C)	**60**	**90**	**120**
Capacité bloquante (µF)	3.9	7.1	2.4

L'étude de l'influence de la vitesse de balayage utilisée pendant le vieillissement par CV sur la réactivité de MnO_2 synthétisé à 90°C a été réalisée par des mesures d'impédance dans un domaine de fréquences allant de 10 kHz à 1 mHz à raison de dix points par décade. Ces mesures ont été effectuées après l'opération de vieillissement de MnO_2 par voltampérométrie cyclique, dans KOH 1 $mol.L^{-1}$, après dix cycles et à deux différentes vitesses de balayage (10 et 100 $mV.s^{-1}$). Par la suite, les diagrammes d'impédances ainsi obtenus vont être comparés au diagramme d'impédance de l'échantillon de MnO_2 non vieilli par voltampérométrie cyclique.

Les résultats présentés à la Figure IV.6 montrent des diagrammes qui se manifestent sous forme de deux boucles capacitives mal séparées et une branche linéaire capacitive comme obtenu dans les résultats précédents. Nous remarquons que la variation du module d'impédance à basses fréquences est inversement proportionnelle à la vitesse de balayage, ce qui nous permet de constater que la capacité d'insertion de charges à basses fréquences est proportionnelle à la vitesse de balayage. Autrement dit, quand la durée de séjour de MnO_2 est longue dans le milieu de test, la charge insérée est importante, ce qui fait que la capacité bloquante augmente et par conséquent la capacité d'insertion de nouvelles charges diminue.

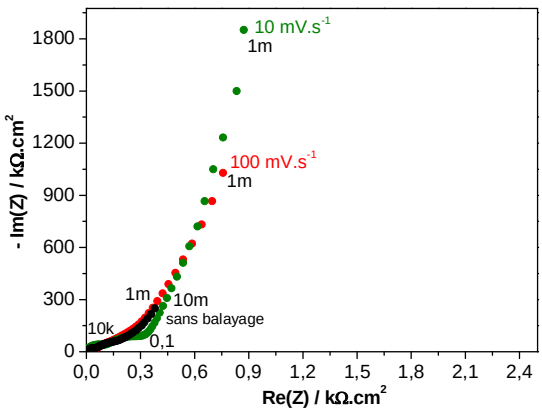


Figure IV.6. *Diagrammes d'impédance représentés en Nyquist obtenus dans KOH 1 mol.L^{-1} de la poudre de MnO_2 synthétisée à 90°C après vieillissement par balayages consécutifs en potentiels à différentes vitesses.*

Pour comprendre ce phénomène, nous allons étudier l'effet du vieillissement de MnO_2 dans KOH 1 mol.L^{-1} en comparant les différents paramètres susceptibles d'évoluer entre un échantillon vieilli par voltampérométrie cyclique pour 10 cycles à 10 mV.s^{-1} et un autre échantillon non vieilli. Les diagrammes d'impédance correspondants sont représentés sur la Figure IV.7 dans un domaine de fréquences allant de 10 kHz à 10 mHz pour bien faire apparaître les parties présentes à hautes fréquences.

Selon M. Winter et R.J. Brodd[18], le système idéal des batteries présente des caractéristiques d'activation et de diffusion schématisées par deux boucles capacitives et une droite linéaire inclinée d'un angle de 45° par rapport à l'axe de la partie réelle. L'analyse des deux diagrammes d'impédance présentés à la Figure IV.7 montre clairement la présence de deux boucles capacitives et d'une droite inclinée par rapport à l'axe de la partie réelle de l'impédance électrochimique.

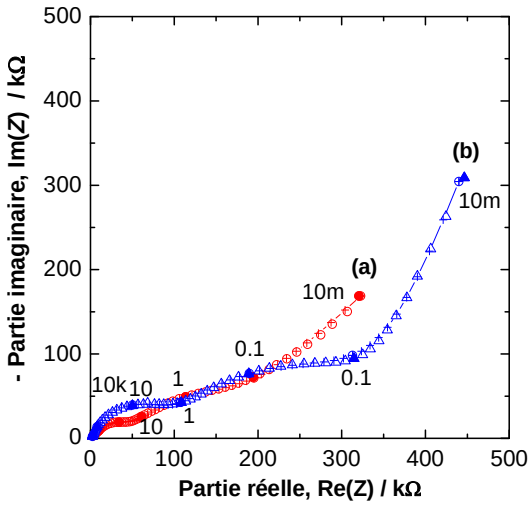


Figure IV.7. *Diagrammes d'impédance représentés en Nyquist obtenus dans KOH 1 mol.L^{-1} de la poudre de MnO_2 synthétisée à 90°C. (a) sans vieillissement ; (b) après vieillissement par balayages consécutifs à 10 mV.s^{-1}. (+) : Traitement par le logiciel Simplexe.*

1) la première boucle capacitive ou demi-cercle, obtenue à hautes fréquences, correspond à un processus d'activation (transfert de charge). Ce dernier détermine directement la cinétique des réactions redox qui se déroulent à l'interface conduisant à la conduction ionique dans une solution et à la conduction électronique à la surface d'une électrode.

2) la deuxième boucle capacitive ou demi-cercle, obtenue à basses fréquences, fait apparaître au départ une partie linéaire caractéristique d'un processus de diffusion de type Warburg (angle 45° par rapport à l'axe des réels). Cette boucle correspond à un processus traduisant le transport de masse des produits de réactions d'oxydoréduction à la surface poreuse de MnO_2.
Le processus qui a eu lieu dans cette zone résulte de l'existence d'une résistance associée aux phénomènes faradiques en parallèle avec une capacité. Cette réaction pourrait être associée à l'oxygène dissous. La comparaison de ces deux spectres montre l'augmentation de la résistance de transfert de charge et celle des phénomènes faradiques au cours du temps de vieillissement de MnO_2. Par conséquent, la capacité de double couche et celle des processus faradiques diminuent. Ces tendances se traduisent sur le diagramme d'impédance par un agrandissement des deux boucles correspondantes aux RC parallèles, avec un glissement vers la droite au cours du temps de vieillissement dans KOH 1 mol.L^{-1}. L'augmentation de ces deux résistances est due probablement à la diminution de la surface active du MnO_2 due à son vieillissement dans le milieu de test. Ceci conduit également à la diminution des capacités de

double couche et celle des processus faradiques, respectivement. Y. Reynier *et al.*[19] ont obtenu un résultat similaire dans le cas d'une électrode graphite/lithium et l'ont attribué à la diminution de la surface active du graphite et probablement à l'épaississement de la couche de passivation (saturation de charges).

Les valeurs de la capacité bloquante de ces deux échantillons sont estimées à 7.1 et 16.5 µF correspondant respectivement au MnO_2 non vieilli et vieilli à 10 $mV.s^{-1}$ pour 10 cycles. Nous remarquons que la capacité bloquante augmente avec l'augmentation du temps de séjour dans KOH 1 $mol.L^{-1}$ suite à l'insertion de charges dans sa structure et à la formation d'une barrière qui empêche par la suite l'insertion de nouvelles charges, ce qui explique pourquoi la poudre de MnO_2 vieillie à 200 $mV.s^{-1}$ est plus réactive que celle vieillie à 10 $mV.s^{-1}$ pour le même nombre de cycles (Figure IV.3).

I.2. Influence de la durée de synthèse

I.2.1. Voltampérométrie cyclique

L'étude de la réactivité dans KOH 1 $mol.L^{-1}$ des poudres de MnO_2, synthétisées pour différentes durées, sont présentés à la Figure IV.8. Ces résultats montrent que la poudre de MnO_2 synthétisée pour une durée de 24 h est plus réactive que celles synthétisées pour des durées de 6 h et 18 h. Les résultats de la caractérisation physique présentés dans le chapitre III ont révélé que la porosité de la poudre de MnO_2 augmente avec l'augmentation de la durée de synthèse. La durée de synthèse s'est avéré être un facteur très important vis-à-vis de la réactivité du MnO_2. Nous l'avons arrêté à 24 h car notre objectif a été de synthétiser la variété γ-MnO_2 qui ne nécessite pas de longues durées.

Notons que toutes les poudres de MnO_2 étudiées dans la première partie de ce chapitre sont synthétisées pour une durée de 24 h. Pour cela, nous abandonnons l'étude de l'influence de la vitesse de balayage sur la réactivité électrochimique du MnO_2.

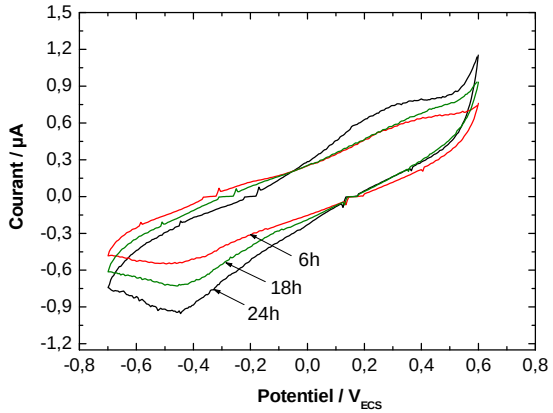


Figure IV.8. *Réactivité dans KOH 1 mol.L^{-1} des poudres de MnO_2 synthétisées pour différentes durées. Vitesse de balayage : 200 mV.s^{-1}.*

I.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'étude de la réactivité électrochimique du MnO_2 synthétisé à 90°C pour une durée de 24 h a été réalisée par mesures d'impédance dans un domaine de fréquences allant de 10 kHz à 1 mHz et les résultats sont présentés à la Figure IV.9. Nous remarquons que le diagramme relatif au MnO_2 synthétisé pour une durée de 6 h se présente sous forme de deux boules mal séparées suivie par une droite. L'augmentation de la durée de synthèse engendre la transformation de la troisième boucle en une partie linéaire caractéristique d'un processus de diffusion de type Warburg dont l'angle par rapport à la partie entière fait un angle de 45°.

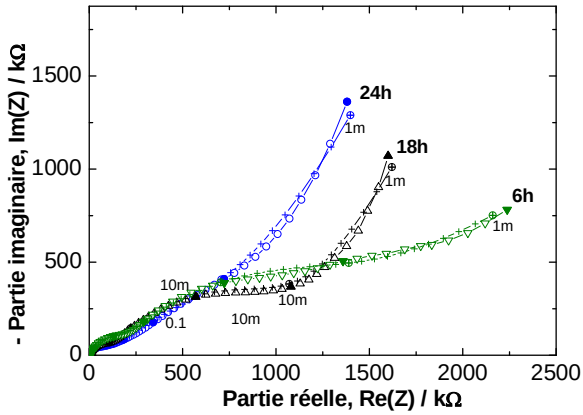


Figure IV.9. *Diagrammes d'impédance représentés en Nyquist obtenus dans KOH 1 mol.L^{-1} des poudres de MnO_2 synthétisées à différentes durées. (+) : Traitement par le logiciel Simplexe.*

Le calcul de la capacité bloquante a conduit aux résultats mentionnés dans le Tableau IV.2. Les valeurs indiquent que l'augmentation de la durée de synthèse engendre l'augmentation de la capacité bloquante suite à l'insertion de charges qui est beaucoup plus importante dans la

poudre synthétisée pour une durée de 24 h. Rappelons que les surfaces spécifiques des poudres de MnO_2 synthétisées pour des durées de 6 h, 18 h et 24 h ont pour valeurs 57, 68 et 90.8 $m^2.g^{-1}$, respectivement. Ces résultats montrent que la réactivité électrochimique de la poudre de MnO_2 augmente avec l'augmentation de sa surface spécifique.

Tableau IV.2. Valeurs des capacités bloquantes des poudres de MnO_2 synthétisées pour différentes durées.

Durée de synthèse (h)	**6**	**18**	**24**
Capacité bloquante (µF)	2.2	5.8	7.1

En effet, N. Tang *et al.*[20] ont étudié la réactivité du MnO_2 dans Na_2SO_4 1 $mol.L^{-1}$ utilisé comme matériau d'électrode dans les supercondensateurs. La synthèse du MnO_2 a été réalisée par voie chimique à 120 °C pour différentes durées. Ils ont remarqué que l'augmentation de la durée de synthèse de 1 h à 6 h engendre l'augmentation de la surface spécifique et par conséquent la capacité du matériau augmente. Cependant, pour des durées supérieures à 6 h, la surface spécifique et la capacité diminuent. Ces auteurs ont expliqué que la capacité du matériau dépend de sa surface spécifique car tous ces échantillons ont la même variété cristallographique (α-MnO_2).

I.3. Influence du type d'oxydant

I.3.1. Voltampérométrie cyclique

Toutes les poudres de MnO_2 étudiées jusqu'à présent ont été synthétisées par l'oxydant $(NH_4)_2S_2O_8$. Pour étudier l'effet du type d'oxydant sur la réactivité électrochimique du MnO_2, nous avons utilisé un autre oxydant qui est $Na_2S_2O_8$.

Les résultats de l'étude de la réactivité électrochimique de ces poudres de MnO_2 dans KOH 1 $mol.L^{-1}$ réalisée par voltampérométrie cyclique sont présentés à la Figure IV.10. Cette Figure montre par l'intensité des deux pics anodique et cathodique que le MnO_2 synthétisé par l'oxydant $Na_2S_2O_8$ présente une réactivité meilleure dans le milieu de test que celle obtenue pour le MnO_2 synthétisé par l'oxydant $(NH_4)_2S_2O_8$.

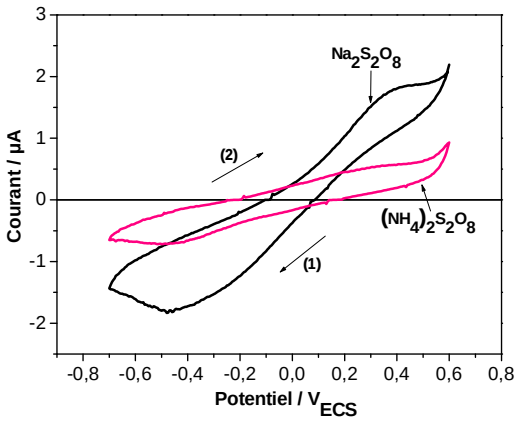


Figure IV.10. *Réactivité dans KOH 1 mol.L^{-1} des poudres de MnO_2 synthétisées avec deux différents oxydants. Vitesse de balayage : 200 mV.s^{-1}.*

Nous remarquons que les deux pics cathodique et anodique observés sur les deux voltampérogrammes sont enregistrés aux potentiels de -0.4 et 0.35 V vs. ECS, respectivement. Le pic cathodique est attribué à la réaction de réduction de MnO_2 en MnOOH par l'insertion de H^+/e^- suivant le sens (1) de la réaction (voir Eq. 1). Quant au pic anodique, il correspond à la désinsertion de protons suivant le sens (2) de la même réaction.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons remarqué que le MnO_2 synthétisé à 90°C, qui présente la meilleure réactivité électrochimique dans KOH 1 mol.L^{-1}, a la valeur de la surface spécifique la plus élevée par rapport aux deux autres poudres synthétisées à 60 et 120 °C.

Il a été rapporté dans la littérature [3-5] que la réactivité électrochimique du MnO_2 dépend de sa porosité. Nous avons alors associé la réactivité électrochimique de MnO_2 synthétisé à différentes températures à sa porosité, c'est-à-dire que la réactivité du MnO_2 augmente avec l'augmentation de sa porosité (§ I.1).

Cependant, nous remarquons dans cette partie que le γ-MnO_2 synthétisé par l'oxydant $Na_2S_2O_8$, qui est plus réactif que le γ-MnO_2 synthétisé par $(NH_4)_2S_2O_8$, présente cependant une surface spécifique et une mésoporosité faibles. Il a été rapporté par S.B. Kanungo *et al.*[21] que la réactivité électrochimique de α-MnO_2 et δ-MnO_2 augmente avec l'augmentation de leurs surfaces spécifiques. Cependant, aucune relation entre la réactivité électrochimique de γ-MnO_2 et sa surface spécifique n'est définie. Brenet [22] a constaté que γ-MnO_2 ayant une faible surface spécifique et une densité élevée est plus réactif que le γ-MnO_2 qui a une grande surface spécifique et une faible densité. Ceci est dû probablement à la

forme dense et compacte du MnO_2 qui facilite la conduction des électrons, ce qui confirme notre résultat.

Dans notre étude, les valeurs des quantités de charge spécifique durant la réduction de MnO_2 pour les poudres de MnO_2 synthétisées par $(NH_4)_2S_2O_8$ et $Na_2S_2O_8$ sont estimées, respectivement, à 230 et 570 C/g. La différence entre ces valeurs est due à la bonne réactivité du MnO_2 synthétisé par $Na_2S_2O_8$ qui a une structure « tunnel » ouverte par rapport à l'autre poudre, et aussi à la présence de la variété pyrolusite dans la matrice du MnO_2 synthétisé par $(NH_4)_2S_2O_8$ qui a une structure étroite de (1×1) (notation décrivant l'enchainement des octaèdres MnO_6), ce qui empêche l'insertion de protons. Par conséquent, la réactivité électrochimique du MnO_2 dans KOH 1 mol.L^{-1} diminue.

L'influence de la vitesse de balayage sur la réactivité électrochimique de MnO_2 synthétisé par l'oxydant $Na_2S_2O_8$ a été étudiée par voltampérométrie cyclique et les résultats sont présentés à la Figure IV.11. Nous avons obtenu un résultat similaire à celui de MnO_2 synthétisé par l'oxydant $(NH_4)_2S_2O_8$, ce qui montre que la réactivité de MnO_2 augmente avec la vitesse de balayage. Autrement dit, quand le temps de séjour de la poudre de MnO_2 est long dans le milieu KOH 1 mol.L^{-1}, sa réactivité électrochimique diminue.

La diminution de la réactivité peut être expliquée par l'insertion continue de charges au cours du temps de vieillissement, ce qui engendre la diminution progressive des sites actifs dans la matrice de cette poudre. Par conséquent sa réactivité diminue dans le milieu de test.

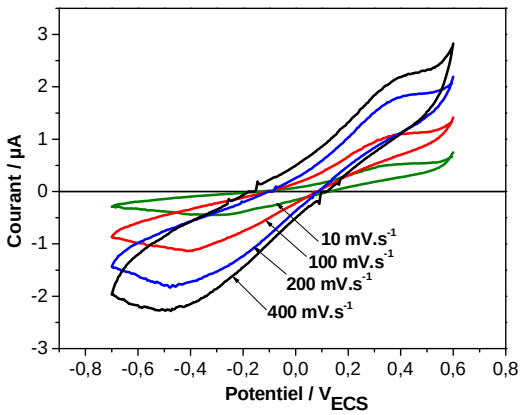


Figure IV.11. *Réactivité dans KOH 1 mol.L^{-1} de la poudre de MnO_2, synthétisée par l'oxydant $Na_2S_2O_8$ à différentes vitesses de balayage.*

I.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La comparaison de la réactivité des deux poudres de MnO_2, synthétisées avec les deux oxydants, par spectroscopie d'impédance électrochimique a été réalisée après le vieillissement

de ces poudres par voltampérométrie cyclique, dans KOH 1 mol.L^{-1}, à 10 cycles et à une vitesse de balayage égale à 10 mV.s^{-1}. Les mesures d'impédance ont été effectuées dans un domaine de fréquence compris entre 10 kHz et 10 mHz.

Les deux diagrammes d'impédance enregistrés, représentés à la Figure IV.12, présentent la même allure, c'est-à-dire deux boucles capacitives mal séparées et une branche linéaire capacitive. A l'aide du logiciel Simplexe, nous avons calculé la capacité bloquante des poudres de MnO_2 immergées dans le milieu de test KOH 1 mol.L^{-1} et les résultats sont présentés dans le Tableau IV.3. Notons que les valeurs des capacités bloquantes des poudres de MnO_2 synthétisées avec $(NH_4)_2S_2O_8$ et $Na_2S_2O_8$, non vieillies dans le milieu de test sont estimées à 7.1 et 9.82 µF, respectivement.

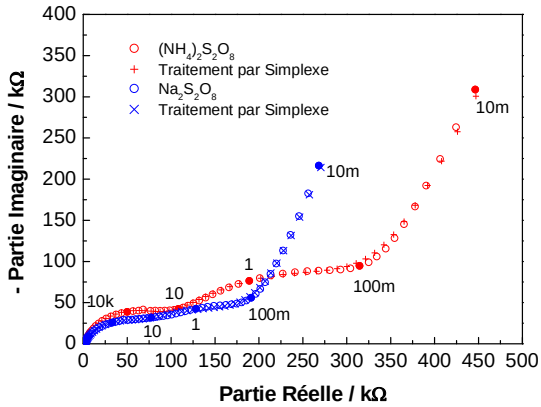


Figure IV.12. *Diagrammes d'impédance représentés en Nyquist obtenus dans KOH 1 mol.L^{-1} des poudres de MnO_2 synthétisées avec différents oxydants.*

Tableau IV.3. Valeurs des capacités bloquantes des poudres de MnO_2 synthétisées par différents oxydants.

Oxydant	**$(NH_4)_2S_2O_8$**	**$Na_2S_2O_8$**
Capacité bloquante (µF)	16.5	22.4

Le vieillissement des deux poudres de MnO_2 réalisé à la même vitesse de balayage et avec le même nombre de cycles donne des valeurs qui indiquent que la capacité bloquante de MnO_2 synthétisé par l'oxydant $Na_2S_2O_8$ est supérieure à celle enregistrée dans le cas de MnO_2 synthétisé par l'oxydant $(NH_4)_2S_2O_8$. Ceci montre qu'une large quantité de charges a été insérée dans sa matrice. Ceci dénote de la bonne réactivité de cette poudre de MnO_2 dans, ce qui confirme les résultats de la voltampérométrie cyclique.

La Figure IV.13 représente les diagrammes d'impédance des poudres de MnO_2, synthétisées par l'oxydant $Na_2S_2O_8$, après leurs vieillissements par voltampérométrie cyclique à dix cycles et à différentes vitesses de balayage dans KOH 1 $mol.L^{-1}$. Les mesures ont été effectuées dans un domaine de fréquence variant de 10 kHz à 10 mHz.

Ces diagrammes montrent deux boucles capacitives aplaties et une branche capacitive. Nous avons opté alors pour le même circuit électrique équivalent 2 RC-C présenté à la Figure IV.5(b).

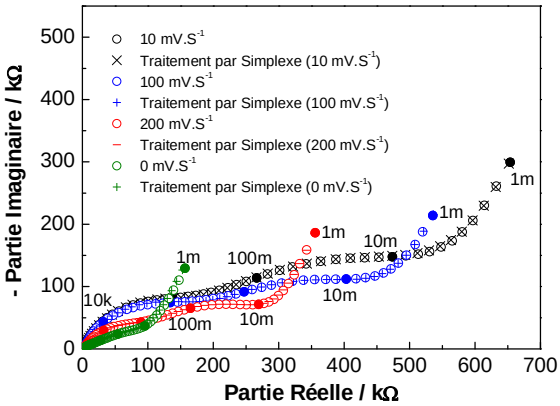


Figure IV.13. *Diagrammes d'impédance représentés en Nyquist obtenus dans KOH 1 $mol.L^{-1}$ de la poudre de MnO_2 synthétisée par l'oxydant $Na_2S_2O_8$ puis vieillies à différentes vitesses de balayage.*

Nous remarquons que les demi-cercles s'élargissent avec la diminution de la vitesse de balayage. Autrement dit, l'augmentation du temps de séjour de la poudre dans le milieu de test conduit à l'élargissement des diamètres des deux boucles. Nous avons déterminé alors les valeurs des paramètres composant ce circuit électrique par le logiciel Simplexe et les résultats sont présentés à la Figure IV.14. La déviation par rapport au modèle proposé est inférieure à 0.5%.

La première boucle ou demi-cercle est associée à la résistance de transfert de charge en parallèle avec la capacité de double couche. Leurs variations après 10 cycles de balayage en potentiels sont présentées à la Figure IV.14(a) en fonction de la charge électrique utilisée durant la réduction (Q_c). Q_c est calculée par la somme des charges électriques négatives consommées durant la décharge.

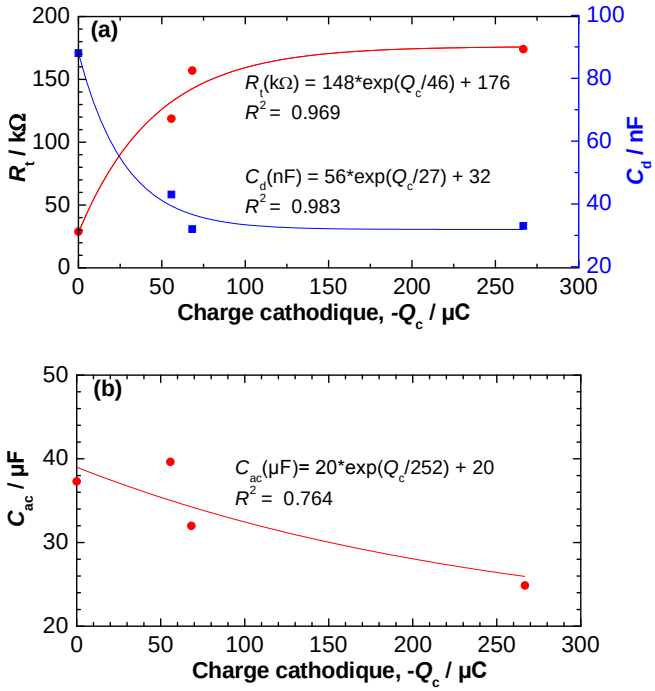


Figure IV.14. *Résultats des calculs par le logiciel Simplexe des diagrammes présentés à la Figure IV.13.*

Nous remarquons que les cycles de charge-décharge conduisent à une augmentation exponentielle de la résistance R_t dont la valeur tend vers 180 kΩ approximativement en parallèle avec la diminution de la capacité de double couche C_d. Ce phénomène peut être expliqué par l'insertion de charges dans la matrice de MnO_2, ce qui diminue les sites actifs vacants ou par la destruction mécanique du matériau durant le balayage. Le temps constant de la deuxième boucle, $R_F.C_F$ est égale approximativement à 0.2 s, ce qui correspond à la diffusion hémisphérique de l'oxygène dissous dans la microélectrode à cavité.

La variation de la capacité en fonction de la quantité de charge cathodique utilisée durant la décharge est présentée à la Figure IV. 14(b). Nous observons la diminution de cette capacité avec l'augmentation de la quantité de charge insérée c'est-à-dire avec la diminution de la vitesse de balayage. A une vitesse de balayage faible de 10 $mV.s^{-1}$, le temps de séjour de la poudre de MnO_2 dans le milieu de test est long, ce qui facilite la diffusion des ions et protons à partir de l'électrolyte pour accéder à toute la matrice de la poudre de MnO_2. Ceci engendre une réaction d'intercalation complète, puis un processus de réduction du matériau, ce qui conduit à la diminution des sites actifs du MnO_2 et de sa réactivité et par conséquent à l'augmentation des résistances R_t et R_F. Cependant, à des vitesses de balayage supérieures,

l'interaction effective entre les ions (protons) et MnO_2 est largement réduite, ce qui laisse une partie des sites actifs du MnO_2 inoccupés et l'insertion des protons limitée à la surface du matériau [23].

II. Discussion et conclusions

Plusieurs chercheurs ont étudié la réactivité électrochimique du MnO_2 dans un milieu de test alcalin, neutre ou acide afin de l'utiliser comme matériau d'électrode dans les batteries [24] ou les supercondensateurs [25]. Il a été rapporté dans la littérature que la réactivité électrochimique de MnO_2 dépend de la présence de défauts dans sa structure et/ou de ses propriétés physiques telles que sa morphologie, sa texture, sa structure, etc.

Dans ce chapitre, nous avons étudié la réactivité électrochimique dans KOH 1 $mol.L^{-1}$ du MnO_2, synthétisé à différentes températures pour une durée de 24 h. Les résultats ont montré que la réactivité de ce matériau dans ce milieu de test suit cet ordre 90°C >60°C >120°C. La poudre synthétisée à 90 °C présente une porosité importante par rapport aux deux autres poudres et elle est de la variété γ-MnO_2, reconnue comme la plus réactive.

L'influence de la durée de synthèse sur la réactivité du MnO_2 a été étudiée et les résultats ont montré que la poudre synthétisée pour une durée de 24 est plus réactive par rapport aux poudres synthétisées pour des durées de 6 h et 18 h.

Les résultats de l'étude de la réactivité électrochimique de MnO_2 synthétisé par les oxydants $(NH_4)_2S_2O_8$ et $Na_2S_2O_8$ ont révélé que le MnO_2 synthétisé par $Na_2S_2O_8$ est le plus réactif dans KOH 1 $mol.L^{-1}$.

Nous présentons maintenant une discussion détaillée sur la relation entre les défauts présents dans la structure de MnO_2 et de ses propriétés physiques avec sa réactivité électrochimique.

II.1. Corrélation entre les défauts et la réactivité électrochimique

Burns [26] a suggéré que le γ-MnO_2 utilisé dans les batteries doit contenir des défauts dans sa structure qui permettent d'augmenter la quantité d'eau dans la matrice du matériau et par conséquent sa réactivité électrochimique. Différents mécanismes de réduction de MnO_2 lors de la décharge dans un milieu alcalin ont été proposés par plusieurs chercheurs [6,26-28]. Le modèle le plus répandu proposé par P. Ruetschi pour décrire le phénomène de réduction de MnO_2 est le suivant :

1. L'ion Mn dans la structure de MnO_2 ait une coordination octaédrique avec six ions d'oxygène proches (MnO_6), et que chaque ion d'oxygène soit lié à son tour à trois ions Mn. L'ensemble des unités de MnO_6 partagent leurs angles, faces, bordures entre elles pour former différentes structures : chaines, couches, tunnels, etc.[29]. Les différentes dimensions de ces structures dépendent du nombre des unités MnO_6 présentes dans la cellule unitaire de MnO_2.

2. Le MnO_2 contient des sites vacants de Mn qui sont immobiles. Les protons sont présents sous forme d'ions OH^- qui vont remplacer les ions O^{2-} sans changement de volume de la cellule unitaire car les ions OH^- et O^{2-} ont des rayons de pore similaires. Ils vont s'associer avec les sites vacants Mn ou avec les ions Mn^{3+}. Ces protons peuvent se déplacer d'un site O^{2-} à un autre site O^{2-} adjacent après leur remplacement par d'autres protons insérés à leurs emplacements précédents pendant la réduction des ions Mn^{4+} en Mn^{3+}. Les protons associés aux ions Mn^{3+} sont mobiles.

Ce mécanisme a été vérifié par F. Petit *et al.*[30] en 1993 par un traitement thermique des échantillons de MnO_2 (EMD et CMD) afin d'étudier l'influence de l'eau structurale sur la réactivité électrochimique de MnO_2. Il a constaté que l'hypothèse de P. Ruetschi concernant la coordination de chaque site vacant Mn avec quatre protons est valide, ce qui a été confirmé aussi par F. Fillaux *et al.*[31] et D. Balachandran[32]. En revanche, quelques-uns de ses résultats sont contradictoires avec le modèle de P. Ruetschi. Il a conclu que l'existence des sites vacants Mn est un facteur important qui explique la raison pour laquelle la variété γ-MnO_2 est plus réactive que d'autres variétés. F. Tedjar et J. Guitton [6] ont rapporté que la réduction de MnO_2 se fait par insertion de protons par saut d'une molécule d'eau à une autre et non pas par saut d'un oxygène de MnO_6 à un autre, ce qui contredit l'hypothèse de P. Ruetschi. Ils rapportent aussi que les variétés les plus réactives sont celles qui contiennent de l'eau.

M V. Ananth *et al.*[33] ont rapporté en 1998 en utilisant la technique Infra Rouge que la réactivité électrochimique de γ-MnO_2 ne dépend pas de la quantité d'eau présente dans le matériau mais de son influence sur la structure du réseau cristallin. Ils ont remarqué dans les échantillons de MnO_2 les plus réactifs, la destruction de MnO_6 par la présence d'eau structurale est maximale. Selon ces auteurs, la destruction de MnO_6 et la diminution de la cristallinité du matériau conduisent à l'augmentation de la réactivité électrochimique du MnO_2.

En revanche, M. Ghaemi *et al.*[34] ont rapporté que l'augmentation de la température conduit à la réduction de la quantité d'eau présente dans la matrice du MnO_2, ce qui engendre la diminution du nombre des sites actifs. Il a expliqué que la réactivité électrochimique du MnO_2 dépend de la quantité d'eau présente dans sa structure cristalline, et ce surtout lorsque la dimension des tunnels limite l'insertion des cations.

