

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie des Procédés et Environnement

Centre de Développement des Technologies Avancées

Mémoire de Projet de Fin d'Études

Pour l'Obtention du Diplôme d'Ingénieur d'État en Génie des Procédés et de l'Environnement

Élaboration d'électrodes à partir d'un polymère électroactif à base de polyaniline renforcé par des nanocomposites de ZnO-Oxyde de graphène

OUETTAR Sofia

Présenté et soutenu publiquement le 24/06/2023

Composition du jury :

Président	N. Mameri	Professeur	ENP, Alger
Examinatrice	C. Tchekiken	MCB	ENP, Alger
Promotrice	N. Djellouli	MCB	ENP, Alger
Promoteur	M. Loucif Seiad	MRB	CDTA, Alger
Co-promotrice	F. Bouaoud	Doctorante	ENP, Alger

ENP 2023

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie des Procédés et Environnement

Centre de Développement des Technologies Avancées

Mémoire de Projet de Fin d'Études

Pour l'Obtention du Diplôme d'Ingénieur d'État en Génie des Procédés et Environnement

Élaboration d'électrodes à partir d'un polymère électroactif à base de polyaniline renforcé par des nanocomposites de ZnO-Oxyde de graphène

OUETTAR Sofia

Présenté et soutenu publiquement le 24/06/2023

Composition du jury :

Président	N. Mameri	Professeur	ENP, Alger
Examinatrice	C. Tchekiken	MCB	ENP, Alger
Promotrice	N. Djellouli	MCB	ENP, Alger
Promoteur	M. Loucif Seiad	MRB	CDTA, Alger
Co-promotrice	F. Bouaoud	Doctorante	ENP, Alger

ENP 2023

المخلص

هذا العمل مخصص لتطوير وتوصيف الأقطاب الكهربية القائمة على PolyAniline (PANI) المعززة بمركبات أكسيد الزنك وأكسيد الجرافين (GO). تم إجراء ترسيب فيزيائي ثم ترسيب كهروكيميائي. أولاً ، خضعت PANI و ZnO و OG تم (تصنيعهما على مستوى المختبر) لتوصيف فيزيائي-كيميائي مكثف باستخدام تقنيات توصيف المواد مثل الفحص المجهر الإلكتروني (SEM)، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) وحيود الأشعة السينية (XRD) للتحليل بالتفصيل التركيب والهيكل والخصائص المورفولوجية للمركب. تم استخدام مقياس الفولتميتر الدوري (CV) للترسيب الكهروكيميائي لـ PANI و ZnO و OG ، ثم تم إجراء المعاوقة الكهروكيميائية (EI) لتقييم الخصائص الكهروكيميائية الرئيسية بدقة ، بما في ذلك سعة تخزين طاقة القطب ، والتوصيل وكذلك الاستقرار الدوري. وهكذا ينتج القطب المركب. كانت الترسبات التي تم الحصول عليها كهربياً أكثر استقراراً وأفضل التصاقاً بسطح أقطاب الفولاذ المقاوم للصدأ، على عكس الرواسب عن طريق الطلاء الدوراني (الامتزاز المادي) التي انهارت بسهولة والتي تم التخلي عنها لصالح الرواسب الكهروكيميائية. تؤكد النتائج التي تم الحصول عليها الاندماج الناجح لمركبات ZnO / OG النانوية في مصفوفة PANI عن طريق الترسيب الكهربي. بعد 25 دورة ، كان ترسيب 140 مجم مقارنة بـ 58.9 مجم تم الحصول عليه بعد 10 دورات ، مما أدى إلى تحسن كبير في الخصائص الكهروكيميائية. تفتح هذه النتائج أفقاً جديدة لتطوير مكثفات فائقة أكثر كفاءة واستمرارية.

الكلمات المفتاحية : الأقطاب الكهربية ، PANI ، مركبات النانو ، أكسيد الزنك (ZnO) ، أكسيد الجرافين (OG) ، المكثف الفائق.

Abstract

The present work is dedicated to the development and characterization of PolyAniline (PANI)-based electrodes reinforced with ZnO and Graphene Oxide (GO) nanocomposites. To achieve this, a physical and electrochemical deposition process were carried out. Firstly, PANI and GO (synthesized in the laboratory) underwent detailed physico-chemical characterization using material characterization techniques such as Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and X-ray Diffraction (XRD) to analyze the composition, structure, and morphological properties of the composite in detail. Cyclic Voltammetry (CV) was used for the electrochemical deposition of PANI and GO, followed by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to rigorously evaluate key electrochemical properties, including the energy storage capacity, conductivity, and cyclic stability of the composite electrode. The electrochemically deposited films showed better stability and adhesion to the stainless steel electrode surface compared to spin coating (physical adsorption) films, which easily crumbled and were abandoned in favor of electrochemical deposition. The results confirm the successful integration of ZnO/GO nanocomposites into the PANI matrix through electrodeposition. After 25 cycles, the amount of PANI/ZnO/GO deposition was found 140 mg compared to 58.9 mg after 10 cycles, resulting in a significant improvement in electrochemical properties. These results open new perspectives for the development of more efficient and durable supercapacitors.

Keywords : Electrodes, PANI, Nanocomposites, Zinc Oxide (ZnO), Graphene Oxide (GO), Supercapacitor.

Résumé

Le présent travail est dédié à l'élaboration et la caractérisation d'électrodes à base de PolyAniline (PANI) renforcées par des nanocomposites de ZnO et d'Oxyde de Graphène (OG). Pour se faire, un dépôt physique puis électrochimique ont été entrepris. En premier lieu, le PANI et l'OG (synthétisés au niveau du laboratoire) ont subi une caractérisation physico-chimique approfondie en ayant recours à des techniques de caractérisation des matériaux telles que la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et la Diffraction des rayons X (DRX) afin d'analyser en détail la composition, la structure et les propriétés morphologiques du composite. La voltampérométrie cyclique (VC) a été utilisée pour le dépôt électrochimique du PANI et de l'OG, par la suite l'impédance électrochimique (IE) a été réalisées afin d'évaluer rigoureusement les propriétés électrochimiques clés, notamment la capacité de stockage d'énergie de l'électrode, la conductivité ainsi que la stabilité cyclique de l'électrode composite ainsi élaborée. Les dépôts obtenus électrochimiquement ont été plus stables et mieux adhérents à la surface des électrodes en acier inoxydable, contrairement aux dépôts par spin coating (adsorption physique) qui s'effritaient facilement et qui ont été abandonnés au profit des dépôts électrochimiques. Les résultats obtenus confirment l'intégration réussie des nanocomposites de ZnO/OG dans la matrice du PANI et ce par électrodéposition. Après 25 cycles, le dépôt de PANI/ZnO/OG a été de 140 mg par rapport à 58.9 mg obtenu après 10 cycles, entraînant ainsi une amélioration significative des propriétés électrochimiques. Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives pour le développement de supercondensateurs plus performants et plus durables.

Mots-clés : Électrodes, PANI, Nanocomposites, Oxyde de zinc (ZnO), Oxyde de graphène (OG), Supercondensateur.

Table des matières

Liste des nomenclatures

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale	12
Chapitre I. Revue Bibliographique.....	14
1. Les supercondensateurs	15
1.1. Historique sur les condensateurs et supercondensateur :.....	15
1.2. Définition d'un supercondensateur	16
1.3. Les composantes du supercondensateur :.....	17
1.3.1. Les électrodes :.....	17
1.3.2. L'électrolyte :	18
1.3.3. Le séparateur microporeux :	19
1.3.4. Les collecteurs de courant :	19
1.4. Les types de supercondensateurs	19
1.4.1. Capacité électrochimique à double couche (EDLC) :.....	19
1.4.2. Pseudo-Condensateur	20
1.4.3. Les supercondensateurs hybrides	21
1.5. Les applications des supercondensateurs.....	22
1.5.1. Association batterie-supercondensateurs.....	22
1.5.2. Association pile à combustible – supercondensateurs	23
1.5.3. Les véhicules hybrides-électriques.....	23
1.6. Avantages et inconvénients	24
1.6.1. Avantages [34].....	24
1.6.2. Inconvénients [34].....	24
2. Les Polymères conducteurs	25
2.1. Historique.....	25
2.2. Définition des polymères	25
2.3. Définition d'un polymère conducteur	26
2.4. Propriétés physiques et chimiques des polymères conducteurs.....	26
2.5. Domaine d'application des polymères conducteurs.....	27
2.6. Classification des polymères conducteurs	27
2.6.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)	27
2.6.2. Polymères conducteurs ioniques	27

2.6.3.	Polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....	27
2.7.	Synthèse des polymères conducteurs	28
2.8.	Dopage des polymères conducteurs	28
2.9.	La polyaniline	29
2.9.1.	Introduction.....	29
2.9.2.	Définition de la Polyaniline	30
2.9.3.	Synthèse de la polyaniline	31
2.9.3.1.	<i>L'oxydation chimique</i>	31
2.9.3.2.	<i>Synthèse par voie électrochimique</i>	32
2.10.	Applications de la Polyaniline.....	34
3.	Nanoparticules	35
3.1.	Historique.....	35
3.2.	Classification des nanoparticules	36
3.2.1.	Les nanoparticules à base de carbone.....	36
3.2.2.	Nanoparticules organiques.....	37
3.2.3.	Nanoparticules inorganiques.....	37
4.	Oxyde de graphène.....	37
4.1.	Historique.....	37
4.2.	Structure de l'oxyde de graphène.....	38
4.3.	Synthèse de l'oxyde de graphène.....	38
5.	Nanoparticules de ZnO.....	39
5.1.	Historique.....	39
5.2.	Définition	39
5.3.	Synthèse des nanoparticules de ZnO	39
5.3.1.	Synthèse hydrothermale	39
5.3.2.	Synthèse par co-précipitation.....	40
5.3.3.	Synthèse par la méthode sol-gel.....	40
5.4.	Propriétés générales du ZnO.....	40
5.4.1.	Propriétés cristallographiques du ZnO	40
5.4.2.	Propriétés thermale.....	41
5.5.	Applications des nanoparticules de ZnO	41
5.5.1.	Activité antioxydante	41
5.5.2.	Industries photo-électroniques	41
5.5.3.	Supercondensateur	42
	Références Bibliographiques de la partie théorique.....	43

Chapitre II : Matériels et Méthodes.....	50
1. Présentation du Centre de Développement des Technologies Avancées	51
2. Les produits utilisés.....	51
3. Synthèse du Zn-O.....	52
Synthèse chimique du Zn-O (Co-précipitation).....	52
4. Synthèse de l'oxyde de graphène.....	53
5. Synthèse du Polyaniline.....	55
6. Dépôt par drop-coating.....	56
6.1. Le substrat.....	56
6.2. Lavage des électrodes.....	56
6.3. Préparation des composites.....	57
7. Diffraction des rayons X (DRX).....	58
8. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	58
9. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	58
10. Montage électrochimique.....	58
10.1. Dispositif électrochimique.....	58
10.2. La cellule électrochimique.....	58
10.3. Electrodeposition.....	59
Chapitre III : Résultat et discussion.....	62
1. Caractérisation physico-chimique des composés.....	63
1.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	63
1.1.1. Oxyde de Zinc (ZnO).....	63
1.1.2. Polyaniline (PANI).....	63
1.1.3. Oxyde de Graphène (OG).....	64
1.1.4. Composite (PANI/OG/ZnO).....	65
1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	67
1.2.1. Oxyde de zinc (ZnO).....	67
1.2.2. Oxyde de Graphène.....	68
1.2.3. PANI.....	69
1.2.4. Composite.....	70
1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	71
1.3.1. Composites à différentes proportions.....	71
2. Caractérisation électrochimique.....	72
2.1. Résultats électrodeposition.....	72
2.2. Voltampérométrie cyclique (VC).....	74

2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	76
2.2.1. PANI	76
2.2.2. PANI/ZnO	77
2.2.3. PANI/ZnO/OG	79
Conclusion Générale & perspectives.....	82
Références Bibliographiques de la partie expérimentale.....	84
Annexe	86
Références Bibliographiques (annexe).....	94

Nomenclature

Liste des abréviations

DRX	Diffraction des Rayons X
EDLC	Capacité électrochimique à double couche
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
MEB	Microscopie à Balayage Electronique
NP	Nanoparticules
OG	Oxyde de Graphène
PA	Polyacétylène
PANI	Polyaniline
PCE	Polymères conducteurs extrinsèques
PCI	Polymères conducteurs intrinsèques
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
VC	Voltampérométrie Cyclique
ZnO	Oxyde de Zinc

Liste des figures

Figure I.1 : Les composantes de la bouteille de Leyde (techno-science.net)	15
Figure I.2 : Composés et fonctionnement d'un supercondensateur (CNRS Éditions)	17
Figure I.3 : Capacité électrochimique à double couche (EDLC) (redeweb.com)	20
Figure I.4 : Pseudo-Condensateur et sa conductivité (IntechOpen)	21
Figure I.5 : Supercondensateur Hybride (wiley online library)	22
Figure I.6 : niveau de dopage d'un polymère conducteur (Nobel.....	29
Lecture, 2000 by Alan G. MacDiarmid).....	29
Figure I.7 : l'oxydation du monomère.....	31
Figure I.8 : dimérisation de deux radicaux	31
Figure I.9 : réaction du dimère avec un autre radical cation III.....	32
Figure I.10 : synthèse électrochimique du PANI [63].....	33
Figure I.11 : synthèse électrochimique du PANI	34
Figure I.12 : différentes formes de nanoparticules en carbone	36
Figure II.2 : Organigramme de la synthèse du ZnO avec co-précipitation	52
Figure II.1 : Synthèse chimique des nanoparticules de ZnO	53
Figure II.2 : Organigramme de la synthèse de l'oxyde de Graphène.....	54
Figure II.3: Etapes de la synthèse de la Polyaniline (PANI).	55
Figure II.4 : Organigramme de la synthèse de Polyaniline.....	56
Figure II.5 : Dépôt par drop-coating du mélange PANI-ZnO-OG sur des électrodes en INOX 304.....	57
Figure II.6 : Electrodeposition et caractérisation électrochimique de l'électrode	61
Figure III.1 : Caractérisation des nanoparticules de ZnO par DRX.....	63
Figure III.2 : Caractérisation du Polyaniline par DRX.....	64
Figure III.3 : Caractérisation de l'Oxyde de Graphène par DRX	65
Figure III.4 : Caractérisation du composite 1 par DRX	66
Figure III.5 : Caractérisation du composite 2 par DRX	67
Figure III.6 : Caractérisation des nanoparticules de ZnO par FTIR.....	68
Figure III.7 : Caractérisation des nanoparticules de l'OG par FTIR.....	69
Figure III.8 : Caractérisation des nanoparticules de PANI par FTIR.....	69
Figure III.9 : Caractérisation du composite à différentes quantités par FTIR	71
Figure III.10 : Images MEB (X1,300) des échantillons du composite.....	72
Figure II.11 : Images MEB (X1,300) des échantillons du composite	72
.....	73
Figure III.12 : Masse des électrodes à différent cycle.....	74
Figure III.13 : Voltampérométrie cyclique de : A.PANI - B.PANI/ZnO - C. PANI/ZnO/OG75	
Figure III.14 : Spectroscopie d'impédance électrochimique du PANI : A. diagramme de Nyquist - B. diagramme de BODE - C. Simulation en circuit électrique.....	77
Figure III.15 : Spectroscopie d'impédance électrochimique du PANI/ZnO :.....	79
A. diagramme de Nyquist - B. diagramme de BODE - C. Simulation en circuit électrique	79
Figure III.16 : Spectroscopie d'impédance électrochimique du PANI/ZnO :.....	81
A. diagramme de Nyquist - B. diagramme de BODE - C. Simulation en circuit électrique	81
Figure II.8 : Diffraction des rayons X	88
Figure II.9 : Spectroscopie ATR-FTIR.....	89
Figure II.10 : Microscopie électronique à balayage de marque JEOL	90

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits utilisés pour l'élaboration du composite.....	51
Tableau II.2 : Composite PANI/ZnO/OG à composition fixe en PANI et OG	57
Tableau II.3 : Composite PANI/ZnO/OG à composition fixe en PANI et ZnO	57
Tableau III.1 : Résultat de l'électrodéposition à différent cycle	73
Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques obtenus par SIE pour PANI	76
Tableau III.3 : Paramètres électrochimiques obtenus par SIE pour PANI/ZnO	78
Tableau III.4 : Paramètres électrochimiques obtenus par SIE pour PANI/ZnO/OG	80

Dédicaces

Je dédie humblement ce travail :

À mes chers parents, dont le soutien inconditionnel et l'amour sans faille ont été les fondations de cette réalisation,

À toute ma famille, pour leur soutien constant et leur encouragement précieux,

À toutes les personnes qui me sont chères, pour leur présence bienveillante et leur soutien moral,

REMERCIEMENT

*Je tiens à exprimer mes plus sincères et respectueux remerciements à mes encadrants, **Dr. Naima Djellouli** et **Dr. Loucif Seiad Mohamed**, pour leur encadrement tout au long de mes travaux de mémoire. Leur guidance éclairée, leurs conseils judicieux et leur expertise précieuse ont été d'une importance capitale. Je suis profondément reconnaissant envers eux pour leur soutien indéfectible tout au long de la phase expérimentale et pour leur accompagnement dans la rédaction de ce mémoire.*

*J'adresse également mes chaleureux remerciements à **Dr. N. Saoula**, **Dr. L. Meziane**, **Dr. D. Atmani**, **A. Hamouche** et **A. Naït Bouda**, sans oublier **Dr. Rekbi**, tous chercheurs au CDTA pour leur précieuse contribution et leur assistance. Leur expertise et leur collaboration ont grandement enrichi mes travaux de recherche.*

Enfin, je souhaite exprimer ma gratitude à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué directement ou indirectement à l'élaboration de ce mémoire. Leur appui, leur encouragement et leur implication ont été inestimables.