Le mécanisme de réduction de MnO_2 en milieu alcalin KOH est décrit par plusieurs chercheurs par l'insertion des protons dans la matrice de ce matériau. M. Toupin [2] a décrit deux mécanismes de réduction de MnO_2 en introduisant les ions K^+ dans ces réactions que nous avons cités précédemment (voir Eqs.1, 2 et 3). En 2008, M. Minakshi [35] s'est intéressé au rôle des ions K^+ présents en solution en étudiant le mécanisme de charge-décharge de MnO_2 dans KOH 5 $mol.L^{-1}$. Il a constaté l'insertion/désinsertion des ions K^+ à la surface de MnO_2, ce qui réduit le mécanisme de transfert d'électron et par conséquent conduit à une faible réactivité. C. Poinsignon *et al.*[36] ont rapporté que le mécanisme de réduction des variétés γ- et ε-MnO_2 est hétérogène dans KOH 7 $mol.L^{-1}$. Les concentrations élevées en KOH facilitent la solubilisation des ions Mn^{3+} et leur réduction en Mn^{2+} pour se précipiter durant la deuxième étape de décharge. C'est pour cette raison que la réduction des protons est irréversible.

D'après le modèle proposé par Chabre et Pannetier [37], la réactivité électrochimique de MnO_2 dépend de la présence des défauts dans sa structure. Le défaut 'De Wollf disorder' provoque la diminution de la réactivité électrochimique du MnO_2 contrairement au défaut 'Microtwinning' qui l'augmente.

Q. Zhang [38] a synthétisé par voie chimique du MnO_2, par disproportionnation de Mn_2O_3 en milieu HNO_3, avec une faible fraction de défauts de type 'De Wollf desorder' et une grande fraction de 'Microtwinning' ayant montré une bonne réactivité électrochimique dans KOH, ce qui confirme le modèle de Chabre et Pannetier. Cependant, il a constaté que deux poudres de γ-MnO_2 qui ont le même diffractogramme DRX ne montrent pas la même réactivité électrochimique. Aussi, les poudres de MnO_2 synthétisées par disproportionnation de Mn_2O_3, issu de différentes sources, n'ont pas la même réactivité électrochimique. Il a conclu que la différence de réactivité entre ces poudres de γ-MnO_2 ne peut pas être expliquée sur la base du modèle de Chabre et Pannetier. Il a considéré que ce modèle est extrêmement utilisé dans le cas des poudres de γ-MnO_2 qui ont des diffractogrammes de DRX très différents. Pour les

matériaux qui montrent une petite différence entre leurs diffractogrammes de DRX, il est nécessaire de prendre en considération leurs propriétés physiques.

II.2. Corrélation entre les propriétés physiques et la réactivité électrochimique

Comme nous l'avons cité précédemment, la poudre de MnO_2 synthétisée à 90°C présente la meilleure réactivité dans KOH 1 $mol.L^{-1}$ par rapport à celles synthétisées à 60 et 120°C. La caractérisation structurale et texturale de ces poudres, présentée dans le chapitre III, révèle la synthèse de trois variétés cristallographiques différentes (surfaces spécifiques) ε-MnO_2 (88.5 $m^2.g^{-1}$), γ-MnO_2 (90.8 $m^2.g^{-1}$), et β-MnO_2 (56.4 $m^2.g^{-1}$) synthétisées à 60, 90 et 120°C, respectivement. D'après ces résultats, nous remarquons que la poudre de MnO_2 la plus réactive dans KOH 1 $mol.L^{-1}$ correspond à la variété γ- et qu'elle a une porosité et une surface spécifique plus importantes, ce qui nous conduit à dire que ces deux paramètres influent sur la réactivité de MnO_2.

Nous remarquons que la différence de réactivité dans KOH 1 $mol.L^{-1}$ entre les variétés ε- et γ-MnO_2 n'est pas très importante et que leurs surfaces spécifiques sont très proches. En effet, Chabre et Pannetier [37] ont rapporté que les variétés ε- et γ-MnO_2 sont les plus réactives et peuvent être utilisées comme matériaux de batteries grâce à leurs structures défectueuses et complexes. La différence entre ces deux variétés réside uniquement dans la quantité des défauts présents dans leurs structures.

Nous avons constaté aussi que l'augmentation de la durée de synthèse conduit à l'augmentation de la réactivité électrochimique des poudres de MnO_2. La caractérisation structurale des poudres synthétisées pour 6 h et 24 h a révélé qu'elles appartiennent toutes les deux à la variété γ-. L'analyse morphologique et texturale a montré que l'augmentation de la durée de synthèse conduit à l'obtention de nombreuses aiguilles séparées et bien cristallisées de structure nanométrique, ce qui conduit par conséquent à l'augmentation de leurs porosités et de leurs surfaces spécifiques.

D'après Q. Zhang [38], une porosité et une surface spécifique élevées sont probablement reliées à la quantité des défauts présents dans la structure de la poudre de MnO_2, ce qui facilite la diffusion des protons et le transport d'électron durant la réduction de MnO_2 et par conséquent une bonne réactivité électrochimique.

Nous remarquons que la poudre de MnO_2 synthétisée par l'oxydant $Na_2S_2O_8$ est plus réactive dans KOH 1 $mol.L^{-1}$ que celle synthétisée par l'oxydant $(NH_4)_2S_2O_8$. La caractérisation

structurale a montré que ces deux poudres appartiennent à la même variété γ-. L'analyse texturale a montré que la poudre de MnO_2 la plus réactive a une surface spécifique et une porosité moins élevées que celles de la poudre synthétisée par $(NH_4)_2S_2O_8$, ce qui lui donne une structure plus dense. L'analyse DRX a révélé que la variété la moins réactive « Pyrolusite » est présente uniquement dans la poudre de MnO_2 synthétisée par $(NH_4)_2S_2O_8$, la moins réactive.

Nous remarquons que la réactivité électrochimique du γ-MnO_2 n'a pas une relation définie avec la surface spécifique, ce qui confirme la conclusion de S.B. Kanungo *et al*.[21].

En conclusion, la bonne réactivité de γ-MnO_2 est due soit à sa structure plus dense et par conséquent plus réactive, comme il a été rapporté dans la littérature [22], soit à sa porosité et à sa surface spécifique qui font augmenter la quantité de défauts dans sa structure [38], soit à ses aiguilles nanométriques plus fines qui augmentent la surface de contact avec l'électrolyte ou encore à sa structure tunnel ouverte qui permet une insertion facile des protons dans sa matrice [39]. Cependant, la variété « Pyrolusite », qui a une structure tunnel étroite (1×1) qui empêche l'insertion des protons, entraîne par conséquent la diminution de la réactivité électrochimique [40] de MnO_2.

Références Bibliographiques

[1] H. Kozawa, J.F. Heager; J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 959.

[2] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger; Chem. Mater. 16 (2004) 3184.

[3] Z. Hong, C. Zhenhai, X. Xi; J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 2771.

[4] D. Balachandran, D. Morgan, G. Ceder; J. Solid State Chem. 166 (2002) 91.

[5] D. Qu; Electrochim. Acta 48 (2003) 1675.

[6] F. Tedjar and J. Guitto ; Surface Technology 26 (1985) 107.

[7] C. Cachet, A. Belushkin, I. Natkaniec, A. Lecerf, F. Fillaux, L.T. Yu ; Physica B 213-214 (1995) 827.

[8] X. Huang, D. Lv, Q. Zhang, H. Chang, J. Gan, Y. Yang; Electrochim. Acta 55 (2010) 4915.

[9] Y.L. Cao, H.X. Yang, X.P. Ai, L.F. Xiao; J. Electroanal. Chem. 557 (2003) 127.

[10] I. Roche and K. Scott; J. Electroanal. Chem. 638 (2010) 280.

[11] L. Mao, D. Zhang, T. Sotomura, K. Nakatsu, N. Koshiba, T. Ohsaka; Electrochim. Acta 48 (2003) 1015.

[12] F.H.B. Lima, M.L. Calegaro, E.A. Ticianelli; J. Electroanal. Chem. 590 (2006) 152.

[13] J.P. Brenet; J. Power Sources 4 (1979) 183.

[14] J. Yang et J.J. Xu; Electrochem. Commun. 5 (2003) 306.

[15] J.M. Amarilla, F. Tedjar, C. Poinsignon; Electrochim. Acta 39 (15) (1994) 2321.

[16] H. Malankar, S.S. Umare, K. Singh; J. Appl. Electrochem. 40 (2010) 265.

[17] Y. Wang, H. Liu, M. Bao, B. Li, H. Su, Y. Wen, F. Wang; J. Alloys Compd. 509 (2011) 8306.

[18] M. Winter and R.J. Brodd; Chem. Rev. 104 (2004) 4245.

[19] Y. Reynier; Etude de l'autodécharge de l'électrode graphite lithium. Rapport de stage d'application industrielle, Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et Interfaces, ENSEEG, Grenoble juillet (2000).

[20] N. Tang, X. Tian, C. Yang, Z. Pi; Mater. Res. Bull. 44 (2009) 2062.

[21] S.B. Kanungo, K.M. Parida, B.R. Sant; Electrochim. Acta 26 (8) (1981) 1147.

[22] J.P. Brenet; Chimia 3 (1969) 444.

[23] V. Subramanian, H. Zhu, R. Vajtai, P.M. Ajayan, B. Wei; J. Phys. Chem. B 109 (2005) 20207.

Références Bibliographiques

[24] F. Cheng, J. Zhao, W. Song, C. Li, H. Ma, J. Chen, P. Shen; Inorg. Chem. 45 (2006) 2038.

[25] Y. Zhang, G-Y. Li, Y. Lv, L-Z. Wang, A-Q. Zhang, Y-H. Song, B-L. Huang; Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 11760.

[26] R.G. Burns, 'Battery Material Symposium, vol. I' A. Kozawa, et M. Nagayama, Editors, p. 197, Brussels 1983, published by BMRA, Cleveland, OH (1984).

[27] D. Thomas Ferrell and W.C. Vosburgh; J. Electrochem. Soc. (1951) 334.

[28] A. Kozawa et R.A. Powers; J. Electrochem. Soc. (1966) 870.

[29] O. Ghodbane, J-L. Pascal, F. Favier; ACS Appl. Mater. Interfaces 1 (5) (2009) 1130.

[30] F. Petit, M. Lenglet, J. Arsène; Mater. Res. Bull. 28 (1993) 1093.

[31] F. Fillaux, C. Cachet, H. Ouboumour, J. Tomkinson, C. Lévy-Clément, L.T. Yu ; J. Electrochem. Soc. 140 (3) (1993) 585.

[32] D. Balachandran, D. Morgan, G. Ceder, A. Van de Walle; J. Solid State Chem. 173 (2003) 462.

[33] M.V. Ananth, S. Pethkar, K. Dakshinamurthi; J. Power Sources 75 (1998) 278.

[34] M. Ghaemi, F. Ataherian, A. Zolfaghari, S.M. Jafari; Electrochim. Acta 53 (2008) 4607.

[35] M. Minakshi; J. Electroanal. Chem. 616 (2008) 99.

[36] C. Poinsignon, J.M. Amarilla, F. Tedjar; Solid State Ionics 70/71 (1994) 649.

[37] Y. Chabre and J. Pannetier; Prog. Solid St. Chem. 23 (1995) 1.

[38] Q. Zhang; I. Syntheses of Manganese oxides by using microwave heating and conventional heating, II. Syntheses of nanosize materials; Thèse de Doctorat, Université de Connecticut (2001).

[39] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier, D. Bélanger; J. Electrochem. Soc. 153 (12) (2006) A2171.

[40] R.N. Reddy and R.G. Reddy; J. Power Sources 124 (2003) 330.

L'objectif de ce chapitre est de synthétiser par voie chimique un polymère conducteur, à savoir le « polypyrrole », de structure nanométrique, afin de l'utiliser comme matériau d'électrode dans des supercondensateurs. Pour cela, nous avons choisi les poudres de MnO_2 nanostructuré, pour leurs propriétés oxydantes, que nous avons synthétisées auparavant et caractérisées dans le troisième chapitre et nous démontrons qu'il se comporte comme un gabarit (« template ») sacrificiel.

Nous présentons dans la première partie de ce chapitre le protocole expérimental utilisé pour la synthèse du polypyrrole par la variété cristallographique γ-MnO_2. La poudre synthétisée a été caractérisée par différentes techniques physiques d'analyse et les résultats obtenus nous ont amené à étudier le mécanisme réactionnel qui a eu lieu lors de la polymérisation du pyrrole par le MnO_2. Cette étude a été réalisée à l'aide de la spectroscopie UV-Visible par utilisation de la méthode de complexation et les résultats ont été confirmés par voltampérométrie cyclique et présentés dans la deuxième partie de ce chapitre.

Dans la troisième partie, nous avons étudié l'influence des paramètres de polymérisation du pyrrole (durée de polymérisation, pH du milieu de synthèse, et morphologie du MnO_2) sur la morphologie, la structure et la texture des poudres de polypyrrole formées.

I. Synthèse chimique et caractérisation du polypyrrole nanostructuré

I.1. Protocole expérimental

Comme nous l'avons rapporté dans le chapitre II, la synthèse de poudres de polypyrrole nanostructuré a été réalisée par voie chimique par ajout du monomère pyrrole (0.2 $mol.L^{-1}$) à une solution acide de 100 mL de H_2SO_4 (1 $mol.L^{-1}$) contenant une masse de 2 g de la poudre de MnO_2, préalablement synthétisée par voie chimique, et utilisée en tant qu'agent oxydant pour le pyrrole. Il est important de signaler qu'aucune membrane nanoporeuse n'a été utilisée en tant que « template » dans le présent travail pour la synthèse du polypyrrole nanostructuré.

Nous avons utilisé la poudre de MnO_2 synthétisée par voie chimique à partir d'une solution aqueuse contenant $MnSO_4.H_2O$ et l'oxydant $Na_2S_2O_8$ à 90 °C pendant 24 h. La caractérisation de cette poudre est réalisée par SEM-FEG (Figure V.1) et DRX (Figure V.2).

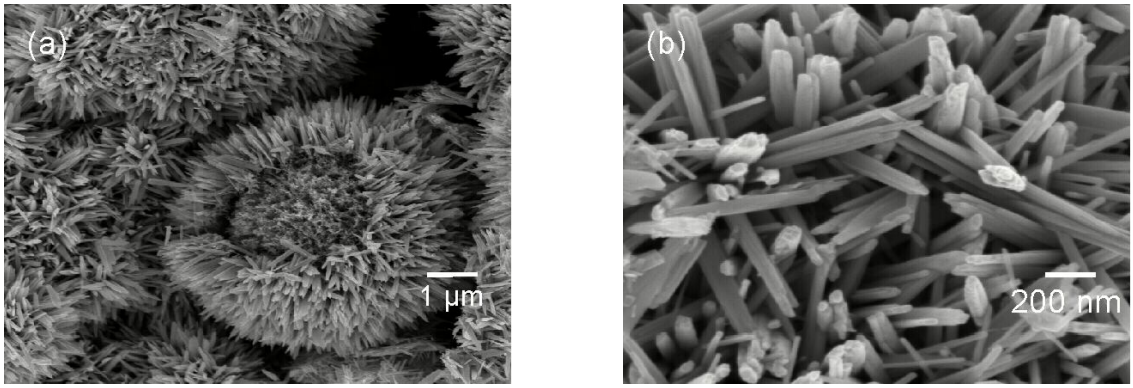


Figure V.1. *Images SEM-FEG de faible résolution (a) et forte résolution (b) de la poudre de MnO_2 synthétisée.*

La morphologie panoramique de la poudre de MnO_2 présentée à la Figure V.1(a) montre la synthèse de structures ayant une forme similaire à celle d'un oursin de mer de diamètre allant de 1 à 7 µm sur lesquelles sont déposées de nombreuses aiguilles. Nous remarquons aussi que ces aiguilles se trouvent uniquement à la surface des structures qui contiennent un noyau. L'augmentation de la résolution de l'imagerie présentée à la Figure V.1(b) révèle qu'il s'agit d'aiguilles bien cristallisées de dimensions obtenues à l'échelle nanométrique, ce qui confirme la synthèse d'un matériau nanostructuré.

La caractérisation par la technique DRX a été réalisée et le diffractogramme correspondant est présenté à la Figure V.2.

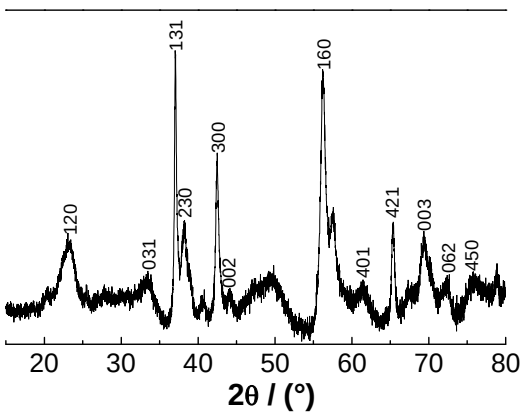


Figure V.2. *Diffractogramme de la poudre de γ-MnO_2 synthétisée par voie chimique.*

Nous remarquons la présence de pics intenses dont les valeurs hkl mentionnées sur le diffractogramme sont associées à la variété cristallographique γ- selon la fiche ASTM (JCPDS 14-0644), ce qui confirme la synthèse de γ-MnO_2.

I.2. Caractérisation du polypyrrole nanostructuré

L'analyse morphologique de la poudre de polypyrrole synthétisée a été réalisée par microscopie électronique à balayage (SEM-FEG) et microscopie électronique à transmission (MET). Les analyses élémentaire et structurale ont été réalisées par spectroscopie dispersive en énergie (EDS) et diffraction des rayons X (DRX), respectivement. Enfin, la technique Raman a été introduite afin d'étudier les modifications de structures électroniques dans cette poudre de polypyrrole.

I.2.1. Caractérisation morphologique et structurale

Les résultats de la caractérisation par SEM-FEG de la poudre de polypyrrole obtenue sont présentés à la Figure V.3. La morphologie panoramique présentée à la Figure V.3(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 (Figure V.1). Nous remarquons la présence de plusieurs boules présentant des aiguilles à la surface ainsi que l'absence totale de noyau tel que celui présent précédemment dans la structure de la poudre de MnO_2. L'augmentation de la résolution de l'imagerie confirme la structure nanométrique de ces aiguilles (Figure V.3(b)).

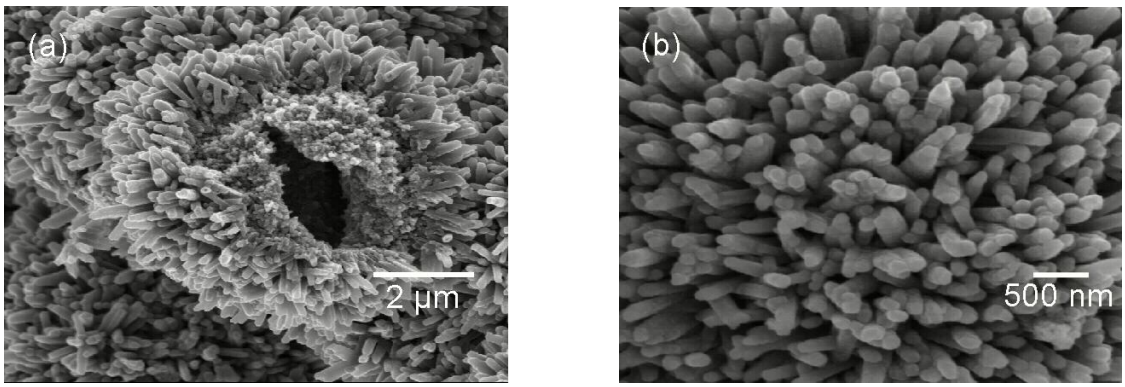


Figure V.3. *Images SEM-FEG de faible résolution (a) et forte résolution (b) de la poudre de polypyrrole synthétisée par γ-MnO_2.*

Le résultat de l'analyse élémentaire EDS, couplée à la technique SEM-FEG, est présenté à la Figure V.4. Nous remarquons la présence de pics aux valeurs d'énergie de 0.3 et 0.4 keV correspondants aux éléments carbone et azote, respectivement, principaux éléments constitutifs du polypyrrole, ce qui confirme la synthèse de ce polymère conducteur.

Nous remarquons aussi la présence du soufre et de l'oxygène, ce qui montre 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. Ceci nous a incités à étudier le mécanisme réactionnel de polymérisation du pyrrole en polypyrrole, qui pouvait conduire à l'absence du manganèse dans la structure du polypyrrole formé. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode de complexation et les principaux résultats sont présentés dans la deuxième partie de ce chapitre.

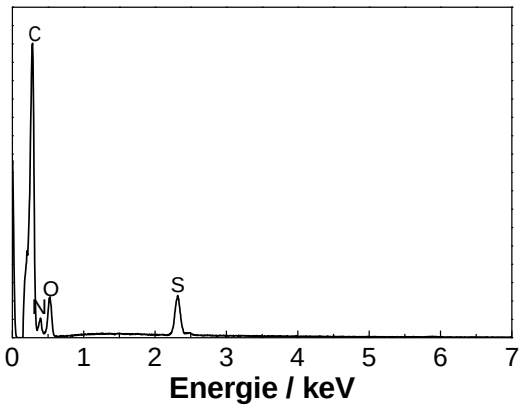


Figure V.4. *Spectre EDS de la poudre de polypyrrole synthétisée par γ-MnO_2.*

Comme nous l'avons vu précédemment, la technique SEM-FEG nous a permis d'observer la morphologie externe de la poudre de polypyrrole en nous montrant que les boules formées sont creuses. Cependant, cette technique ne nous donne pas d'informations sur l'aspect intérieur des aiguilles présentes à la surface. Pour en obtenir, une étude par microscopie électronique en transmission (MET) a été effectuée et l'image enregistrée est présentée à la Figure V.5. Notons que si les aiguilles sont creuses, il doit apparaître une différence de contraste entre le bord et le centre de l'aiguille car l'épaisseur traversée par le faisceau électronique est différente.

Nous remarquons sur ces images 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 a été en contact avec la surface de la boule creuse du polypyrrole, est ouverte. Nous remarquons aussi que 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.

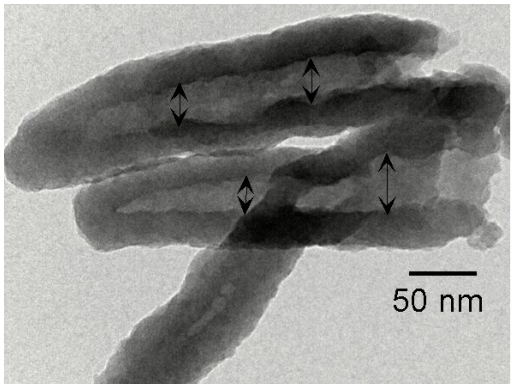


Figure V.5. *Image MET de la poudre de polypyrrole synthétisée par γ-MnO_2.*

Une étude par diffraction des rayons X a été menée sur cette poudre de polypyrrole et le résultat est présenté à la Figure V.6. Le diffractogramme 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, ce qui corrobore les résultats de la littérature [1,2].

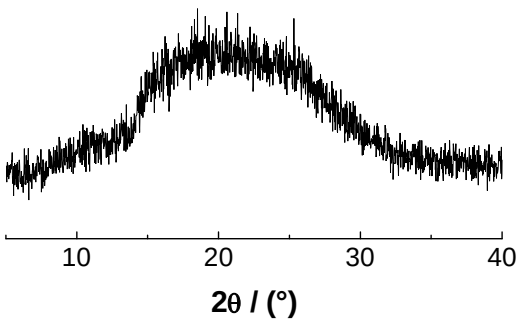


Figure V.6. *Diffractogramme de la poudre de polypyrrole synthétisée par γ-MnO_2.*

Les résultats de la caractérisation physique montrent la synthèse d'une poudre de polypyrrole amorphe sous forme de boules creuses sur lesquelles sont déposés de nombreux nanotubes. Nous avons constaté qu'aucun article ne rapporte la synthèse d'une forme nanostructurée de poudre de polypyrrole telle que celle que nous avons pu synthétiser ici. Nous avons remarqué que l'utilisation d'oxydants tels que $FeCl_3$ ou $K_2S_2O_8$ engendre la formation de polypyrrole ayant une forme granulaire [3], et que pour la synthèse de nanotubes de polypyrrole, les chercheurs utilisent la méthode « template » en s'aidant de membranes nanoporeuses.

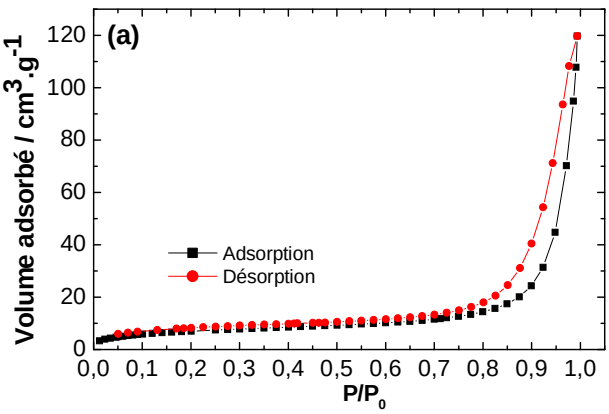
I.2.2. Caractérisation texturale

L'étude de la texture de la poudre de polypyrrole synthétisée par γ-MnO_2 pour une durée de 4 h a été réalisée et les résultats sont présentés dans cette partie de ce chapitre. Rappelons que la texture d'une poudre peut être définie par sa surface spécifique, son volume poreux et la taille de ses pores. Le principe de cette technique est présenté dans le chapitre II.

L'isotherme d'adsorption/désorption du N_2 à 77 K, enregistrée pour la poudre de polypyrrole est présentée à la figure V.7(a). Le résultat montre une augmentation très progressive de la quantité adsorbée de N_2 en fonction de la pression d'équilibre relative et qui se termine par un point d'inflexion. Le processus de la désorption dans ce cas n'est pas réversible, ce qui est caractérisé par l'enregistrement d'une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption. L'isotherme est du type IV et de forme H3, selon la classification de l'IUPAC, et est caractéristique de matériaux mésoporeux.

La distribution de la taille des pores dans cette poudre de polypyrrole a été déterminée et le résultat est présenté à la Figure V.7(b). A partir de cette figure, nous pouvons constater une distribution large de mésopores dont le diamètre varie entre 5 et 30 nm. Cependant, nous remarquons aussi une présence étroite de micropores.

La surface spécifique de la poudre de polypyrrole a été déterminée par la méthode de B.E.T. et la valeur est de l'ordre de 25.61 $m^2.g^{-1}$.



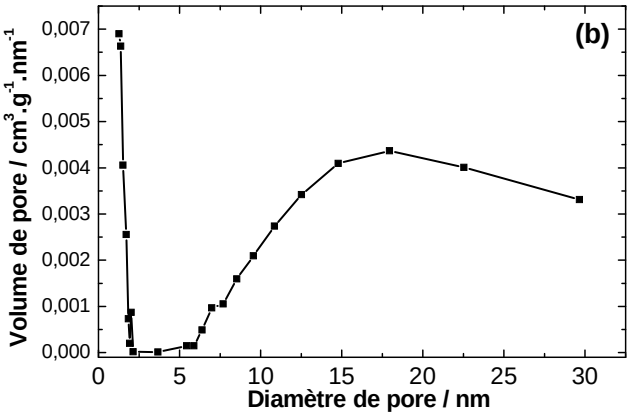


Figure V.7. *(a) Isotherme d'adsorption/désorption du N_2 et (b) Distribution de la taille des pores selon la méthode (BJH) dans la poudre de polypyrrole synthétisée pour une durée de 4h.*

I.2.3. Caractérisation par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode très performante pour l'étude des modifications de structures électroniques dans les matériaux polymères. Le spectre Raman du polypyrrole a déjà été largement étudié par les chercheurs à l'état soit dopé soit dédopé [4,5].

La Figure V.8 présente le spectre Raman obtenu pour la poudre de polypyrrole synthétisée par l'oxydant γ-MnO_2, avec une excitation à 632.81 nm dans un domaine de nombres d'onde exploité compris entre 500 et 2000 cm^{-1}.

Sur le spectre, le pic le plus important enregistré à la valeur de 1599 cm^{-1} correspond principalement à la vibration d'élongation des liaisons C=C et est considérée comme un chevauchement de la contribution des formes réduites et oxydées du PPy [6,7]. Le pic à la valeur de 1348 cm^{-1} correspond à la vibration mixte d'élongation des liaisons C-C pyrrole, C-C intercycle [7,8], élongation antisymétrique de C-N [4], ou élongation du cycle [9,10]. Le pic enregistré à 1258 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation des liaisons N-H [6,11], élongation des liaisons C-C intercycle [7]. Les doubles pics enregistrés à 1084 et 1049 cm^{-1} correspondent à des liaisons dans le plan C-H symétrique associées aux structures bipolaron (dication) et polaron (radical cation), respectivement [4,6,7]. Les pics aux valeurs de 983 et 941 cm^{-1} correspondent à la déformation du cycle associée aux structures polaron et bipolaron, respectivement [4,6,10].

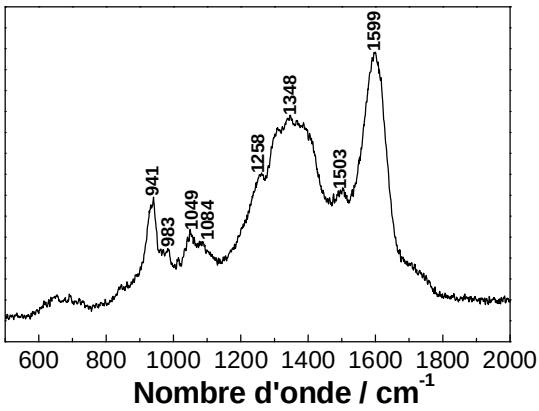


Figure V.8. *Spectre Raman de la poudre de polypyrrole synthétisée par γ-MnO_2.*

II. Etude du mécanisme réactionnel de polymérisation

L'absence totale de l'élément manganèse de la structure des poudres de polypyrrole synthétisées nous a amené à formuler l'hypothèse suivante en vue de l'étude du mécanisme réactionnel de polymérisation du pyrrole. Notre hypothèse consiste en l'oxydation du pyrrole en polypyrrole et la réduction des ions Mn^{4+} (MnO_2) en ions Mn^{2+} solubles en solution, ce qui expliquerait son absence révélée par les spectres EDS.

Afin de comprendre le mécanisme réactionnel qui a eu lieu lors de la polymérisation du pyrrole par le MnO_2, nous avons eu recours à deux techniques différentes : la complexation et la voltampérométrie cyclique.

En ce qui concerne la méthode de complexation, N. Yamamoto *et al.*[12] ont rapporté la détection des ions Mn^{2+} par complexation quantitative en utilisant le ligand 25,26,27,28-tetrahydroxy calix[4]arène-5,11,17,23-tetrasulfonate.

II.1. Méthode de complexation et étude par UV-Visible

II.1.1. Présentation du ligand

Un des facteurs les plus importants expliquant l'intérêt croissant pour les calix[n]arènes est sans doute le fait qu'ils soient d'excellents agents complexants [13,14]. Cette possibilité de reconnaissance moléculaire et ionique est très intéressante pour des applications telles que la détection ou la dépollution par exemple.

Les calix[n]arènes sont des macrocycles formés de *n* unités phénoliques (*n* = 4-20) reliées entre elles par des ponts méthyléniques fixés au niveau des positions *ortho* des groupements

phénol. Ces macrocycles sont obtenus par condensation phénol-formaldéhyde en milieu basique. Leur formule générale est représentée à la Figure V.9(a) [15,16].

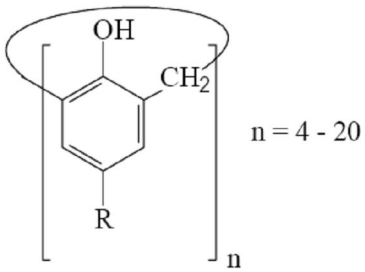


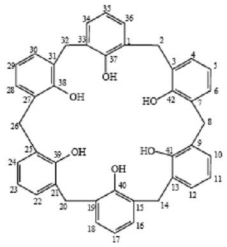
Figure V.9a. *Formule générale des Calix[n]arènes.*

Ces macrocycles sont obtenus par condensation phénol-formaldéhyde en milieu basique. Ils présentent une région hydrophile au niveau des groupements hydroxyle et une cavité hydrophobe entre les noyaux benzéniques.

Le nom « Calixarène » a été introduit par Gutsche qui a montré par radiocristallographie la structure en cône du tétramère cyclique et sa ressemblance avec la forme d'un vase grec connu sous le nom de Calix Crater. Le suffixe « arène » indique la présence de noyaux aromatiques formant le macrocycle. Quant au nombre « n » de motifs phénoliques, il est indiqué en intercalant le chiffre correspondant entre « Calix » et « arène ». Cette conformation cône est due aux liaisons hydrogène générées par les protons des groupements OH des unités phénoliques, créant ainsi un rapprochement et une inclinaison de ces derniers [17].

Pour une nomenclature plus systématique, le terme calix[n]arène est retenu et l'identité et la position de tous les substituants indiquées (Figure V.9b) [17].

25,26,27,28-tétrahydroxycalix[4]arène



37,38,39,40,41,42-hexahydroxycalix[6]arène.

Figure V.9b. *Nomenclature des Calixarènes* [17].

La fonctionnalisation des calixarènes se fait généralement sur le bord inférieur [18], le bord supérieur [19] ou au niveau des ponts méthyléniques (Figure V.9c).

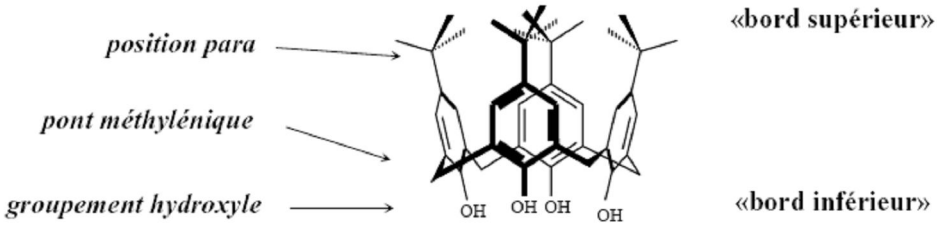


Figure V.9c. *Sites susceptibles d'être modifiés sur un Calix[4]arène* [17].

- La fonctionnalisation au niveau du bord inférieur est la modification chimique la plus étudiée. La réactivité des calixarènes varie en fonction de la nature des groupements substitués au niveau des oxygènes phénoliques.
- La fonctionnalisation au niveau du bord supérieur en position « para » par rapport aux groupements hydroxyles s'effectue de deux façons différentes :
  - soit par l'introduction directe des groupements en position « para ».
  - soit par une désalkylation des groupements tert-butyls suivie d'une nitration, d'une sulfonation, d'une halogénation, d'une acétylation, etc.

La fonctionnalisation du macrocycle à ce niveau augmente la solubilité de ce dernier dans les solvants.

- Les modifications apportées au niveau des ponts méthyléniques permettent un élargissement de la cavité et une flexibilité élevée.

Comme nous l'avons mentionné auparavant, nous avons utilisé le ligand 25,26,27,28-tetrahydroxy calix[4]arène-5,11,17,23-tetrasulfonate. A partir de sa formule chimique, nous constatons que le ligand 25,26,27,28-tetrahydroxy calix[4]arène-5,11,17,23-tetrasulfonate a été fonctionnalisé en position para par quatre groupements « sulfonate » (Figure V.10). Nous le nommons CALIX-S_4.

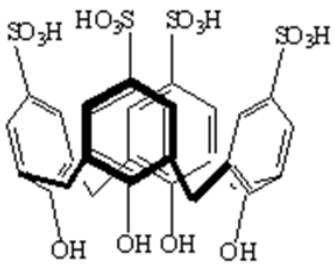


Figure V.10. *Structure chimique du complexant CALIX-S_4 utilisé dans cette étude.*

Les propriétés complexantes du ligand 25,26,27,28-tetrahydroxy calix[4]arène-5,11,17,23-tetrasulfonate vis-à-vis des cations Mn^{2+} ont été étudiées par la technique spectrophotométrique d'absorption dans l'UV-Visible.

La technique spectrophotométrique est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-Visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration : $A = C.l.\varepsilon$

Avec : A est l'absorbance ; C est la concentration en $mol.L^{-1}$; l est la longueur du chemin optique en cm ; et ε est le coefficient d'extinction molaire en $l.cm^{-1}.mol^{-1}$.

En partant de la loi d'action de masse, une réaction de complexation peut être représentée par l'équation suivante :

$$nM + mL \leftrightarrow M_n L_m \qquad \text{Eq. 1}$$

Où M et L représentent le cation métallique et le ligand, respectivement.

Le dosage spectrophotométrique UV-Visible est une technique d'analyse bien adaptée pour quantifier la complexation, déterminer la stœchiométrie des complexes formés ainsi que leur constante d'équilibre [20].

Selon les propriétés de complexation et d'absorption du ligand, il est en effet possible d'observer des modifications spectrales qui sont spécifiques à chaque élément métallique susceptible d'interagir avec lui. Ces changements peuvent se traduire de trois façons différentes [20] :

- Le ligand et le complexe absorbent tous les deux. Dans ce cas, l'étude portera sur la modification spectrale du ligand seul, qui peut se traduire par un accroissement, une diminution ou une déformation du signal propre au réactif.
- Seul le complexe absorbe, auquel cas la modification correspond à un accroissement de la réponse spectrale.
- Seul le ligand absorbe, et par conséquent, la modification correspond à une diminution de la réponse spectrale.

II.1.2. Optimisation des conditions de complexation

II.1.2.1. Concentration en ions Mn^{2+}

Nous avons procédé à l'optimisation des paramètres de complexation, à savoir, la concentration en ions Mn^{2+} et le volume de la solution de ligand utilisé. Pour l'optimisation de la concentration en ions Mn^{2+}, deux solutions différentes ont été préparées. La première est une solution aqueuse préparée à partir de $MnSO_4.H_2O$ à différentes concentrations en ions Mn^{2+} ($2.9.10^{-5}$, $2.9.10^{-4}$, $2.9.10^{-3}$, et $2.9.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$). La deuxième solution contient le ligand CALIX-S_4 (10^{-2} $mol.L^{-1}$) préparé en milieu basique NaOH (pH 11.8) car il est plus actif dans ce milieu [21].

La solution de complexation est préparée par ajout d'un volume de 2 mL de la solution du ligand à 2 mL de la solution contenant les ions Mn^{2+}. Nous avons remarqué la coloration en rouge brique de toutes les solutions de complexation dès l'ajout du ligand sauf celle contenant les ions Mn^{2+} à la concentration de $2.9.10^{-5}$ $mol.L^{-1}$. D'après Nishida *et al.*[12], cette coloration est due à la formation du complexe CALIX-S_4/Mn^{2+}.

Par la suite, nous avons utilisé la spectroscopie UV-Visible pour identifier les complexes formés. Les résultats du dosage par cette technique sont présentés à la Figure V.11. Nous remarquons que dans le cas de NaOH seul (spectre a) et du ligand seul (spectre b) aucune bande d'absorption n'a été détectée, ce qui indique qu'ils n'absorbent pas dans cette région. L'ajout de ce ligand à la solution contenant les ions Mn^{2+} à la concentration de $2.9.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ engendre l'apparition d'une bande d'absorption à 500 nm caractéristique du complexe CALIX-S_4/Mn^{2+} conformément au travail de Nishida *et al.*[12] (spectre e). Cependant, des fluctuations apparaissent sur les spectres (c) et (d) dont la concentration en ions Mn^{2+} est supérieure à $2.9.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$. Nous remarquons aussi qu'aucune bande d'absorption n'est apparue dans le cas où la concentration en ions Mn^{2+} est la plus faible (spectre f). Ceci montre que le complexe n'est pas formé, ce qui explique la non-coloration de la solution en rouge brique au moment de l'ajout de la solution du ligand.

A partir de ces résultats, nous concluons que $2.9.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ est la concentration optimale en ions Mn^{2+} et sera adoptée dans la suite de cette étude.

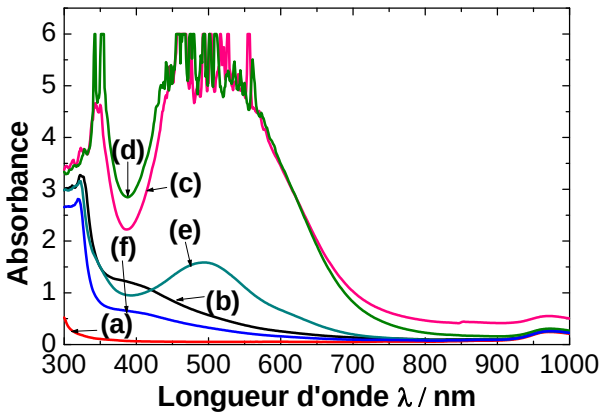


Figure V.11. *Spectres UV-Visible de NaOH (a), CALIX-S_4 seul (b), et solutions de complexation contenant 2 mL de CALIX-S_4 et 2 mL des ions Mn^{2+} à différentes concentrations $2.9.10^{-2}$ (c), $2.9.10^{-3}$ (d), $2.9.10^{-4}$ (e), et $2.9.10^{-5}$ $mol.L^{-1}$ (f).*

II.1.2.2. Volume de la solution de ligand

Pour l'optimisation du volume de la solution du ligand, nous avons préparé une solution aqueuse à une concentration de $2.9.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ en ions Mn^{2+} dans laquelle nous ajoutons le ligand (10^{-2} $mol.L^{-1}$) à différents volumes (0, 1, 2, et 3 mL). La cuve à analyser comporte au maximum 4 mL. Les résultats du dosage par UV-Visible sont présentés à la Figure V.12.

Nous remarquons qu'en absence du ligand aucune bande d'absorption n'a été détectée, ce qui signifie que les ions Mn^{2+} n'absorbent pas dans cette région (spectre a). Par contre, l'ajout de la solution du ligand à un volume de 1 mL conduit à l'apparition d'une bande d'absorption à 500 nm caractéristique du complexe CALIX-S_4/Mn^{2+} (spectre b). Cependant, l'intensité de cette bande diminue avec l'augmentation du volume de la solution du ligand à 2 mL (spectre c) et disparaît à un volume de 3 mL (spectre d). A partir de ces résultats, nous concluons qu'un volume de 1 mL est le volume optimal de la solution du ligand et sera adopté dans la suite de cette étude.

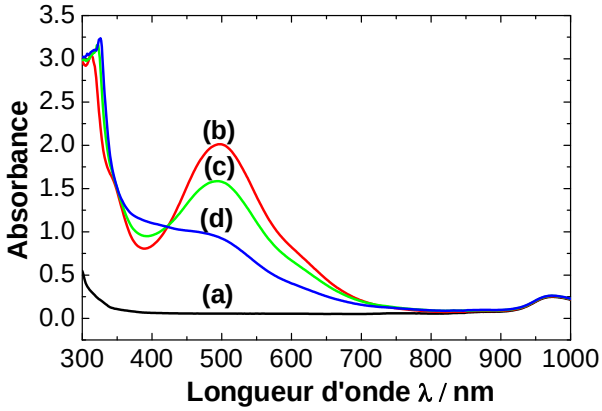


Figure V.12. *Spectres UV-Visible de solutions de complexation à $2.9.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ en ions Mn^{2+} et à différents volumes du CALIX-S_4, 0 mL (a), 1 mL (b), 2 mL (c), et 3 mL (d).*

Après l'optimisation de la concentration en ions Mn^{2+} et du volume de la solution du ligand, nous avons étudié l'influence de la concentration en ions Mn^{2+} sur l'intensité de la bande d'absorption. Pour cela, nous avons préparé des solutions de complexation à différentes concentrations en Mn^{2+} en fixant le volume de solution du ligand à 1 mL (10^{-2} $mol.L^{-1}$). Les résultats présentés à la Figure V.13 montrent que la concentration des ions Mn^{2+} affecte l'intensité de la bande d'absorption du complexe formé. En effet, l'augmentation de la concentration en cations Mn^{2+} engendre l'augmentation de l'intensité de cette bande d'absorption jusqu'à une valeur limitée à 3.5 car des fluctuations sont observées au-delà de cette valeur.

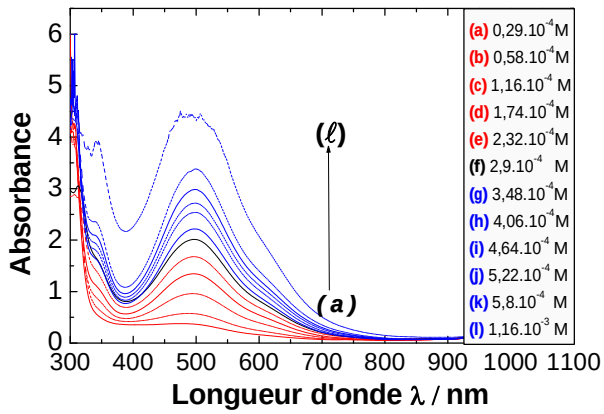


Figure V.13. *Spectres UV-Visible de solutions de complexation contenant 1 mL de solution du ligand (10^{-2} $mol.L^{-1}$) avec 3 mL de solutions de Mn^{2+} à différentes concentrations.*

II.1.3. Comparaison avec les résultats expérimentaux

Pour étudier notre hypothèse, nous avons polymérisé le pyrrole en polypyrrole par le MnO_2 en milieu acide. Après filtration, nous avons récupéré la poudre noire que nous avons mise

dans l'étuve pour le séchage et nous avons récupéré le filtrat. Ce dernier a été dilué à une concentration de $1.16.10^{-4}$ mol.L^{-1} en ions Mn^{2+} en supposant que toute la quantité initiale de MnO_2 a été réduite en Mn^{2+}.

Par la suite, nous avons préparé une solution de complexation contenant 3 mL du filtrat dilué et 1 mL de la solution du ligand (10^{-2} mol.L^{-1}). Nous avons remarqué la coloration de cette solution en rouge brique dès l'ajout du ligand, ce qui montre la formation du complexe CALIX-S_4/Mn^{2+}. Le dosage par la technique UV-Visible a été réalisé et le résultat est présenté à la Figure V.14 accompagné du spectre de la Figure V.13(c). Comme le montre cette figure, nous remarquons la superposition des deux spectres, ce qui dévoile que les ions présents en solution après polymérisation du pyrrole sont bien des ions Mn^{2+}. Nous remarquons aussi que toute la masse de MnO_2 introduite en début de polymérisation a bien été réduite en ions Mn^{2+}, ce qui explique son absence sur les spectres EDS. A partir de tous ces résultats, nous pouvons constater que notre hypothèse est confirmée.

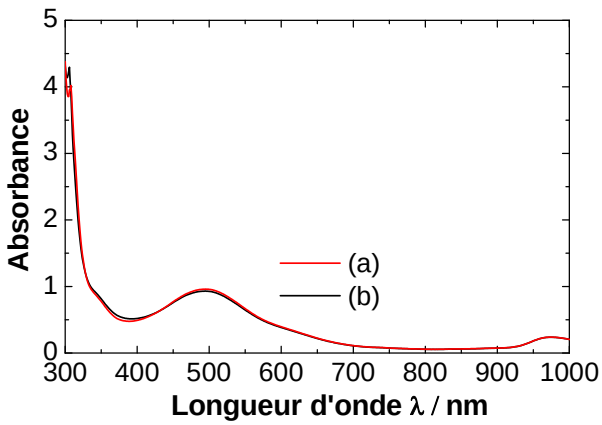


Figure V.14. *Spectres UV-Visible superposés de (a) solution de complexation à $1.16.10^{-4}$ mol.L^{-1} en ions Mn^{2+} et (b) solution du filtrat diluée à $1.16.10^{-4}$ mol.L^{-1}.*

II.2. Méthode électrochimique

Pour confirmer les résultats obtenus par la technique UV-Visible, une étude électrochimique par voltampérométrie cyclique a été réalisée. Rappelons que la polymérisation chimique du pyrrole en polypyrrole a été réalisée dans un milieu acide H_2SO_4 (1 mol.L^{-1}) en présence de l'agent oxydant MnO_2 et que le filtrat récupéré contient des ions Mn^{2+} en milieu acide.

Plusieurs travaux dans la littérature ont rapporté la synthèse électrochimique du MnO_2 déposé sur un substrat à partir d'une solution acide de H_2SO_4 contenant les ions Mn^{2+} [22]. Sur ce principe, nous avons utilisé la solution du filtrat diluée à $1.16.10^{-4}$ mol.L^{-1} en ions Mn^{2+} comme milieu de synthèse de MnO_2 sur une électrode de platine. La synthèse a été réalisée

dans un domaine de potentiels allant de 0.7 à 1.3 V/ECS à une vitesse de balayage de 10 $mV.s^{-1}$ en commençant par un balayage anodique. Comme attendu, le résultat présenté à la Figure V.15 montre la présence de deux pics anodique et cathodique. Le pic anodique correspond à l'oxydation des ions Mn^{2+} présents en solution en MnO_2 déposé sur l'électrode de platine sous forme d'un film fin noir. Le pic cathodique correspond à la réduction du MnO_2 ainsi formé en ions Mn^{2+}.

Ce résultat ainsi que ceux obtenus par la technique UV-Visible confirme la présence des ions Mn^{2+} dans le filtrat récupéré, ce qui confirme la réduction totale de MnO_2 utilisée initialement pour l'oxydation du pyrrole en ions Mn^{2+} solubles en solution lors de la polymérisation du pyrrole.

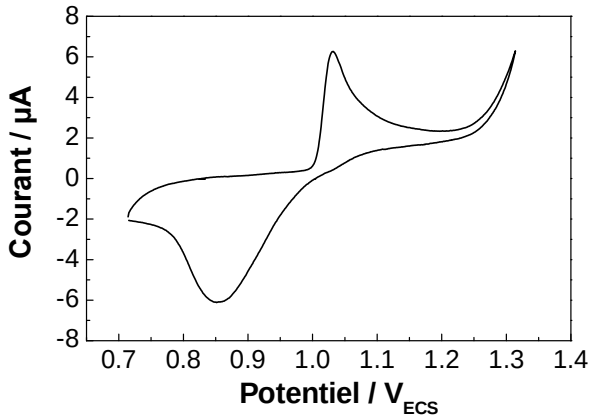


Figure V.15. *Voltampérogramme cyclique de la synthèse de MnO_2 à partir de la solution du filtrat diluée à $1.16.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ en ions Mn^{2+}. Vb=10 $mV.s^{-1}$.*

D'après les résultats obtenus par la méthode de complexation et la voltampérométrie cyclique, nous pouvons conclure que le MnO_2 a oxydé le pyrrole en polypyrrole (Eq. 2 avec l'hypothèse que le taux de dopage du polypyrrole est de 0.33 [23]) et s'est réduit simultanément en ions Mn^{2+} solubles en solution (Eq.3).

$$nPy \rightarrow (Py^{0.33+})_n + 2nH^+ + 2.33ne^- \qquad \text{Eq. 2}$$

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \qquad \text{Eq. 3}$$

La réaction globale peut s'écrire comme suit :

$$7nMnO_2 + 16nH^+ + 6nPy \rightarrow 7nMn^{2+} + 14nH_2O + 6(Py^{0.33+})_n \qquad \text{Eq.4}$$

En conséquence, puisque l'interface MnO_2/PPy recule vers le coeur des particules initiales de MnO_2, les particules de polypyrrole croissent vraisemblablement en direction de l'intérieur de

leur enveloppe initiale, de façon à rester au contact de la surface de dioxyde de manganèse, même si ceci n'est pas incompatible avec une croissance simultanée orientée vers l'extérieur des particules de PPy en cours de croissance. Un tel mécanisme peut suggérer que les monomères pyrrole, les anions sulfates et les protons diffusent peut-être à travers l'enveloppe des particules creuses de polypyrrole en croissance de façon à approvisionner les sites réactionnels en réactifs. Simultanément, les cations Mn^{2+} doivent s'éloigner des sites réactionnels en diffusant à travers la paroi de ces particules de polypyrrole. Une autre possibilité peut-être plus réaliste consiste à ce que les réactifs et les produits de réaction atteignent et quittent les sites réactionnels en utilisant la bouche fréquemment observée sur de nombreuses particules de polypyrrole obtenues. Dans tous les cas, il est évident à partir de nos résultats de caractérisation expérimentale que ces particules de dioxyde de manganèse nanostructuré n'agissent pas seulement comme agents oxydants dans le cadre de ce mécanisme mais également comme templates sacrificiels imposant leur forme aux particules de polypyrrole formées lors de ce mécanisme redox de type cœur-coquille.

III. Influence des paramètres de synthèse chimique du polypyrrole

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence des paramètres de polymérisation du pyrrole (durée de polymérisation, pH du milieu de synthèse, morphologie du MnO_2) sur sa morphologie, sa structure et sa texture.

III.1. Influence de la durée de polymérisation du pyrrole

Pour la synthèse chimique du polypyrrole, nous avons suivi le même protocole expérimental utilisé auparavant en utilisant des durées de polymérisation du pyrrole de 1 h, 3 h, et 4 h. Après filtration et rinçage, les poudres obtenues ont été séchées à 60°C pendant 24 h et par la suite caractérisées par différentes techniques physiques d'analyse.

III.1.1. Caractérisation morphologique et structurale

L'analyse morphologique externe des poudres de polypyrrole synthétisées a été réalisée par la microscopie électronique à balayage SEM-FEG et les résultats sont présentés à la Figure V.16.

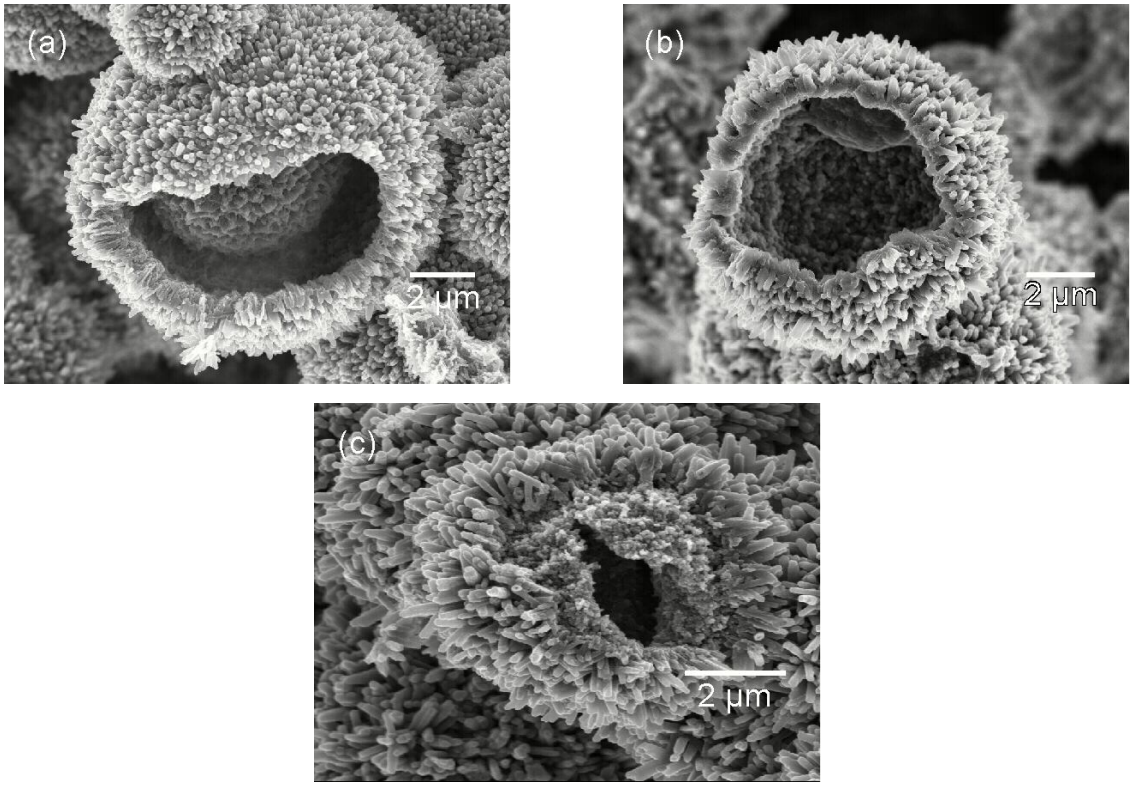


Figure V.16. *Images SEM-FEG des poudres de polypyrrole synthétisées à différentes durées de polymérisation : (a) 1h, (b) 3h, et (c) 4h.*

Comme le montre ces images, le polypyrrole synthétisé prend la forme du MnO_2 utilisé pour son oxydation, c'est-à-dire la forme d'un oursin de mer. Cependant, nous remarquons que le noyau disparaît au cours du temps de polymérisation jusqu'à l'obtention de boules creuses de polypyrrole. Nous pensons qu'au début de la polymérisation du pyrrole, ce sont les aiguilles du MnO_2 qui réagissent en premier pour oxyder le pyrrole et se réduire en ions Mn^{2+}. L'augmentation de la durée de polymérisation engendre le passage du pyrrole au cœur de la boule pour réagir avec son noyau, s'oxyder en polypyrrole et réduire le MnO_2, ce qui explique la disparition progressive du noyau au cours du temps de polymérisation.

Les résultats de l'analyse EDS présentés à la Figure V.17 montrent la présence sur les trois spectres d'une grande proportion du carbone avec la présence de l'azote, les éléments principaux du polypyrrole. Le soufre et l'oxygène présents représentent les éléments constituant l'ion SO_4^{2-}. Nous remarquons aussi l'absence totale de l'élément manganèse sur les trois spectres, ce qui montre qu'une durée de 1 heure est suffisante pour une réaction totale de l'oxydation du pyrrole et la réduction de MnO_2. A partir de ces résultats nous pouvons

confirmer la synthèse chimique du polypyrrole oxydé pour les différentes durées de polymérisation.

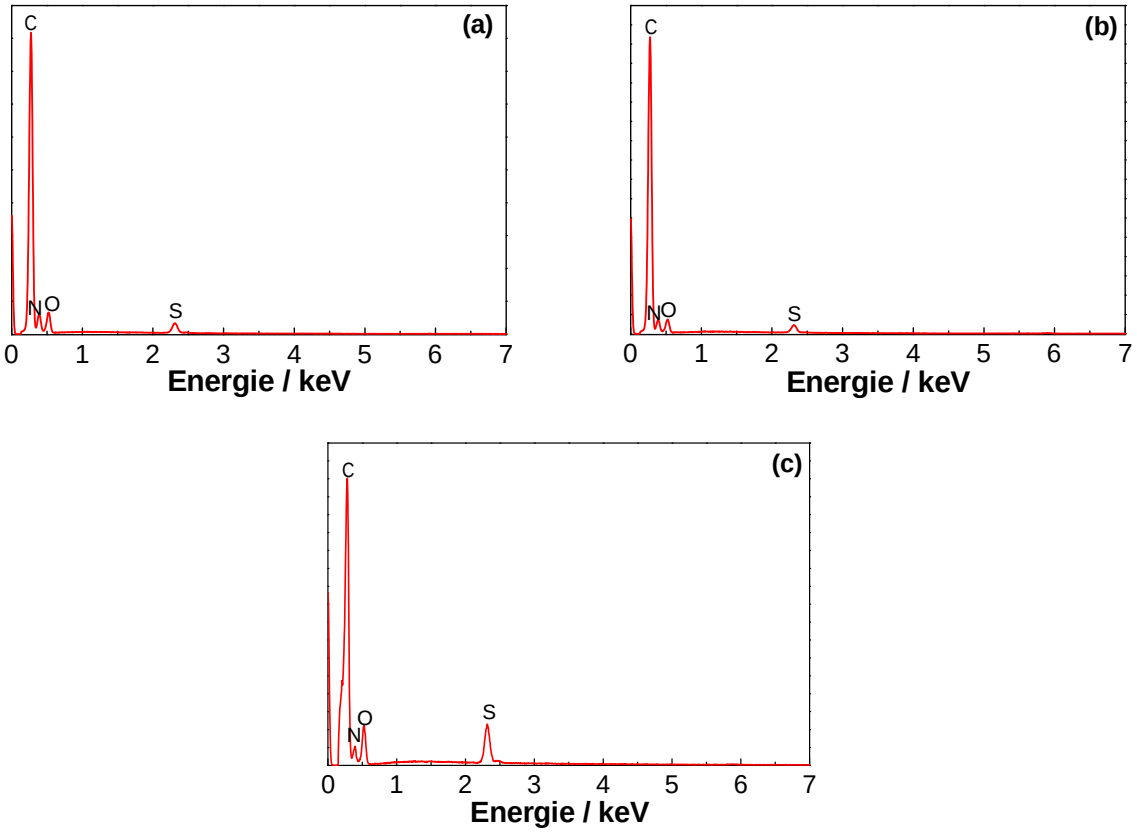
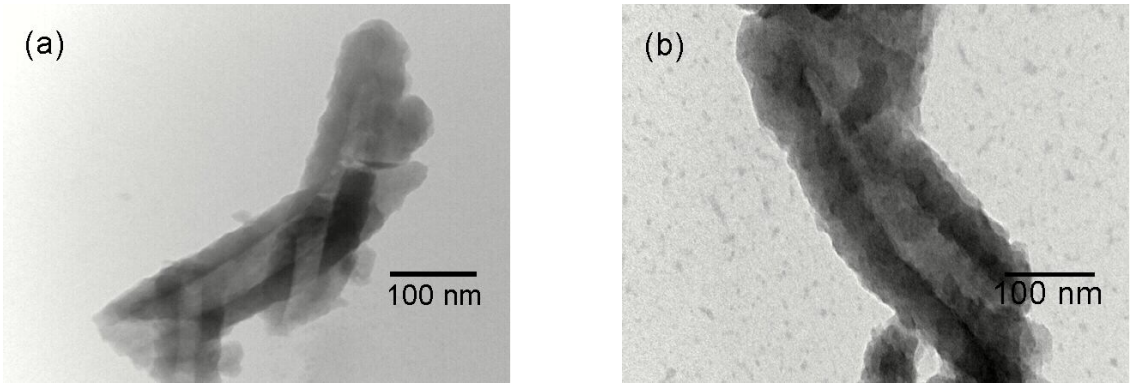


Figure V.17. *Spectres EDS des poudres de polypyrrole synthétisées à différentes durées de polymérisation :* (a) 1h, (b) 3h, et (c) 4h.

L'analyse interne des poudres de polypyrrole synthétisées a été réalisée par la technique MET et les résultats présentés à la Figure V.18 montrent la présence de nanotubes sur les trois images.



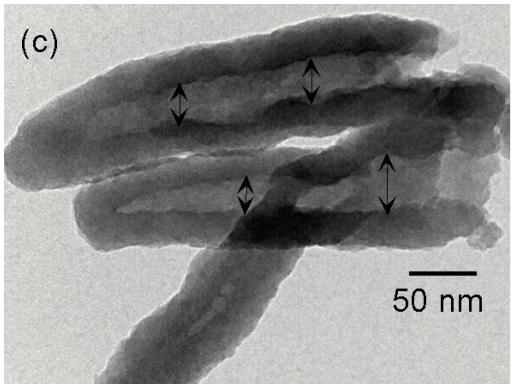
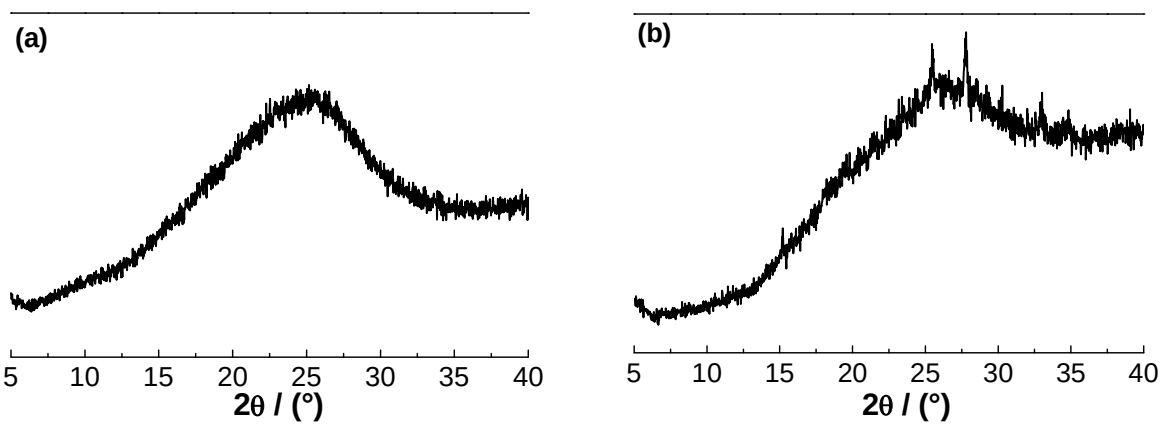


Figure V.18. *Images MET des poudres de polypyrrole synthétisées à différentes durées de polymérisation :* (a) 1h, (b) 3h, et (c) 4h.

Cependant, nous remarquons que le diamètre interne des nanotubes est différent d'une image à une autre mais nous ne pouvons pas conclure qu'il dépend de la durée de polymérisation. En effet, nous remarquons sur l'image (a), la présence de trois nanotubes dont le diamètre interne est différent. Nous pensons que ceci est dû aux dimensions des aiguilles du MnO_2 utilisé pour l'oxydation du pyrrole. Si nous regardons l'image du MnO_2 présentée à la Figure V.1(b), nous remarquons que le diamètre de ses aiguilles est différent d'une aiguille à une autre, ce qui explique les résultats de l'analyse MET.

En ce qui concerne l'épaisseur du polypyrrole formé, nous pensons qu'il dépend de la durée de polymérisation. Si nous observons l'image V.18(a) nous remarquons que les trois nanotubes ont des diamètres internes différents mais l'épaisseur externe du polypyrrole formé est pratiquement la même et est égale approximativement à 20 nm de chaque côté. Les mêmes remarques ont été faites sur la poudre présentée à la Figure V.18(c).

L'analyse de la diffraction des rayons X a été réalisée sur les poudres de polypyrrole synthétisées pour différentes durées et les résultats sont présentés à la Figure V.19.