Je leur suis profondément reconnaissant pour leur soutien infallible et leur contribution à la réussite de ce projet de fin d'études.

Introduction générale

Dans le domaine de l'ingénierie et de la recherche scientifique, le développement de nouvelles technologies pour répondre aux défis énergétiques actuels constitue un enjeu majeur. L'énergie est au cœur de nombreux secteurs d'activité, et il est essentiel de trouver des solutions durables et efficaces pour répondre aux besoins croissants de notre société tout en préservant notre environnement.

Dans cette perspective, les supercondensateurs se positionnent comme une alternative prometteuse aux technologies de stockage d'énergie conventionnelles. Ils offrent des performances supérieures en termes de puissance, de durabilité et de densité énergétique. Cependant, pour exploiter pleinement le potentiel des supercondensateurs, il est primordial de développer des électrodes performantes et durables [1].

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce projet de fin d'études, axé sur l'élaboration d'électrodes à partir d'un polymère électroactif à base de polyaniline renforcé par des nanocomposites de ZnO-Oxyde de graphène. La polyaniline est un matériau conducteur très étudié dans le domaine des supercondensateurs en raison de ses propriétés électrochimiques intéressantes [2]. En y intégrant des nanocomposites de ZnO-Oxyde de graphène, l'objectif principal de ce projet est de concevoir par des méthodes chimiques et électrochimiques, ainsi de caractériser des électrodes à base de polyaniline renforcée par des nanocomposites de ZnO-Oxyde de graphène, en vue d'améliorer les performances des dispositifs de stockage d'énergie. Pour atteindre cet objectif, plusieurs étapes clés seront entreprises, notamment la synthèse et la caractérisation des nanocomposites, la fabrication des électrodes, ainsi que l'évaluation approfondie de leurs propriétés électrochimiques et physiques [3].

Cette étude sera menée en utilisant des techniques avancées telles que la Diffraction des Rayons X (DRX), Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), la Microscopie à Balayage Electronique (MEB), la voltampérométrie cyclique (VC) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Ces techniques permettront d'obtenir les caractéristiques physico-chimiques des composés et d'analyser en détail les mécanismes de transport d'électrons et d'ions au sein des électrodes hybrides, ainsi que de quantifier les performances électrochimiques, notamment la capacité spécifique, la résistance de transfert de charge et la stabilité cyclique.

Les résultats attendus de cette étude contribueront à une meilleure compréhension des processus électrochimiques et des performances des électrodes à base de polyaniline renforcée par des nanocomposites de ZnO-Oxyde de graphène. De plus, ces travaux de recherche pourraient ouvrir de nouvelles perspectives pour le développement de matériaux électroactifs avancés, offrant des solutions de stockage d'énergie plus efficaces, durables et respectueuses de l'environnement.

La méthodologie suivie pour bien mener ce travail consiste en premier en une synthèse bibliographique des principaux travaux de recherche en lien avec notre étude (Chapitre I), et où il sera question d'exposer brièvement les différentes techniques de synthèse des matériaux utilisés, suivi des méthodes de leur caractérisation.

Par la suite en Chapitre II, il sera question de lister le matériel utilisé ainsi que les méthodes suivies. Le Chapitre III quant à lui il sera consacré à l'exposé des résultats obtenus ainsi que leur discussion.

En dernier, une conclusion générale viendra rappeler et énumérer les résultats les plus importants, suivie de quelques recommandations en guise de perspectives pour la suite du travail.

Références :

- [1] Adrian Schneuwly, Roland Gallay. *Properties and applications of supercapacitors From the state-of-the-art to future trends. Conference: PCIM2000 At: Nuremberg 2000.*
- [2] K I Ajeel and Q S Kareem. *Synthesis and Characteristics of Polyaniline (PANI) Filled by Graphene (PANI/GR) nano-Films. 2019 J. Phys.: Conf. Ser. 1234 012020.*
- [3] Mansoor, Hameed & T, Santhoshini & Ramanujam, Saravanathamizhan & Mohan, Nikhil & Natesan, Balasubramanian. (2023). *Synthesis of zinc oxide based nitrogen doped graphene oxide with polyaniline (ZnO/N-GO/PANI) flow electrode for desalination application using flow capacitive deionization. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 34. 10.1007/s10854-023-10536-1.*

Chapitre I. Revue Bibliographique

1. Les supercondensateurs

1.1. Historique sur les condensateurs et supercondensateur :

En 1745, Ewald Jürgen Georg von Kleist, un scientifique allemand, découvrit un moyen de stocker la charge électrique. Il enveloppa une pièce d'argent autour d'une bouteille en verre (figure I.1) et la chargea à l'aide d'un générateur triboélectrique (un dispositif qui génère de l'électricité à partir de l'énergie mécanique résultant du frottement entre deux matériaux différents). Kleist était convaincu qu'un fort choc électrique permettrait d'accumuler une grande charge. En 1746, Pieter van Musschenbroek, un physicien renommé de l'Université de Leiden aux Pays-Bas, démontra les propriétés de cet appareil à la communauté scientifique. Le lieu de naissance de Leiden fut associé à cet appareil : « la bouteille de Leyde ».

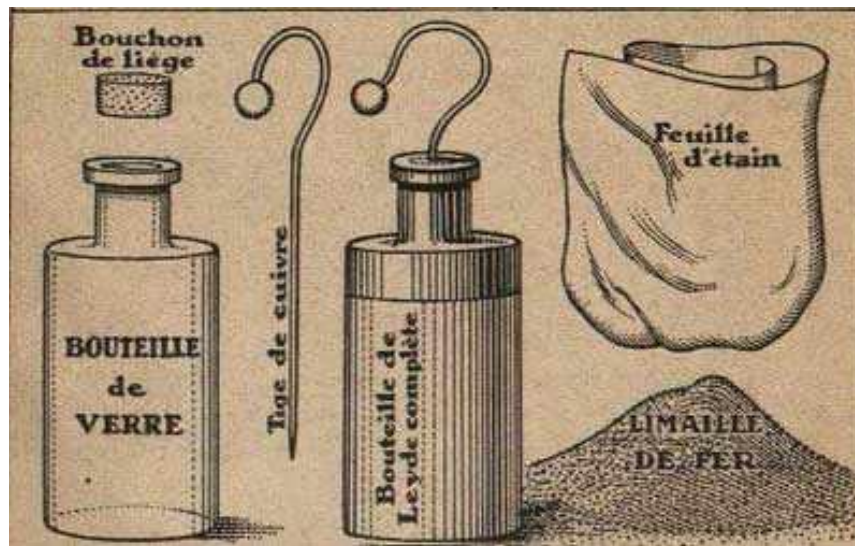


Figure I.1 : Les composants de la bouteille de Leyde (techno-science.net)

Daniel Galath fut le premier à combiner plusieurs bouteilles en parallèle pour former une "batterie" afin d'augmenter la capacité totale de stockage. Un pot de Leiden est un condensateur constitué de deux conducteurs séparés par le verre de la bouteille. Le premier conducteur est généralement une électrode supérieure reliée par une petite chaîne à une feuille d'aluminium froissée à l'intérieur de la bouteille. Le second conducteur est formé par une feuille métallique enroulée autour de la bouteille. Les surfaces intérieure et extérieure de la bouteille stockent des charges égales mais de polarité opposée [1].

En 1954, H. I. Becker construisit un dispositif de stockage d'énergie électrochimique contenant des électrodes de charbon actif avec une plage de potentiel d'exploitation limitée. Ce fut le premier condensateur électrochimique breveté par General Electric [2]. En 1969, Robert Rightmire inventa le premier supercondensateur à électrolyte non aqueux présentant une large plage de potentiel de travail [3]. En 1971, B. E. Conway découvrit que l'oxyde de ruthénium

(RuO₂) pouvait être utilisé comme matériau d'électrode, révélant ainsi le mécanisme de stockage de charge faradique et la nature pseudocapacitive du RuO₂ [4]. En 1978, la Nippon Electric Corporation breveta un condensateur à double couche construit par la Standard Oil Co. of Ohio et le commercialisa sous le nom de supercondensateur [4]. En 1980, l'institut de recherche Pinnacle commença à travailler sur des supercondensateurs à haute performance, remplaçant le carbone poreux par du RuO₂ et de l'oxyde de tantale pour améliorer les performances, et les nomma PRI ultracapacitors [5].

En 1989, le département américain de l'Énergie et Maxwell Technologies Inc. collaborèrent pour améliorer l'énergie spécifique du dispositif. Ils introduisirent différents types de supercondensateurs tels que les condensateurs à double couche électrique (EDLC), les pseudocapaciteurs et les condensateurs asymétriques [6].

1.2. Définition d'un supercondensateur

Un supercondensateur est un type de condensateur doté d'une technologie unique permettant d'obtenir des densités de puissance et d'énergie intermédiaires entre celles des batteries et des condensateurs électrolytiques conventionnels. Ces condensateurs sont composés de plusieurs cellules connectées en série et en parallèle, ce qui leur permet de fournir une tension et un courant de sortie élevés (densité de puissance) de l'ordre de kilowatts par kilogramme.

Une plus grande capacité peut être obtenue en utilisant des électrodes avec une grande surface et un diélectrique très mince, tandis qu'une plus petite capacité est obtenue avec des électrodes de petite surface et un diélectrique très épais. Les supercondensateurs fonctionnent de manière similaire aux condensateurs conventionnels. Cependant, les supercondensateurs peuvent stocker une plus grande charge grâce au grand nombre de pores présents dans les électrodes, offrant une grande surface, et la séparation des charges se produit sur une très petite distance, c'est-à-dire entre l'électrolyte et une électrode.

Les quatre principaux composants d'un supercondensateur sont : les collecteurs de courant, les électrodes, un électrolyte et un séparateur microporeux (figure I.2).

Les plaques de carbone activé, qui sont enduites d'un électrolyte, stockent la charge sous forme d'ions adsorbés à leur surface, tandis que les collecteurs de courant sont utilisés pour collecter les charges et les transmettre à un circuit externe. L'électrolyte fournit un milieu pour le transport des ions entre les deux plaques, et le séparateur microporeux empêche les courts-circuits des deux plaques tout en permettant le transport des ions [7].

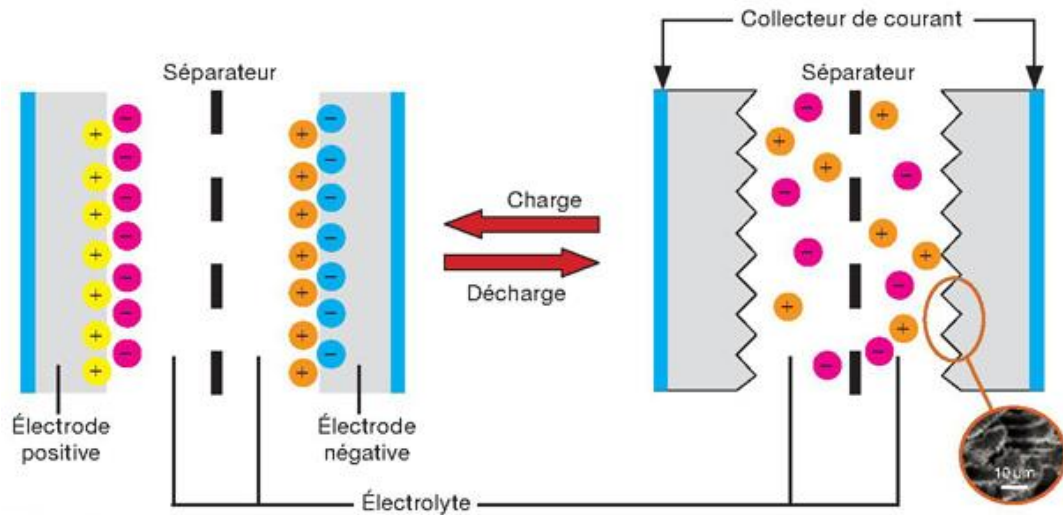


Figure I.2 : Composés et fonctionnement d'un supercondensateur (CNRS Éditions)

Les supercondensateurs sont souvent utilisés en combinaison avec des batteries pour améliorer leurs performances, le supercondensateur servant de filtre de puissance pour gérer la demande de haute puissance, tandis que la batterie gère le stockage d'énergie [8].

1.3. Les composantes du supercondensateur :

Un supercondensateur est un dispositif de stockage d'énergie électrique qui a la particularité de permettre une densité de puissance et une densité d'énergie intermédiaires entre les batteries et les condensateurs électrolytiques classiques. Il est constitué de plusieurs éléments clés.

Les quatre principaux composants d'un supercondensateur sont les suivants :

1.3.1. Les électrodes :

La capacité de l'appareil dépend largement des propriétés des électrodes. Les électrodes doivent avoir des propriétés telles qu'une bonne conductivité, une haute stabilité chimique, une structure de pores contrôlée, une haute résistance à la corrosion, une stabilité à la température, une capacité de traitement, convenable aux réglementations environnementales et peu coûteuses. La capacité peut être augmentée grâce à la capacité du matériau à effectuer des transferts de charge faradique. La capacité des électrodes à atteindre des effets de pseudocapacité par des réactions de réduction-oxydation, d'intercalation ou d'électrosorption dépend de l'affinité chimique des matériaux d'électrode avec les ions adsorbés à la surface de l'électrode ainsi que de la structure et de la dimension des pores de l'électrode. L'épaisseur de la double couche et la charge stockée par le mécanisme de pseudocapacité électrochimique dépendent fortement de la surface de l'électrode. Ainsi, un matériau poreux et spongieux peut être utilisé comme électrode. En utilisant un matériau poreux d'électrode ayant une structure appropriée qui correspond à la taille des ions d'électrolyte, on améliore les performances électrochimiques. Une distribution appropriée de la taille des pores a une influence plus

importante sur la capacité, l'énergie spécifique, la résistance série équivalente et la puissance spécifique [10].

Les matériaux d'électrodes sont classés en trois catégories principales, à savoir les matériaux carbonés, les oxydes métalliques de transition et les polymères conducteurs [9].