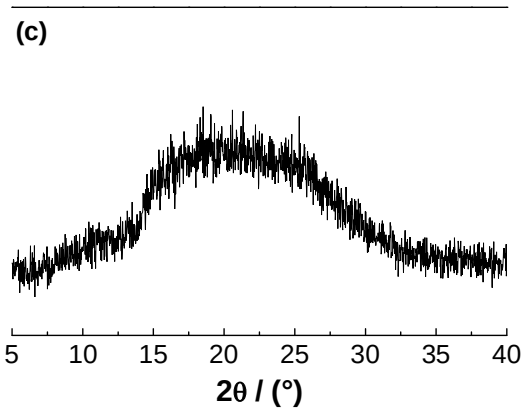


Figure V.19. *Diffractogrammes des poudres de polypyrrole synthétisées à différentes durées de polymérisation :* (a) 1h, (b) 3h, et (c) 4h.

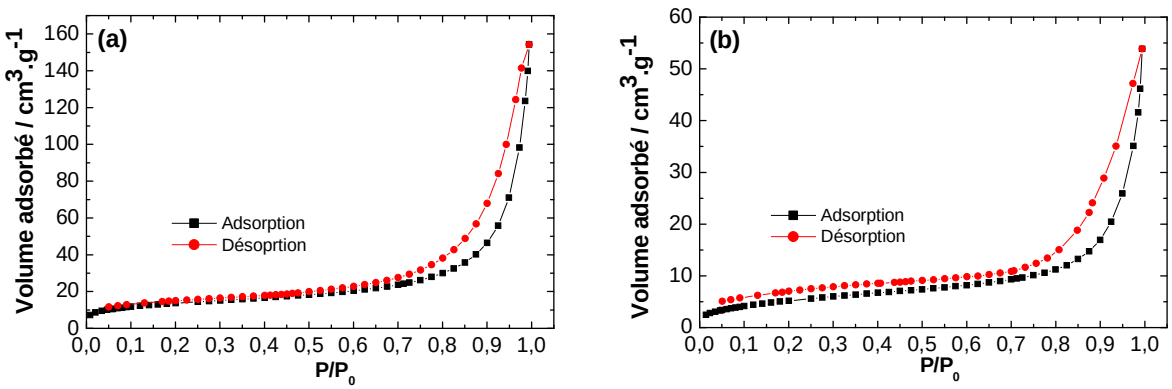
Nous remarquons sur les trois diffractogrammes la présence d'un large pic dont le maximum se situe aux alentours de 20-25° caractéristiques de matériaux amorphes et correspondant au polypyrrole.

III.1.2. Caractérisation texturale

III.1.2.1. Isothermes d'adsorption/désorption

L'étude de la texture des poudres de polypyrrole synthétisées à différentes durées a été réalisée en se basant sur les isothermes d'adsorption/ désorption obtenues avec le diazote à 77 K. Les isothermes d'adsorption/désorption du N_2 enregistrées sont présentées à la Figure V.20.

Comme le montre cette figure, les trois isothermes ainsi observées sont du type IV et de forme H3, selon la classification de l'IUPAC, et sont caractéristiques de matériaux mésoporeux.



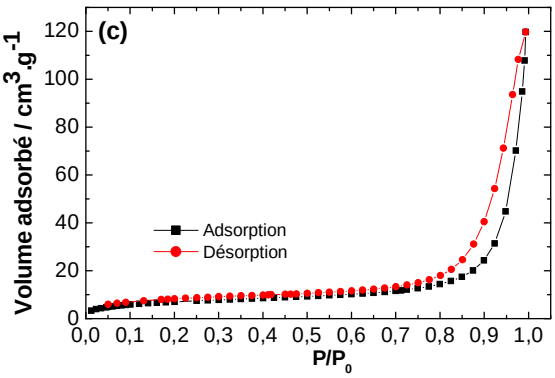


Figure V.20. *Isothermes d'adsorption/désorption du N_2 sur des poudres de polypyrrole synthétisées à différentes durées : (a) 1 h, (b) 3 h, et (c) 4 h.*

III.1.2.2. Distribution de la taille des pores (B.J.H.)

La distribution de la taille des pores dans les trois poudres est illustrée à la Figure V.21. Cette analyse montre que la poudre de polypyrrole synthétisée en 1 heure présente une large distribution de mésopores par rapport aux deux autres poudres. Nous remarquons la présence de micropores dans les trois poudres.

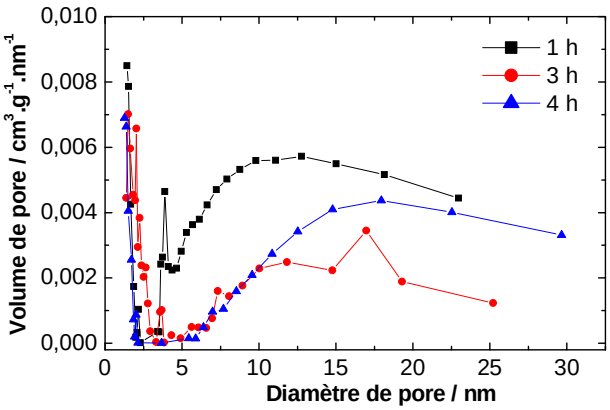


Figure V.21. *Distribution de la taille des pores dans les poudres de polypyrrole synthétisées à différentes durées selon la méthode (BJH).*

La variation de la surface spécifique des pores en fonction de leurs diamètres a été étudiée pour les poudres de polypyrrole synthétisées pour des durées de 1 heure et 4 heures et les résultats sont présentés à la Figure V.22. Comme nous l'avons constaté auparavant, les poudres de polypyrrole sont composées majoritairement de mésopores. L'étude réalisée sur les micropores (Figure V.22) montre la présence d'une faible proportion de ces micropores mais qui présentent une aire de pore élevée. La Figure révèle aussi une large distribution de mésopores mais qui présentent des aires de pores faibles. Les micropores et les mésopores

sont du type « borgnes » dont sa description est rapportée auparavant dans le chapitre II. A partir de ces résultats, nous constatons que l'augmentation de la durée de polymérisation du pyrrole conduit à la diminution du diamètre des micropores et de leurs aires, la diminution de la proportion des mésopores et de leurs aires.

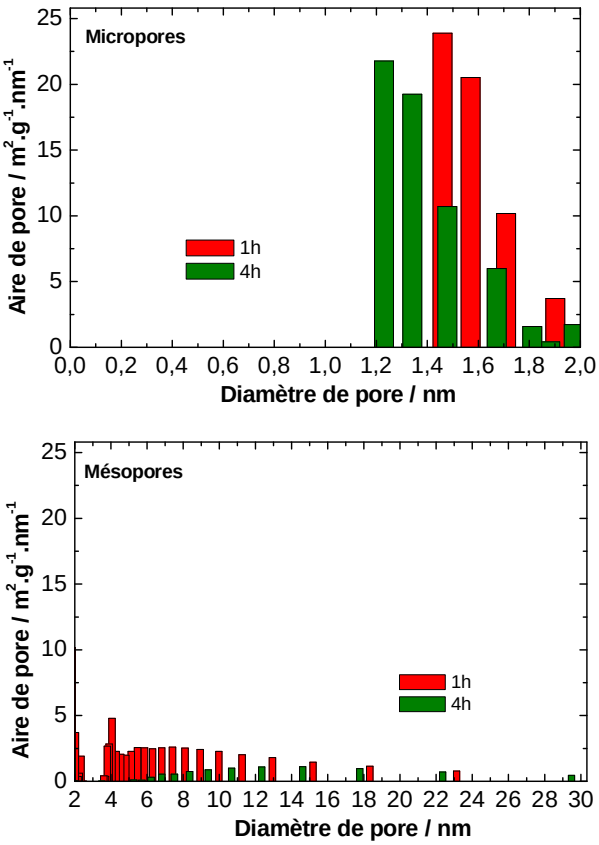


Figure V.22. *Distribution de l'aire des micropores et mésopores en fonction de leurs diamètres.*

III.1.2.3. Surface spécifique (B.E.T.)

La surface spécifique des poudres de polypyrrole a été déterminée à l'aide de la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T.) et les résultats sont présentés dans le tableau V.1.

Tableau V.1. Valeurs des surfaces spécifiques des poudres de polypyrrole synthétisées.

Durée (h)	1	3	4
Aire BET ($m^2.g^{-1}$)	*48.6*	*19.6*	*25.61*

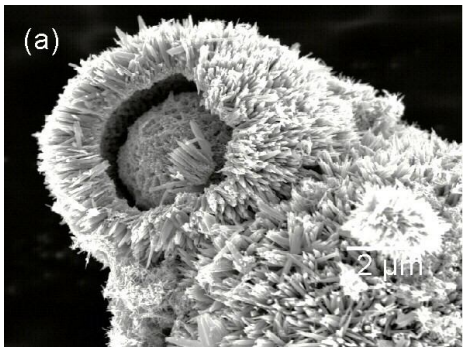
A partir de ces résultats, nous remarquons que l'augmentation de la durée de polymérisation du pyrrole engendre la diminution de la taille des pores et par conséquent la diminution de la surface spécifique.

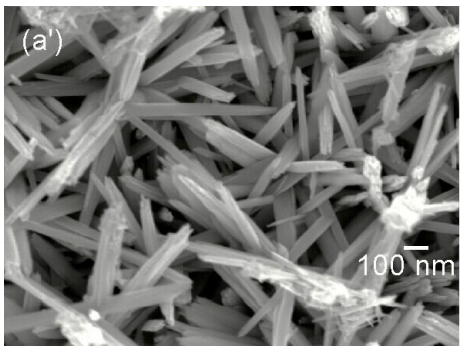
III.2. Influence du pH du milieu de synthèse

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence du pH du milieu de synthèse sur la morphologie et la structure des poudres de polypyrrole formées. La polymérisation du pyrrole par l'oxydant MnO_2 a été réalisée à partir de quatre milieux à pH différent (basique (pH 13), neutre (pH 7.14), faiblement acide (0.01 mol.L^{-1}, pH 2.14) et acide (1 mol.L^{-1}, pH 0)) pour une durée d'agitation de 1 h. Les solutions basique et neutre ont été préparées à partir d'une solution d'acide sulfurique (0.01 mol.L^{-1}) et le pH a été ajusté à l'aide de la solution aqueuse de KOH (1 mol.L^{-1}). Après filtration et rinçage, les poudres obtenues ont été séchées à 60 °C pendant 24 h et par la suite caractérisées par les différentes techniques physiques d'analyse.

III.2.1. Caractérisation morphologique et structurale

Les résultats de l'observation morphologique externe par la technique SEM-FEG sont présentés à la Figure V.23. Toutes les images montrent que les poudres synthétisées ont la forme d'un oursin de mer telle que celle du MnO_2 utilisé pour l'oxydation du pyrrole. Rappelons que la poudre synthétisée dans le milieu acide à une concentration de 1 mol.L^{-1} a été caractérisée auparavant (§ III.1) et les résultats ont confirmé la synthèse chimique d'un matériau amorphe qui est le polypyrrole (Figures V.23(d) et (d')). Cependant, nous remarquons que la structure des poudres synthétisées dans les milieux basique, neutre et faiblement acide n'est pas amorphe et que les aiguilles apparaissent bien cristallisées montrant probablement que la polymérisation du pyrrole est faible ou qu'elle n'a pas eu lieu. La caractérisation par d'autres techniques physiques semble nécessaire pour confirmer ceci.





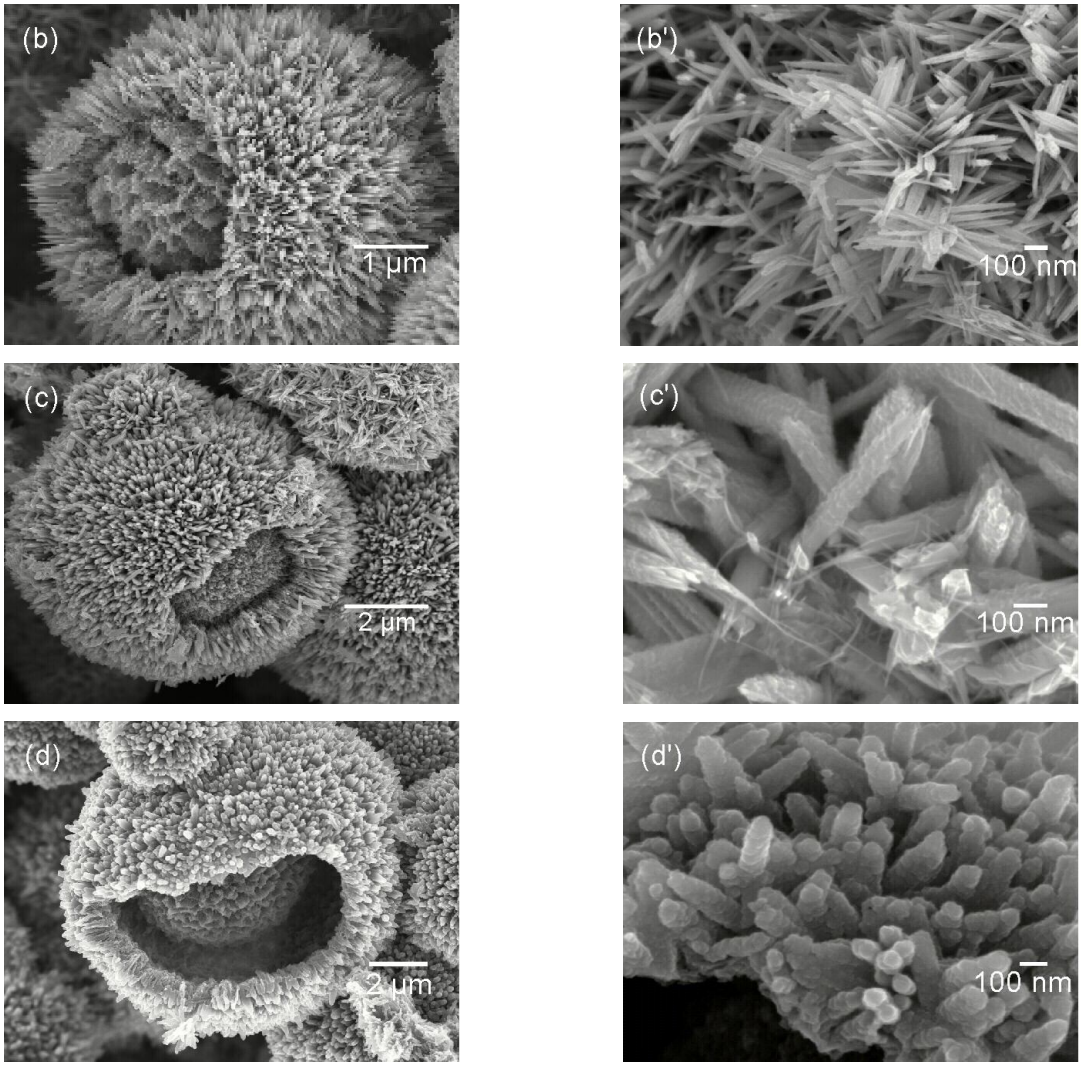


Figure V.23. *Images SEM-FEG des poudres de polypyrrole synthétisées pour 1 h à différents pH : (a et a') pH 13, (b et b') pH 7.14, (c et c') pH 2.14, et (d et d') pH 0.*

Les résultats de l'analyse élémentaire réalisée par la technique EDS sont présentés à la Figure V.24. Nous avons remarqué dans le cas des poudres synthétisées dans les milieux basique (pH 13), neutre (pH 7.14) et faiblement acide (pH 2.14) une présence importante du manganèse et d'oxygène, les éléments principaux de MnO_2 utilisé comme agent oxydant. Cependant, les éléments constituants le polypyrrole sont présents en faibles proportions, ce qui montre que la polymérisation du pyrrole dans ces milieux n'a pas eu lieu. Le carbone présent sur le spectre (c) représente le support utilisé pour ces analyses. La proportion élevée de l'oxygène est due à la présence de l'oxygène du MnO_2, de H_2SO_4 et du KOH. Par contre et comme il a été rapporté auparavant, dans le milieu acide (pH 0), la polymérisation du pyrrole a bien eu lieu.

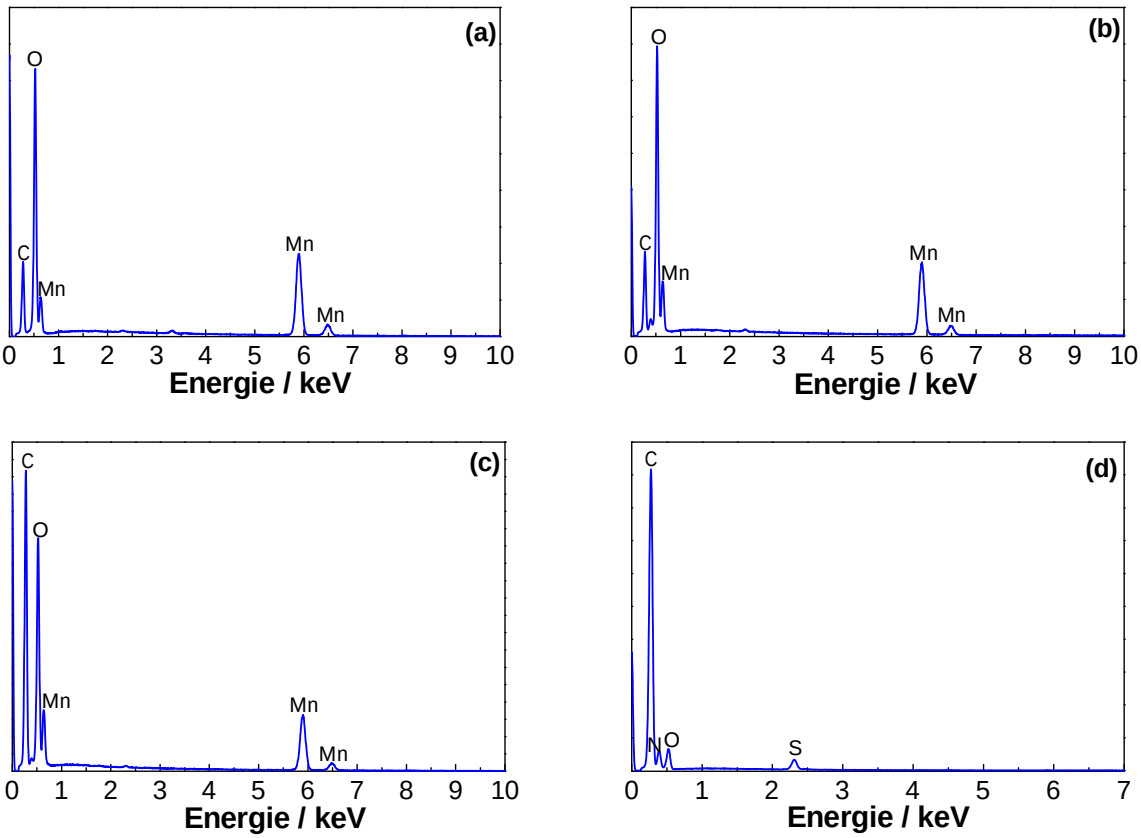
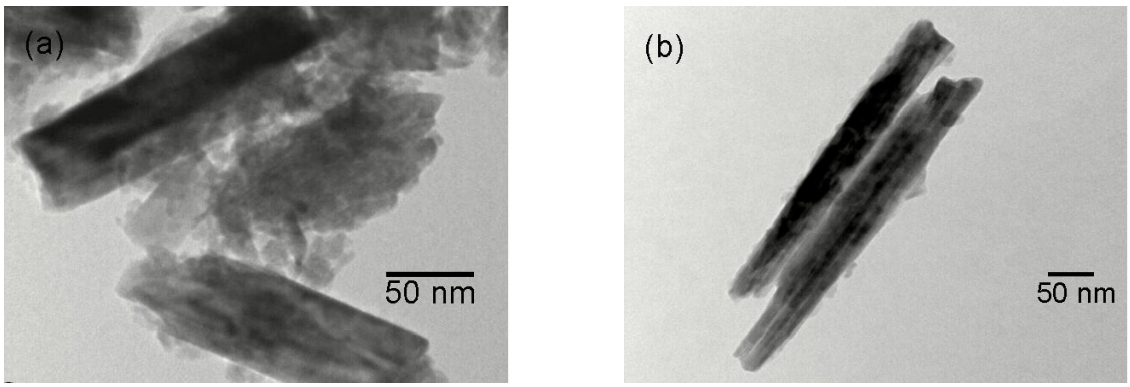


Figure V.24. *Spectres EDS des poudres de polypyrrole synthétisées pour 1 h à différents pH : (a) pH 13, (b) pH 7.14, (c) pH 2.14, et (d) pH 0.*

Les résultats de l'analyse morphologique interne des poudres synthétisées dans les différents milieux sont présentés à la Figure V.25.



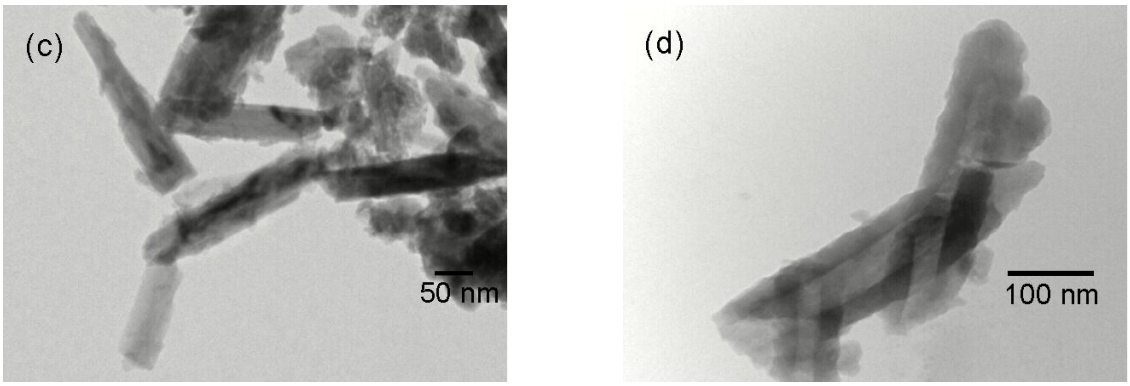
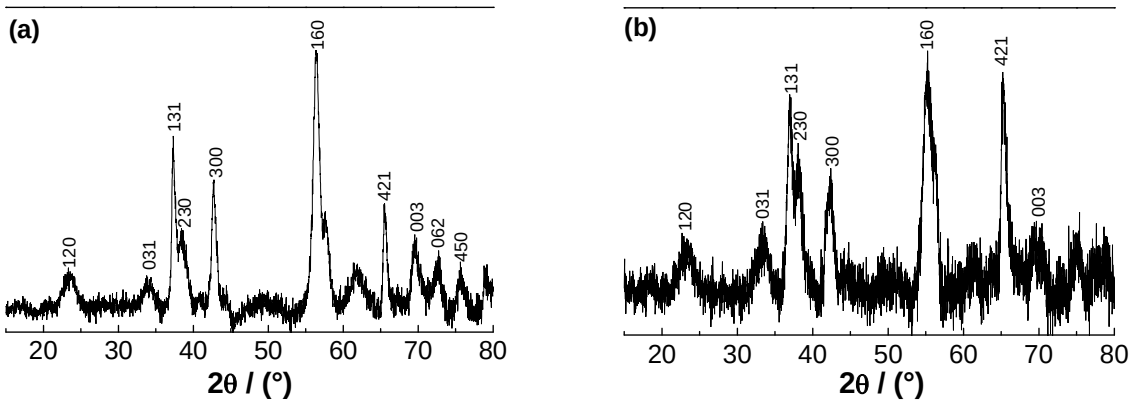


Figure V.25. *Images MET des poudres de polypyrrole synthétisées pour 1 h à différents pH : (a) pH 13, (b) pH 7.14, (c) pH 2.14, et (d) pH 0.*

Ces images montrent la présence d'aiguilles de structure nanométrique dans les poudres synthétisées à pH basique (pH 13), neutre (pH 7.14) et faiblement acide (pH 2.14) semblables à celles du MnO_2 utilisé comme agent oxydant. D'après les résultats de la caractérisation faite auparavant, nous pouvons conclure que ces aiguilles sont bien du MnO_2. Cependant, dans le acide (pH 0), nous remarquons la présence de nombreux nanotubes de polypyrrole comme nous l'avons rapporté auparavant.

La caractérisation par la diffraction des rayons X a été réalisée et les résultats sont présentés à la Figure V.26. Les diffractogrammes relatifs aux poudres synthétisées dans le milieu basique (pH 13), neutre (pH 7.14) et faiblement acide (pH 2.14) correspondent au matériau cristallin γ-MnO_2 selon la fiche ASTM (JCPDS 14-0644), ce qui confirme que le pyrrole n'a pas été polymérisé dans ces milieux. Ces résultats corroborent les résultats obtenus par les autres techniques d'analyse. Par contre, dans le milieu acide (pH 0) la polymérisation est complète et le large pic observé à 25° est caractéristique du polypyrrole.



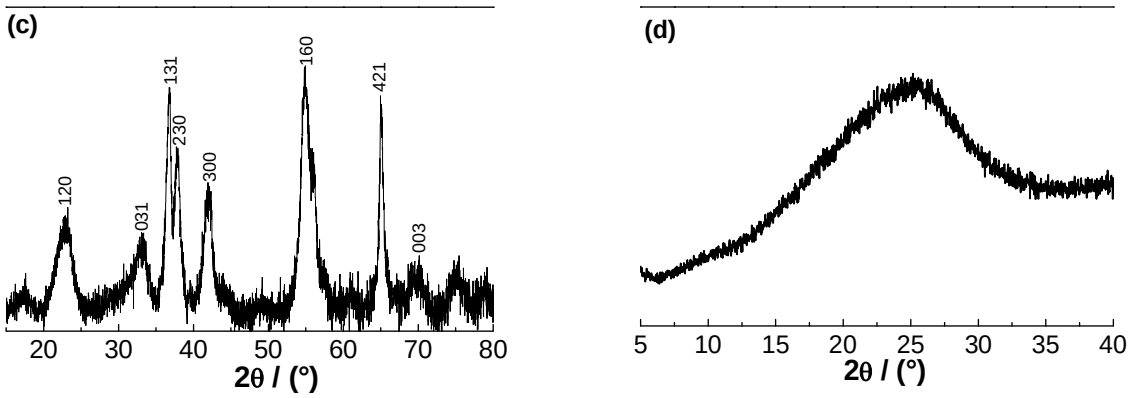


Figure V.26. *Diffractogrammes des poudres de polypyrrole synthétisées en 1 h à différents pH : (a) pH 13, (b) pH 7.14, (c) pH 2.14, et (d) pH 0.*

A partir des résultats de la caractérisation physique, nous pouvons conclure que le pH du milieu de synthèse joue un rôle important dans le processus de synthèse du polypyrrole et qu'un milieu très acide est favorable pour l'accélération de la réaction d'oxydation du pyrrole en polypyrrole par l'agent oxydant MnO_2.

III.3. Influence de la morphologie du MnO_2

Comme nous l'avons constaté précédemment, le polypyrrole synthétisé a pris la forme du MnO_2 utilisé pour son oxydation. Nous pensons que la morphologie du polypyrrole synthétisé par voie chimique dépend de celle de l'agent oxydant MnO_2. Dans cette dernière partie de ce chapitre, nous allons étudier ceci par l'utilisation d'autres formes de MnO_2. Pour cela, nous avons utilisé trois poudres de MnO_2 de différentes morphologies et de deux différentes variétés cristallographiques (γ-MnO_2 et β-MnO_2).

La première poudre est sous forme d'un oursin de mer notée (a). La deuxième poudre, notée (b), est sous forme de baguettes de taille nanométrique que nous avons synthétisée à partir de $MnSO_4.H_2O$ et $KMnO_4$ dont le protocole expérimental est présenté dans le chapitre II (§ I.1). La dernière poudre de MnO_2 notée (c) a été achetée chez Alfa Aesar. Elle a été obtenue par un procédé industriel, et n'a pas une forme spécifique.

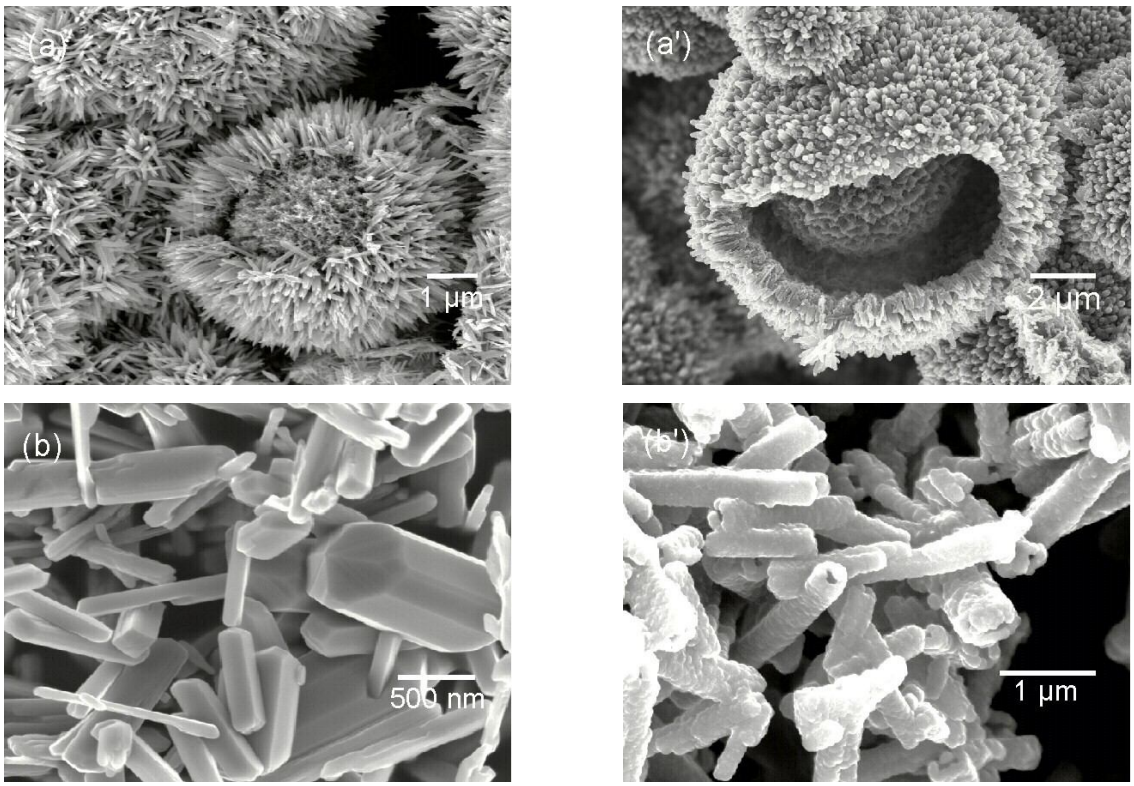
Nous avons utilisé le même protocole expérimental pour la polymérisation du pyrrole en polypyrrole par ces trois différentes poudres de MnO_2. La polymérisation a été réalisée par ajout du monomère pyrrole d'une concentration de (0.2 $mol.L^{-1}$) à une solution acide de 100 mL de H_2SO_4 (1 $mol.L^{-1}$, pH 0) contenant une masse de 2 g de la poudre de MnO_2 utilisée en

tant qu'agent d'oxydation. Après agitation magnétique à température ambiante pendant 1 h, chaque solution a été filtrée et le produit obtenu a été rincé abondamment avec de l'eau dé-ionisée et enfin séché à 60 °C pendant 24 h. Les poudres de polypyrrole synthétisées sont caractérisées par les différentes techniques physiques d'analyse.

III.3.1. Caractérisation morphologique et structurale

L'analyse morphologique des poudres de MnO_2 utilisées pour l'oxydation du pyrrole ainsi que les poudres de polypyrrole obtenues a été réalisée par la technique SEM-FEG et les résultats sont présentés à la Figure V.27.

Nous remarquons que l'utilisation de l'agent oxydant MnO_2 sous forme de boules contenant des aiguilles sur leurs surfaces (Fig. V.27(a)) ou sous forme de nano-baguettes (Fig. V.27(b)) a conduit à la synthèse de poudres présentant les mêmes morphologies dont les dimensions sont obtenues à l'échelle nanométrique. En revanche, l'image (c') se présente sous forme d'agrégats de structure micrométrique n'ayant aucune morphologie spécifique. Ceci est du à la morphologie initiale de la poudre (c) de MnO_2 qui ne présente aucune forme géométrique spécifique.