Le premier type de matériau d'électrode découvert est le carbone qui est un matériau couramment utilisé comme électrode dans les supercondensateurs. Ces carbones se distinguent par leur grande surface spécifique, qui est attribuable à leur structure hautement poreuse, ils présentent un coût moins élevé que d'autres matériaux ainsi qu'une grande surface spécifique, un faible coût, un caractère écologique et leurs méthodes de synthèse faciles [11]. Les caractéristiques physico-chimiques des matériaux à base de carbone dépendent de la taille des pores qui est approximativement inférieure à 1 nm.

En deuxième position, les composés à base de métaux de transition sont les matériaux redox les plus courants, utilisés comme matériaux d'électrode pour les supercondensateurs, principalement les supercondensateurs hybrides, notamment sous forme d'oxydes et d'hydroxydes. Généralement, il existe divers métaux de transition utilisés principalement dans la structure des oxydes de métaux de transition et des hydroxydes de métaux de transition (TM(OH)) tels que Ni, Fe, Co, Ti, Mo, V et Nb.

Ces derniers constituent l'une des alternatives pour les électrodes de supercondensateurs offrant une haute énergie et une forte puissance en raison de leur capacité spécifique plus élevée et de leur résistance inférieure par rapport aux matériaux carbonés, ainsi que de leur haute conductivité [12].

En dernier, il y a les polymères conducteurs qui sont un autre matériau d'électrode pseudocapacitif qui a été largement étudié en raison de sa capacité relativement élevée, de sa haute densité énergétique, de son activité redox ajustable par modification chimique, de sa bonne conductivité dans les états dopés, de ses larges fenêtres de tension, ainsi que de sa production facile, de son faible impact environnemental et de son faible coût.

Ils sont capables de stocker la charge dans leur volume, car aucun changement structural tel que des changements de phase ne se produit pendant le mécanisme de charge/décharge. En raison de cela, les CP peuvent offrir une capacité supérieure en raison de leurs surfaces plus étendues et de leurs capacités de stockage redox [13-14].

1.3.2. L'électrolyte :

Il s'agit d'un liquide conducteur d'ions, qui permet de transporter les charges électriques entre les deux plaques du supercondensateur. Les charges encerclées représentent des ions de l'électrolyte.

Les électrolytes ont une très grande importance concernant la performance des supercondensateurs, un électrolyte de qualité peut offrir à ces derniers une large plage de tension, une haute stabilité électrochimique, une concentration et une conductivité ionique élevées, une faible viscosité et une faible toxicité [15].

1.3.3. Le séparateur microporeux :

Il est placé entre les deux plaques du supercondensateur pour éviter que celles-ci ne se touchent et court-circuitent le dispositif. Le séparateur microporeux permet également aux ions de l'électrolyte de se déplacer librement entre les plaques [16].

1.3.4. Les collecteurs de courant :

Ils sont généralement constitués de matériaux conducteurs tels que le cuivre ou l'aluminium, et leur rôle est d'offrir une grande surface de contact avec les électrodes du supercondensateur, favorisant ainsi la collecte maximale du courant électrique et aussi de réduire la résistance électrique et les pertes d'énergie lors du transfert du courant car une faible résistance électrique permet d'optimiser l'efficacité du supercondensateur et de minimiser les échauffements indésirables.

1.4. Les types de supercondensateurs

1.4.1. Capacité électrochimique à double couche (EDLC) :

L'EDLC (*Electronic Double-Layer Capacitor*) comporte deux électrodes à base de carbone, un séparateur et un électrolyte. Quand un potentiel externe est appliqué aux électrodes, les ions sont stockés sous forme d'énergie à cause de l'interaction électrostatique à l'interface électrode/électrolyte [17].

Cette interface est distante d'une épaisseur H ou couche d'Helmholtz [18], le nom du premier scientifique à avoir décrit et modélisé ce phénomène en 1853.

Lorsqu'un matériau conducteur polarisé est en contact avec un électrolyte, les ions chargés positives vont vers l'anode et les ions chargés négatives vont vers la cathode. C'est purement une absorption physique et il n'existe aucun échange d'ion entre les électrodes et l'électrolyte (figure I.3). L'accumulation des charges dans la double couche va permettre d'éviter la recombinaisons des ions à la surface des électrodes. La double couche est faite pour réduire la distance des électrodes et pour augmenter la surface spécifique [19].

Différent matériaux de carbones ont été identifiés comme des électrodes pour les EDLCs à cause de leur grande surface spécifique, leur stabilité chimique ainsi que leur excellente conductivité. La conservation de l'EDLC permet une libération rapide d'énergie, une bonne performance, la capacité des EDLC dépend de l'adsorption des charges sur la surface de l'électrode à partir de l'électrolyte et ainsi l'énergie conservée est réversible dans le supercondensateur [17].

De plus, la performance des EDLCs peut être modifiée en utilisant différents types d'électrolytes tels que des électrolytes aqueux et organiques. Comparés aux électrolytes organiques, les électrolytes aqueux présentent une résistance série plus faible. Cependant, la plage de tension potentielle devient étroite dans le cas des électrolytes aqueux, ce qui limite la densité d'énergie des dispositifs EDLC. Par conséquent, lors de la sélection de l'électrolyte, la résistance électrochimique, la capacité et la plage de tension potentielle doivent être pris en compte.

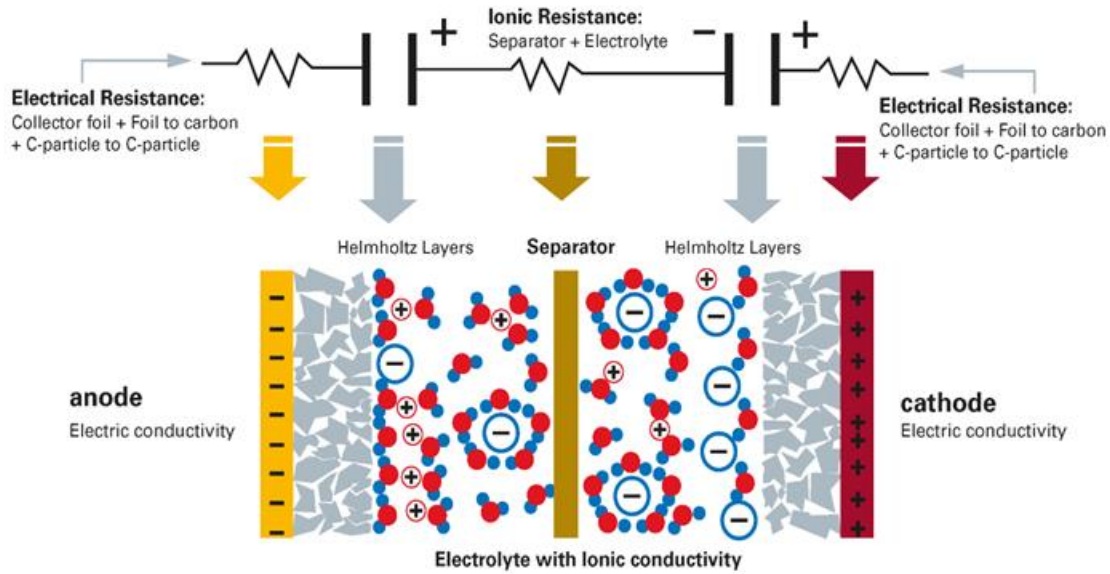


Figure I.3 : Capacité électrochimique à double couche (EDLC) (redeweb.com)

1.4.2. Pseudo-Condensateur

Les Pseudo-Condensateurs ont révolutionné le domaine des supercondensateurs grâce à leurs caractéristiques électrochimiques distinctes pour une capacité de stockage de charge élevée ainsi qu'une densité d'énergie améliorée en offrant un passage efficace pour le transfert de charge [20].

Les études ont commencé à la fin des années 90 en utilisant principalement des matériaux d'oxyde, surtout des oxydes de métaux de transition et des polymères, présentant une haute performance de stockage en comparaison avec les EDLC [21]. De nombreuses recherches sont encore en cours sur les Pseudo-Condensateurs, mais la raison de certaines pertes d'énergie pendant les réactions électrochimiques doit encore être étudiée, ce qui compromet leur densité de puissance ainsi que leur stabilité cyclique par rapport à d'autres EDLC [22].

Les Pseudo-Condensateurs se basent sur les réactions d'oxydation et de réduction réversibles qui ont lieu à la surface de l'électrode afin de stocker de l'énergie et cela lorsqu'un potentiel externe est appliqué à la cellule. Dans un Pseudo-Condensateur (figure I.4), le processus de charge/décharge n'est pas contrôlé par la diffusion et aucune transformation de phase ne se produit sur le matériau actif de l'électrode [23]. Généralement, les oxydes de métaux de transition et les polymères conducteurs sont utilisés comme matériaux d'électrode efficaces pour les Pseudo-Condensateurs. Le processus faradique des Pseudo-Condensateurs leur permet d'atteindre une capacité spécifique élevée et une densité d'énergie élevée par rapport aux EDLCs. La réaction chimique de réduction-oxydation qui a lieu dans le Pseudo-Condensateur réduit sa stabilité cyclique et sa densité de puissance en raison du gonflement du matériau de l'électrode. Les performances électrochimiques du Pseudo-Condensateur sont limitées en raison de sa faible conductivité, de l'accessibilité réduite de l'électrolyte et de sa courte durée de vie cyclique [24].

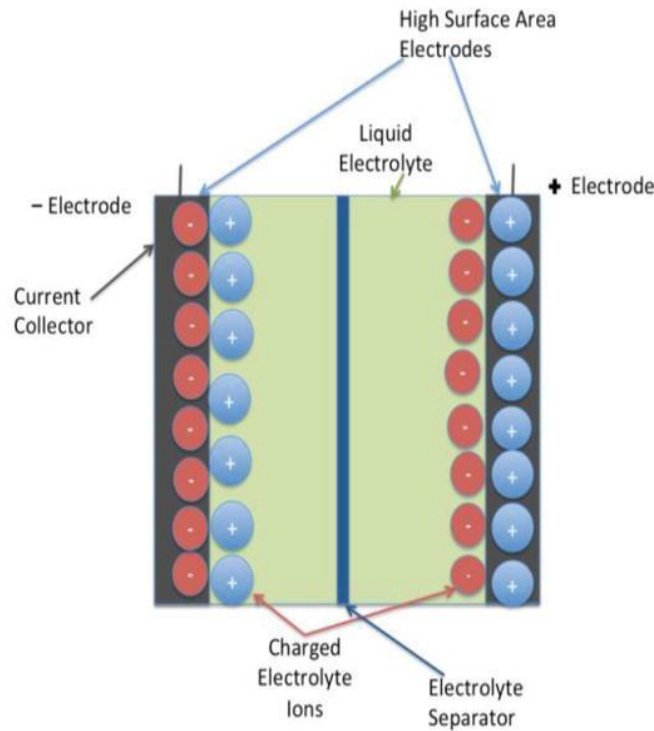


Figure I.4 : Pseudo-Condensateur et sa conductivité (IntechOpen)

1.4.3. Les supercondensateurs hybrides

Le concept de supercondensateur hybride (figure I.5) a été développé pour augmenter la densité d'énergie à entre $20\text{-}30 \text{ Wh.kg}^{-1}$ [25]. Ces efforts se concentrent sur l'amélioration des critères de densité d'énergie des EDLC en améliorant les matériaux d'électrode et d'électrolyte ou en développant des supercondensateurs hybrides [26-27].

Les combinaisons de divers matériaux EDLC et redox (oxydes métalliques, carbone activé, graphène/graphite et polymères conducteurs) forment un supercondensateur hybride. Pour surmonter les problèmes tels que la densité d'énergie des pseudocondensateurs et des EDLC typiques, la stratégie de couplage a été proposée en utilisant des systèmes hybrides composés d'une électrode de type condensateur et d'une électrode de type batterie, qui sont respectivement faradique et non-faradique [28]. La combinaison offre un potentiel de travail plus important et une capacité deux à trois fois supérieure à celle des pseudocondensateurs traditionnels, des EDLC et des condensateurs.

Le mécanisme de stockage des supercondensateurs hybrides combine le principe de stockage des EDLC et des pseudocondensateurs. Le pseudocondensateur ne présente pas les inconvénients des EDLC et vice versa. Par conséquent, la combinaison de deux types d'électrodes présente l'avantage de fournir une capacité plus élevée en éliminant respectivement les faiblesses des composants. Les supercondensateurs hybrides peuvent être symétriques ou asymétriques, selon la configuration d'assemblage. La figure illustre l'architecture d'un supercondensateur hybride qui comprend une électrode en carbone et une électrode d'insertion

de Li. Lorsque deux électrodes différentes de matériaux différents sont combinées pour former un supercondensateur hybride, le comportement électrochimique est supérieur à celui des électrodes individuelles. La stabilité de cyclage et l'abordabilité sont conservées dans les supercondensateurs hybrides, qui servent de facteurs limitant dans le développement du pseudocondensateur [29]. Les supercondensateurs hybrides présentent des valeurs de capacité spécifique accrues et une tension nominale plus élevée que les EDLC symétriques, correspondant à une meilleure énergie spécifique.

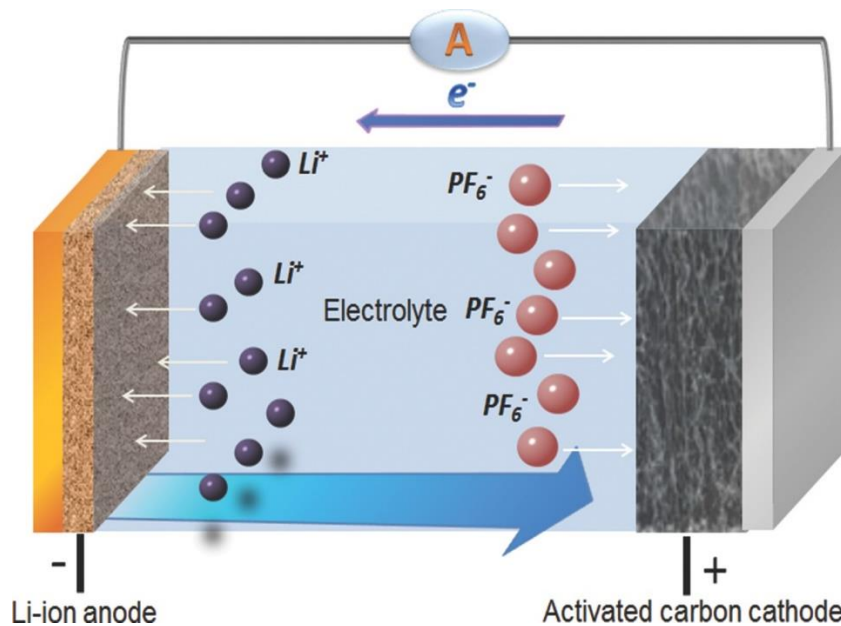


Figure I.5 : Supercondensateur Hybride (wiley online library)

1.5. Les applications des supercondensateurs

L'application des supercondensateurs s'étend sur une large gamme allant des outils électroniques de base tels que les LED aux dispositifs médicaux. Les supercondensateurs sont largement utilisés dans les secteurs de l'automobile/transport, de l'énergie, de l'électronique, de l'aérospatiale, de la médecine, de l'industrie et d'autres domaines en raison de leurs caractéristiques [30-31].

1.5.1. Association batterie-supercondensateurs

Afin de combattre la pollution, en particulier la pollution de l'air causée par les transports, des études récentes ont conduit à la conception de véhicules hybrides comme solution à ce problème. Des éléments de stockage d'énergie électrique à haute densité de puissance sont nécessaires pour fournir des capacités adéquates permettant l'accélération et la récupération de l'énergie lors du freinage.

Pour assurer une autonomie suffisante sans ajouter un poids excessif, une densité d'énergie élevée exprimée en Wh/kg est nécessaire. De plus, le nombre de cycles de charge et de décharge d'un élément de stockage d'énergie est un paramètre crucial pour sa durée de vie

pratique. Les supercondensateurs possèdent des propriétés qui font défaut aux batteries et qui peuvent améliorer les performances des véhicules hybrides.