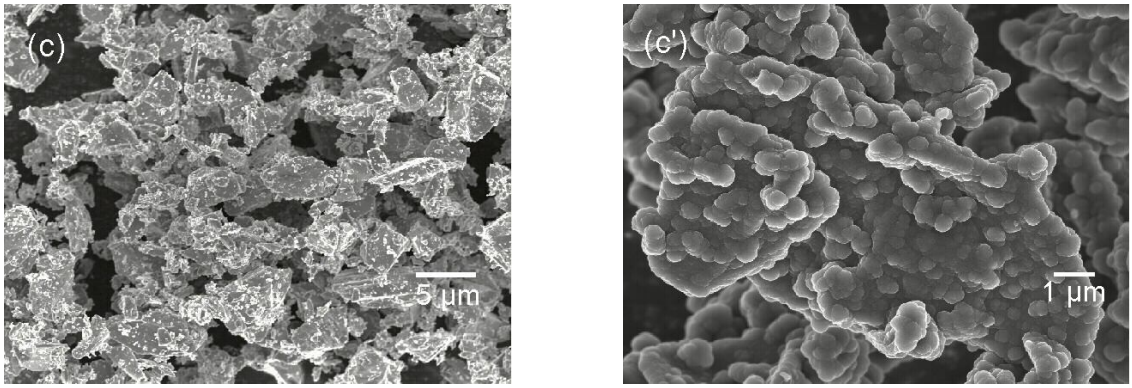


Figure V. 27. *Images SEM-FEG des poudres de polypyrrole (a'), (b') et (c') synthétisées en 1 h à l'aide des poudres de MnO_2 (a), (b) et (c), respectivement.*

L'analyse élémentaire a été réalisée par la technique EDS et les résultats sont présentés à la Figure V.28. Nous remarquons la présence sur tous les spectres des éléments, carbone et azote, qui représentent les éléments principaux du polypyrrole, ce qui confirme la synthèse de ce matériau par les trois poudres de MnO_2. Les éléments soufre et oxygène constituant l'ion SO_4^{2-} sont également détectés. Une petite proportion de l'élément manganèse est présente sur le spectre (b).

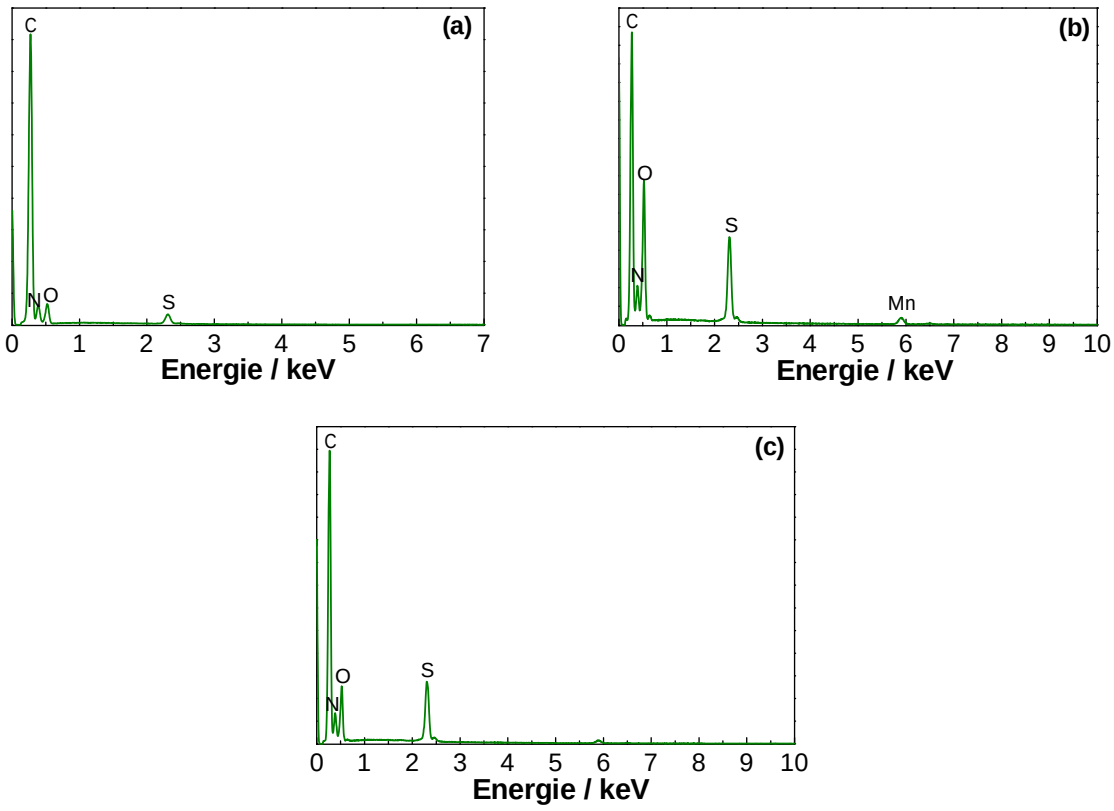
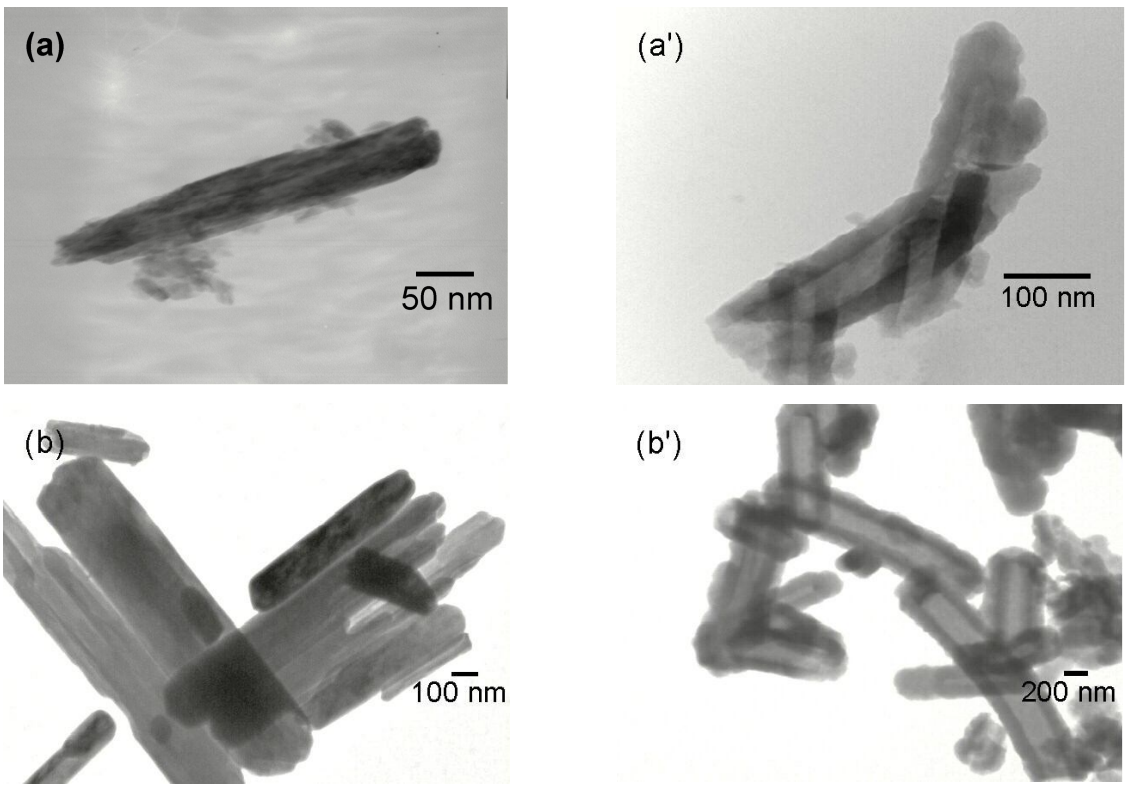


Figure V.28. *Spectres EDS des poudres de polypyrrole (a), (b), et (c) synthétisées à l'aide des poudres de MnO_2 (a), (b), et (c), respectivement.*

Les résultats de la caractérisation par la technique MET des poudres synthétisées sont présentés à la Figure V.29. A titre de comparaison, nous avons présenté les images MET des poudres de MnO_2 utilisées initialement pour l'oxydation du pyrrole. Comme nous l'avons rapporté auparavant, le polypyrrole synthétisé par la poudre de MnO_2, notée (a), prend la forme de cette dernière et se présente sous forme d'oursin de mer contenant de nombreuses nanotubes à la surface (Figure V.29 (a,a')). Dans le cas de MnO_2 noté (b), l'analyse MET a montré des baguettes de forme rectangulaire dont les dimensions sont différentes d'une baguette à une autre. Nous remarquons la présence de baguettes dont la largeur est comprise entre 100 et 500 nm et dont la longueur va jusqu'à 1µm. L'utilisation de cette poudre de MnO_2 pour la polymérisation du pyrrole a conduit à la synthèse de polypyrrole noté (b') sous forme rectangulaire dont les deux extrémités sont fermées. La différence de contraste entre le milieu et les bordures révèle qu'il s'agit de plusieurs nanotubes dont la largeur est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et dont la longueur atteint jusqu'à 1 µm. Dans le cas de la poudre de polypyrrole (c') synthétisée par MnO_2 (c), nous remarquons qu'il s'agit d'agrégats de forme sphérique dont le centre est creux. Les dimensions de ces sphères sont de l'ordre de quelques µm de diamètre.



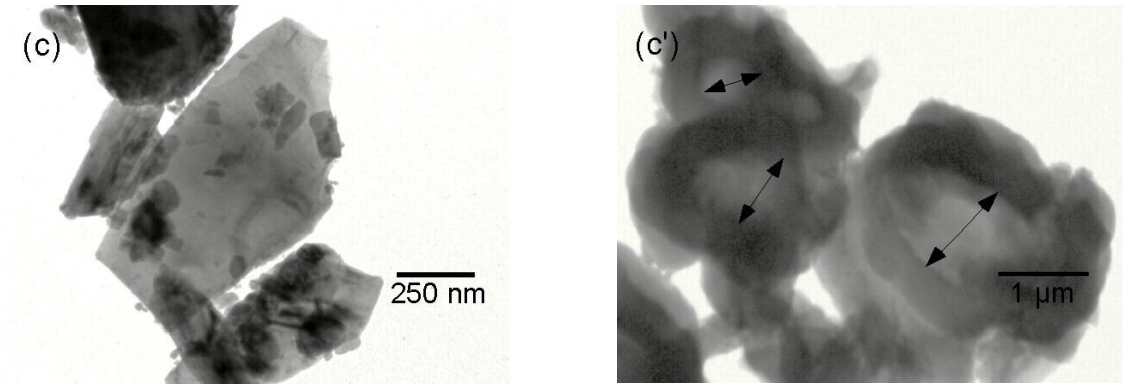


Figure V.29. *Images MET des poudres de polypyrrole (a'), (b') et (c') synthétisées en 1 h par les poudres de MnO_2 (a), (b) et (c), respectivement.*

La caractérisation structurale par la technique DRX des poudres de MnO_2 ainsi que les poudres de polypyrrole a été réalisée et les diffractogrammes sont présentés à la Figure V.30. Comme nous l'avons rapporté auparavant, la poudre de MnO_2 notée (a) est de la variété cristallographique (γ-) selon la fiche ASTM (JCPDS 14-0644). Les autres poudres de MnO_2 (b) et (c) qui se présentent sous deux différentes morphologies sont de la variété (β-) selon la fiche ASTM (JCPDS 24-0735). Nous avons remarqué que ces deux diffractogrammes sont superposables et que l'intensité des pics est plus intense dans le cas du MnO_2 (c). Les pics du spectre MnO_2 (b) sont moins intenses et plus larges par rapport au spectre MnO_2 (c), ce qui signifie, d'après X. Zhang *et al.* [24], que la poudre de MnO_2 (b) contient des cristaux de petites tailles tandis que le MnO_2 (c) est plus cristallin.

Nous avons remarqué que les diffractogrammes (a), (c) et (c) relatifs aux poudres synthétisées après polymérisation se présentent sous forme de larges pics caractéristiques de matériaux amorphes avec un maximum à 25° correspondant au polypyrrole, ce qui confirme la synthèse de ce matériau par les trois différentes poudres de MnO_2. Cependant nous remarquons la présence sur le diffractogramme relatif au polypyrrole synthétisé par MnO_2 (b) (Figure V.30(b)) de pis correspondants probablement au MnO_2, ce qui explique la présence du manganèse sur le spectre EDS (Figure V.28(b)).

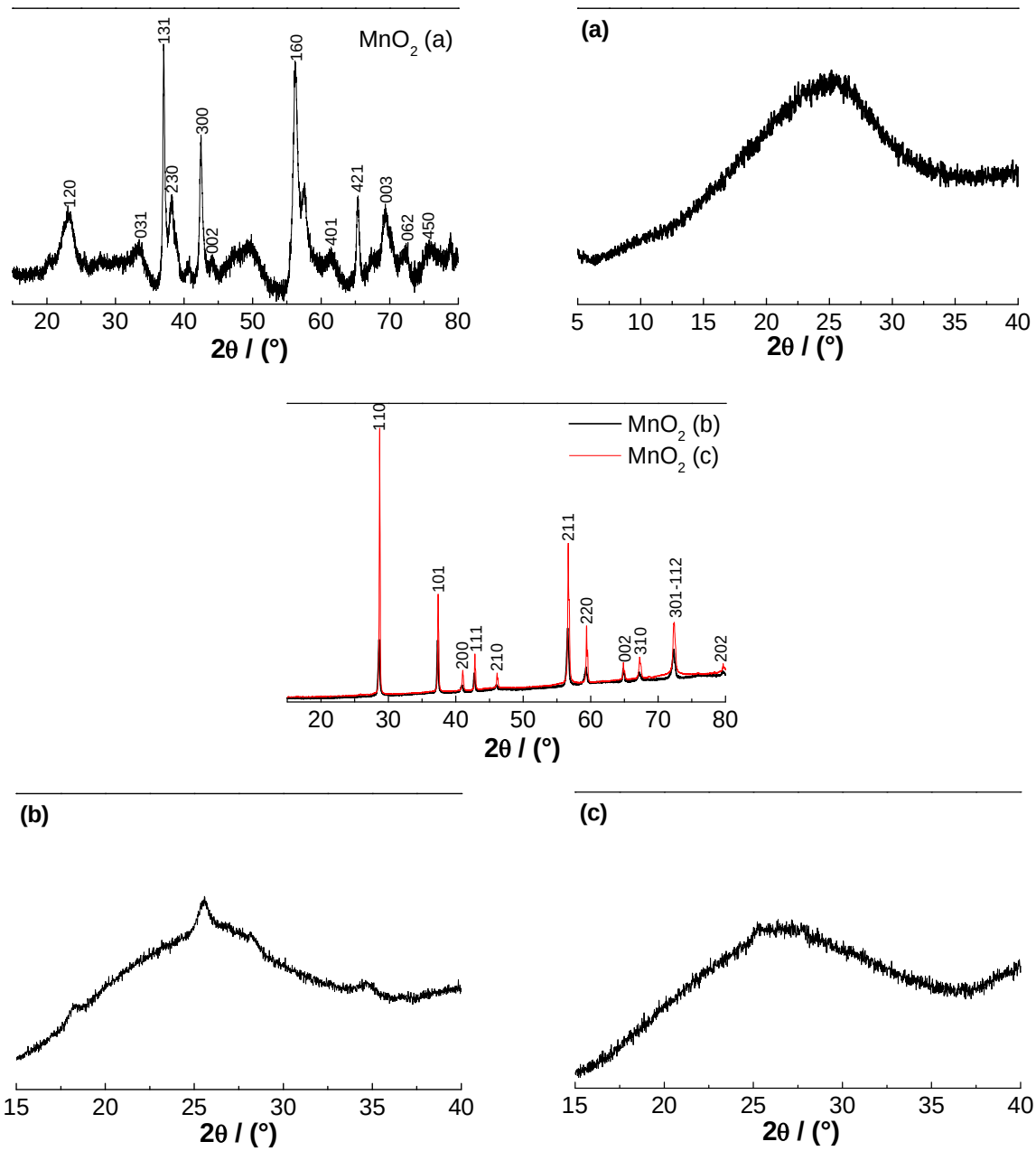


Figure V.30. *Diffractogrammes des poudres de polypyrrole (a), (b), et (c) synthétisées à l'aide des poudres de MnO_2 (a), (b), et (c), respectivement.*

Nous avons pu montrer dans cette étude notre réussite dans la synthèse et le contrôle de la morphologie de polypyrrole nanostructuré par le contrôle de la morphologie du MnO_2 nanostructuré utilisé pour sa polymérisation. Parmi les avantages de notre méthode, la synthèse chimique du polypyrrole nanostructuré peut avoir lieu sans utilisation de membranes nanoporeuses, et que le polymère conducteur gardera ses propriétés conductrices après

polymérisation, car l'utilisation des membranes poreuses nécessite des études approfondies pour pouvoir enlever ces dernières sans dégrader les propriétés du polymère conducteur.

IV. Discussion et conclusions

La découverte des polymères conducteurs a été un point de démarrage pour plusieurs travaux théoriques et expérimentaux dans plusieurs domaines (chimie, physique, etc). Ils présentent un intérêt grandissant, soit pour leur conductivité ou pour leur électro-activité, dans des applications technologiques extrêmement nombreuses comme le stockage de l'énergie [25], la protection contre la corrosion [26], etc.

La synthèse des polymères conducteurs nanostructurés par voie chimique fait l'objet de nombreuses recherches car ils constituent un champ d'applications très vaste ouvrant de nouvelles voies dans la recherche fondamentale et théorique. Il a été constaté que l'utilisation des agents oxydants tels que $Fe(ClO_4)_3$, $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, $(NH_4)Fe(SO_4)_2$, et $K_2S_2O_8$ pour l'oxydation du pyrrole engendrent la formation d'agrégats de polypyrrole de morphologie granulaire de quelques micromètres [3].

Plusieurs techniques ont été développées pour la synthèse de polymères conducteurs nanostructurés telle que la méthode dite « template » qui consiste à synthétiser le matériau à l'intérieur de pores de membranes poreuses. Cette technique présente plusieurs inconvénients, ce qui a incité plusieurs chercheurs à synthétiser des nanostructures de polymères conducteurs sans avoir recours à ces membranes poreuses comme l'ajout du méthyle orange au $FeCl_3$ [27] ou encore l'utilisation du MnO_2 pour ses propriétés oxydantes [28-30]. Cependant, aucun travail sur la synthèse du polypyrrole nanostructuré par utilisation du MnO_2 en tant que agent oxydant et template nanostructuré sacrificiel n'a été publié.

Nous avons présenté dans ce travail une méthode facile, efficace pour la synthèse chimique du polypyrrole sous une forme nanostructurée sans aucune modification après synthèse ni utilisation de membrane nanoporeuse. Il s'agit d'utiliser la poudre de MnO_2 que nous avons synthétisée auparavant par voie chimique, en tant qu'agent d'oxydation et de « template » sacrificiel simultanément. Rappelons que tous les travaux réalisés dans la littérature sur la synthèse du polypyrrole par le MnO_2 se sont intéressés uniquement aux propriétés oxydantes de ce dernier.

En effet, les résultats de la caractérisation morphologique par SEM-FEG et MET ont montré la synthèse du polypyrrole nanostructuré 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 MnO_2 dans sa structure.
Nous avons étudié le mécanisme de cette réaction de polymérisation et les résultats ont montré deux demi-réactions qui se produisent simultanément, à savoir, l'oxydation du pyrrole en polypyrrole et la réduction des ions Mn^{4+} en Mn^{2+} solubles en solution.

L'influence des conditions opératoires de la polymérisation du pyrrole sur sa morphologie, sa structure et sa texture a été étudiée. Le premier paramètre étudié est la durée de polymérisation du pyrrole (1 h, 3 h, et 4 h) dans un milieu acide de H_2SO_4 (1 mol.L^{-1}, pH 0). Les résultats ont montré que la réaction totale de polymérisation a eu lieu dans la première heure de synthèse et qu'elle s'est accompagnée de la dissolution du MnO_2, ce qui explique l'absence totale de l'élément manganèse dans la structure des poudres synthétisées. L'analyse morphologique a montré la présence de nombreuses boules creuses recouvertes de nombreux nanotubes. L'analyse DRX a révélé que les trois poudres sont relatifs au « polypyrrole ».

Nous avons étudié la possibilité de polymérisation du pyrrole dans des milieux de synthèse à différents pH, basique (pH 13), neutre (pH 7.14), faiblement acide (0.01 mol.L^{-1}, pH 2.14), et acide (1 mol.L^{-1}, pH 0). Les résultats ont révélé que le milieu acide (pH 0) est le seul milieu favorable à cette polymérisation car dans les autres milieux la polymérisation n'a pas eu lieu. En revanche, il a été rapporté dans la littérature que les polymères conducteurs peuvent être synthétisés en milieux basique et neutre par voie électrochimique [31-33].

Par la suite, nous avons eu l'idée de synthétiser d'autres formes nanostructurées du polypyrrole. Pour cela, nous avons utilisé le MnO_2 sous différentes morphologies pour l'oxydation du pyrrole dans le milieu H_2SO_4 (1 mol.L^{-1}, pH 0). Les résultats ont révélé que la morphologie du polymère formé suit celle de l'oxydant MnO_2 et que dans tout les cas les formes obtenues sont creuses.
A partir de ces résultats, nous avons réussi à montrer que le MnO_2 joue le double rôle d'un agent d'oxydation du pyrrole et d'un « template » nanostructuré sacrificiel. Cette méthode est intéressante car elle permet de synthétiser un polymère nanosctructuré et pur en une seule

étape grâce à la réduction de MnO_2 en ions Mn^{2+} solubles en solution, le polymère conducteur garde ses propriétés conductrices après polymérisation et la possibilité de contrôler sa morphologie.

Références Bibliographiques

[1] H. Zhang, X. Zhong, J.-. Xu and H.-Y. Chen, Langmuir, 2008, 24, 13748.

[2] J. Li, L. Cui and X. Zhang, Appl. Surf. Sci., 2010, 256, 4339.

[3] K. Nishio, M. Fujimoto, O. Ando, H. Ono, T. Murayama; J. Appl. Electrochem. 26 (1996) 425.

[4] J. Duchet, R. Legras, S. Demoustier-Champagne; Synth. Met. 98 (1998) 113.

[5] H. Nguyen Thi Le, M.C. Bernard, B. Garcia-Renaud, C. Deslouis ; Synth. Met. 140 (2004) 287.

[6] Y-C. Liu, B-J. Hwang; Synth. Met. 113 (2000) 203.

[7] Y. Furukawa, S. Tazawa, Y. Fujii, I. Harada; Synth. Met. 24(4) (1988) 329.

[8] N.T. Le Hien; Elaboration de films de polypyrrole par électropolymérisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion ; Thèse de Doctorat-Université PARIS 6 (France) (2002).

[9] Y.C. Liu, B.-J. Hwang, W.-J. Jian, R. Santhanam; Thin Solid Films 374 (2000) 85.

[10] F. Chen, G. Shi, M. Fu, L. Qu, X. Hong; Synth. Met. 132 (2) (2003) 125.

[11] H.R. Virdee, R.E. Hester; Croatia Chemica Acta 61 (2) (1988) 357.

[12] N. Yamamoto, M. Nishida, I. Yoshida, F. Sagara, K. Ueno, D. Ishii, S. Shinkai; Bunseki Kogaku 43 (1) (1994) 45.

[13] P. Linnane, S. Shinkai; Chem. Ind. 20 (1994) 811.

[14] Y. Sueishi, N. Inazumi, T. Hanaya; J. Phys. Org. Chem. 18 (2005) 448.

[15] C.D. Gutsche; Acc. Chem. Res. 16 (1983) 161

[16] R. Souane ; Synthèse et Propriétés complexantes vis-à-vis de l'ion uranyle de dérivés carboxyliques du p-tert-butyl-calix [6] arène ; Thèse de Doctorat, Université de Louis Pasteur-Strasbourg (2005).

[17] B. Mellah; Intéractions entre cations métalliques et derives des oxacalix[4]arènes ; Thèse de Doctorat en cotutelle, Université Louis Pasteur-Strasbourg (France) et Université 7 Novembre-Carthage (Tunisie) (2006).

[18] A.T. Mouelet ; Propriétés extractantes des calixarènes fonctionnalisés avec des fonctions neutres et carboxyliques. Effet de la longueur des groupes pendants sur la sélectivité d'extraction ; Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur-Strasbourg (2007).

Références Bibliographiques

[19] M. Lejeune; Calix[4]arènes P(III)–Fonctionnalisés: complexation, propriétés dynamiques et catalyse; Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur-Strasbourg (France) (2006).

[20] S. Ben Maamar ; Elaboration de matériaux moléculaires à partir d'unités calixaréniques ; Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1 (2008).

[21] S. Steyer ; Utilisation de la plateforme calix[4]arène pour la formation de phosphites et phosphinites fonctionnels. Application en hydroformylation d'oléfines ; Thèse de Doctorat, Université de Louis pasteur (2005).

[22] R. L. Paul and A. Cartwright; J. Electroanal. Chem. 201 (1) (1986) 113-122.

[23] A. Deronzier, J-C. Moutet; Coord. Chem. Rev. 147 (1996) 339-371.

[24] X. Zhang, W. Yang, J. Yang, D.G. Evans; J. Cryst. Growth 310 (2008) 716.

[25] K.A. Noh, D-W. Kim, C-S. Jin, K-H. Shin, J.H. Kim, J.M. Ko ; J. Power Sources 124 (2003) 593.

[26] A. Benchikh, R. Aitout, L. Makhloufi, L. Benhaddad, B. Saidani; Desalination 249 (2009) 466.

[27] X. Yang, Z. Zhu, T. Dai, Y. Lu; Macromol. Rapid Commun. 26 (2005) 1736.

[28] Ali H. Gemeay, R.G. El-Sharkawy, I.A. Mansour, A.B. Zaki; J. Colloid Interface Sci. 308 (2007) 385.

[29] Ali H. Gemeay, H. Nishiyama, S. Kuwabata, H. Yoneyama; J. Electrochem. Soc. 142 (12) (1995).

[30] Z.H. Dong, Y.L. Wei, W. Shi, G.A. Zhang; Mater. Chem. Phys. 131 (2011) 529.

[31] S.B. Saidman; Electrochim. Acta 48 (2003) 1719.

[32] V. Bocchi, G.P. Gardini, G. Zanella; Synth. Met. 41-43 (1991) 3067.

[33] L. M. Martins dos Santos, J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, A. Adenier, L. M. Abrantes, P. C. Lacaze ; J. Electroanal. Chem. 587 (1) (2006) 67.

Comme nous l'avons rapporté dans le chapitre bibliographie, les matériaux carbonés furent les premiers employés industriellement dans les supercondensateurs 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.

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 tels que RuO_2 et MnO_2 ou les polymères conducteurs.

Dans la dernière décennie, l'apparition des polymères conducteurs nanostructurés a conduit rapidement à un champ de recherche grandissant grâce aux nouvelles propriétés de ces matériaux, liées à leurs dimensions nanométriques, qui améliorent les performances des appareils.

L'objectif de cette étude est d'améliorer la performance capacitive du carbone activé Picactif BP 10® (PICA) en utilisant la poudre de polypyrrole nanostructuré synthétisé auparavant dont les résultats de sa caractérisation par les différentes techniques d'analyse sont présentés dans le chapitre V.

I. Performance d'un carbone activé comme matériau d'électrode de supercondensateurs

I.1. Généralités sur les carbones activés

Les carbones activés constituent une famille de matériaux absorbants développés au cours de la deuxième moitié du XX^{ème} siècle. Ils sont utilisés sous forme de poudres, fibres, tissus, granulés, pour différentes applications telles que le piégeage d'espèces gazeuses ou liquides, les supports pour la catalyse hétérogène en chimie organique, la décontamination des fumées, la filtration de l'eau….

Les carbones activés sont préparés par activation selon deux procédés : activation physique et activation chimique. L'activation physique consiste à carboniser le précurseur puis l'activer à

une température comprise entre 900 et 1100°C par l'action d'une atmosphère oxydante. Les pores dont la majorité était fermés par exemple par goudron, après l'étape de carbonisation deviennent accessibles grâce à l'étape d'oxydation partielle du matériau. Ce procédé est généralement utilisé avec des précurseurs tels que les coquilles de noix de coco, des résines phénoliques, divers résidus végétaux ou sur des fibres de carbone [1].

L'activation chimique consiste à mélanger le précurseur (sous forme pulvérulente par exemple) avec divers réactifs tels que l'acide phosphorique, la soude, la potasse, le chlorure de zinc, etc. La température d'activation est plus faible que dans le cas de l'activation physique et dépend du réactif utilisé. Le produit est ensuite lavé à l'eau afin d'éliminer les réactifs et les produits de décomposition. Ce procédé est généralement appliqué à des précurseurs tels que les noyaux de fruits et les résidus pétroliers. Il a été montré que le mécanisme d'activation dépend de la nature de l'atmosphère gazeuse utilisée lors de l'activation [2].

La porosité et la fonctionnalité de la surface sont les paramètres essentiels qui permettent de caractériser un carbone activé. Les carbones activés présentent généralement des isothermes d'adsorption d'azote de type I (exclusivement microporeux) et/ou de type IV (micro-mésoporeux), traduisant ainsi une porosité importante.

Quelque soit le mode d'activation utilisé, le matériau obtenu a des propriétés adsorbantes en raison de la grande porosité développée et de la présence de groupements fonctionnels de surface, le plus souvent oxygénés [3,4]. Le nombre et la nature des ces groupements dépendent directement du type d'activation utilisé. Les groupements présents à la surface d'un carbone activé sont de type acide, basique ou neutre.

I.2. Supercondensateurs à base de carbone activé

Les supercondensateurs de ce type sont actuellement développés industriellement, en raison de leur faible coût de fabrication, et fonctionnent sur le principe de la double couche électrochimique formée entre les ions de l'électrolyte et la surface du carbone. Les carbones activés généralement choisis possèdent une surface spécifique importante (800 à 2500 $m^2.g^{-1}$) qui permet d'augmenter la surface formant la double couche et une porosité contrôlée pour accroître les ions, accessibles, paramètres déterminant la capacité du supercondensateur et donc l'énergie.

Il a été montré par Jaramillo *et al.* [5] que la surface spécifique effective est un facteur qui détermine le comportement électrochimique du supercondensateur. Ainsi, le carbone activé YECA (Fuzhou Yihuan Carbon) qui présente la meilleure performance électrochimique, par rapport aux autres carbones activés utilisés, possède la combinaison d'une microporosité élevée, une distribution de la taille des pores étroite [6], une dimension des pores assortie avec la taille des ions de l'électrolyte et la présence de groupements fonctionnels fluorés, oxygénés ou acides à la surface [7]. D'autres facteurs tels que les caractéristiques de l'électrolyte [8] peuvent aussi être décisifs.

Récemment, des études ont montré la possibilité de préparer un carbone activé à partir des résidus du café traité par $ZnCl_2$ et l'utiliser pour la récupération des métaux lourds [9] ou comme matériau d'électrode dans les supercondensateurs [10]. Afin d'améliorer les performances des supercondensateurs à base de carbones activés, plusieurs recherches se sont focalisées sur l'utilisation des électrodes composites dont l'un des constituants est le carbone activé.

En effet, l'électrode RuO_2/carbone activé dans l'électrolyte H_2SO_4, dont la composition du RuO_2 est de 35% de la masse active totale, présente une capacité spécifique de 350 $F.g^{-1}$ supérieure à celle de l'électrode à base de carbone activé pur qui présente une valeur de 243 $F.g^{-1}$ [11]. Selon Nanaumi *et al.* [12] que pour 3.2% de RuO_2 dans l'électrode composite RuO_2/carbone activé, une augmentation de la capacité de 25% a été observée. D'autres électrodes composites telles que $Ni(OH)_2$/C [13], MnO_2/C [14], polymères conducteurs/C [15,16] ont été utilisées et les résultats ont montré une augmentation significative de la capacité spécifique.

II. Etude du mélange de poudre polypyrrole/carbone activé en tant que matériau composite d'électrode de supercondensateur

II.1. Effet de l'ajout de la poudre de polypyrrole au carbone activé

Dans ce qui suit, nous étudions l'influence du polymère conducteur polypyrrole ajouté au carbone activé « PICA » sur les performances capacitives de ce dernier. Pour cela, nous avons préparé deux couples de pastilles dont les compositions massiques sont enregistrées dans le Tableau VI.1.

Tableau VI.1. Compositions massiques des électrodes.

	Pourcentages massiques		
	PICA (%)	**PPy (%)**	**PTFE (%)**
PICA seul	95	0	5
PICA/PPy	85	10	5

La caractérisation électrochimique a été réalisée par voltampérométrie cyclique suivie de l'impédance électrochimique.

II.1.1. Voltampérométrie cyclique

La caractérisation par voltampérométrie cyclique a été réalisée dans les domaines de potentiels entre -0.5 et 0.8 V et -0.4 et 0.6 V par rapport au potentiel du circuit ouvert (ECO) pour 10 cycles à 2 $mV.s^{-1}$. Les résultats sont présentés à la Figure VI.1. Ces courbes sont obtenues lors du deuxième cycle du balayage. L'effet du nombre de cycle est présenté plus loin (cf ; Figure VI.2). Notons que cette étude est de nature comparative, nous présentons les valeurs de l'intensité du courant en $mA.g^{-1}$, c'est-à-dire rapportée à la masse active d'une électrode (une pastille).

Sur la Figure VI.1, nous remarquons que les voltampérogrammes ont une forme rectangulaire symétrique, ce qui indique un comportement capacitif [17,18]. Zhang *et al.* [19] ont montré que le voltampérogramme du couple PPy/carbone a une forme rectangulaire dans la solution aqueuse KNO_3 1 $mol.L^{-1}$ qui se distord dans la solution aqueuse acide H_2SO_4 1 $mol.L^{-1}$.

L'absence des pics d'oxydation et de réduction montre que l'électrode se charge et se décharge à un régime constant sur toute la fenêtre de potentiel [11,20,21]. Cependant, nous remarquons une faible distorsion sur les deux voltampérogrammes présentés à la Figure VI.1 (a) puisque ceux-ci ne sont pas parfaitement rectangulaires. Ceci est dû à des facteurs qui écartent la réponse électrochimique de l'électrode du comportement idéal. Parmi ces facteurs, la présence de réactions faradiques parasites enregistrées à des potentiels plus anodiques et/ou plus cathodiques montrées par l'augmentation de la valeur absolue du courant. Un autre facteur, selon Lechasseur [20], sera attribué à une résistance de nature électrique apparaissant au niveau de l'interface collecteur du courant/film composite. Selon cet auteur, la résistance

du film composite est induite principalement par une distribution hétérogène des tailles de pores [20].

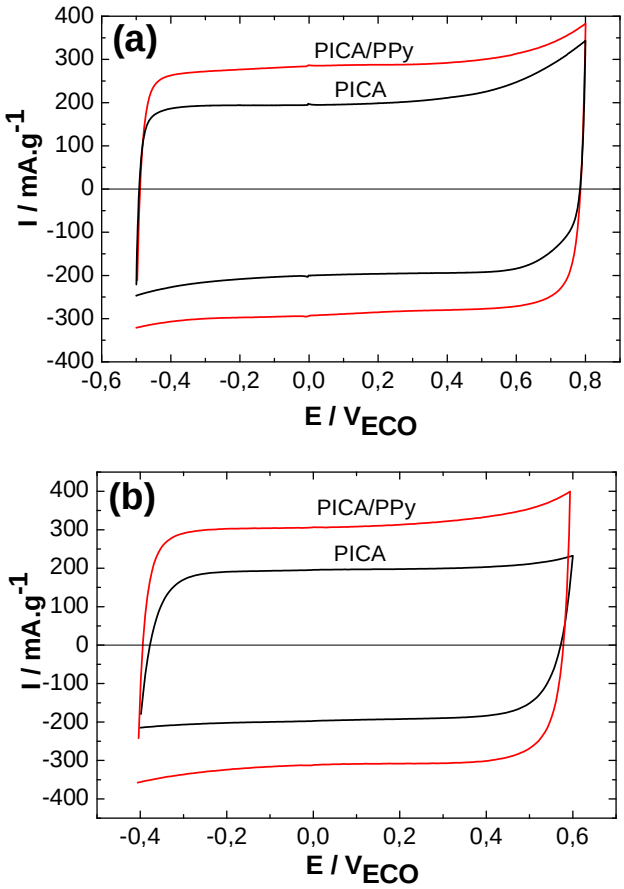


Figure VI.1. *Voltampérogrammes cycliques (2ème cycle) des électrodes de PICA et PICA/PPy à 2 mV.s-1 obtenus sur deux domaines de potentiel différents : (a) entre -0.5 et 0.8 V/ECO; (b) entre -0.4 et 0.6 V/ECO. Le polypyrrole a été synthétisé pour une durée de 1 h.*

Cependant, nous remarquons à partir de la Figure VI.1(b) que la limitation du domaine de potentiels entre -0.4 et 0.6 V permet d'éviter des réactions faradiques. Les deux électrodes présentent alors un comportement capacitif idéal. En effet, Li *et al.*[22] ont étudié le comportement électrochimique des électrodes composites MnO_2/PPy dans le milieu KCl 1 mol.L^{-1} dans trois plages de potentiels différentes : (de -0.8 à 0.5 V), (de -0.4 à 0.6 V) et (de -0.2 à 0.8 V). Ils ont remarqué la présence de réactions d'oxydo-réduction dans les domaines de -0.8 à 0.5 V et de -0.2 à 0.8 V. Or, dans le domaine entre -0.4 et 0.6 V, les voltampérogrammes sont rectangulaires, indiquant une bonne réversibilité électrochimique. Dans le travail de Mi *et al.* [23], 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 H_2SO_4 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 [24].

Nous remarquons que les surfaces des voltampérogrammes relatifs au couple PICA/PPy sont supérieures à celles enregistrées pour le PICA seul, ce qui montre que le couple PICA/PPy a une capacité spécifique supérieure à celle du PICA seul dans les deux domaines de potentiels. En effet, nous avons déterminé les valeurs de la capacité spécifique des électrodes PICA/PPy lors de la charge pour les différents cycles enregistrés suivant la méthode présentée dans le chapitre II (§ VI.1) et nous les avons comparées à celles du PICA seul. Les résultats sont présentés à la Figure VI.2.

A partir de cette Figure, nous remarquons que la présence du polypyrrole dans le film composite augmente la capacité spécifique des électrodes par rapport à celle mesurée pour PICA seul.

Nous avons constaté que malgré la grande surface spécifique du PICA (2410 $m^2.g^{-1}$) par rapport à celle du polypyrrole (48.6 $m^2.g^{-1}$), sa capacité spécifique est moins élevée comparativement au PICA/PPy. En effet, il a été montré dans la littérature que la capacité spécifique d'une électrode ne dépend pas uniquement de sa surface spécifique mais aussi de la distribution de la taille de ses pores [25-27]. Ainsi, les matériaux carbonés, ayant une grande surface spécifique et une porosité importante, semblent être des matériaux idéaux pour des applications comme matériaux d'électrode dans les supercondensateurs [28]. Cependant, leur résistivité, due au contact entre les particules de carbone, engendre l'augmentation des résistances internes en série et par conséquent la diminution des performances du supercondensateur [29]. Selon Qu [30], les électrodes de carbone poreuses utilisées dans les supercondensateurs contiennent des pores de différentes dimensions et leur microporosité fournit une surface spécifique importante. Néanmoins, cette structure rend l'électrode de carbone très complexe en raison de la difficulté d'accessibilité des ions de l'électrolyte aux micropores et de la présence de divers groupements fonctionnels à leur surface, ce qui résulte de la limitation de la valeur de leur capacité spécifique entre 40 et 160 $F.g^{-1}$ pour les carbones

activés et entre 10 et 35 $F.g^{-1}$ pour les nanotubes de carbone. Selon Largeot, les carbones activés mésoporeux présentent une capacité spécifique élevée sauf dans le cas des électrolytes organiques où les ions sont volumineux et leur accessibilité à l'électrode est difficile [31].

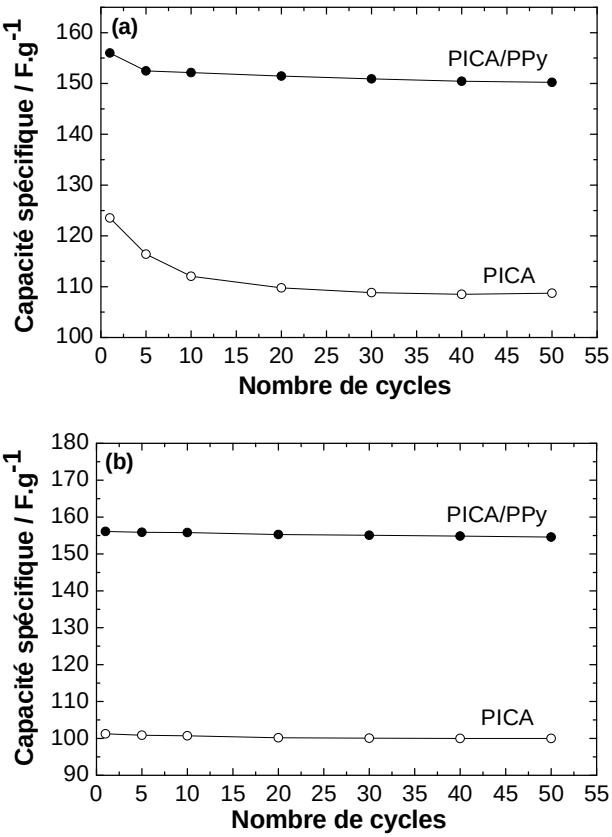


Figure VI.2. *Capacité spécifique en fonction du nombre de cycles pour les électrodes de PICA et PICA/PPy lors de la charge à 2 $mV.s^{-1}$ dans deux différents domaines de potentiels. (a) entre -0.5 et 0.8 V ; (b) entre -0.4 et 0.6 V.*

La faible valeur de la capacité spécifique des matériaux carbonés a incité les chercheurs à développer des matériaux d'électrodes pseudocapacitifs tels que les polymères conducteurs et/ou les oxydes de métaux de transition [32,33]. Les polymères conducteurs améliorent les performances du supercondensateur grâce au processus redox. Au cours de l'oxydation, les anions sont transférés de l'électrolyte vers le polymère conducteur, et reviennent en solution durant la réduction [34]. Les réactions qui se produisent au cours de la charge et de la décharge n'entraînent pas de modifications structurales, et par conséquent les processus sont réversibles [28]. Ce point est cependant fortement discuté par la communauté des polymères conducteurs. Plusieurs chercheurs ont remarqué l'amélioration des performances du

supercondensateur en utilisant des électrodes à base du composite carbone/polymère conducteur [24,35], ce qui conforte notre résultat.

L'amélioration des performances du supercondensateur est due probablement à la conductivité et à la porosité du polymère conducteur polypyrrole qui permettent la diminution des résistances internes du supercondensateur. Selon Lechasseur, la surface microporeuse contribue davantage à l'amélioration de la capacité spécifique d'un matériau. Les mésopores contribuent également pour beaucoup dans l'importance de la capacité de double couche [20].

Nous avons remarqué que les électrodes de PICA et PICA/PPy dont les performances électrochimiques ont été étudiées dans le domaine de potentiels entre -0.4 et 0.6 V/ECO sont plus stables comme le montre la Figure VI.2(b), ce qui révèle que le domaine de potentiels influe sur le comportement électrochimique des matériaux d'électrodes et, par conséquent, sur leur stabilité et leur capacité spécifique. Donc, nous pouvons confirmer que le domaine de potentiels entre -0.4 et 0.6 V/ECO est plus adéquat et c'est le domaine adopté dans la suite de notre travail : 10 cycles de potentiel à la vitesse de 2 $mV.s^{-1}$ dans ce domaine de potentiel constituent le conditionnement initial avant la caractérisation du comportement d'électrode à supercondensateur par mesure d'impédance électrochimique. Comme ce conditionnement initial n'altère pas la performance de la cellule, nous pouvons collecter les deux informations distinctes.

II.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'étude du comportement capacitif des deux électrodes PICA/PPy et PICA dont leurs compositions respectives sont enregistrées dans le Tableau VI.1 a été réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique après le conditionnement initial. Les mesures d'impédance ont été réalisées dans un domaine de fréquences allant de 100 kHz à 1 mHz à raison de 5 points par décade et les résultats sont présentés dans le plan de Nyquist à la Figure VI.3. Les diagrammes d'impédances collectés ont été analysés par un circuit électrique équivalent présenté plus loin à l'aide d'ajustement de paramètres par une méthode de Simplexe développé au Laboratoire (logiciel Simad). A noter que les valeurs enregistrées des impédances sont normalisées à la masse active d'une électrode pour faciliter la comparaison des deux cellules.

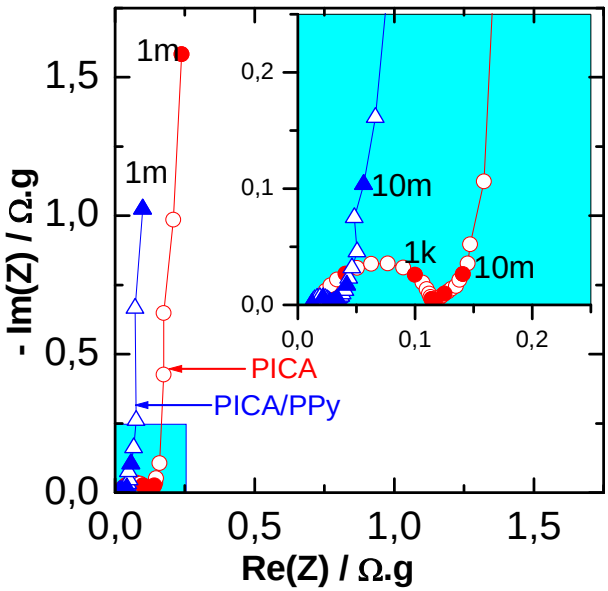


Figure VI.3. *Diagrammes d'impédances des électrodes de PICA et PICA/PPy. Triangles et cercles : résultats expérimentaux. L'insert montre la partie en HF agrandi (triangles et cercles : résultats expérimentaux).*

A partir de la Figure VI.3, nous remarquons que les diagrammes montrent un comportement capacitif dans tous les domaines de fréquences, mais constitués de différentes composantes :

- A la limite à hautes fréquences, la réponse comprend la résistance de l'électrolyte et la résistance de contact à l'interface collecteur de courant/matière active [23,36,37]. Toutefois, les collecteurs de courant étant métalliques, leur résistance sera négligeable.
- Lorsque la fréquence diminue, nous observons un demi-cercle dû au transfert de charges en parallèle avec une capacité à l'interface.
- Pour des fréquences intermédiaires, une droite dont l'angle est proche de 45°. Ce comportement peut être expliqué par deux origines distinctes : soit la diffusion des ions de l'électrolyte à l'intérieur de l'électrode appelée « impédance de Warburg », soit la distribution du potentiel à travers la matière poreuse active, appelée « impédance de de Levie ».
- A basses fréquences, une droite presque verticale observée qui caractérise l'insertion de charge/décharge des systèmes réversibles [20,36].

Or, nous remarquons que le diamètre du demi-cercle et la longueur de la droite de 45° diminuent en présence de PPy dans le composite, ce qui sera dû à la diminution de la

résistance de transfert de charges et de la résistance diffusionnelle des ions [24] ou la résistivité de milieu poreux, respectivement. La diminution de la partie réelle pour une fréquence donnée correspond en effet à une moindre perte énergétique par effet Joule lors du cycle de charge et décharge [20]. Le composite PICA/PPy montre donc une caractéristique supérieure en tant que supercondensateur.

Aussi la partie réelle associée à la capacité de charge / décharge présente une importance pour le fonctionnement de supercondensateur. Nous appelons cette résistance R_L. La valeur de cette résistance correspond à la combinaison de la résistance de la solution, de la polarisation du système (transfert de charges) et celle de Warburg ou de de Levie. Comme mentionné plus haut, un système capacitif efficace possédera une valeur R_L faible afin de minimiser les pertes d'énergie par effet Joule lorsque la cellule est déchargée [20]. Une conductivité ou une diffusivité de l'électrode élevée diminuera la valeur de cette résistance. Selon [20] plus les pores sont petits, plus la résistance R_L sera grande.

Nous allons examiner le processus qui gouverne le comportement des supercondensateurs utilisés ; diffusion pour l'insertion de charge (Modèle de diffusion) ou les distributions de potentiel et de courant à l'intérieur de matière poreuse (modèle de l'électrode poreuse).

II.1.2.1. Application de l'impédance de diffusion

Dans ce modèle, l'impédance peut être présentée par l'équation suivante :

$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_t + Z_D} + C_d (j.\omega)^{nC}}$$

Avec : R_t est la résistance de transfert de charges ($\Omega.cm^2$) en parallèle avec la capacité de double couche C_d ; ω est la pulsation sinusoïdale ($rad.s^{-1}$) ; Z_D est l'impédance de diffusion.

$$Z_D = \frac{R.T.}{n^2.F^2.A.\sqrt{D}.C} \frac{\coth\left[\frac{\delta}{\sqrt{D}}.\sqrt{(j.\omega)^{nD}}\right]}{\sqrt{(j.\omega)^{nD}}}$$

Avec :

R = 8.13 J.K-1.mol-1 ; T = 298 K ; F = 96500 C; D est le coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$) ; C est la concentration de l'espèce diffusante ($mol.L^{-1}$) ; δ est une longueur caractéristique de diffusion (mm).

Dans ce calcul, nous avons représenté l'impédance en Ω cm^2 avec la surface frontale de l'électrode. La figure VI.4 montre la comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par le calcul d'ajustement de paramètres.

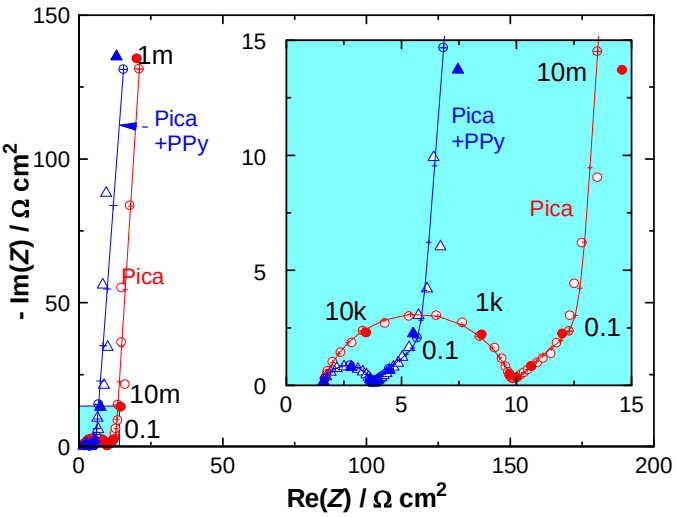


Figure VI.4. *Comparaison expérience – modèle de diffusion des spectres d'impédance présentés sur la figure VI.3. L'insert montre la partie en HF agrandi (symboles : triangles et cercles ; expérimentaux et + ; calculés).*

Dans ce modèle, puisque l'origine de la capacité est attribuée, à la charge de l'interface, la présence de la résistance de transfert avec une capacité en parallèle nécessite une discussion. Nous reviendrons sur ce point avec le modèle de l'électrode poreuse.

Nous constatons sur cette figure un accord très satisfaisant entre les résultats expérimentaux et ceux calculés par ajustement de paramètres. Ces résultats semblent donc valider le modèle de diffusion. Il faut alors examiner de plus près avec les valeurs de paramètres obtenues. Elles sont présentées sur le Tableau VI.2. Dans ce calcul, la concentration de l'espèce diffusante est fixée 1 $mol.L^{-1}$.

Les valeurs de l'écart moyen calculé par rapport au module de l'impédance est de 2,6 % compte tenu de la dispersion des points expérimentaux observée en basses fréquences, cette valeur de χ montre une qualité d'ajustement de paramètres satisfaisante.

Tableau VI.2. Valeurs de paramètres obtenus par le modèle de diffusion

	$D \times 10^9$ $cm^2\ s^{-1}$	δ µm	n_D	Rs $\Omega\ cm^2$	Rt $\Omega\ cm^2$	Cd $\mu F\ cm^{-2}$	nC	χ %
PICA	1.94	1.28	0.960	1.59	8.17	31.9	0.824	2.55
PICA/PPy	2.61	1.24	0.953	1.59	2.11	24.7	0.879	2.55

La capacité de double couche de 25 – 30 µF cm^{-2} montre que la diffusion, s'il y a, s'effectue en composante normale, en épaisseur de l'électrode, et non en composante radiale, à l'intérieur-même de pores. Le coefficient de diffusion D est presque quatre ordres de grandeur trop faibles pour une diffusion des ions en milieu aqueux et l'épaisseur de couche de diffusion trois ordres de grandeurs trop petits si la diffusion s'effectue pour toute l'épaisseur de l'électrode. Malgré une bonne reproduction du spectre d'impédance, comme l'illustre la Figure VI.4, il est exclu que le processus de diffusion gère le comportement de l'électrode de PICA ou PICA/PPy.

II.1.2.2. Modèle de l'électrode poreuse

Les diagrammes d'impédances présentés à la figure VI.3 peuvent être expliqués par le comportement d'une électrode poreuse. La droite dont la pente est proche de 45° observée est expliquée par la distribution de potentiel et de courant perpendiculaire à la surface de l'électrode. Pour des fréquences supérieures à 100 Hz, cependant nous observons la présence d'une boucle capacitive par la connexion en série d'une résistance R et une capacité (C (ou Q) en parallèle. Il est important de noter que cette partie de l'impédance n'est pas fortement aplatie dans le diagramme de Nyquist indiquant que cette contribution est à l'extérieure à la texture poreuse (pastille). Ce sera l'interface entre le papier filtre inséré entre les deux pastilles, car le passage du courant au contact entre le collecteur de courant et les pastilles est électronique, donc il n'y a pas de charge d'espace. Le circuit électrique équivalent proposé est alors illustré sur la figure VI. 5. Rappelons que la même explication peut être donnée pour le modèle de diffusion.

Dans le modèle de de Levie [38], il considère électrode poreuse constituée de cylindres creux relié en parallèle. Cependant, la même approche mathématique permet de l'étendre dans le modèle de continuum [39]. Le matériau actif est considéré homogène et à travers lequel, le potentiel local est distribué. Comme nous n'avons pas de texture exacte de l'électrode en pastille, nous préférons d'utiliser le modèle de continuum, mais appelons pour la simplicité le modèle de de Levie :

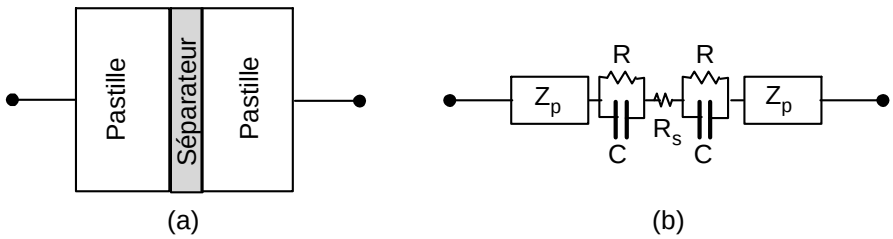


Figure VI.5. *(a) Schéma du montage et (b) circuit électrique équivalent.*

Dans ce circuit électrique équivalent présenté schématiquement à la Figure VI.5, l'impédance totale peut être exprimée par l'équation suivante : $Z = R_s + 2.Zrt + 2.Z_p$

Z_p représente l'impédance d'une électrode poreuse et peut être exprimée par l'équation :

$$Z_P = \sqrt{R_0.Z_0}\coth\left(\frac{L}{\lambda}\right) \qquad \text{Eq.1}$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{Z_0}{R_0}}$$

Ici, λ est la profondeur de pénétration, Z_0 est l'impédance à l'interface matière active / électrolyte, R_0 est la résistance d'électrolyte au sein de la matière active et L est l'épaisseur de l'électrode poreuse.

L'impédance Z_0 qui permet le stockage d'électricité via la charge d'espace à la paroi de la matière active est représentée par un élément à déphasage constant (CPE) :

$$Z_0 = \frac{1}{Q_0 \cdot (j \cdot \omega)^a}$$

Ici, ω est la pulsation sinusoidale (rad.s^{-1}), soit 2 π f avec *f* en Hz. A l'interface de la pastille et du séparateur, apparaît une impédance d'une électrode plane *Zrt*.

$$Zrt = \frac{R_t}{1 + (C \cdot R_t \cdot \omega)^{a_t}}$$

Où R_t est la résistance de transfert de charges en parallèle avec la capacité de double couche C.

La Figure VI.6 représente la comparaison des spectres expérimentaux et calculés par un ajustement de paramètres. Pour cette figure, nous avons utilisé les spectres normalisés en masse d'échantillon. Ce qui explique le spectre de PICA/PPy nettement plus petit, en taille relative, que celui de PICA par rapport à la figure VI.4. La masse de l'électrode composite est plus petite.

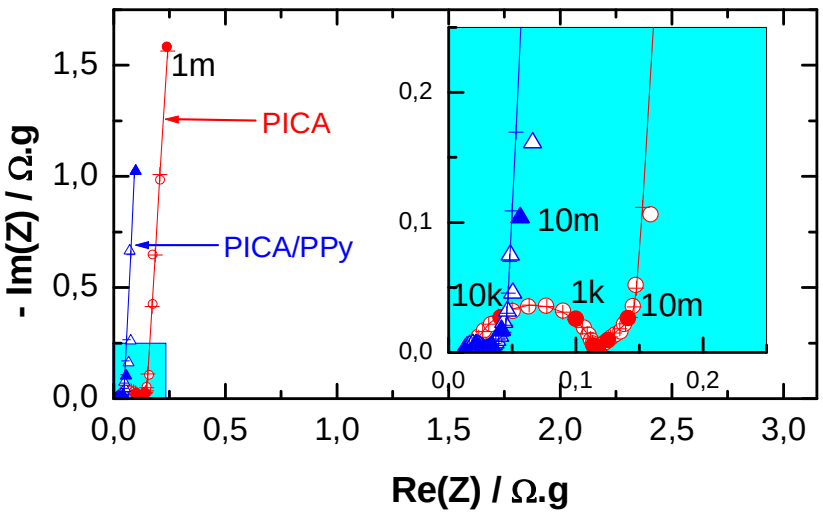


Figure VI.6. *Comparaison expérience – modèle de de Levie des spectres d'impédance présentés sur la figure VI.3. L'insert montre la partie en HF agrandi. Symboles (triangles et cercles : expérimentaux et + : calculés).*

Toutes les composantes illustrées à la figure VI.5 sont reliées en série. Il conviendra alors de considérer la moitié de la cellule, puis l'impédance calculée sera multipliée par deux pour confronter avec les résultats expérimentaux. Les valeurs des différents paramètres pour une seule pastille sont présentées dans le Tableau VI.3.

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

Electrode	L mm	R_s mΩ g	R_t mΩ g	C μF g^{-1}	a_t	R_0 Ω g	Q F g s^{aQ-1}	a	R_L mΩ g	χ %
PICA	1.7	18.7	96.1	469	0.82	0.55	83.6	0.96	115.1	2.24
PICA/PPy	1.5	12	15.9	848	0.87	0.34	136	0.97	28.1	2.67

$Q = Q_0.L$; avec L : épaisseur d'une pastille.

La valeur de R_L est calculée par :

$$R_L = R_s + R_t + \frac{L \cdot R_0}{3}$$

Comme nous l'avons remarqué auparavant sur la Figure VI.3, la diminution du diamètre du demi-cercle signifie la diminution des résistances à l'interface matière active – séparateur au sein du supercondensateur dans le cas de l'électrode PICA/PPy. Ainsi, la présence de PPy améliore, de façon significative, le transfert de charge entre le filtre en papier et les pastilles. La valeur de résistance de conduction ionique dans la matière active, R_0, du PICA/PPy est plus de deux fois plus petite. Cette diminution de R_0 avec celle de R_t conduit directement la baisse de la valeur de R_L. L'ajout du PPy est donc déterminant pour abaisser la résistance de cellule.

II.1.2.3. Capacité faradique

La spectroscopie d'impédance électrochimique présentée dans le diagramme de Nyquist (Figure VI.3) ne donne cependant pas d'informations quantitatives directes sur le comportement capacitif en fonction de la fréquence du supercondensateur. L'accès à cette information peut être obtenu en utilisant la capacité complexe qui considère le supercondensateur comme un élément dont la nature varie avec la fréquence [31,40]. L'impédance complexe peut être calculée comme suit [31] :

Si on considère que le supercondensateur peut être assimilé à un condensateur, on peut écrire :

$$Z(\omega) = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C(\omega)} \qquad \text{Eq.3}$$

Or l'impédance globale Z peut être exprimée avec celle faradique par :

$Z = Rs + Z(\omega)$

Alors, on peut déduire la capacité complexe C*(ω) selon l'équation suivante :

$$C^*(\omega) = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot [Z(\omega) - Rs]} \qquad \text{Eq. 4}$$

La capacité sous forme complexe s'écrit alors comme suit :

$C^*(\omega) = C'(\omega) + C''(\omega)$

Avec :

$C^*(\omega)$: Capacité complexe dépendant de la fréquence.

$C'(\omega)$: Partie réelle de la capacité complexe. A basse fréquence, la valeur de C'($\omega \to 0$) correspond à la capacité de la cellule.

$C''(\omega)$: Partie imaginaire de la capacité complexe. Elle correspond à la dissipation d'énergie causée par irréversibilité du système.

Comme la cellule est composée de deux électrodes identiques et parallèles, la valeur de la capacité réelle d'une électrode est calculée comme suit [41]:

$$\frac{1}{C^*(\omega)} = \frac{1}{C_1(\omega)} + \frac{1}{C_2(\omega)}$$

Les deux électrodes sont identiques alors $C_1(\omega) = C_2(\omega)$.

Alors

$$C^*(\omega) = \frac{C_1(\omega)}{2} = \frac{C_2(\omega)}{2}$$

Par la suite, nous utiliserons uniquement C rapporté à masse unité et appelons la capacité spécifique. La figure VI.7 montre l'évolution du module de la capacité complexe de la cellule en fonction de la fréquence pour les deux électrodes PICA et PICA/PPy. A basses fréquences, la valeur du module de la capacité complexe correspond à la capacité réelle de la cellule pouvant être stockée dans l'électrode.

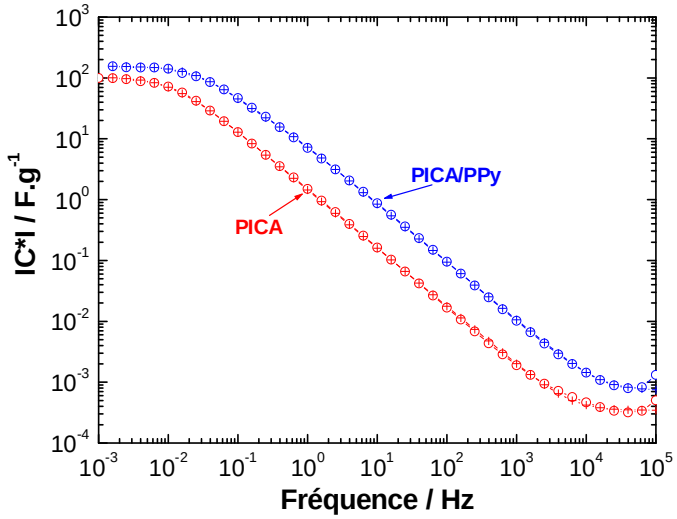


Figure VI.7. *Evolution du module de la capacité complexe de la cellule en fonction de la fréquence pour les électrodes PICA et PICA/PPy.*

Un ajustement de paramètres par une seule relaxation de la capacité ne permet pas de reproduire correctement la variation de C*(ω) obtenue, mais deux phénomènes de relaxations sont nécessaires :

$$C^*(\omega) = C_0 + \frac{C_1}{1+(j\cdot\omega\cdot\tau_1)^{a_1}} + \frac{C_2}{1+(j\cdot\omega\cdot\tau_2)^{a_2}}$$

Les résultats d'ajustement de paramètres par une méthode de simplexe sont présentés dans le Tableau VI.4.

Tableau VI.4. La capacité spécifique des électrodes PICA et PICA/PPy.

Electrode	C_0 µF g^{-1}	C_1 F g^{-1}	τ_1 s	a_1	C_2 F g^{-1}	τ_2 s	a_2	C_{total} F g^{-1}	χ %
PICA	452	1	0.85	1	100	14.3	0.97	101	5.6
PICA/PPy	662	7.6	0.47	0.98	146	5.8	0.94	153.6	3.41

Nous remarquons d'abord que la capacité totale calculée est en accord avec les valeurs obtenues par voltampérométrie cyclique et également celles de *Q* indiquées dans le Tableau VI.3.

Pour ce dernier, il est important de noter que Q est CPE et sa valeur correspondant à la capacité à la fréquence de pulsation (ω=1) alors que C_{total} est une grandeur réelle correspondant à la limite à basses fréquence de l'électrode. Un bon accord des valeurs obtenues par ces trois différentes méthodes valide les méthodes d'analyse employées. Nous rappelons que la capacité complexe de la cellule et de l'électrode PICA/PPy est supérieure à celles enregistrées dans le cas de l'électrode de PICA. Nous pouvons remarquer également que τ_2 correspond approximativement quand toute la matière active sera sollicitée (L/λ)=1. Quant à τ_1 il correspond à la fréquence à la fin de la droite inclinée.

En conclusion, l'ajout de la poudre de polypyrrole au carbone activé PICA améliore les performances du supercondensateur. Par conséquent, nous nous intéresserons dans la suite de ce travail uniquement à l'électrode composite PICA/PPy.

II.2. Etude des performances du polypyrrole synthétisé à différentes durées

II.2.1. Voltampérométrie cyclique

Nous avons préparé trois électrodes composites constituées de 85 % de PICA, 5 % de PTFE et 10 % de la poudre de polypyrrole synthétisée à différentes durées (1, 3 et 4 h). Notons que ces proportions sont identiques à celle utilisée dans la partie précédente pour le matériau composite PICA/PPy. L'étude du comportement électrochimique de ces trois électrodes a été réalisée par voltampérométrie cyclique après le conditionnement initial dans le domaine de potentiels allant de -0.4 à 0.6 V/ECO. Nous présentons les valeurs de l'intensité du courant en $mA.g^{-1}$ c'est-à-dire rapportée à la masse active totale d'une électrode (pastille). Les résultats sont présentés à la Figure VI.8. Comme nous avons montré sur la Figure VI.2, le voltampérogramme ne dépend pas du nombre de cycles au moins jusqu'à 50 (maximum du nombre de cycles examinés).