En effet, ces véhicules pourraient être équipés de deux systèmes de stockage d'énergie : un réservoir de carburant d'un côté, et des batteries et des supercondensateurs de l'autre. Cette hybridation ouvre de nombreuses possibilités pour optimiser l'utilisation de l'énergie à bord. Les véhicules hybrides peuvent considérablement réduire les émissions de polluants et permettre même un fonctionnement entièrement électrique dans les villes et les agglomérations. De plus, une réduction de la consommation de 40 à 50 % est envisageable.

Cependant, il est important de souligner que l'hybridation nécessite l'intégration de deux systèmes de motorisation distincts, un système de stockage d'énergie électrique (batteries, supercondensateurs ou les deux) et de l'électronique de puissance. Cette configuration entraîne un surcoût lié à ces éléments de stockage et à l'électronique de puissance, ainsi qu'une augmentation non négligeable du poids du véhicule. Il s'agit donc d'un compromis entre les avantages environnementaux et les aspects économiques et techniques de l'hybridation des véhicules [32].

1.5.2. Association pile à combustible – supercondensateurs

Les piles à combustibles font le sujet de nombreuses recherches notamment dans le domaine du transport, car ces dernières présentent des propriétés avantageuses pour la lutte contre la pollution prenant par exemple les émissions de polluants très faibles et potentiellement des émissions de CO₂ également modestes, à condition que la production d'hydrogène ne génère pas d'émissions trop importante.

En effet, l'augmentation des exigences de confort des utilisateurs peut conduire à une augmentation significative de la puissance consommée par les équipements auxiliaires tels que la climatisation, la direction assistée et le multimédia, ce qui nécessite une augmentation de la puissance installée sur le véhicule. Ainsi, une alimentation auxiliaire (auxiliary power unit, APU) composée d'une pile à combustible et d'un module de supercondensateur, le supercondensateur fournissant de l'énergie pendant les transitoires et une pile à combustible dimensionnée pour cet état, pourrait être une solution techniquement intéressante [32].

Une autre application concerne les véhicules à pile à combustible, où l'hydrogène remplace la principale source d'énergie. Un supercondensateur est utilisé en parallèle de la pile à combustible pour fournir de la puissance lors des accélérations, lors des transitoires et pour récupérer l'énergie du freinage, à cause de son faible poids par rapport aux batteries classiques.

1.5.3. Les véhicules hybrides-électriques

Depuis 1990, les supercondensateurs ont attiré l'attention après avoir été utilisés dans des véhicules hybrides électriques avec des batteries et des piles à combustible pour fournir la puissance requise pour l'accélération et permettre la récupération d'énergie de freinage. La commercialisation des véhicules électriques est l'un des principaux objectifs dans le contexte actuel, avec la plupart des applications automobiles reposant sur des piles à combustible comme principale source d'énergie. Cependant, la technologie des piles à combustible est confrontée au problème majeur de la lenteur de ses dynamiques, ce qui rend difficile la résolution des problèmes de pénurie de carburant et l'amélioration des performances et de la stabilité des cycles.

Pour remédier à ce problème dans les véhicules électriques, l'utilisation d'un supercondensateur comme source d'énergie auxiliaire est une solution prometteuse. Le développement de véhicules électriques basés sur des supercondensateurs est une approche efficace pour résoudre le problème de pollution dans les transports en commun.

La Chine a également produit le bus électrique à recharge rapide. Le plus rapide bus équipé supercondensateurs CSRCAP (ils combinent les avantages des supercondensateurs et des condensateurs électrolytiques.). De plus, le bus consomme très peu d'énergie (30 à 50 % de moins par rapport aux autres véhicules électriques).

Une autre application des supercondensateurs se trouve dans les véhicules hybrides électriques est dans les systèmes de "récupération d'énergie de freinage" et de "démarrage-arrêt". Les supercondensateurs sont très efficaces pour répondre à cette demande. La première voiture a été fabriquée par PSA en 2010, en utilisant le concept de supercondensateurs pour optimiser le système de démarrage-arrêt, où le moteur est coupé si la voiture s'arrête avec le levier de vitesse en position neutre pour économiser du carburant. [33]

1.6. Avantages et inconvénients

1.6.1. Avantages [34]

- Une charge et une décharge rapides : les supercondensateurs peuvent stocker et fournir de l'énergie plus rapidement que les batteries.
- Longue durée de vie : les supercondensateurs ont une durée de vie plus longue que les batteries, car ils peuvent supporter un nombre élevé de cycles de charge et de décharge.
- Robustesse : les supercondensateurs sont plus résistants aux températures extrêmes, aux vibrations et aux chocs que les batteries.
- Efficacité énergétique : les supercondensateurs ont une efficacité énergétique supérieure à celle des batteries, ce qui signifie qu'ils peuvent stocker et fournir de l'énergie avec moins de pertes.
- Les supercondensateurs sont plus légers que les batteries, ce qui va faciliter la mise en marche des véhicules hybrides.

1.6.2. Inconvénients [34]

- Coût élevé : les supercondensateurs sont plus chers que les batteries de même capacité.
- Tension de décharge : la tension de décharge des supercondensateurs diminue rapidement avec l'utilisation, ce qui peut rendre leur utilisation difficile pour certaines applications.
- Stockage d'énergie limité : les supercondensateurs ne sont pas adaptés pour stocker de grandes quantités d'énergie sur de longues périodes de temps, car ils ont tendance à se décharger rapidement.

2. Les Polymères conducteurs

2.1. Historique

Les polymères sont des matériaux synthétiques qui ont transformé le monde moderne. Ils ont une variété d'applications dans l'industrie, la médecine, l'électronique, l'emballage et bien d'autres domaines. Cependant, l'histoire des polymères remonte à des siècles d'aujourd'hui.

Le premier polymère synthétique est apparu en 1907, lorsque le chimiste belge Leo Baekeland a synthétisé la bakélite, un polymère thermodurcissable, qui a été largement utilisé dans les années 1920 pour la fabrication d'objets domestiques et de pièces d'équipement électrique et électronique. Dans cette même décennie, le chimiste allemand Hermann Staudinger a proposé que les polymères fussent des molécules géantes formées par la répétition d'unités de base appelées monomères. Cette théorie a été controversée pendant des décennies, mais elle a finalement été confirmée par des techniques de diffusion de la lumière et de diffraction des rayons X dans les années 1950 et 1960 [36].

Au lendemain de la Seconde Guerre mondiale, la production de polymères synthétiques a connu une forte croissance, stimulée par la demande croissante de produits en plastique. Les années 1950 et 1960 ont vu l'introduction de nouveaux polymères tels que le polypropylène, le polystyrène et le polyuréthane.

Les polymères conducteurs, des matériaux organiques qui peuvent conduire l'électricité grâce à la présence de groupes fonctionnels capables de transporter des charges électriques, ont été développés aux environs des années 1970.

Le premier polymère conducteur connu est le polyacétylène, synthétisé pour la première fois en 1977 par les chimistes japonais Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger et Alan G. MacDiarmid. Ils ont découvert que le polyacétylène dopé avec de l'iodure d'argent pouvait conduire l'électricité, ouvrant ainsi la voie à une nouvelle classe de matériaux conducteurs.

Dans les années qui ont suivi, d'autres polymères conducteurs ont été synthétisés, notamment la polyaniline, le polythiophène, le polyfluorène et le polypyrrole. Ces polymères ont été utilisés dans diverses applications électroniques, notamment dans les écrans plats, les panneaux solaires, les capteurs et les batteries.

Le développement des polymères conducteurs a été favorisé par l'émergence de la chimie des polymères et l'utilisation de techniques avancées de caractérisation, telles que la spectroscopie infrarouge et la microscopie électronique. Ces avancées ont permis aux chercheurs de mieux comprendre la structure et les propriétés de ces matériaux, ainsi que de les optimiser pour différentes applications [37].

2.2. Définition des polymères

Composés macromoléculaire organiques ou minérales qui sont formés à partir d'une combinaison de molécules, qui est l'enchaînement covalent, grâce à un monomère unique ou des monomères différents.

Le terme "polymère" désigne une molécule de masse moléculaire élevée, généralement organique ou semi-organique, composée d'une chaîne de molécules semblables et répétitives appelées monomères [38].

2.3. Définition d'un polymère conducteur

Les polymères conducteurs, sont des matériaux organiques possédant des liaisons simples et doubles, et ils sont formés par un dopage qui consiste à enlever des électrons ou à en ajouter, ce qui va former des sortes de « trou » qui vont pouvoir se déplacer tout le long de la molécule et ainsi devenir conductrice d'électricité [39].

Le dopage peut se faire par voie chimique, électrochimique ou photochimique mais la voie électrochimique est la plus favorisée pour ses conditions qui sont considérés comme faciles et douces.

Le terme "polymère conducteur" suscite deux définitions assez différentes. La première et la plus connue (Catégorie I) englobe les polymères remplis de matériaux conducteurs tels que le noir de carbone, les paillettes métalliques ou les fibres, et ainsi de suite [40] [41]. La principale fonction pratique de la matrice polymère est de servir de "colle" pour maintenir les éléments conducteurs ensemble dans une entité solide. L'intérêt pour ce type de matériau découle de son coût réduit, de son faible poids, de sa durabilité mécanique et de sa facilité de mise en forme, associés à une conductivité en vrac raisonnablement bonne. La deuxième définition s'applique aux polymères [42] [43] dont les chaînes principales sont responsables de la génération et de la propagation des porteurs de charge (Catégorie II). Les avantages potentiels comprennent une conductivité variable en contrôlant le degré d'oxydation ou de réduction, la capacité de dicter la nature des porteurs majoritaires et une transition aisée entre les états conducteurs et isolants.

2.4. Propriétés physiques et chimiques des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs agissent très souvent en tant que conducteurs de charges positives efficaces en raison de leur structure moléculaire conjuguée. De plus, s'ils sont utilisés en solution, ils sont entourés d'ions et peuvent agir en tant que polyélectrolytes facilitant la conductivité basée sur les ions. Par conséquent, la capacité des polymères conjugués à conduire à la fois la charge électronique et les ions (lors du dopage) est largement exploitée. Bien que la forme initiale des polymères conducteurs présente de nombreuses limitations, leur hybridation avec d'autres matériaux et diverses modifications permettent de les surmonter. Les polymères conjugués sont idéaux pour les variations de conductivité : bien que la charge électronique soit répartie le long de l'axe moléculaire, le transfert d'ions peut également se faire à travers le matériau brut [44].

Les polymères conducteurs contiennent des électrons π délocalisés dans la structure de leur chaîne polymérique. Par conséquent, ils présentent une conductivité électrique élevée et un potentiel d'ionisation faible. Les polymères conducteurs sont utilisés avec succès dans diverses applications telles que les capteurs, les batteries rechargeables, les écrans, les affichages, les transistors, les cellules solaires et d'autres domaines où une grande affinité électronique est requise. Le choix d'un matériau conducteur ou d'un composite aux propriétés appropriées est crucial dans la conception des dispositifs basés sur le transfert de charge. Les polymères

conducteurs présentent des propriétés électriques et électrochimiques uniques, ce qui permet de surveiller les variations des propriétés physiques et chimiques (telles que la résistance, la capacité électrique, les propriétés piézorésistives) d'un matériau conducteur ou d'un substrat composite conducteur à l'aide d'un système de transducteur de signal particulier, et d'examiner la conductivité électrique [45].

2.5. Domaine d'application des polymères conducteurs

Grâce aux différentes propriétés que possèdent les polymères conducteurs, leur domaine d'application varie en allant vers la chimie ou la physique et en passant par l'électrochimie

Ces derniers ont été utilisés récemment pour la modification des électrodes solides, car cette technique peut former des multicouches d'espèces actives sur sa surface, ce qui peut modifier aussi les propriétés physique et chimique de l'interface électrodes/électrolytes, ainsi que le contrôle de la réactivité et la sélectivité électrochimique. Ainsi l'électrode modifiée va acquérir les propriétés physiques et chimiques du système immobilisé [39].

2.6. Classification des polymères conducteurs

2.6.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

La technologie des polymères conducteurs extrinsèques (PCE) consiste à utiliser des interconnexions hautement conductrices dans lesquelles des particules métalliques (par exemple l'argent) sont intégrées à un composé polymère à haute température. Ces contacts sont souvent décrits comme des polymères conducteurs extrinsèques et ont été utilisés pour connecter des microprocesseurs à des cartes de circuits imprimés. L'utilisation des PCE en tant que matériaux de contact alternatifs pourrait réduire l'utilisation de métaux précieux et améliorer la fiabilité en minimisant les effets de frottement c'est-à-dire assurer une protection contre la corrosion des circuits imprimés [46]. Cependant, des préoccupations ont été soulevées quant à l'abrasion (ou au frottement) à la surface des interfaces des particules métalliques dopées présentes dans les PCE. La déformation possible des surfaces de contact et la dégradation des particules métalliques peuvent modifier la résistance du matériau et affecter efficacement le système dans son ensemble sur de longues périodes de fonctionnement [47].

2.6.2. Polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs d'ions sont des matériaux organiques qui peuvent conduire des ions, tels que les ions lithium ou les ions hydrogène, à travers leur structure moléculaire. Ils sont souvent étudiés pour leur conductivité électrique et ionique, leur stabilité mécanique et environnementale, et leur facilité de synthèse et de traitement. Ces propriétés peuvent être utilisées dans une variété d'applications, telles que les dispositifs électrochimiques, les capteurs, les membranes sélectives d'ions, et les dispositifs électroniques flexibles [48].

2.6.3. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Les polymères intrinsèquement conducteurs sont des substances macromoléculaires polymériques dotées de systèmes étendus de π -électrons conjugués, qui présentent une conductivité électronique sans l'ajout de matériaux conducteurs. Des exemples typiques sont les polymères conjugués tels que la polyaniline et le polyacétylène. La conduction électronique (non ionique) se produit par le mouvement des électrons le long de parties plus ou moins

étendues des chaînes polymériques conjuguées. Entre les chaînes, le transfert d'électrons devient opérant [49].

La conductivité électrique de ces polymères dépend fortement du degré d'oxydation ou, du degré de dopage, qui implique la création d'états délocalisés positivement chargés (dopage de type p) ou négativement chargés (dopage de type n) compensés par l'insertion correspondante de contre-ions. Les processus de dopage/dé-dopage dans les polymères conducteurs sont liés au transport mixte électronique et ionique dans la masse du matériau. La conductivité électronique est due au mouvement d'électrons délocalisés ou de trous le long des chaînes polymériques avec des liaisons conjuguées, qui est accompagné d'un mouvement correspondant des ions compensateurs de charge. Ces processus de dopage modifient les propriétés électriques et optiques des polymères intrinsèquement conducteurs, et ainsi, un contrôle potentiel est une condition préalable pour obtenir les propriétés souhaitées des polymères. La conductivité électrique de ces polymères est comparable à celle de certains métaux, résultant de la charge positive ou négative acquise par leurs macromolécules par oxydation ou réduction par un accepteur ou donneur d'électrons (agent de transfert de charge), appelé dopant. [50]

Certains des nombreux PCI ont pris une place importante en tant que composés et composants dans de nombreuses applications différentes, par exemple, en tant que revêtement antistatique, en tant que matériau dans les condensateurs électrolytiques, dans la fabrication de circuits imprimés, dans l'électronique organique [51].

2.7. Synthèse des polymères conducteurs

Il n'existe pas de méthode unique pour synthétiser des polymères pouvant être transformés en polymères conducteurs. L'incorporation d'une conjugaison d'électrons π étendue est d'une importance primordiale. Les polymères conducteurs, à l'exception des polymères ionomères, peuvent être synthétisés en utilisant des méthodes de polymérisation standard, y compris des voies conventionnelles ainsi que des voies spécifiques telles les processus de polycondensation et des techniques de polymérisation catalysées par des métaux.

Néanmoins, les polymères conducteurs ont également été synthétisés par d'autres techniques telles que la polymérisation en chaîne, la polymérisation par étapes, le dépôt chimique en phase vapeur, la polymérisation à l'état solide, la préparation de polymères précurseurs solubles, la polymérisation en émulsion concentrée, etc. Cependant, la plupart de ces techniques sont longues et nécessitent l'utilisation de produits chimiques coûteux [52].