A partir des résultats, nous remarquons une forme rectangulaire pour ces trois voltampérogrammes dans le domaine de potentiels étudié. Comme nous l'avons expliqué auparavant, cette forme indique un comportement capacitif. Cependant, nous remarquons aussi la présence d'une résistance dans les trois voltampérogrammes. En effet, la forme du voltampérogramme cyclique lors de la décharge nous renseigne sur la résistance de la cellule qui est caractérisé par l'écart à la forme rectangulaire idéale du voltampérogramme. Selon

Largeot, cette résistance nous renseigne sur la résistance de l'électrolyte dans les pores de la matière active, c'est-à-dire sur la facilité d'adsorption ou désorption des ions à la surface des matériaux [31]. L'adsorption des ions devient de plus en plus difficile dans les pores dont la taille diminue et par conséquent la déformation des voltampérogrammes devient plus grande.

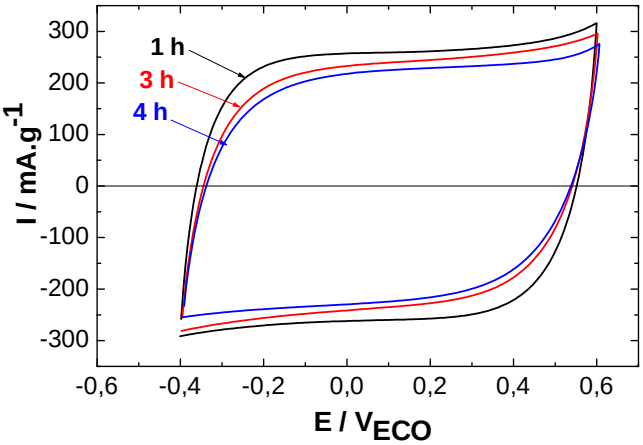


Figure VI.8. *Voltampérogrammes cycliques (2ème cycle) des électrodes de PICA/PPy à 2 mV.s-1. La poudre de polypyrrole a été synthétisée à différentes durées. Masse des pastilles 28.6 mg.cm-2*

Comme nous l'avons montré dans le chapitre V, la diminution de la durée de polymérisation du pyrrole favorise la synthèse de matériaux conducteurs et poreux. D'après ces résultats, ceci engendre la diminution de la résistance au sein du dispositif et permet d'augmenter la capacité des électrodes et ainsi l'amélioration des performances du supercondensateur. En effet, Yang et Liu ont rapporté que la diminution de la conductivité du polypyrrole dans le film composite conduit à la diminution de la capacité spécifique de l'électrode et que la porosité du matériau d'électrode représente un facteur important pour améliorer les performances du supercondensateur [42].

La meilleure réponse a été enregistrée pour l'électrode dont le polypyrrole a été synthétisé pour une durée de 1 h. En effet, nous remarquons que la surface du voltampérogramme relatif à cette électrode est plus élevée et que son allure est plus proche de la forme rectangulaire par rapport aux deux autres électrodes. Les valeurs de la capacité spécifique des trois électrodes, calculées suivant la méthode présentée dans le chapitre II (§VI.1), enregistrées lors de la charge en fonction de la durée de polymérisation du pyrrole sont présentées dans le Tableau VI.5.

Tableau VI.5. Valeurs de la capacité spécifique des électrodes.

Durée de polymérisation (h)	1	3	4
Capacité spécifique ($F.g^{-1}$)	133.7	126.5	115.7

II.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'étude du comportement capacitif des trois électrodes composites PICA/PPy a été réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique après le conditionnement initial. La figure VI.9 représente la comparaison des spectres expérimentaux et calculés par un ajustement de paramètres.

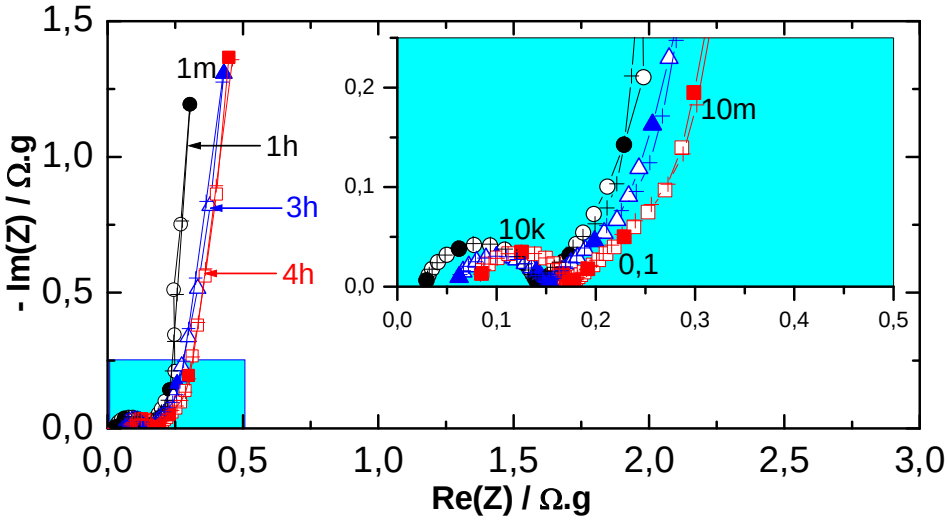


Figure VI.9. *Comparaison expérience – modèle de de Levie des spectres d'impédance des électrodes PICA/PPy après le conditionnement initial. L'insert montre la partie en HF agrandi. Symboles (cercles, triangles et carrés : expérimentaux et + : calculés).*

L'allure des trois diagrammes est similaire à celle montrée à la Figure VI.3 et est caractéristique d'un matériau capacitif. Ces diagrammes 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. Comme nous l'avons signalé auparavant, ces diagrammes peuvent être expliqués par le comportement d'une électrode poreuse. Le circuit électrique proposé est illustré à la Figure VI.5. Les valeurs des différentes composantes sont présentées dans le Tableau VI.6.

Tableau VI.6. Valeurs des composantes du circuit électrique équivalent.

Durée (h)	L mm	R_s mΩ g	R_t mΩ g	C μF g^{-1}	a_t	R_0 Ω g	Q F g s^{aQ-1}	a	R_L mΩ g	χ %
1	1.8	27	111	273	0.84	0.97	91.62	0.92	139	2.15
3	1.8	57	89.7	202	0.77	1.44	79.2	0.9	148	2.4
4	1.8	78	92.2	170	0.83	1.7	73	0.9	171	1.2

Comme nous l'avons décrit auparavant, la présence du polypyrrole dans la matière active améliore, de façon significative, le transfert de charge entre le filtre en papier et les électrodes (pastilles). L'étude de l'effet de la durée de polymérisation du pyrrole a été réalisée et les résultats présentés dans le Tableau VI.6 montrent la diminution des valeurs des résistances de conduction ionique dans la matière active, R_0, et R_L avec la diminution de la durée de polymérisation du pyrrole traduisant ainsi une meilleure réponse capacitive. Quant à la résistance de transfert de charges, elle augmente avec l'augmentation de la durée de polymérisation à 3h puis au-delà de cette valeur elle diminue.

Dans le but d'obtenir des informations quantitatives directes sur le comportement capacitif en fonction de la fréquence du supercondensateur, nous avons utilisé le modèle de la capacité complexe exprimée par Eq. 4. La Figure VI.10 présente la variation du module de la capacité complexe en fonction de la fréquence pour les électrodes composites PICA/PPy dont le polypyrrole a été synthétisé à différentes durées (1, 3 et 4 h).

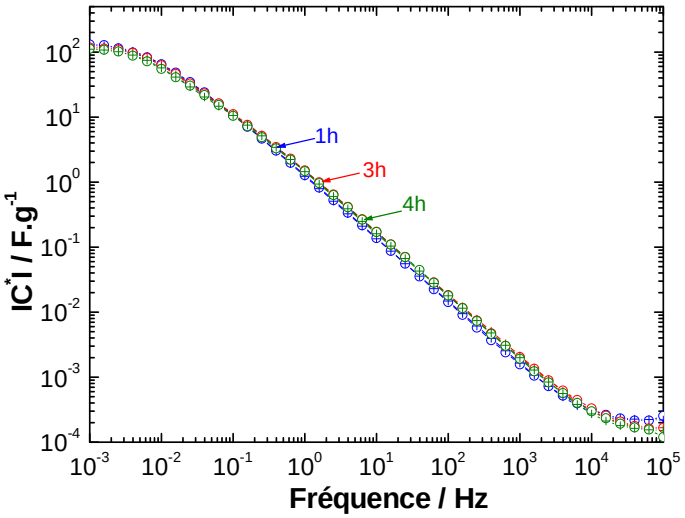


Figure VI.10. *Evolution du module de la capacité complexe de la cellule en fonction de la fréquence pour les électrodes PICA/PPy dont le polypyrrole a été synthétisé à différentes durées.*

Un ajustement de paramètres par deux phénomènes de relaxation de la capacité nous a permis de reproduire correctement la variation de C*(ω). Les résultats d'ajustement de paramètres par une méthode de simplexe sont présentés dans le Tableau VI.7.

Tableau VI.7. La capacité spécifique des électrodes PICA/PPy en fonction de la durée de polymérisation du pyrrole.

Durée de polymérisation (h)	C_0 µF g^{-1}	C_1 F g^{-1}	τ_1 s	a_1	C_2 F g^{-1}	τ_2 s	a_2	C_{total} F g^{-1}	χ %
1	242	6.9	3.1	1	126.3	28.9	0.95	133.2	3.21
3	162	4.3	1.4	1	121.7	27.7	0.93	126	4.84
4	148	5.5	1.5	0.97	109	27.5	0.94	114.5	6.2

Nous remarquons que les valeurs de la capacité totale calculées pour les trois électrodes sont en accord avec les valeurs obtenues par voltampérométrie cyclique (Tableau VI.5). Un bon accord des valeurs obtenues par ces différentes méthodes valide les méthodes d'analyse

employées. Nous rappelons que la capacité complexe de la cellule et de l'électrode PICA/PPy dont le polypyrrole est synthétisé pour une durée de 1h est supérieure à celles enregistrées dans le cas des deux autres électrodes PICA/PPy. La diminution de la capacité avec l'augmentation de la durée de polymérisation du pyrrole est due probablement à la diminution de la conductivité et de la porosité du polymère synthétisé provoquant ainsi la réduction de l'accessibilité des ions au sein de l'électrode et l'augmentation des résistances internes de la cellule. En effet, comme nous l'avons constaté auparavant dans le chapitre V, la caractérisation des poudres de polypyrrole par les différentes techniques d'analyse a montré que l'augmentation de la durée de polymérisation du pyrrole conduit à la synthèse de polypyrrole de moins en moins conducteur et moins poreux.

En conclusion, les propriétés conductrices et texturales des poudres de polypyrrole se sont avérées dépendantes de la durée de polymérisation du pyrrole et influent considérablement sur les performances capacitives des matériaux composites PICA/PPy et par conséquent sur les performances du supercondensateur. Alors, nous nous intéresserons dans la suite de ce travail uniquement à l'électrode composite PICA/PPy dont le polypyrrole est synthétisé pour une durée de 1h.

II.3. Effet de l'influence de la masse des électrodes

II.3.1. Voltampérométrie cyclique

L'influence de la masse des électrodes sur les performances électrochimiques de l'électrode PICA/PPy, dont le polypyrrole a été synthétisé pour une durée de 1 h, a été étudiée par voltampérométrie cyclique. Comme l'étude est de nature comparative, nous présentons les valeurs de l'intensité du courant en $mA.g^{-1}$ rapportée à la masse active totale d'une électrode (pastille). Les résultats sont présentés à la Figure VI.11.

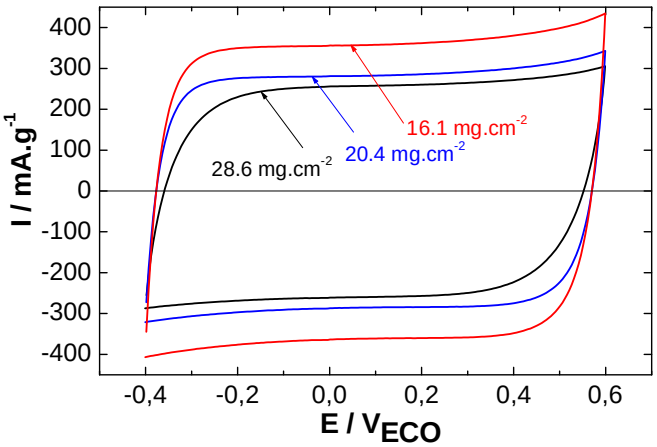


Figure VI.11. *Voltampérogrammes cycliques (2ème cycle) des électrodes de PICA/PPy de différentes masses à 2 mV.s^{-1}. La poudre de polypyrrole a été synthétisée pour 1h*

Sur la Figure VI.11, nous remarquons une forme rectangulaire idéale et une surface élevée du voltampérogramme relatif à l'électrode dont la masse est égale à 16.1 mg.cm^{-2}. Cette allure idéale se dévie avec l'augmentation de la masse des électrodes due à la présence d'une résistance interne montrée par l'écart à la forme rectangulaire idéale du voltampérogramme. Les résultats du calcul de la capacité spécifique de ces trois électrodes sont présentés dans le Tableau VI.8.

Tableau VI.8. Valeurs de la capacité spécifique des électrodes PICA/PPy de différentes masses.

Masse de l'électrode (mg.cm^{-2})	**16.1**	**20.4**	**28.6**
Capacité spécifique (F.g^{-1})	155.8	147.5	133.7

A partir de ces résultats, nous remarquons que l'augmentation de la masse des électrodes composites conduit à la diminution de leur capacité spécifique. Comme nos électrodes sont constituées majoritairement de carbone activé (85 %), la diminution de la capacité est attribuée à ce matériau. En effet, il a été rapporté dans la littérature que le contact entre les particules de carbone, engendre l'augmentation des résistances internes en série et par conséquent la diminution des performances du supercondensateur [29].

II.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'influence de la masse des électrodes sur les performances capacitives du supercondensateur a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique après le conditionnement initial. Les résultats sont présentés à la Figure VI.12. Les valeurs des impédances sont normalisées à la masse active d'une pastille

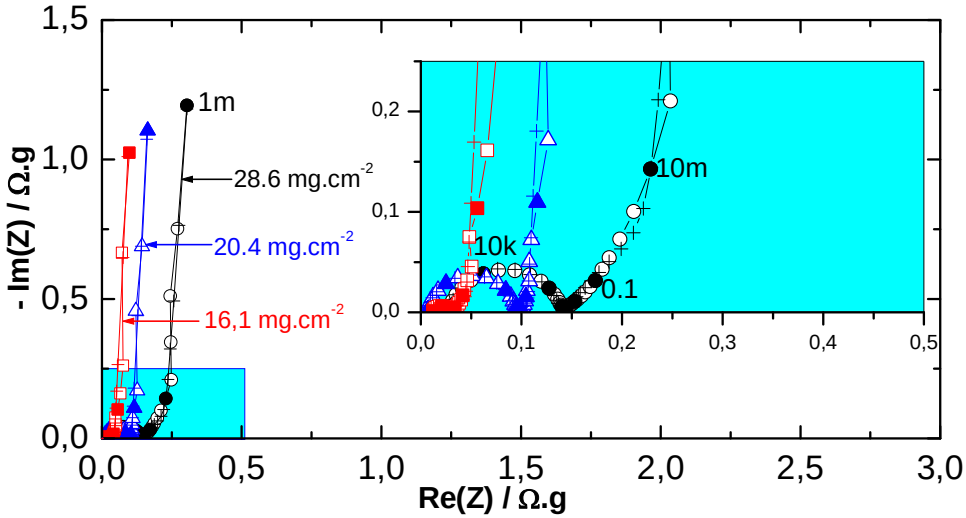


Figure VI.12. *Comparaison expérience – modèle de de Levie des spectres d'impédance des électrodes PICA/PPy de différentes masses. L'insert montre la partie en HF agrandi. Symboles (cercles, triangles et carrés : expérimentaux et + : calculés). La poudre de polypyrrole a été synthétisée en 1h*

Les trois diagrammes montrent une allure similaire à celles montrées précédemment et est caractéristique d'un matériau capacitif. Nous remarquons la diminution du diamètre du demi-cercle avec la diminution de la masse de l'électrode, ce qui signifie que les résistances à l'interface matière active – séparateur au sein du supercondensateur diminuent.

Ces diagrammes peuvent être expliqués par le comportement d'une électrode poreuse et l'ajustement de paramètres a été réalisé en utilisant le circuit électrique illustré à la Figure VI.5. Les valeurs des différentes composantes du circuit électrique sont présentées dans le Tableau VI.9.

Tableau VI.9. Valeurs des composantes du circuit électrique équivalent.

Masse de l'électrode ($mg.cm^{-2}$)	L mm	R_s mΩ g	R_t mΩ g	C $\mu F\ g^{-1}$	a_t	R_0 Ω g	Q $F\ g\ s^{aQ-1}$	a	R_L mΩ g	χ %
16.1	1.5	12	15.9	848	0.87	0.34	136	0.97	28.1	2.67
20.4	1.6	7	87	463	0.93	0.42	124	0.96	94	3.7
28.6	1.8	27	111	273	0.84	0.97	91.62	0.92	139	2.15

Comme le montre le Tableau VI.9, la diminution de la masse des électrodes engendre la diminution de la résistance ionique et celle de transfert de charges au sein du supercondensateur en parallèle avec l'augmentation de la capacité de double couche. Ceci conduit à la diminution de la résistance R_L traduisant ainsi une meilleure réponse capacitive. Ce résultat corrobore les résultats de la voltampérométrie cyclique.

Nous avons utilisé le modèle de la capacité complexe afin d'obtenir des informations quantitatives sur le comportement capacitif en fonction de la fréquence du supercondensateur. La Figure VI.13 présente la variation du module de la capacité complexe en fonction de la fréquence pour les électrodes composites PICA/PPy.

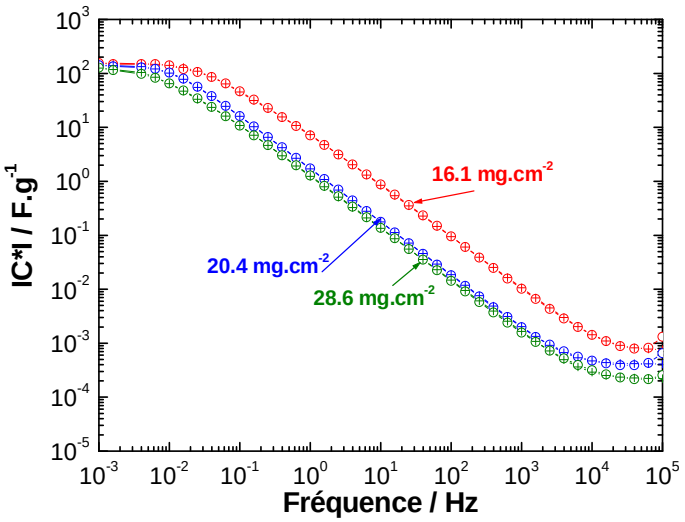


Figure VI.13. *Evolution du module de la capacité complexe en fonction de la fréquence pour les électrodes composites PICA/PPy de différentes masses.*

Nous avons réalisé un ajustement de paramètres par deux phénomènes de relaxation de la capacité, ce qui nous a permis de reproduire correctement la variation de C*(ω). Les résultats

d'ajustement de paramètres par une méthode de simplexe sont présentés dans le Tableau VI.10.

Tableau VI.10. La capacité spécifique des électrodes PICA/PPy en fonction de leurs masses.

masses (mg.cm^{-2})	C_0 µF g^{-1}	C_1 F g^{-1}	τ_1 s	a_1	C_2 F g^{-1}	τ_2 s	a_2	C_{total} F g^{-1}	χ %
16.1	662	7.6	0.47	0.98	146	5.8	0.94	153.6	3.41
20.4	422	30	8.27	1	117.3	18.7	0.97	147.3	4.08
28.6	242	6.9	3.1	1	126.3	28.9	0.95	133.2	3.21

Le Tableau montre que les valeurs de la capacité totale calculées pour les électrodes PICA/PPy ayant différentes masses sont en accord avec les valeurs obtenues par voltampérométrie cyclique (Tableau VI.8). Ces résultats montrent que l'électrode composite PICA/PPy dont la masse de chaque pastille égale à 16.1 mg.cm^{-2} présente une capacité spécifique élevée par rapport aux deux autres électrodes due probablement à la facilité du transfert de charges entre le filtre en papier et les électrodes, ce qui confirme les constations faites à partir de la voltampérométrie cyclique.

II.4. Etude de l'influence de la vitesse de balayage

II.4.1. Voltampérométrie cyclique

L'influence de la vitesse de balayage sur les performances électrochimiques de l'électrode PICA/PPy a été étudiée après le conditionnement initial. Les voltampérogrammes obtenus et présentés à la Figure VI.14 sont normalisés à la masse active d'une électrode pour faciliter la comparaison des cellules.

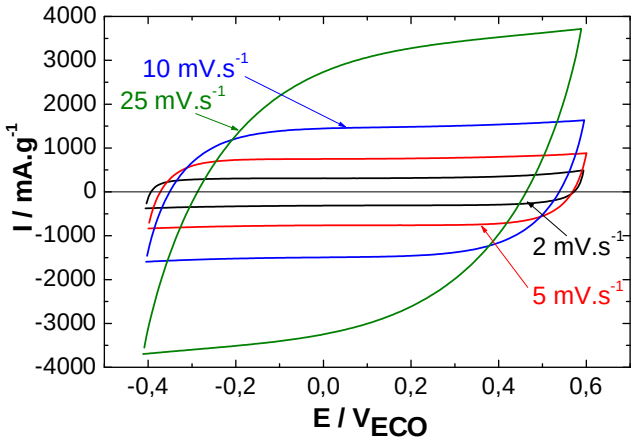


Figure VI.14. *Voltampérogrammes cycliques (2ème cycle) des électrodes de PICA/PPy obtenus à différentes vitesses de balayage.*

Comme nous l'avons décrit auparavant, la forme rectangulaire du voltampérogramme indique un comportement capacitif de l'électrode. Cependant, la Figure VI.14 montre clairement que l'augmentation de la vitesse de balayage conduit à une distorsion progressive de la forme rectangulaire du voltampérogramme. Ce résultat révèle que l'augmentation de la vitesse de balayage conduit à la déformation du comportement capacitif des électrodes et que la charge (ou décharge) est de moins en moins complète [20].

La Figure VI.15 présente les valeurs de la capacité spécifique de l'électrode PICA/PPy 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 Lechasseur, ceci est dû à la limitation imposée par la cinétique de réaction qui est à la fois due au transfert de charges, et au transport de charges ioniques et électroniques [20]. Selon Yang et Liu [42], 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.

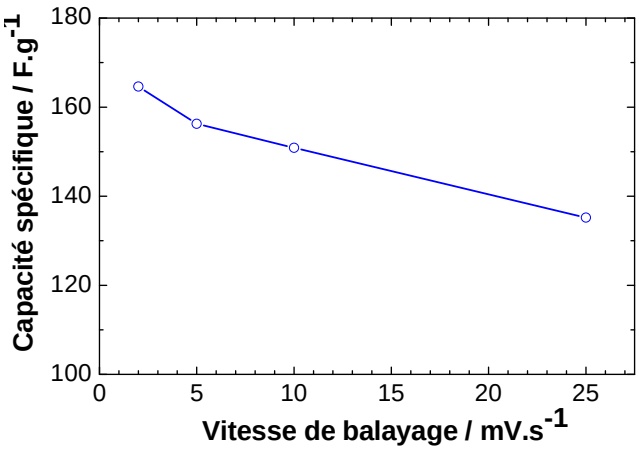


Figure VI.15. *Capacité spécifique de l'électrode PICA/PPy en fonction de la vitesse de balayage.*

Selon Zhang *et al.* [19], 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 signalés par Wang *et al.* dans le cas du nanocomposite MnO_2/poly(aniline-co-o-anisidine) [43].

En général, les études sur des électrodes de supercondensateurs à base de polypyrrole [19,22,44] ou du composite PPy/MnO_2 [24] 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 [45].

II.5. Effet du cyclage en potentiels

II.5.1. Voltampérométrie cyclique

La durée de vie des polymères conducteurs et des oxydes de métaux de transition est inférieure à celle des matériaux carbonés 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 du carbone aux matériaux pseudo-capacitifs est très efficace pour améliorer leur performance cyclique [37,46,47].

L'étude de la stabilité cyclique de l'électrode PICA/PPy a été réalisée à 2 $mV.s^{-1}$ pour 1000 cycles et les résultats sont présentés à la Figure VI.16.

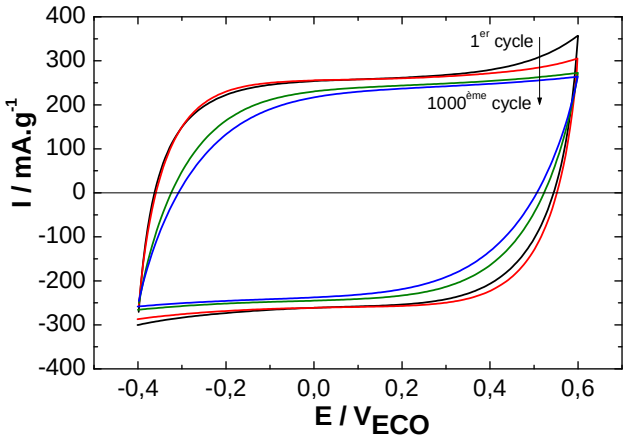


Figure VI.16. *Voltampérogrammes cycliques de l'électrode PICA/PPy à 2 $mV.s^{-1}$.*

Nous remarquons que les voltampérogrammes enregistrés en début du cyclage ont une forme rectangulaire correspondante à un comportement capacitif des électrodes. Cependant, après 1000 cycles consécutifs, une déviation de ces voltampérogrammes loin de la forme rectangulaire idéale a été remarquée. Cette déviation montre la présence d'une certaine résistance au sein de la cellule. La variation de la capacité spécifique de l'électrode PICA/PPy lors de la charge en fonction du nombre de cycles est présentée à la Figure VI.17. Celle-ci montre une légère diminution de la capacité spécifique de l'électrode au cours des premiers cycles qui devient par la suite plus stable.

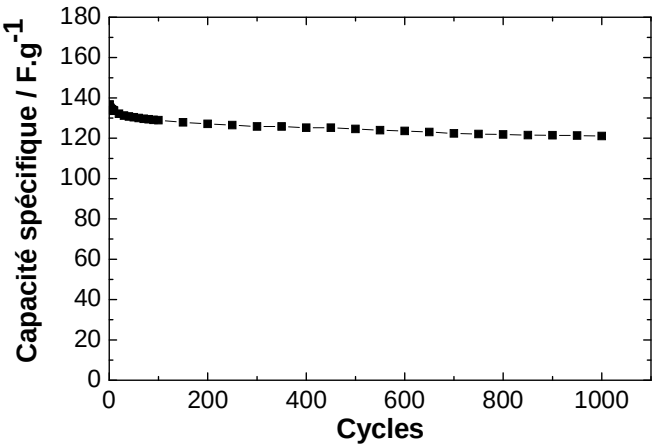


Figure VI.17. *Capacité spécifique de l'électrode PICA/PPy en fonction du nombre de cycles.*

II.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'étude de la stabilité cyclique de l'électrode PICA/PPy a été réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique après le conditionnement initial pour différents cycles. Les diagrammes d'impédances enregistrés à la Figure VI.18 ont été analysés par le circuit électrique équivalent présenté à la Figure VI.5 à l'aide d'ajustement de paramètres par une méthode Simplexe. A noter que les valeurs enregistrées des impédances sont normalisées à la masse active d'une électrode.

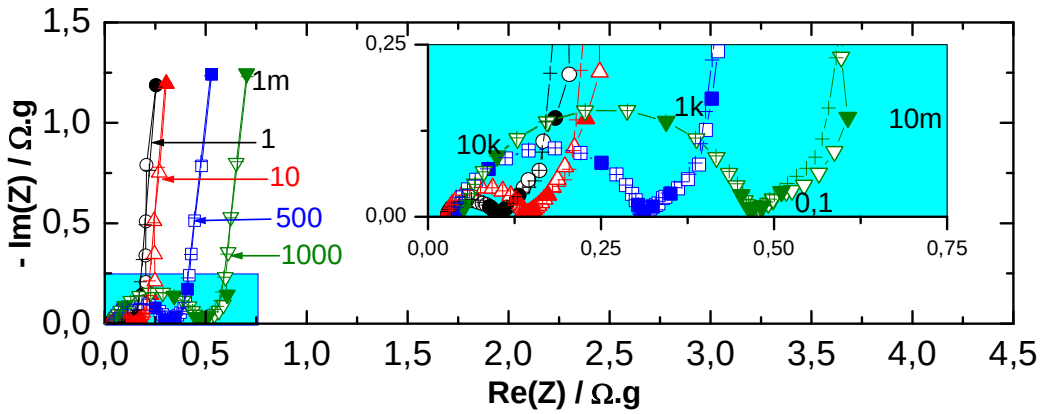


Figure VI.18. *Comparaison expérience – modèle de de Levie des spectres d'impédance de l'électrode PICA/PPy vieillie à différents cycles. L'insert montre la partie en HF agrandi. Symboles (cercles, triangles et carrés : expérimentaux et + : calculés).*

La Figure VI.18 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 ainsi l'augmentation de la résistance de transfert de charges. Les valeurs des différentes composantes du circuit électrique équivalent sont enregistrées dans le Tableau VI.11.

A partir du Tableau VI.11, nous remarquons l'augmentation des résistances internes R_s, R_t et R_0 en parallèle avec la diminution de la capacité de double couche au cours du cyclage en potentiels, ce qui engendre l'augmentation de la valeur de la résistance R_L. Ceci montre la diminution de la performance capacitive du supercondensateur au cours du cyclage. Ce résultat est dû probablement au départ progressif de la solution vers la matière active

provoquant ainsi un dessèchement au sein du dispositif. Ces résultats expliquent la déviation de la forme rectangulaire idéale des voltampérogrammes en fonction du nombre de cycles.

Tableau VI.11. Valeurs des composantes du circuit électrique équivalent.

Cycle	L mm	R_s mΩ g	R_t mΩ g	C μF g^{-1}	a_t	R_0 Ω g	Q F g s^{aQ-1}	a	R_L mΩ g	χ %
1	1.8	26	70.7	335	0.8	0.94	92	0.93	98	2.74
10	1.8	27	111	273	0.84	0.97	91.62	0.92	139	2.15
500	1.8	38	269	207	0.81	1.4	91.4	0.93	308	1.38
1000	1.8	47.1	419	190	0.81	1.7	90	0.93	467	1.4

Le comportement capacitif de l'électrode PICA/PPy en fonction de la fréquence a été étudié en utilisant le modèle de la capacité complexe. La Figure VI.19 présente la variation du module de la capacité complexe en fonction de la fréquence pour l'électrode PICA/PPy vieillie pour plusieurs cycles.

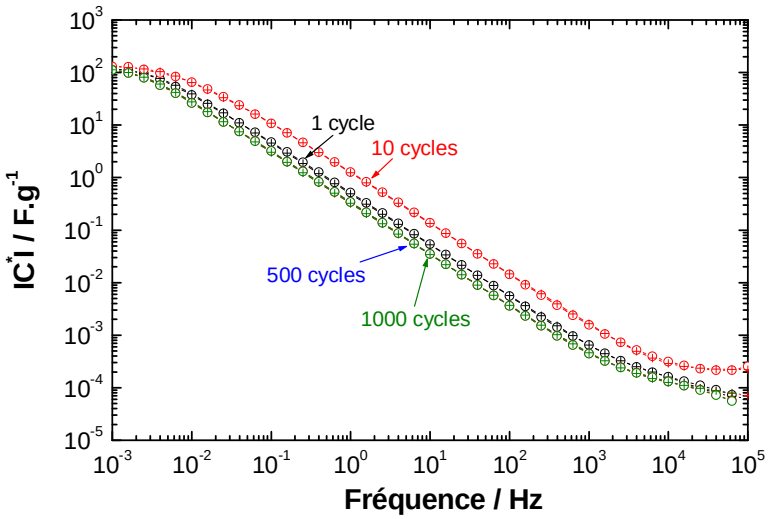


Figure VI.19. *Evolution du module de la capacité complexe en fonction de la fréquence pour l'électrode composite PICA/PPy pour plusieurs cycles.*

Comme nous l'avons expliqué auparavant, l'ajustement de paramètres a été réalisé par deux phénomènes de relaxation de la capacité par une méthode de Simplexe. Les résultats de l'ajustement de paramètres sont présentés dans le Tableau VI.12.