2.8. Dopage des polymères conducteurs

Le concept de dopage constitue l'unique option qui distingue les polymères conducteurs de tous les autres types de polymères. Pendant le processus de dopage, un polymère organique, qu'il soit isolant ou semi-conducteur avec une faible conductivité, généralement dans la plage de 10^{-10} à 10^1 S/cm, est transformé en un polymère qui se situe dans le régime de conductivité "métallique" (de 10^{-1} à 10^4 S/cm). L'ajout contrôlé de quantités connues, généralement petites (environ 10 %) et non stœchiométriques d'espèces chimiques, entraîne des changements spectaculaires dans les propriétés électroniques, électriques, magnétiques, optiques et

structurales du polymère. Le dopage est réversible, ce qui permet de retrouver le polymère d'origine avec une dégradation minimale, voire nulle, de la structure du polymère [53].

Le dopage de polymères conducteurs (figure I.6) implique la dispersion aléatoire ou l'agrégation de dopants en concentrations molaires dans la structure désordonnée de chaînes et de fibrilles entrelacées. Le dopage de polymères conduit à la formation de défauts de conjugaison dans la chaîne polymère. Une étude de diffraction des rayons X sur du polyacétylène dopé à l'iode montre que la longueur de liaison C-C de la chaîne de polyacétylène augmente avec le dopage donneur mais diminue avec le dopage accepteur [54].

De plus, la conductivité d'un polymère peut être multipliée plusieurs fois en le dopant avec des substituants oxydatifs/réducteurs ou des radicaux donneurs/accepteurs. **Shirakawa et Ikeda** [55] ont découvert que le dopage de polyacétylène (PA) avec des régimes métalliques augmente sa conductivité de 9 à 13 ordres de grandeur. Le dopage est réalisé par des méthodes chimiques d'exposition directe du polymère conjugué à un agent de transfert de charge (dopant) en phase gazeuse ou en solution, ou par oxydation ou réduction électrochimique.

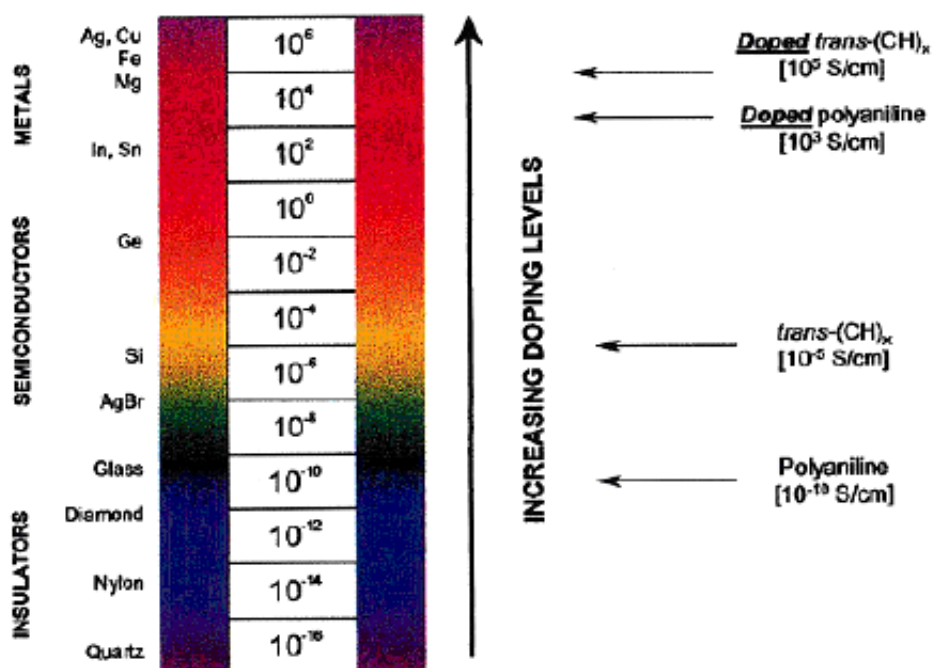


Figure I.6 : niveau de dopage d'un polymère conducteur (Nobel

Lecture, 2000 by Alan G. MacDiarmid)

2.9. La polyaniline

2.9.1. Introduction

La polyaniline est un polymère conducteur et un semi-conducteur organique de la famille des polymères à tige semi-flexible. Elle a été étudiée depuis les années 1980 en raison de sa conductivité électrique et de ses propriétés mécaniques. La polyaniline est l'un des polymères conducteurs la plus utilisée, car elle est stable à l'air et à l'humidité à la fois dans sa forme dopée et conductrice, ainsi que dans sa forme dédopée et isolante [58]. Elle est également

connue sous le nom d'Aniline Black, car elle est produite par l'oxydation de l'aniline en présence d'acide [56].

La polyaniline peut être synthétisée par différentes méthodes, notamment la polymérisation en solution, la polymérisation en émulsion, la polymérisation en suspension et la polymérisation électrochimique. La méthode de synthèse utilisée et les conditions environnementales affectent les propriétés du matériau, telles que la taille des nanoparticules, la conductivité électrique et la stabilité thermique [57].

La PANI est un matériau très prometteur pour les batteries rechargeables, l'électrocatalyse, les dispositifs électrochromes, la conversion de la lumière en électricité et l'immobilisation des enzymes. Elle est facilement dopée et dédopée sous un environnement acide ou alcalin en raison de la présence d'un groupe NH dans la chaîne polymérique [58].

2.9.2. Propriétés de la Polyaniline

La polyaniline présente des avantages tels qu'une grande stabilité chimique, une forte conductivité électrique et une facilité de synthèse et de dopage, ce qui en fait un polymère conducteur polyvalent pour diverses applications. Les propriétés électriques de la polyaniline dépendent en grande partie des agents de dopage, de la protonation des unités constitutives de la chaîne polymère et de la teneur en eau.

La structure de la PANI peut exister sous différentes formes, notamment les cycles benzoïdes et quinonoïdes. Les cycles benzoïdes se forment lorsque les monomères de la PANI sont liés par des liaisons simples entre les atomes de carbone, formant ainsi une structure benzénique. Cette configuration permet le partage relativement uniforme des électrons entre les atomes de carbone, ce qui confère à la PANI ses propriétés conductrices [59].

Les cycles quinonoïdes, en revanche, se forment lors de l'oxydation de la PANI, ce qui entraîne une rupture des liaisons simples et la formation de doubles liaisons conjuguées. Les doubles liaisons confèrent aux cycles quinonoïdes des propriétés distinctes et peuvent réduire la conductivité de la PANI par rapport aux cycles benzoïdes [60].

La polyaniline peut être préparée par oxydation chimique ou électrochimique de l'aniline en milieu aqueux acide. La variation des conditions de polymérisation de l'aniline permet de synthétiser des matériaux polymères avec des structures et des propriétés désirées et ainsi de permettre leur utilisation [61], la flexibilité chimique offerte par l'hétéroatome d'azote permet d'accéder à plusieurs états fondamentaux isolants qui se distinguent par leur état d'oxydation et c'est pour cela que la polyaniline (PANI) existe sous différentes formes qui diffèrent par leur niveau d'oxydation.

Les propriétés électriques de la polyaniline dépendent largement des agents de dopage, de la protonation des unités constitutives de la chaîne polymère et de la teneur en eau. En raison de sa nature conductrice, la polyaniline est un polymère conducteur polyvalent pour diverses applications telles que les capteurs de gaz, les supercondensateurs, les batteries au lithium et les cellules photovoltaïques [57].

2.9.3. Synthèse de la polyaniline

2.9.3.1. L'oxydation chimique

La synthèse chimique de la polyaniline (figure I.7, I.8 et I.9) est le moyen le plus simple de préparer des polymères conducteurs avec diverses propriétés physicochimiques et structures supramoléculaires. Cette méthode implique la polymérisation oxydative de l'aniline en utilisant un oxydant tel que le persulfate d'ammonium. [62]. Il convient de noter que le polymère conducteur peut être appliqué sur n'importe quel substrat (matrice). Cette circonstance confère à la synthèse chimique un avantage indéniable par rapport à la synthèse électrochimique, dans laquelle un substrat doit être un conducteur [63].

Cette réaction exothermique se caractérise par un changement de couleur et une libération de chaleur soudaine lors de la phase de polymérisation due à la nature auto-accéleratrice de la réaction. Dans ce processus, l'aniline est solubilisée dans un acide, suivi de l'ajout d'un oxydant, où la quantité d'acide détermine la quantité d'oxydation du matériau, ainsi que sa coloration [64].

La polymérisation débute par l'oxydation du monomère pour former un radical cation stabilisé par résonance.

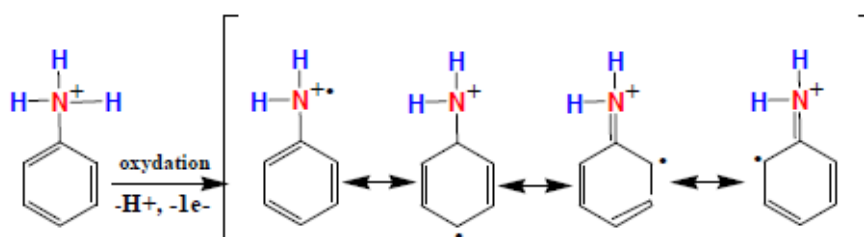


Figure I.7 : l'oxydation du monomère

L'étape subséquente est la dimérisation de deux radicaux cations (I et III).

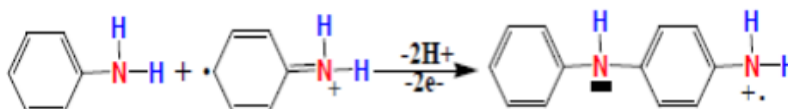


Figure I.8 : dimérisation de deux radicaux

Le dimère obtenu réagit par la suite avec un autre radical cation de départ (III) et ainsi de suite pour former le polymère.

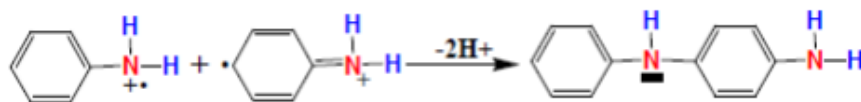


Figure I.9 : réaction du dimère avec un autre radical cation III

L'oxydation de l'aniline génère un radical cation stabilisé par résonance en position ortho et para du groupement amine. Ainsi, il est possible que certaines réactions s'effectuent avec le radical cation en position ortho (II et IV), générant ainsi des produits secondaires non-désirés et de la réticulation. Malgré tout, les couplages de type tête-queue sont majoritaires dû à une densité électronique supérieure sur l'atome d'azote et l'atome de 18 carbone situé en position para. [66]

2.9.3.2. Synthèse par voie électrochimique

Il est couramment admis que la synthèse électrochimique permet d'obtenir un produit pur, exempt d'adjuvants, et ne nécessite pas de procédures spéciales pour la purification de la polyaniline vis-à-vis du solvant et des molécules de monomère et d'initiateur non réagies [60].

L'électropolymérisation (figure I.10 et I.11) est le processus par lequel des chaînes de polymères conjugués sont formées à la surface des électrodes en appliquant un potentiel électrique. La synthèse électrochimique se déroule généralement dans des solvants aqueux ou organiques en présence d'un milieu acide. Une cellule électrochimique typiquement utilisée comprend une solution d'électrolyte contenant des monomères, ainsi que trois électrodes : une électrode de travail sur laquelle le polymère se dépose, une électrode de référence qui contrôle le potentiel de l'électrode de travail, et une contre-électrode, également appelée électrode auxiliaire, qui permet le passage du courant.

L'électropolymérisation de l'aniline peut être réalisée de différentes manières, en appliquant un potentiel constant, un courant constant ou un potentiel cyclique. Ces méthodes offrent un contrôle précis de la réaction et, par conséquent, des propriétés du polymère obtenu [67].

Cependant, la synthèse électrochimique n'est plus applicable à une échelle industrielle car le polymère est déposé sur un substrat conducteur, elle permet difficilement de contrôler le mode de polymérisation des monomères (aniline) et donc de contrôler la structure et la morphologie de polyaniline synthétisée, ce qui ne peut être réalisé que sur un substrat de petite taille [68].

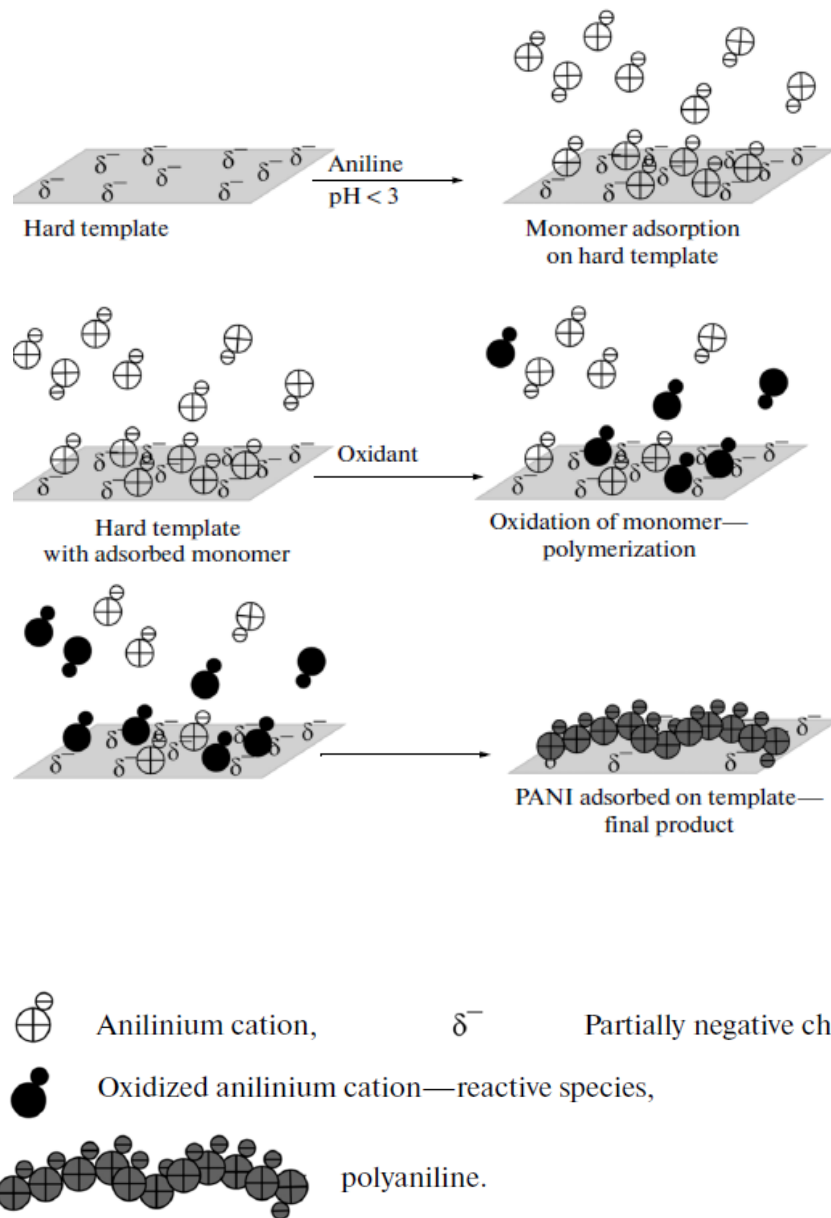


Figure I.10 : synthèse électrochimique du PANI [63]