Tableau VI.12. La capacité spécifique des électrodes PICA/PPy

Cycle	C_0 µF g^{-1}	C_1 F g^{-1}	τ_1 s	a_1	C_2 F g^{-1}	τ_2 s	a_2	C_{total} F g^{-1}	χ %
1	290	7.99	2	1	133.17	21.97	0.93	141.2	4.87
10	242	6.9	3.1	1	126.3	28.9	0.95	133.2	3.21
500	207	4.1	5.41	0.93	113	45.05	1	117.1	5.01
1000	191	1	5,36	0.99	115.9	67.7	0.97	116.91	4.46

Nous remarquons que les valeurs de la capacité totale calculées et indiquées dans le Tableau VI.12 sont en accord avec les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique. Comme nous l'avons constaté dans la Figure VI.17, la capacité spécifique de l'électrode se stabilise au cours du cyclage. Ceci est confirmé par les valeurs de C_{total} correspondantes aux 500ème et 1000ème cycles enregistrées dans le tableau. On peut noter également qu'avec le cyclage de potentiel, la capacité complexe, deux phénomènes distincts initialement tend à se réduire en un seul et celle observée en une petite constante de temps disparait. Au même temps, la constante de temps de relaxation augmente ce qui est en accord avec le ralentissement d'insertion de charge par augmentation des résistances.

II.6. Effet de la variation de la masse de la matière active du polypyrrole

II.6.1. Voltampérométrie cyclique

La Figure VI.20 représente l'étude de l'influence de la masse de la matière active du polypyrrole dans le film composite sur les performances électrochimiques du supercondensateur dans le domaine de potentiels allant de -0.4 à 0.6 V après le conditionnement initial. Nous présentons les valeurs de l'intensité du courant en mA.g^{-1} c'est-à-dire rapportée à la masse active totale d'une électrode (pastille).

Nous remarquons que ces voltampérogrammes ont une forme rectangulaire, ce qui montre que les électrodes ont un comportement capacitif. Nous remarquons aussi que la surface du voltampérogramme augmente avec l'augmentation de la masse du polypyrrole dans le film, ce

qui traduit une augmentation de la capacité spécifique de l'électrode et par conséquent l'amélioration des performances du supercondensateur. Néanmoins, une augmentation de la valeur absolue du courant est observée à des potentiels plus anodiques et plus cathodiques pour les électrodes PICA/PPy dont le PPy représente un pourcentage massique de 60 à 70% de la masse totale de l'électrode. Ceci montre qu'il s'agit d'un comportement pseudo-capacitif attribuable aux réactions faradiques qui domine dans ces deux zones. Les polymères conducteurs améliorent les performances capacitives des supercondensateurs mais leur inconvénient réside dans leur instabilité.

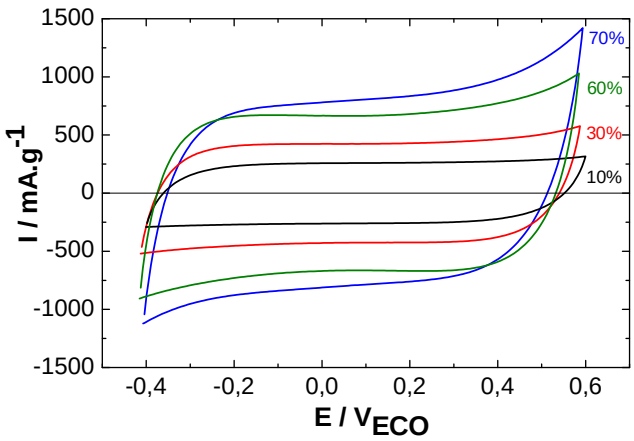


Figure VI.20. *Voltampérogrammes cycliques (2ème cycle) des électrodes PICA/PPy de différents pourcentages massiques en PPy obtenus après le conditionnement initial.*

Comme l'ajout excessif du polymère semble détériorer la stabilité de l'électrode, nous avons déterminé la capacité spécifique des électrodes en fonction du nombre de cycles pour différents pourcentages massiques de polypyrrole dans le film composite et les résultats sont présentés à la Figure VI.21. La Figure montre que la capacité spécifique des électrodes augmente avec l'augmentation du pourcentage du polypyrrole dans le film composite. Cependant, nous remarquons également que l'électrode dont le polypyrrole représente 70% de la masse active totale montre une diminution significative de la capacité spécifique, donc il est moins stable au début du cyclage par rapport aux autres électrodes et commence à se stabiliser à partir du 10ème cycle.

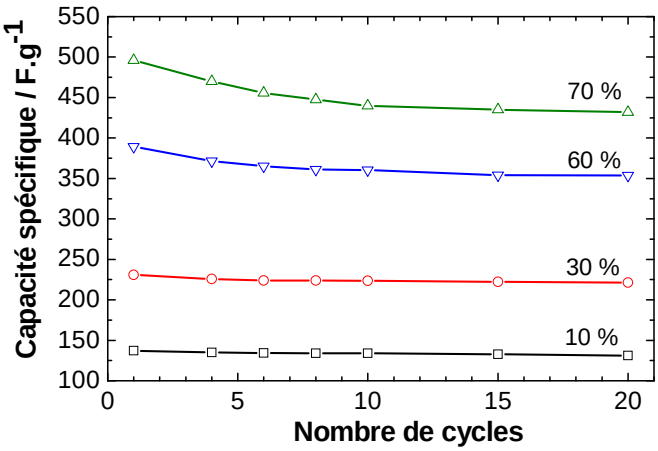


Figure VI.21. *Evolution de la capacité spécifique des électrodes composites PICA/PPy en fonction du nombre de cycles pour différents pourcentages massiques en PPy dans l'électrode.*

II.6.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'étude du comportement capacitif des trois électrodes composites PICA/PPy, dont le polypyrrole représente 10, 30 et 70 % de la masse de la matière active totale, a été réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique après le conditionnement initial. La figure VI.22 représente la comparaison des spectres expérimentaux et calculés par un ajustement de paramètres. L'étude est de nature comparative, les valeurs enregistrées des impédances des deux parties sont multipliées par la masse de l'électrode correspondante.

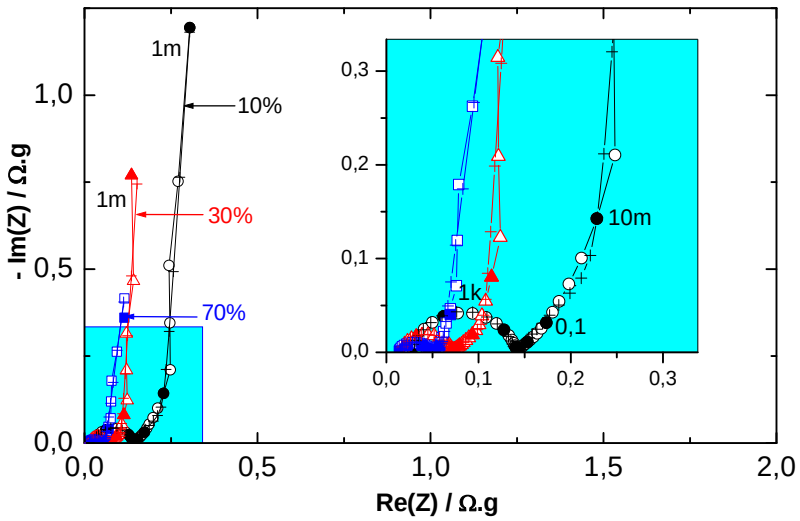


Figure VI.22. *Comparaison expérience – modèle de de Levie des spectres d'impédance des électrodes PICA/PPy de différents pourcentages massiques en PPy. L'insert montre la partie en HF agrandi. Symboles (cercles, triangles et carrés : expérimentaux et + : calculés).*

L'allure des trois diagrammes est similaire et est caractéristique de matériaux capacitifs. Nous remarquons que le diamètre du demi-cercle diminue avec l'augmentation du pourcentage en PPy dans l'électrode composite, ce qui traduit la diminution des résistances à l'interface matière active – séparateur au sein du supercondensateur. Ceci montre que le polypyrrole facilite le transfert de charge entre le filtre en papier et les pastilles, ce qui confirme les résultats obtenus dans la première partie de ce chapitre.

Ces diagrammes peuvent être expliqués par le comportement d'une électrode poreuse et peuvent être présentés par le circuit électrique illustré à la Figure VI.5. Les valeurs des différentes composantes de ce circuit sont présentées dans le Tableau VI.13.

Tableau VI.13. Valeurs des composantes du circuit électrique équivalent.

PPy (%)	L mm	R_s mΩ g	R_t mΩ g	C μF g^{-1}	a_t	R_0 Ω g	Q F g s^{Aq-1}	a	R_L mΩ g	χ %
10	1.8	27	111	273	0.84	0.97	91.62	0.92	139	2.15
30	1.5	14.8	57	629	0.76	0.67	174	0.96	72	1.97
70	1.5	13.2	35	1560	0.7	0.24	257	0.92	48	1.99

A partir des résultats exposés dans le Tableau VI.13, nous remarquons la diminution des résistances R_s, R_t et R_0 en parallèle avec l'augmentation de la capacité de double couche avec l'augmentation du pourcentage en PPy dans l'électrode composite. La diminution de la valeur de la résistance R_L avec l'augmentation du pourcentage du polypyrrole dans l'électrode traduit une meilleure réponse capacitive. Ce résultat confirme ceux obtenus en début de ce chapitre et montre que la présence du polypyrrole dans l'électrode composite améliore les performances capacitives du supercondensateur.

L'étude du comportement capacitif en fonction de la fréquence du supercondensateur a été réalisée en utilisant le modèle de la capacité complexe afin d'obtenir des informations quantitatives directes. La Figure VI.23 présente la variation du module de la capacité complexe en fonction de la fréquence pour les électrodes composites PICA/PPy dont le polypyrrole présente 10, 30 et 70 % de la masse de la matière active totale.

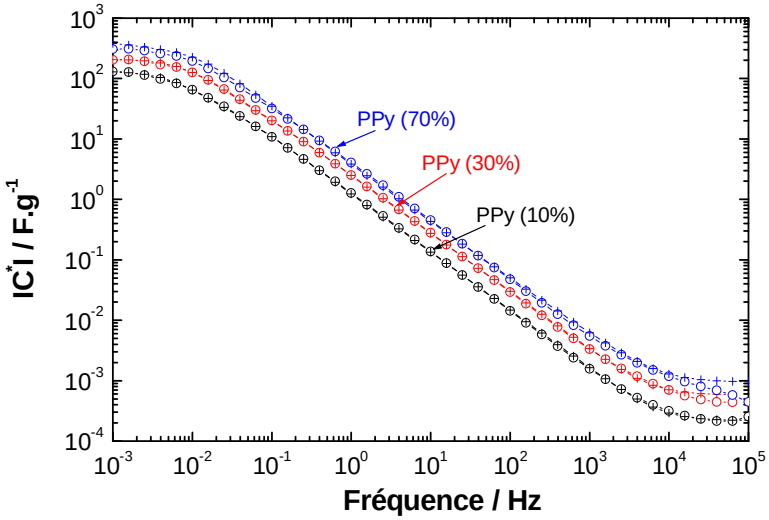


Figure VI.23. *Evolution du module de la capacité complexe de la cellule en fonction de la fréquence pour les électrodes PICA/PPy de différents pourcentages massiques en polypyrrole.*

Un ajustement de paramètres par deux phénomènes de relaxation de la capacité nous a permis de reproduire correctement la variation de C*(ω). Les résultats d'ajustement de paramètres par une méthode de simplexe sont présentés dans le Tableau VI.14.

A partir des résultats, nous remarquons que les valeurs de la capacité totale calculées pour les trois électrodes sont en parfait accord avec les valeurs obtenues par voltampérométrie cyclique (Figure VI.21), ce qui valide les méthodes d'analyse employées. La capacité complexe de la cellule et de l'électrode PICA/PPy dont le polypyrrole représente 70 % de la masse active totale est supérieure à celles enregistrées dans le cas des deux autres électrodes. L'augmentation de la capacité avec l'augmentation du pourcentage en PPy dans l'électrode composite montre que le polypyrrole améliore les performances capacitives du supercondensateur.

Tableau VI.14. La capacité spécifique des électrodes PICA/PPy.

PPy (%)	C_0 µF g^{-1}	C_1 F g^{-1}	τ_1 s	a_1	C_2 F g^{-1}	τ_2 s	a_2	C_{total} F g^{-1}	χ %
10	242	6.9	3.1	1	126.3	28.9	0.95	133.2	3.2
30	712	6.64	1.52	0.93	210	20.83	0.99	216.64	2.8
70	940	177.51	100	0.83	260.1	14.4	0.99	437.61	4.2

Dans le travail réalisé par Li *et al.* [22], l'électrode composite contenant 80% de PPy synthétisé par voie chimique, 15% du noir d'acétylène et 5% du PTFE présente une capacité spécifique de l'ordre de 142 $F.g^{-1}$ dans le milieu KCl 1 $mol.L^{-1}$ entre -0.4 et 0.6 V/ECS. Li et Xie [24] ont indiqué aussi que l'électrode de PPy présente une capacité spécifique de 227 $F.g^{-1}$ dans le milieu KCl 1 $mol.L^{-1}$ entre -0.3 et 0.6 V/ECS. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs de la capacité spécifique que nous avons obtenues dans le cas du polypyrrole nanostructuré dont sa composition massique est de 70% de la masse active totale de l'électrode. Cependant, Wang *et al.* [48] 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.* [23] que la capacité spécifique de l'électrode composite PPy/PANI dans le milieu acide H_2SO_4 1 $mol.L^{-1}$ est supérieure à celle enregistrée dans le milieu neutre KCl 1 $mol.L^{-1}$. Une remarque similaire a été rapportée par Dubal *et al.* [49] dans le cas des films de polypyrrole synthétisés en mode galvanostatique. Ces auteurs ont constaté que les films de polypyrrole présentent une capacité spécifique dans le milieu H_2SO_4 1 $mol.L^{-1}$ qui est supérieure à celle enregistrée dans le milieu $NaNO_3$ 1 $mol.L^{-1}$.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que la capacité spécifique des électrodes de supercondensateurs à base de PPy dépend des propriétés structurales et texturales des matériaux utilisés et des conditions électrochimiques choisies.

III. Discussion et conclusions

Dans le présent chapitre, nous avons étudié les performances électrochimiques de la poudre de polypyrrole, synthétisée par voie chimique, dans le cadre de son utilisation comme matériau d'électrode de supercondensateurs. Pour cela, nous avons ajouté de la poudre de polypyrrole au carbone activé afin d'avoir une électrode stable ayant une capacité spécifique élevée par rapport au carbone activé seul.

L'étude a été réalisée par voltampérométrie cyclique dans le domaine de potentiels allant de -0.4 à 0.6 V/ECO et par impédance électrochimique à ECO. Les résultats ont montré que l'ajout du polypyrrole nanostructuré au carbone activé augmente la capacité spécifique de l'électrode et améliore les performances du supercondensateur.

Par la suite, nous avons étudié l'influence de la durée de polymérisation du pyrrole sur ses performances électrochimiques dans les mêmes conditions électrochimiques. Les résultats ont révélé que l'augmentation de la durée de polymérisation du pyrrole au-delà d'une heure conduit à la synthèse chimique d'un polymère moins conducteur et moins poreux et par conséquent la capacité spécifique de l'électrode diminue. En se basant sur ces résultats, nous avons choisi la durée de polymérisation du pyrrole d'une heure pour synthétiser nos poudres de polypyrrole.

Nous avons également étudié l'influence des paramètres suivants sur les performances électrochimiques du supercondensateur :

- Masse ou épaisseur des électrodes ;
- Stabilité des électrodes ;
- Masse de la matière active en polypyrrole.

Les résultats de la voltampérométrie cyclique confirmés par la spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré que la masse de l'électrode (ou son épaisseur) est un facteur important qui influe sur les performances de l'électrode et par conséquent sur le supercondensateur. En effet, l'augmentation de la masse de l'électrode conduit à l'augmentation des résistances internes au sein du supercondensateur et à la diminution de la capacité spécifique des électrodes.

L'augmentation de la vitesse de balayage de potentiel sur la voltampérométrie cyclique a conduit à la diminution de la capacité spécifique des électrodes. Les bonnes réponses électrochimiques ont été enregistrées à des vitesses de balayage faibles. Ces conditions sont suffisantes pour des systèmes industriels qui nécessitent des performances limitées au domaine du portable. La stabilité de l'électrode a été étudiée pour des balayages en potentiels de 1000 cycles et les résultats ont montré que l'électrode est stable. Nous avons attribué la stabilité de l'électrode à la présence du carbone activé.

Et enfin, l'influence de la masse de la matière active a été étudiée en choisissant différents pourcentages du polypyrrole dans l'électrode composite. Les résultats ont montré que l'augmentation du polypyrrole dans le film conduit à l'augmentation de la capacité spécifique de l'électrode et par conséquent à l'amélioration des performances du supercondensateur. Cependant, des réactions faradiques parasites ont été observées à des potentiels plus anodiques et plus cathodiques résultants du polypyrrole pseudo-capacitif. Le pourcentage optimal du polypyrrole dans le film composite qui permet d'avoir une électrode à la fois stable au cours du cyclage en potentiels et plus capacitive peut s'étendre entre 30 et 60 % de la masse totale de l'électrode.

Références bibliographiques

[1] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli ; Active Carbon, Chap I, pp 1-27, Marcel Dekker éditeur, New-York and Basel (1988).

[2] M. Chesneau; Le carbone des tous ses états; P. Bernier et S. Lefrant éditeurs, Gordon and Breach Science Publishers, pp 535-549 (1997).

[3] R. Richner, S. Müller, A. Wokaun; Carbon 40 (2002) 307.

[4] R.H. Bradley, B. Rand; Carbon 29 (8) (1991) 1165.

[5] M.M. Jaramillo, A. Mendoza, S. Vaquero, M. Anderson, J. Palma, R. Marcilla; RSC Advances 2 (2012) 8439.

[6] Z. Chuan-Xiang, Z. Rui, X. Bao-lin, C. Guo, X. Ying-bo, Q. Wen-ming, Z. Liang, L. Xiao-yi, L. Li-cheng; New Carbon Mater. 25 (2) (2010) 129.

[7] M. Nakamura, M. Nakanishi, K. Yamamoto; J. Power Sources 60 (2) (1996) 225.

[8] S-y. Zhou, X-h. Li, Z-x. Wang, H-j. Guo, W-j. Peng; Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17 (2007) 1328.

[9] F. Boudrahem F. Aissani-Benissad, H. Ait-Amar; J. Environmental Management 90 (10) (2009) 3031.

[10] M.R. Jisha, Y.J. Hwang, J.S. Shin, K.S. Nahm, T.P. Kumar, K. Karthikeyan, N. Dhanikaivelu, D. Kalpana, N.G. Renganathan, A.M. Stephan; Mater. Chem. Phys. 115 (2009) 33.

[11] J. Zhang, D. Jiang, B. Chen, J. Zhu, L. Jiang, H. Fang ; J. Electrochem. Soc. 148 (12) (2001) A 1362.

[12] T. Nanaumi, Y. Ohsawa, K. Kobayakawa, Y. Sato; Electrochem. 70 (9) (2002) 681.

[13] J.H. Park, O.O. Park, K.H. Shin, C.S. Jin, J.H. Kim; Electrochem. Solid State Lett. 5 (2) (2002) H7.

[14] T. Morishita, Y. Soneda, T. Tsumura, M. Inagaki; Carbon 44 (2006) 2360.

[15] J-H. Kim, Y-S. Lee, A.K. Sharma, C.G. Liu; Electrochim. Acta 52 (2006) 1727.

[16] G-M. Zhou, D-W. Wang, F. Li, L-L. Zhang, Z. Weng, H-M. Cheng; New Carbon Mater. 26 (3) (2011) 180.

[17] S-L. Chou, J-Z. Wang, S-Y. Chew, H-K. Liu, S-X. Dou; Electrochem. Comm. 10 (2008) 1724.

[18] S.R. Sivakkumar, J.M. Ko, D.Y. Kim, B.C. Kim, G.G. Wallace; Electrochim. Acta 52 (2007) 7377.

[19] J. Zhang, L-B. Kong, J-J. Cai, Y-C. Luo, L. Kang; Electrochim. Acta 55 (2010) 8067.

[20] M. H. Lechasseur ; Développement d'électrodes à base d'oxyde de manganèse (MnO_2) pour applications dans une supercapacité électrochimique ; Mémoire de la maitrise en chimie, Montréal (2010).

[21] C. Yang, P. Liu, Y. Zhao; Electrochim. Acta 55 (2010) 6857.

[22] J. Li, L. Cui, X. Zhang; Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 4339.

[23] H. Mi, X. Zhang, X. Ye, S. Yang, J. Power Sources 176 (2008) 403.

[24] J. Li and H. Xie, Mater. Lett. 78 (2012) 106.

[25] X-h. Yang, Y-g. Wang, H-m. Xiong, Y-y. Xia; Electrochim. Acta 53 (2007) 752.

[26] R.N. Reddy and R.G. Reddy; J. Power Sources 124 (2003) 330.

[27] R.N. Reddy, R.G. Reddy; J. Power Sources 132 (2004) 315.

[28] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 797.

[29] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang, Int. J. Hydrogen Energy 34 (2009) 4889.

[30] D. Qu, J. Power Sources 109 (2002) 403.

[31] 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).

[32] J. Zang and X. Li, J. Mater. Chem. 21 (2011) 10965.

[33] Alexander J. Roberts and Robert C.T. Slade, Electrochim. Acta 55 (2010) 7460.

[34] P. Sharma and T.S. Bhatti, Energy Convers. Manage. 51 (2010) 2901.

[35] D. Zhang, X. Zhang, Y. Chen, P. Yu, C. Wang, Y. Ma, J. Power Sources 196 (2011) 5990.

[36] J. Yan, Z. Fan, T. Wei, W. Qian, M. Zhang, F. Wei; Carbon 48 (2010) 3825.

[37] J. Gamby, P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, M. Chesneau; J. Power Sources 101 (1) (2001) 109.

[38] R. de Levie ; Electrochim. Acta 8 (1963) 751.

[39] J. Newman and C.W. Tobias; J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 1183.

[40] P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque; J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A292.

Références Bibliographiques

[41] A.G. Pandolfo and A.F. Hollenkamp; J. Power Sources 157 (2006) 11.

[42] C. Yang et P. Liu; Synthetic Met. 160 (2010) 768.

[43] X-F. Yang, G-C. Wang, R-Y. Wang, X-W. Li; Electrochim. Acta 55 (2010) 5414.

[44] B. Muthulakshmi, D. Kalpana, S. Pitchumani, N.G. Renganathan ; J. Power Sources 158 (2006) 1533.

[45] M. Tackeray; Prog. J. Solid State Chem. 25 (1997) 1.

[46] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Yamamoto, T. Aimiya, S. Notazawa, T. Takigawa; Small 2 (4) (2006) 554.

[47] V. Subramanian, H.W. Zhu, B.Q. Wei; Electrochem. Commun. 8 (5) (2006) 827.

[48] J-G. Wang, Y. Yang, Z-H. Huang, F. Kang; J. Mater. Chem. 22 (2012) 16943.

[49] D.P. Dubal, S.H. Lee, J.G. Kim, W.B. Kim, C.D. Lokhande; J. Mater. Chem. 22 (2012) 3044.

Conclusion générale

Les objectifs de cette thèse étaient de synthétiser par voie chimique les matériaux nanostructurés (MnO_2 et polypyrrole) et de les utiliser en tant que matériaux dans des systèmes de stockage d'énergie (batterie et supercondensateur). Le rôle du polypyrrole est l'amélioration des performances capacitives du carbone activé Picactif BP 10 dans les supercondensateurs carbone/carbone.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé le MnO_2 par voie chimique par oxydation des ions Mn^{2+} et nous avons procédé à l'optimisation des conditions expérimentales de sa synthèse afin d'obtenir la variété cristallographique γ-MnO_2 nanostructuré reconnue comme la plus réactive et la plus utilisée comme matériau d'électrode de batteries. Les résultats de la caractérisation par les différentes techniques physiques d'analyse ont montré que la synthèse de γ-MnO_2 nanostructuré peut avoir lieu par oxydation des ions Mn^{2+} par les agents oxydants $(NH_4)_2S_2O_8$ et $Na_2S_2O_8$ à une température de 90 °C pendant une durée de 24 heures. Les principaux résultats sont exposés dans le chapitre III.

Dans le chapitre IV, nous avons étudié la réactivité électrochimique dans KOH 1 $mol.L^{-1}$ des poudres de MnO_2, synthétisées à différentes conditions, par voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique à l'aide d'une microélectrode à cavité qui permet d'étudier la réactivité des poudres en absence d'additifs. Les résultats ont montré que la poudre de MnO_2 synthétisée par $Na_2S_2O_8$ à 90 °C pendant 24 h est de la variété cristallographique γ-MnO_2 en présence de la variété Ramsdellite (β-MnO_2) est plus réactive que celle synthétisée par $(NH_4)_2S_2O_8$ dans les mêmes conditions de synthèse. Cette différence de réactivités réside dans la présence de la variété pyrolusite, la forme la moins réactive, dans la structure de la variété γ-MnO_2 synthétisée par $(NH_4)_2S_2O_8$, ce qui diminue sa réactivité. Une discussion détaillée sur la corrélation entre les défauts structuraux, les propriétés physiques des poudres de MnO_2 et leur réactivité électrochimique est présentée à la fin de ce chapitre.

Par la suite, nous avons utilisé la poudre de γ-MnO_2 nanostructuré la plus réactive pour l'oxydation du monomère pyrrole en milieu acide. Les résultats ont montré la synthèse du polymère conducteur polypyrrole sous une structure nanométrique et une morphologie similaire à celle du MnO_2 utilisé pour son oxydation. Le mécanisme de la réaction de polymérisation du pyrrole a été étudié par la méthode de complexation à l'aide de la spectroscopie UV-Visible et les résultats ont révélé que la réaction d'oxydation du pyrrole en polypyrrole est accompagnée par la réaction de réduction des ions Mn^{4+} en Mn^{2+} solubles en solution, ce qui a été confirmé par la voltampérométrie cyclique.

L'étude de l'influence des paramètres de polymérisation du pyrrole (durée de polymérisation, pH du milieu de synthèse et la morphologie du MnO_2) sur sa morphologie, sa structure et sa texture a montré que la polymérisation du pyrrole est réalisée dès les premières minutes de synthèse et que le milieu favorable pour cette polymérisation est le milieu acide car la polymérisation n'a pas eu lieu dans les milieux neutre, basique et faiblement acide. Les résultats ont révélé aussi que la morphologie du polypyrrole synthétisé dépend de celle de l'agent oxydant MnO_2. En effet, nous avons utilisé différentes morphologies de MnO_2 telles que des boules contenant des aiguilles, des nano-baguettes et d'agrégats, ce qui a donné naissance au polypyrrole sous forme de boules creuses contenant des nanotubes, de nanotubes de diamètres allant jusqu'à 500 nm, et de particules de structures creuses, respectivement. L'aspect creux est dû à la disparition de MnO_2 suite à sa réduction en ions Mn^{2+}.

Le dernier chapitre présente une étude détaillée sur l'utilisation du polypyrrole nanostructuré en tant que matériau d'électrode dans le supercondensateur carbone/carbone. Après comparaison avec les résultats relatifs au carbone activé seul, il s'est avéré que l'ajout du polypyrrole nanostructuré au carbone a amélioré la performance du supercondensateur. Nous avons constaté que l'augmentation de la durée de polymérisation du pyrrole engendre la diminution de la conductivité, la surface spécifique et la porosité du polymère, ce qui engendre une difficulté de l'accessibilité des ions au sein de l'électrode et par conséquent à l'augmentation de la résistance interne au sein du supercondensateur et la diminution de sa performance capacitive. Une durée de polymérisation d'une heure est adéquate pour la bonne performance de ce dispositif. Aussi, la masse de l'électrode (ou épaisseur) s'est avéré un paramètre important pour l'amélioration des performances du supercondensateur. En effet, comme l'électrode contient un pourcentage important en carbone dont la structure est

microporeuse et que le contact entre ses particules crée une résistance interne, l'augmentation de la masse de l'électrode engendre l'augmentation de cette résistance et par conséquent la diminution de sa performance.
L'augmentation du pourcentage de la matière active du polypyrrole dans le film composite permet d'améliorer les performances du supercondensateur. Par contre, l'électrode devient de moins en moins stable à cause de l'apparition de réactions faradiques. Un pourcentage inférieur à 60 % en polypyrrole semble optimal pour une bonne performance du supercondensateur.

Cette étude nous a permis de contrôler les conditions expérimentales de la synthèse chimique du MnO_2 nanostructuré de la variété cristallographique γ-MnO_2 qui présente une bonne réactivité électrochimique en tant que matériau de batterie. Nous avons présenté une méthode de synthèse chimique simple et efficace pour l'obtention de polypyrrole nanostructuré sous différentes morphologies en utilisant l'oxyde MnO_2, préalablement synthétisé, comme agent d'oxydation du monomère pyrrole. Nous tenons à signaler que nous avons pu contrôler la morphologie du polypyrrole nanostructuré et que jusqu'à présent aucun travail n'a été publié sur l'utilisation du MnO_2 nanostructuré, préalablement synthétisé, en tant qu'agent d'oxydation et de template simultanément pour le pyrrole.
L'étude a montré l'efficacité du polypyrrole nanostructuré pour l'amélioration des performances du supercondensateur carbone/carbone grâce à ses propriétés morphologiques, texturales et conductrices.

Résumé

Le présent travail de thèse porte sur la synthèse chimique de matériaux nanostructurés inorganique et organique utilisés comme matériaux d'électrodes pour le stockage de l'énergie.
L'objectif de la première partie de cette thèse a été d'optimiser les conditions expérimentales de la synthèse chimique de la variété cristallographique γ-MnO_2, reconnue comme la plus réactive, afin d'étudier ses performances électrochimiques comme matériau de batterie dans le milieu KOH 1 M. Les résultats de la caractérisation des poudres de MnO_2 synthétisées à différentes conditions (température de synthèse, durée de synthèse et identité d'oxydant) sont présentés dans le chapitre III. L'étude de la réactivité électrochimique dans KOH 1 M des poudres de MnO_2 a été réalisée par voltampérométrie cyclique et impédance électrochimique à l'aide de la microélectrode à cavité et les résultats sont présentés dans le chapitre IV. Ces derniers montrent que la variété cristallographique γ-MnO_2 synthétisée par oxydation des ions Mn^{2+} par $Na_2S_2O_8$ à 90°C pendant 24 h est la plus réactive par rapport aux autres variétés synthétisées.
La deuxième partie de cette thèse porte sur l'utilisation de la poudre de γ-MnO_2 ainsi synthétisée comme agent d'oxydation, grâce à ses propriétés oxydantes vis-à-vis du monomère pyrrole, et comme template sacrificiel, grâce à sa structure nanométrique, pour la production de poudres de polypyrrole envisagées comme matériaux d'électrode de supercondensateur pour l'amélioration de la performance capacitive d'un carbone activé. Dans le chapitre V sont exposés les résultats de la caractérisation du polypyrrole nanostructuré synthétisé par le γ-MnO_2 à différentes conditions (durée de polymérisation, pH du milieu de synthèse et la morphologie du MnO_2). Le mécanisme réactionnel de polymérisation a été étudié par les méthodes de complexation et de voltampérométrie cyclique. Les résultats de l'étude électrochimique réalisée par voltampérométrie cyclique et impédance électrochimique à l'aide d'un dispositif de type Swagelok sont présentés dans le chapitre VI. Ces résultats montrent que l'ajout de la poudre de polypyrrole nanostructuré améliore la performance capacitive du carbone activé.

Mots-Clés : bioxyde de manganèse, polypyrrole, nanostructuration, stockage de l'énergie, synthèse chimique, Swagelok, spectroscopie d'impédance électrochimique

Abstract

The present thesis deals with the chemical synthesis of nanostructured inorganic and organic materials used as electrode materials for energy storage.
The aim of the first part of this thesis was to optimize the experimental conditions of the chemical synthesis of the crystallographic variety γ-MnO_2, recognised as the most reactive form, in order to study its electrochemical performance as a battery material in the medium KOH 1 M. The results of the characterization of MnO_2 powders synthesized at different conditions (synthesis temperature, synthesis time and oxidant identity) are presented in chapter III. The study of the electrochemical reactivity of the synthesized MnO_2 powders in KOH 1 M was realised by cyclic voltammetry and electrochemical impedance using a cavity microelectrode. The results presented in the chapter IV show that the crystallographic variety γ-MnO_2 synthesized by Mn^{2+} ions oxidation by $Na_2S_2O_8$ at 90°C for 24 h is the most reactive form comparatively with other synthesized powders.
The second part of this thesis deals with the use of synthesized γ-MnO_2 powder as oxidizing agent, due to its oxidizing properties towards pyrrole monomer, and sacrificial template, due to its nanometric structure, for the production of polypyrrole powders envisaged as electrode material in supercapacitors for the improvement of the capacitive performance of activated carbon. The chapter V exposes the results of the chemical synthesis of nanostructured polypyrrole synthesized by γ-MnO_2 at different conditions (polymerization time, pH of the synthesis medium and the morphology of MnO_2). The reaction mechanism was studied by complexation and cyclic voltammetry. The results of the electrochemical study realized by cyclic voltammetry and electrochemical impedance, carried out with the help of a Swagelok device, are presented in chapter VI. These studies showed that adding nanostructured polypyrrole powder improves the capacitive performance of the activated carbon.

Keywords : manganese dioxide, polypyrrole, nanostructuration, energy storage, chemical synthesis, Swagelok, electrochemical impedance spectroscopy