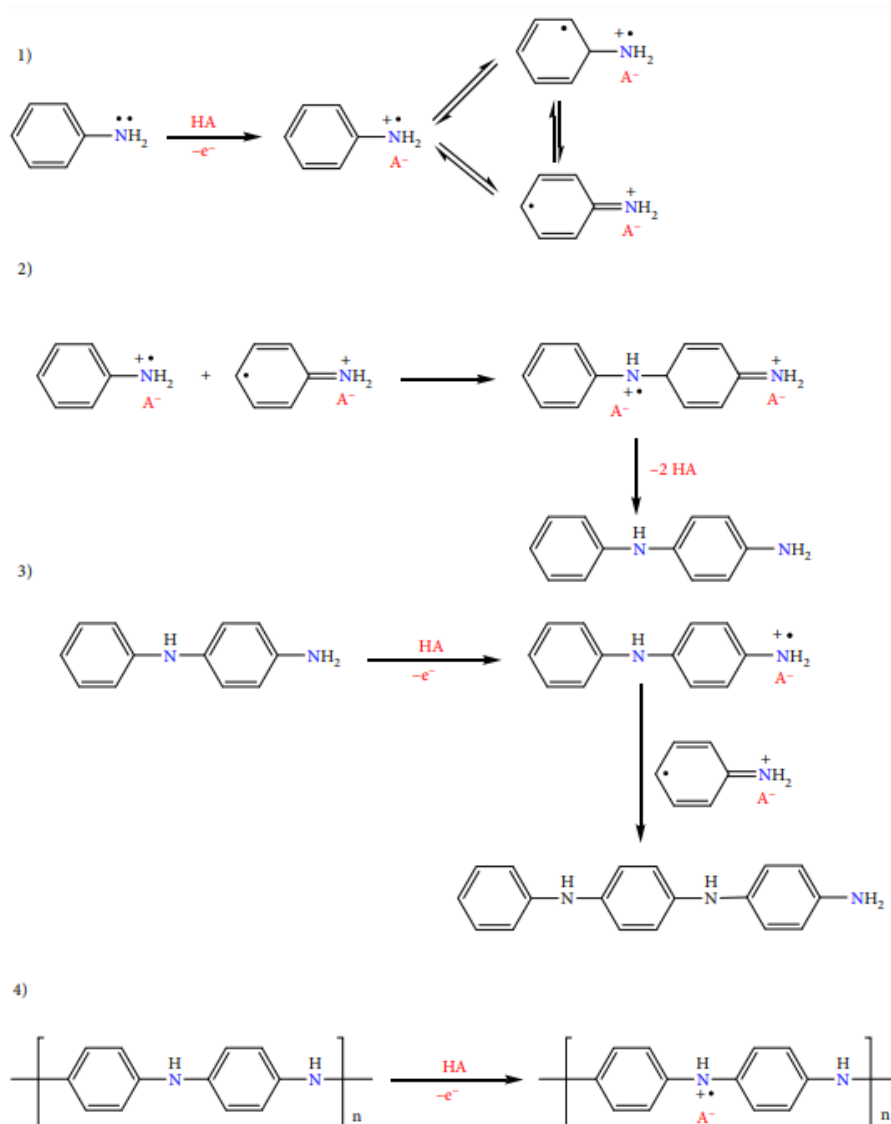


Figure I.11 : synthèse électrochimique du PANI

2.10. Applications de la Polyaniline

Les polymères conducteurs, depuis leur découverte jusqu'à aujourd'hui, ont montré des propriétés très uniques en raison de leur arrangement électronique distinctif, de leur nature chimique et de leurs spécifications physiques diverses, ce qui en fait des matériaux essentiels dans de nombreuses applications différentes. Par exemple, le PANI est un bon polymère conducteur électrique, et en raison de son faible coût, de sa facilité de préparation, de ses propriétés uniques et de son caractère non polluant pour l'environnement, il suscite l'intérêt de nombreux chercheurs pour son utilisation dans de nombreuses applications. Les applications les plus importantes dans lesquelles le PANI est utilisé en tant que matériau principal ou matériau secondaire sont les suivantes.

Dans les supercondensateurs : L'économie mondiale a joué un rôle très important dans l'utilisation de multiples sources d'énergie, telles que le gaz naturel, les combustibles

fossiles et le gaz. L'utilisation de ce combustible fournit une bonne énergie, mais elle cause de nombreux problèmes environnementaux. Il est donc devenu très nécessaire de remplacer le système énergétique traditionnel par des sources d'énergie alternatives. Pour cela, les scientifiques ont toujours cherché à développer et produire des sources d'énergie respectueuses de l'environnement, à haute énergie et renouvelables, telles que l'énergie hydraulique, les supercondensateurs, l'énergie éolienne et les piles à combustible. Les supercondensateurs sont considérés comme l'une des énergies les plus prometteuses et d'une grande importance commerciale sur les marchés futurs, car ils sont utilisés dans de nombreuses applications différentes, telles que les dispositifs électriques et électroniques et les dispositifs portables. La principale différence entre les supercondensateurs et les condensateurs diélectriques conventionnels est que les supercondensateurs ont une capacité de stockage d'énergie 1000 fois supérieure à celle des condensateurs diélectriques, ainsi qu'une longue durée de vie, une densité d'énergie élevée et une charge et une décharge rapides [69].

Dans le domaine des capteurs : Un dispositif capable de détecter les divers changements survenant dans son environnement et de détecter la présence d'autres éléments est appelé capteur. Les capteurs couramment utilisés sont composés de matériaux ou films semi-conducteurs organiques ou inorganiques [70]. L'un des matériaux qui connaît une grande demande ces derniers temps pour la fabrication de capteurs est constitué par les polymères conducteurs. Le PANI est l'un de ces polymères qui suscite un grand intérêt en tant que capteurs en raison de ses différentes structures et morphologies dans lesquelles il peut être préparé, telles que les microstructures, les nanofils, les nanotubes, les nanoparticules et les nanofeuilles [71]. En utilisant le PANI ou l'un de ses nanocomposites, divers capteurs ont été fabriqués, tels que des capteurs chimiques et biologiques. Les chercheurs ont cherché à préparer du PANI avec différentes nanostructures, telles que des nanofibres, des nanofils et des nanotubes ; ces nanostructures ont ensuite été utilisées dans des capteurs de gaz en raison de leur très grande surface spécifique et de la possibilité d'émission de gaz.

Dans le domaine médicale : la PANI, en tant que l'un des polymères conducteurs intrinsèquement conducteurs les plus connus, présente un potentiel significatif dans le domaine de la biomédecine en raison de sa haute conductivité électrique et de sa biocompatibilité résultant de son environnement hydrophile, de sa faible toxicité, de sa grande stabilité environnementale et de sa morphologie nanostructurée. Cette revue expose les activités biologiques de pointe et les applications des nanocomposites à base de PANI dans les domaines médicaux, tels que les interfaces neuroprothétiques biotiques-abiotiques, les échafaudages et les systèmes de délivrance [72].

3. Nanoparticules

3.1. Historique

La synthèse des nanoparticules remonte au 14^{ème} siècle AC dans les temps de l'Égypte ancienne et la Mésopotamie où ils fabriquaient les verres en métal.

En 1857, Michael Faraday publia un rapport sur la synthèse d'une solution colloïdale de nanoparticules d'or. Cette publication marque la première description scientifique de la préparation de nanoparticules et constitue un jalon important dans l'histoire des nanomatériaux. Faraday a également mis en évidence que les caractéristiques optiques des colloïdes d'or sont différentes de celles de leur contrepartie en vrac respective. Il est donc probable que ce rapport soit l'un des premiers témoignant de l'observation et de la description des effets de taille

quantique. Plus tard, en 1908, **Mie et al** expliqua les raisons des couleurs spécifiques des colloïdes métalliques [74].

Dans les années 1940, des nanoparticules de SiO₂ ont été fabriquées en tant que substituts du noir de carbone pour le renforcement des caoutchoucs [75].

Aujourd'hui, les nanomatériaux manufacturés peuvent améliorer de manière significative les caractéristiques des matériaux en vrac, en termes de résistance, de conductivité, de durabilité et de légèreté, et ils peuvent fournir des propriétés utiles (par exemple, l'auto-guérison, l'auto-nettoyage, l'antigel et l'antibactérien) et peuvent fonctionner comme des matériaux de renforcement pour la construction ou des composants de détection pour la sécurité. En dépit des autres avantages possibles, l'application principale des nanoparticules reste l'amélioration de l'apparence des matériaux en tirant simplement parti des effets bénéfiques de la taille et de la forme. De plus, l'utilisation commerciale des nanomatériaux est souvent limitée à l'utilisation en vrac de nanomatériaux passifs intégrés dans une matrice inerte (polymère ou ciment), formant un nanocomposite. En 2003, Samsung a introduit une technologie antibactérienne avec le nom commercial Silver Nano™ dans leurs machines à laver, climatiseurs, réfrigérateurs, purificateurs d'air et aspirateurs, qui utilisent des nanoparticules d'argent ionique [76].

3.2. Classification des nanoparticules

3.2.1. Les nanoparticules à base de carbone

Cette catégorie englobe les nanoparticules composées exclusivement d'atomes de carbone. Les exemples célèbres de cette classe sont les fullerènes, les nanoparticules de carbone noir et les points quantiques de carbone (figure I.12). Les fullerènes sont des molécules de carbone caractérisées par une structure symétrique en forme de cage fermée. Les fullerènes C₆₀ sont constitués de 60 atomes de carbone arrangés en forme de ballon de football. Les nanoparticules de carbone noir sont des agrégats de particules sphériques hautement fusionnées ressemblant à des grappes de raisin. Les points quantiques de carbone sont constitués de nanoparticules de carbone discrètes et quasi-sphériques dont la taille est inférieure à 10 nm. Les nanoparticules à base de carbone réunissent les propriétés distinctives des liaisons carbone-carbone hybrides sp² avec les propriétés physicochimiques inhabituelles à l'échelle nanométrique. En raison de leur conductivité électrique unique, de leur résistance élevée, de leur affinité électronique, de leurs propriétés optiques, thermiques et de sorption, les nanoparticules à base de carbone sont utilisées dans un large éventail d'applications telles que la délivrance de médicaments, le stockage d'énergie, la bio-imagerie et les dispositifs photovoltaïques [78].

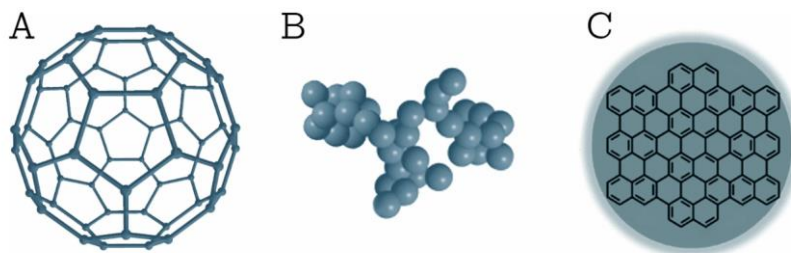


Figure I.12 : différentes formes de nanoparticules en carbone

3.2.2. Nanoparticules organiques

Les dendrimères, les micelles, les liposomes et la ferritine, etc., sont communément appelés les nanoparticules organiques ou polymères. Ces nanoparticules sont biodégradables, non toxiques, et certaines particules telles que les micelles et les liposomes possèdent un cœur creux, également appelé nanocapsules, et sont sensibles aux radiations thermiques et électromagnétiques telles que la chaleur et la lumière [79]. De plus, elles sont souvent formées par des interactions intermoléculaires non covalentes, ce qui les rend plus labiles et favorise leur élimination du corps. Différents paramètres, tels que la composition, la morphologie de surface, la stabilité, la capacité de transport, etc., déterminent le champ d'application potentiel des nanoparticules organiques [78].

3.2.3. Nanoparticules inorganiques

Cette catégorie comprend les nanoparticules qui ne sont pas composées de carbone ou de matériaux organiques. Les exemples typiques de cette catégorie sont les nanoparticules métalliques, céramiques et semi-conductrices. Les nanoparticules métalliques sont composées exclusivement de précurseurs métalliques et peuvent être monométalliques, bimétalliques ou polymétalliques. Les nanoparticules bimétalliques peuvent être fabriquées à partir d'alliages ou formées en différentes couches [80]. En raison de leurs caractéristiques de résonance plasmonique de surface localisée, ces nanoparticules possèdent des propriétés optiques et électriques uniques [81]. Les nanoparticules semi-conductrices sont composées de matériaux semi-conducteurs, qui possèdent des propriétés situées entre celles des métaux et des non-métaux. Ces nanoparticules présentent des bandes interdites larges uniques et montrent une altération significative de leurs propriétés lors de l'ajustement de la bande interdite par rapport aux matériaux semi-conducteurs en vrac [81]. Les nanoparticules céramiques sont des solides inorganiques composés de carbonates, de carbures, de phosphates et d'oxydes de métaux et de métalloïdes, tels que le titane et le calcium. Elles sont généralement synthétisées par chauffage et refroidissement successifs et peuvent se présenter sous forme amorphe, polycristalline, dense, poreuse ou creuse. Néanmoins, elles sont utilisées dans des applications telles que la catalyse, la dégradation des colorants, la photonique et l'optoélectronique.

4. Nanoparticules d'Oxyde de graphène

4.1. Historique

L'oxyde de graphène est un matériau relativement récent dans le monde de la science. Il s'agit d'un dérivé du graphène, une structure de carbone en feuille unidimensionnelle avec une épaisseur d'un atome. L'oxyde de graphène est un matériau plus facile à produire que le graphène, car il peut être fabriqué à partir de graphite, qui est abondant et peu coûteux.

L'OG a été découvert en 1859 par Brodie, bien avant le graphène, mais ce n'est que récemment que ses propriétés ont commencé à être pleinement exploitées et étudiées. Après la découverte de Brodie, d'autres procédures pour obtenir du GO à partir du graphite ont été développées par Staudenmaier et Hummers [82-84].

Mais la synthèse de l'oxyde de graphène a été initialement réalisée par la méthode de Hummers en 1958 [84]. Cette méthode implique l'oxydation du graphite avec de l'acide permanganique et de l'acide sulfurique. Cependant, cette méthode est dangereuse et produit des

déchets toxiques. Par la suite, de nouvelles méthodes ont été développées pour synthétiser l'oxyde de graphène de manière plus sûre et plus efficace.

Une méthode plus moderne de synthèse de l'oxyde de graphène a été développée en 2003 par Tour et al [85]. Cette méthode implique l'oxydation du graphite avec de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique, suivie d'un traitement thermique à haute température pour éliminer les groupes fonctionnels ajoutés pendant l'oxydation. Cette méthode est plus efficace et plus sûre que la méthode de Hummers.

4.2. Structure de l'oxyde de graphène

L'étude de la structure de GO est dérivée de l'analyse structurale de l'oxyde de graphite lui-même. Bien que l'oxyde de graphène ait été préparé pour la première fois au milieu des années 1800, sa composition et sa structure sont encore débattues en raison de sa composition non stœchiométrique et de l'hygroscopicité forte de l'oxyde de graphite déshydraté. Au fil des années, des efforts considérables ont été déployés à la fois sur le plan théorique et expérimental pour comprendre la structure de l'oxyde de graphite. Le résultat est que plusieurs modèles contradictoires ont été successivement proposés [86].

Contrairement à sa forme non oxydée, le graphène, l'OG (oxyde de graphène) est un matériau isolant en raison de la perturbation importante du plan sp^2 et de la présence de groupes fonctionnels oxygénés, ce qui lui confère une hydrophilie marquée. L'OG présente une réactivité chimique accrue en raison de la présence de défauts. Il exhibe une transmittance optique supérieure à celle du graphène en raison de sa structure électronique différente, mais possède également des propriétés mécaniques inférieures [87].

L'OG peut être aisément réduit en graphène, ce qui est particulièrement intéressant, car ainsi toutes les caractéristiques du graphène peuvent être acquises, notamment la conductivité thermique et électrique, ainsi qu'une résistance mécanique supérieure. Cependant, le graphène obtenu par réduction de l'OG contient souvent un grand nombre de défauts, ce qui limite ses performances électriques par rapport à une couche de graphène "pure".

4.3. Synthèse de l'oxyde de graphène

Le GO est principalement synthétisé à travers un processus d'oxydation appliqué au graphite. Comme mentionné précédemment, Brodie a développé la première procédure de production de ce matériau. Il a traité le graphite avec un mélange d'oxydation composé de chlorate de potassium et d'acide nitrique fumant. Cette procédure a été modifiée en 1898 par Staudenmaier, qui a ajouté à ce mélange d'oxydation de l'acide sulfurique concentré, a réduit les cycles d'oxydation à un seul et a introduit un protocole en deux étapes afin d'incorporer des groupements fonctionnels à base d'oxygène sur la surface du graphène, tels que des groupes carbonyles, époxy et hydroxyles [88] [89].

Par la suite, en 1958, ce protocole a été encore optimisé par Hummers et Offeman pour obtenir une voie synthétique plus efficace en termes de temps. Ils ont introduit le permanganate de potassium en tant qu'oxydant puissant, associé au nitrate de sodium et à l'acide sulfurique. Étant donné que cette technique produit des gaz toxiques pendant l'oxydation, Tour et al a remplacé le nitrate de sodium par de l'acide phosphorique, qui ne génère pas de gaz dangereux. [90]

Après l'oxydation du graphite, une étape supplémentaire est nécessaire pour exfolier les couches de dioxyde de graphène. Cette exfoliation peut être réalisée de diverses façons, mais

la méthode la plus courante et la plus largement utilisée consiste à utiliser l'ultrason du graphite oxydé dans un solvant. D'autres méthodes d'exfoliation telles que l'exfoliation thermique sont également utilisées pour obtenir du dioxyde de graphène [91-92].

5. Nanoparticules de ZnO

5.1. Historique

La production de l'oxyde de Zinc a débuté au 12^{ème} siècle en Inde où il était synthétisé par une méthode directe et primitive jusqu'au 16^{ème} siècle.

Un siècle après, le ZnO a été introduit en Chine, puis en Europe, où le premier haut-fourneau européen de production de zinc a été établi à Bristol, au Royaume-Uni, en 1743 [94].

Les études sur le ZnO ont débuté dès 1912 [95]. Lorsque l'ère des transistors a commencé, des recherches systématiques sur le ZnO en tant que semi-conducteur composite ont été menées. En 1960, les propriétés piézoélectriques solides des oxydes de zinc ont été découvertes, et les oxydes de zinc ont été pour la première fois appliqués sous forme de fines couches électroniques sur des dispositifs à ondes acoustiques de surface. Après de nombreuses recherches dans les années 1950 et 1970, les études sur les oxydes de zinc en tant que matériaux semi-conducteurs ont refait surface. Les résultats de ces activités antérieures ont été décrits dans des études réalisées par Heiland, Mollwo et Stockmann (1959), Hirschwald (1981) et Klingshirn et Haug (1983). Depuis 1990, le nombre d'articles scientifiques sur le ZnO a considérablement augmenté, et des revues récentes sur le ZnO ont été publiées [96].

Plus récemment, à partir de 2008, le développement des nanoparticules d'oxyde de zinc a révolutionné les produits de protection solaire et de soins de la peau, offrant une alternative esthétique aux précédentes microparticules plus grandes qui laissaient un film blanc visible sur la peau. [100]

5.2. Définition

Le ZnO est considéré comme un matériau bio-compatible et respectueux de l'environnement qui peut être utilisé en tant qu'agent antibactérien. Ce dernier peut être aussi considéré comme le plus dynamique en raison de sa grande variété d'applications, parmi tous les différents matériaux qui ont été étudiés et investigués en tant que nanocapteurs [98].

Les nanoparticules de ZnO peuvent être synthétisées en utilisant différentes méthodes de synthèse, notamment la technique sol-gel, le broyage mécanique, l'évaporation thermique, la coprécipitation directe et la précipitation homogène.

5.3. Synthèse des nanoparticules de ZnO

5.3.1. Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale est largement utilisée comme méthode de préparation de nanomatériaux de ZnO. Cette approche est basée sur des réactions en solution et permet la formation de nanomatériaux sur une plage de températures élevées, pour contrôler la morphologie des matériaux à préparer, des conditions de basse ou haute pression peuvent être utilisées en fonction de la pression de vapeur de la composition principale de la réaction.

Cette synthèse hydrothermale peut générer des nanomatériaux qui ne sont pas stables à des températures élevées, ces derniers ayant des pressions de vapeur élevées peuvent être produits par la méthode hydrothermale avec une perte minimale de matériaux [99].

5.3.2. Synthèse par co-précipitation

La méthode de co-précipitation est une technique couramment utilisée pour la synthèse de nanoparticules de ZnO. Cette méthode implique la précipitation simultanée de précurseurs de zinc et d'hydroxyde de sodium ou d'ammonium dans une solution aqueuse. Les nanoparticules de ZnO sont produites par la réaction chimique qui a lieu lors de la précipitation. La méthode de co-précipitation est considérée comme une méthode simple et peu coûteuse pour la synthèse de nanoparticules de ZnO avec une taille de particule relativement homogène. Les conditions de réaction, telles que le pH et la température, peuvent être ajustées pour contrôler la taille et la morphologie des nanoparticules de ZnO obtenues [100].

En utilisant cette méthode, il est également possible de réaliser une synthèse verte de nanoparticules de ZnO en utilisant des précurseurs respectueux de l'environnement tels que l'acétate de zinc et l'acide oxalique [101].

5.3.3. Synthèse par la méthode sol-gel

La méthode sol-gel est un processus chimique humide dans lequel on obtient une suspension colloïdale, appelée sol, et une gélification de ce sol dans une phase liquide constante, formant ainsi un réseau tridimensionnel [102].

Récemment, de nombreux auteurs ont utilisé la technique sol-gel pour fabriquer des nanoparticules d'oxyde de zinc pour des applications spécifiques. Par exemple, Kumar et al. ont préparé des nanoparticules d'oxyde de zinc en utilisant la technique sol-gel et les ont utilisées pour fabriquer des composites en tant que matériau d'électrode pour la production de supercondensateurs. Dans cette étude, la fabrication des nanoparticules d'oxyde de zinc a été réalisée en utilisant la technique sol-gel. Tout d'abord, du polyéthylène glycol et de l'acétate de zinc ont été utilisés pour préparer l'alkoxyde de zinc. Enfin, l'hydroxyde de sodium a converti ce sol en un gel. Ensuite, le séchage et la calcination ont permis d'obtenir des nanoparticules d'oxyde de zinc [103].

5.4. Propriétés générales du ZnO

5.4.1. Propriétés cristallographiques du ZnO

Il existe trois types de structures cristallines du ZnO : la cubique blende, l'hexagonale wurtzite et la cubique rocksalt. Les structures cubique blende et hexagonale wurtzite sont les plus abondantes et présentent des arrangements cristallographiques assez similaires. Dans ces deux structures, chaque atome de zinc (Zn) est entouré de quatre atomes d'oxygène (O) voisins, et leur différence réside principalement dans la valeur angulaire de l'unité tétraédrique adjacente. La structure hexagonale wurtzite est thermodynamiquement plus stable à température ambiante, en raison notamment de la différence d'électronégativité entre les atomes de Zn et d'O, qui influence le caractère des liaisons cristallines, se situant entre l'ionique et le covalent [104-105].

En effet, en plus d'une bonne symétrie cristallographique, le ZnO blende présente des liaisons plus covalentes, ce qui le rend plus adapté aux applications de semi-conducteurs, mais moins stable.

La structure cubique rocksalt peut être obtenue par transformation de la structure wurtzite sous l'application d'une haute pression, comme mentionné dans la littérature à une valeur proche de 9,5 GPa. Dans cette structure, chaque atome de zinc est entouré de six atomes d'oxygène, et la structure rocksalt se révèle être métastable à des pressions plus basses [106].

5.4.2. Propriétés thermique

La conductivité thermique, κ ($\text{W.cm}^{-1} \text{K}^{-1}$), d'un semi-conducteur est une propriété importante à prendre en compte lors de la conception de dispositifs à haute puissance et haute température. Il s'agit d'une propriété cinétique influencée par les degrés de liberté vibratoires, rotationnels et électroniques, et est principalement limitée par la diffusion phonon-phonon dans un cristal pur. Le ZnO, comme la plupart des autres semi-conducteurs, contient un grand nombre de défauts ponctuels, qui ont un effet significatif sur la conductivité thermique. Les valeurs les plus élevées de conductivité thermique mesurées proviennent d'une étude réalisée sur des échantillons cultivés en phase vapeur, qui a mesuré la conductivité sur les faces polaires du ZnO.

Le coefficient de chaleur spécifique d'un matériau est influencé par les vibrations du réseau cristallin, les porteurs libres et les défauts présents au sein du matériau. Dans les cristaux de haute qualité et de grande pureté, le coefficient de chaleur spécifique est principalement influencé par les vibrations du réseau. Malheureusement, les données disponibles dans la littérature concernant les mesures de chaleur spécifique du ZnO sont très limitées. Le Handbook of Chemistry and Physics indique une valeur de la capacité calorifique spécifique du ZnO à pression constante, C_p , égale à $40,3 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

5.5.Applications des nanoparticules de ZnO

5.5.1. Activité antioxydante

Les nanoparticules d'oxyde de zinc présentent une propriété antioxydante en raison du transfert de densité électronique à l'oxygène, et cette propriété dépend de la configuration structurale de l'atome d'oxygène [108]. La substance obtenue naturellement présente une activité protectrice élevée en tant qu'antioxydant naturel provenant de plantes supérieures contre les troubles chroniques causés par les processus oxydatifs. Le zinc agit en tant qu'antioxydant en diminuant les dommages aux membranes cellulaires causés par les radicaux libres. Il agit également en tant que cofacteur ou composant de nombreuses enzymes qui interviennent dans les processus oxydatifs. La sensibilité accrue à certains stress oxydatifs est due à l'effet chronique de l'antioxydant. L'élimination des peroxydes du corps est assurée par l'enzyme antioxydante catalase, et la structure de la membrane mitochondriale est préservée.

5.5.2. Industries photo-électroniques

En raison de son importante énergie de liaison (60 meV), le ZnO est considéré comme un matériau potentiellement attractif pour les dispositifs électroluminescents dans la région ultraviolette (UV). En raison de sa large bande interdite directe de 3,37 eV, le ZnO peut être utilisé comme diode électroluminescente et photodétecteur, dans les capteurs, les cellules

solaires et les dispositifs émettant une onde acoustique de surface. Les propriétés optiques et électriques du ZnO ont été largement exploitées ces dernières années pour générer un courant photoélectrique important dans les cellules solaires à colorant à base de ZnO (DSSC). Étant donné que l'efficacité de conversion des cellules solaires est considérablement influencée par les géométries variables des nanostructures de ZnO, de nombreuses études investigatrices sur les effets de la morphologie du ZnO ont été réalisées ces dernières années. Avec des nanofeuilles de ZnO présentant une surface inadéquate, un rendement de conversion de 1,55 % a été obtenu pour une DSSC [109].

5.5.3. Supercondensateur

Par rapport à d'autres oxydes semiconducteurs, le ZnO est reconnu comme un matériau abordable et écologiquement acceptable pour une utilisation dans les électrodes de supercondensateurs. Les supercondensateurs trouvent de nombreuses applications, notamment dans les systèmes de stockage d'énergie de secours, les véhicules hybrides, les technologies spatiales ou militaires, et l'électronique portable. Les performances électrochimiques des supercondensateurs peuvent être améliorées en modifiant les paramètres et la composition de l'électrode, des électrolytes, des séparateurs et des collecteurs de courant. Les performances électrochimiques peuvent être renforcées en introduisant un métal de transition dans la structure du ZnO [110].

Références Bibliographiques de la partie théorique

- [4] Conway, B.E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer-Plenum, New York. H.I. Becker, Low voltage electrolytic capacitor. US Patent 2800616 (1957)
- [5] R.A. Rightmire, Electrical energy storage apparatus. US Patent 3288641, 29 (1966)
- [6] S. Trasatti, G. Buzzanca, Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour. *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.* 29, A1–A5 (1971)
- [7] G.L. Bullard, H.B. Sierra-Alcazar, H.L. Lee, J.L. Morris, Operating principles of the ultra capacitor. *IEEE Trans. Magn.* 25, 102–106 (1989)
- [8] A.N. Neyagawa, I.T. Kadoma, A.Y. Hirakata, US Patent Number 4, 737, 889 “Polarizable Electrode Body and Method for Its Making”, April 12, (1988)
- [9] Capacitor guide types supercapacitor. Disponible à l’adresse <https://eepower.com/capacitor-guide/types/supercapacitor/>
- [10] Supercapacitor: Basics and Overview. *Journal of Information and Computational Science*. December 2019. Joshi P.S, Suttrave D.S
- [11] Li Feng Cheng. Flexible all-solid-state high-power supercapacitor fabricated with nitrogen-doped carbon nanofiber electrode material derived from bacterial cellulose. From the journal: *Energy & Environmental Science*. (2013)
- [12] O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, R. Kötz, Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. *Carbon* 43, 1303–1310 (2005)
- [13] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 2730–2731 (2008)
- [14] H. Choi, H. Yoon, Nanostructured electrode materials for electrochemical capacitor applications. *Nanomaterials* 5, 906–936 (2015)
- [15] Chen, S.M.; Ramachandran, R.; Mani, V.; Saraswathi, R. Recent Advancements in Electrode Materials for the Highperformance Electrochemical Supercapacitors—A Review. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014, 9, 4072–4085.
- [16] Nguyen, T.; Montemor, M.F. Redox active materials for metal compound based hybrid electrochemical energy storage: A perspective view. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 422, 492–497. 145
- [17] Qiufan Wang, Daohong Zhang, CNT yarn-based supercapacitors. Le livre : *Carbon Nanotube Fibers and Yarns*. 2020
- [18] Adrian Schneuwly, Roland Gally. Properties and applications of supercapacitors From the state-of-the-art to future trends. Conference: PCIM2000 At: Nuremberg 2000
- [19] L.L. Zhang, X.S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.* 38, 2520–2531 (2009)
- [20] Helmholtz. Book : *On the Sensible Heat and Mechanical Work*, 1879
- [21] O.Z. Stern, Theory of the electrical double layer. *Electrochem.* 30, 508 (1924)
- [22] G. Yu, X. Xie, L. Pan, Z. Bao, Y. Cui, Hybrid nanostructured materials for highperformance electrochemical capacitors. *Nano Energy* 2, 213–234 (2013)
- [23] B.E. Conway, Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage. *J. Electrochem. Soc.* 138, 1539–1548 (1991)
- [24] Y. Zhang, H. Feng, X.B. Wu, L.Z. Wang, A.Q. Zhang, T.C. Xia, H.C. Dong, X.F. Li, L.S. Zhang, Progress of electrochemical capacitor electrode materials: a review. *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 4889–4899 (2009)

- [25] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* 44, 7484–7539 (2015)
- [26] V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy Environ. Sci.* 7, 1597 (2014)
- [27] Figure Schematic representation of a EDLC, b pseudocapacitor, and c hybrid capacitor. Adapted with permission from M.A. Scibioh, B. Viswanathan, *Materials for Supercapacitor Applications* (Elsevier, Amsterdam, 2020), pp. 15–33
- [28] Burke, R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta* 53, 1083–1091 (2007)
- [29] Q. Wang, F.N. Yong, Z.H. Xiao, X.Y. Chen, Z.J. Zhang, Simply incorporating an efficient redox additive into KOH electrolyte for largely improving electrochemical performances. *J. Electroanal. Chem.* 770, 62–72 (2016)
- [30] Q. Wang, Y.F. Nie, X.Y. Chen, Z.H. Xiao, Z.J. Zhang, Controllable synthesis of 2D amorphous carbon and partially graphitic carbon materials: Large improvement of electrochemical performance by the redox additive of sulfanilic acid azochromotrop in KOH electrolyte. *Electrochim. Acta* 200, 247–258 (2016)
- [31] Naoi, K., Nagano, Y., Béguin, F., Fraçowiak, E., (eds.) Li-Ion-based hybrid supercapacitors in organic medium, in *Supercapacitors* (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2013)
- [32] K. Machida, S. Suematsu, S. Ishimoto, K. Tamamitsu, High-voltage asymmetric electrochemical capacitor based on polyfluorene nanocomposite and activated carbon. *J. Electrochem. Soc.* 155, A970 (2008)
- [33] Kamal K. Kar. Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials III. pp 367–393. (2020) Disponible à l'adresse https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-68364-1_11#Sec2
- [34] Supercapacitor market to achieve. Article en ligne. Mai 02, 2014. Disponible à l'adresse : <https://www.idtechex.com/de/research-article/supercapacitors-market-to-achieve-30-cagr-over-the-next-decade/6502>
- [35] Hamid GUALOUS, Roland GALLAY. Applications des supercondensateurs. Article en ligne. *Techniques de l'ingénieur.* (10 août 2007)
- [36] Soma Banerjee, Bibekananda De, Prerna Sinha, Jayesh Cherusseri & Kamal K. Kar. Applications of Supercapacitors In book: Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials IPublisher: Springer, Cham (2020)
- [37] Supercapacitor working application. Article en ligne. Disponible à l'adresse : <https://www.etechnog.com/2019/01/supercapacitor-working-applications.html>
- [38] Supercapacitor Working, Applications, Advantages, Disadvantages, and Future. Article en ligne. disponible à l'adresse : <https://www.etechnog.com/2019/01/supercapacitor-working-applications.html>
- [39] Encyclopedie Britannica, Last Updated: May 15, 2023 • Article History. Disponible à l'adresse : <https://www.britannica.com/science/polymer>
- [40] History of plastic. Article en ligne. Disponible à l'adresse <http://www.historyofplastic.com/plastic-inventor/leo-baekeland/>
- [41] Mireille DESFRANCHI. Polymères organiques conducteurs, influence de la chimie, de la formulation et de la structuration. Date de publication : 10 nov. 2013. *Techniques de l'ingénieur.*
- [42] BASIC CONCEPTS OF POLYMERS Dr. Vandana K. Nair Assistant Professor Applied sciences and Humanities Dronacharya Group of Institutions Greater Noida, Uttar Pradesh.

- [43] M.Coulibaly. Les polymères conducteurs Article de synthèse. Les technologies de laboratoire. Janvier 2008
- [44] A.R. Blythe, *Electrical Properties of Polymer*, Cambridge University Press, Cambridge, p. 123 (1979).4
- [45] E.K. Sichel (ed.), *Carbon Black-Polymer Composites*, Marcel Dekker, New York (1982)
- [46] R.H. Baughman, J.L. Bredas, R.R. Chance, R.K. Elsenbaumer and L.W. Shacklette, *Chem. Rev.***82** (2), 209 (1982).
- [47] A.G. MacDiarmid and A.J. Heeger, *Synth. Met.* **1**, 101 (1979).10
- [48] Kukhta, N.A.; Marks, A.; Luscombe, C.K. Molecular Design Strategies toward Improvement of Charge Injection and Ionic Conduction in Organic Mixed Ionic–Electronic Conductors for Organic Electrochemical Transistors. *Chem. Rev.* 2022, 122, 4325–4355.
- [49] Narducci, R. Ionic Conductive Polymers for Electrochemical Devices. *Polymers* 2022, 14, 246
- [50] J. Swingler and J. McBride, “Fretting corrosion studies of an extrinsic conducting polymer and tin interface”, *Proceedings of the 47th IEEE Holm conference on electrical contacts*, 2001, pp.215-219.
- [51] J. Swingler, J.W. McBride, “Minimising Fretting Slip in Connector Terminals Using Conducting Polymer Contacts”, *IEICE Trans. Electron.*, E87-C, 8, 2004, pp. 1295-1301.
- [52] Kunitomo Kikuchi., Shigeki Tsuchitani. Ionic Conductive Polymer Chapter 10 p151-169, 2019 https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-13-6850-9_7
- [53] A. D. McNaught and A. Wilkinson. *Intrinsically conducting polymer*. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Disponible à l’adresse <https://goldbook.iupac.org/terms/view/IT07208>
- [54] Intrinsically conducting polymers and their combinations with redox-active molecules for rechargeable battery electrodes: an update Veniamin V. Kondratiev & Rudolf Holze *Chemical Papers volume 75*, pages4981–5007 (2021)
- [55] *Intrinsically Conducting Polymers (ICPs) Chapter First Online: 01 January 2009*
- [56] Yi Li, Daniel Lu & C. P. Wong . *Advances in conductive polymers Article in European Polymer Journal* · August 1998 DOI: 10.1016/S0014-3057(97)00204-8
- [57] Abhishek Kumar Mishra. *Journal of Atomic, Molecular, Condensate & Nano Physics*, Vol. 5, No. 2, pp. 159–193, 2018
- [58] D.kumar *Advances in conductive polymers*. August 1998. Disponible à l’adresse https://www.researchgate.net/profile/Devendra-Kumar-2/publication/244062755_Advances_in_conductive_polymers/links/5aa0bf3f45851543e638a8de/Advances-in-conductive-polymers.pdf
- [59] Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution Hideki Shirakawa, Sakuji Ikeda First published: January 1974 <https://doi.org/10.1002/pol.1974.170120102>
- [60] Subhendu Bhandari, in *Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites*, 2018

- [61] Mohmmad Khalid, Ana Maria Borges Honorato and Hamilton Varela Polyaniline: Synthesis Methods, Doping and Conduction Mechanism DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.79089>, 2018
- [62] Jiaxing Huang. Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers, 2006
- [63] Jacques METZGER, « BENZÉNOÏDES », Encyclopædia Universalis [en ligne], consulté le 21 juin 2023. URL : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/benzenoides/>
- [64] DFT modeling of polyaniline: a computational investigation into the structure and band gap of polyaniline. Disponible à l'adresse <https://cdnsiencepub.com/doi/10.1139/cjc-2021-0169>
- [65] Conducting Polymers: Polyaniline Jaroslav Stejskal et al. DOI: 10.1002/0471440264.pst640. In book: Encyclopedia of Polymer Science and Technology 2015. Disponible à l'adresse : https://www.researchgate.net/publication/282967606_Conducting_Polymers_Polyaniline
- [66]
- [67] Y J Prasutiyo et al. Synthesis of polyaniline by chemical oxidative polymerization and characteristic of conductivity and reflection for various strong acid dopants. J. Phys : Conf. Ser. 1442 012003. 2020. Disponible à l'adresse <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1442/1/012003/pdf>
- [68] Zhanna Boeva Vladimir G Sergeev Polyaniline: Synthesis, Properties, and Application September 2014. Polymer Science Series C 56(1) DOI: 10.1134/S1811238214010032
- [69] Juan Carlos Carranza-Cruz. Synthesis of polyaniline (PANI) through chemical oxidation for its preparation in thin films. MRS Advances, Volume 6, Issue 43-44, p.965-968. 2021
- [70] MATTOSO et al. Studies on the Chemical Syntheses and on, the characteristics of Polyaniline Derivatives. 1995, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.
- [71] G.Zotti et al. CYCLIC POTENTIAL SWEEP ELECTROPOLYMERIZATION OF ANILINE THE ROLE OF ANIONS IN THE POLYMERIZATION MECHANISM. 10 Janvier 1988 Materials Science Journal of Electroanalytical Chemistry.
- [72] Guan, F., et al., Fabrication of patterned polyaniline microstructure through microcontact printing and electrochemistry. Applied Surface Science, 2004. p. 131-137.
- [73] J.P. Bonnet, Synthèse et mise en oeuvre de polyaniline conductrice à stabilité thermique améliorée, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, Chapitre II, , (2004) p40
- [74] Abdulwahhab H. Majeed. A Review on Polyaniline: Synthesis, Properties, Nanocomposites, and Electrochemical Applications. Article ID 9047554 | <https://doi.org/10.1155/2022/9047554>. 2022
- [75] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, and J. T. Hupp, "Metal-organic framework materials as chemical sensors," Chemical Reviews, vol. 112, no. 2, pp. 1105-1125, 2012.

- [76] S. I. Abd Razak, I. F. Wahab, F. Fadil, F. N. Dahli, A. Z. Md Khudzari, and H. Adeli, "A review of electrospun conductive polyaniline based nanofiber composites and blends: processing features, applications, and future directions," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2015, p. 19, 2015
- [77] Zare E.N., Makvandi P., Ashtari B., Rossi F., Motahari A., Perale G. Progress in Conductive Polyaniline-Based Nanocomposites for Biomedical Applications: A Review. *J. Med. Chem.* 2020.
- [78] Nguyen T.D., Nguyen T.A., Pham M.C., Piro B., Normand B., Takenouti H. Mechanism for protection of iron corrosion by an intrinsically electronic conducting polymer. *J. Electroanal. Chem.* 2004;572:225–234. doi: 10.1016/j.jelechem.2003.09.028.
- [79] Mie, G. *Ann. Phys. (Berlin, Ger.)* 1908, 330, 377–445. doi:10.1002/andp.19083300302
- [80] Rittner, M. N.; Abraham, T. *JOM* 1998, 50, 37–38. doi:10.1007/s11837-998-0065-4
- [81] Samsung and its attractions - Asia's new model company. London United Kingdom, 2011; disponible à l'adresse: <http://www.economist.com/node/21530984> (accessed July 12, 2017).
- [82] Ibrahim Khan, Khalid Saeed, Idrees Khan. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry* 12(7):908-931. November 2019
- [83] Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists Nadeem Joudeh and Dirk Linke 2022
- [84] Tiwari D K, Behari J and Sen P 2008 Application of Nanoparticles in Waste Water Treatment 3 417–33
- [85] Toshima N, Yonezawa T. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. *New J Chem.* 1998;22(11):1179–201.
- [86] Khan I, Saeed K, Khan I. Nanoparticles: properties, applications and toxicities. *Arab J Chem.* 2019.
- [87] Brodie BC. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos Trans R Soc Lond* 1859
- [88] Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte Dtsch Chem Ges* 1898
- [89] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 6, 1339. Publication : 1er mars, 1958 <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>

- [90] Honoré TSOTETZO Méthodes de synthèse du graphène, Valorisation des polysaccharides marins : élaboration de nanocomposites et synthèse de graphène dopé (Page 64-69). thèse de doctorat , 2017
- [91] Li-Feng Chen Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofibers as an Efficient Electrode Material for Supercapacitors. DOI: 10.1021/nn302147s. 2012
- [92] Spyrou K, Rudolf P. An Introduction to Graphene. In: Georgakilas V, editor. Functionalization of Graphene. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2014. p. 1–20.
- [93] Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *CS Nano* 2010, 4, 8, 4806–4814 Publication Date: July 22, 2010 <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- [94] Dimiev AM, Tour JM. Mechanism of Graphene Oxide Formation. *ACS Nano* 2014 Mar 25;8(3):3060-8. doi: 10.1021/nn500606a.
- [95] History of Zinc Oxide Discovery. Disponible à l'adresse <https://roygostarjam.com/en/history-of-zinc-oxide-discovery/#:~:text=Zinc%20oxide%20was%20first%20developed,the%20preparation%20of%20oil%20paints.>
- [96] Transparent and conductive undoped zinc oxide thin films grown by atomic layer deposition G. Luka, M. Godlewski *physica status solidi (a)* (2010), pp. 1568-1571
- [97] ZnO and its Applications. In *Transparent Conductive Zinc Oxide* K. Ellmer and A. Klein (2008), pp. 1-33
- [98] Yadav, M.S., Singh, N. & Kumar, A. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles and activated charcoal based nanocomposite for supercapacitor electrode application. *J Mater Sci: Mater Electron* 29, 6853–6869 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8672-5>
- [99] Yong X. Gan, Ahalapitiya H. Jayatissa, Zhen Yu, Xi Chen, Mingheng Li, "Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2020, Article ID 8917013, 3 pages, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/8917013>
- [100] Rania E. Adam, Gallia Pozina, Magnus Willander, Omer Nur,
- [101] Synthesis of ZnO nanoparticles by co-precipitation method for solar driven photodegradation of Congo red dye at different pH, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, Volume 32, 2018, Pages 11-18, ISSN 1569-4410, <https://doi.org/10.1016/j.photonics.2018.08.005>.. Disponible à l'adresse <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1569441018301445>
- [102] Mohammad Redha, Z., Abdulla Yusuf, H., Burhan, S. et al. Facile synthesis of ZnO nanospheres by co-precipitation method for photocatalytic degradation of azo dyes: optimization via response surface methodology. *Int J Energy Environ Eng* 12, 453–466 (2021). <https://doi.org/10.1007/s40095-020-00380-y> .

- [103] Magnetic Characterizations of Sol-Gel-Produced Mn-Doped ZnO Hindawi January 2010 Journal of Nanomaterials 2010 DOI: 10.1155/2010/715282
- [104] Kumar, Anuj. (2020). Sol gel synthesis of zinc oxide nanoparticles and their application as nano-composite electrode material for supercapacitor. Journal of Molecular Structure. 1220. 128654. 10.1016/j.molstruc.2020.128654.
- [105] Ashrafi and C. Jagadish, "Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases," J. Appl. Phys., vol. 102, no. 7, pp. 1–12, 2007.
- [106] P. Lawaetz, "Stability of the wurtzite structure," Physical Review B, vol. 5, no. 10. pp. 4039–4045, 1972.
- [107] J. E. Jaffe, R. Pandey, and A. B.Kunz, "Electronic structure of the rocksalt-structure semiconductors ZnO and CdO," Phys. Rev. B, vol. 43, no. 17, pp. 30–34, 1991.
- [108] Le Handbook of Chemistry and Physics (D. R. Lide 1992)
- [109] Zhao CY, Tan SX, Xiao XY, Qiu XS, Pan JQ, Tang ZX. Effects of dietary zinc oxide nanoparticles on growth performance and antioxidative status in broilers. Biol Trace Elem Res. 2014 Sep;160(3):361-7. doi: 10.1007/s12011-014-0052-2. Epub 2014 Jun 29. PMID: 24973873.
- [110] Sauvik Raha and Md. Ahmaruzzaman. ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives. DOI: 10.1039/D1NA00880C (Review Article) Nanoscale Adv., 2022, 4, 1868-1925

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Le chapitre intitulé "Matériel et Méthodes" constitue une synthèse exhaustive des produits employés dans cette étude. Il expose en détail la préparation des échantillons, ainsi que les diverses procédures de synthèse et de caractérisation électrochimique ou physico-chimique utilisées.

La synthèse de l'électrode PANI/ZnO/OG a été réalisée avec rigueur en préparant individuellement les trois composants. Par la suite, ces derniers ont été dissous à différentes concentrations dans un solvant approprié, dans le but de fabriquer des supercondensateurs à l'échelle du laboratoire. Après une caractérisation physico-chimique minutieuse des matériaux obtenus, des analyses électrochimiques ont été effectuées sur les échantillons élaborés.

1. Présentation du Centre de Développement des Technologies Avancées

Le Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) est un établissement public à caractère scientifique et technologique (EPST) créé en 1982 sous le nom de Centre de Développement des Techniques Avancées. Il est implanté à Baba Hassan sur une superficie de 14 000 m².

Le CDTA a pour vocation principale de mener des activités de recherche scientifique, d'innovation technologique, de valorisation et de formation dans les domaines des sciences et des technologies de l'information, des technologies industrielles et de la robotique, ainsi que des dépôts et des traitements des matériaux. Ces projets de recherche sont conduits par vingt (20) équipes de recherche, réparties au sein de quatre (04) divisions de recherche : La division de microélectronique et nanotechnologie, La division d'architecture des systèmes et multimédia, La division de productique et robotique, La division de milieux ionisés et lasers.

2. Les produits utilisés

Dans ce travail, les produits utilisés pour l'élaboration du composite sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits utilisés pour l'élaboration du composite

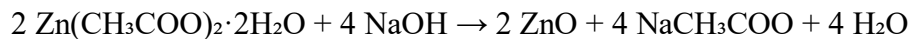
Nom de produit	Formule chimique. Pureté	Fournisseur
Aniline	C ₆ H ₅ NH ₂ , 99.5 %	Aldrich
Persulfate d'ammonium	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , 98 %	MERCK
Acide chlorhydrique	HCl, 37%	MG chemicals
Ethanol	C ₂ H ₅ OH 96%	Fisher chemicals
n-méthyle-2-pyrolydone	C ₅ H ₉ NO	Fisher chemicals
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄ 98%	EDEN LABO
Permanganate de Potassium	KMnO ₄	TM media
Acide Sulfurique	H ₃ PO ₄ 95-97%	FLUKA

Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	Supelco
Zinc Acétate Dihydrate	Zn[OOCCH ₃] ₂ •2H ₂ O 98%	Aldrich

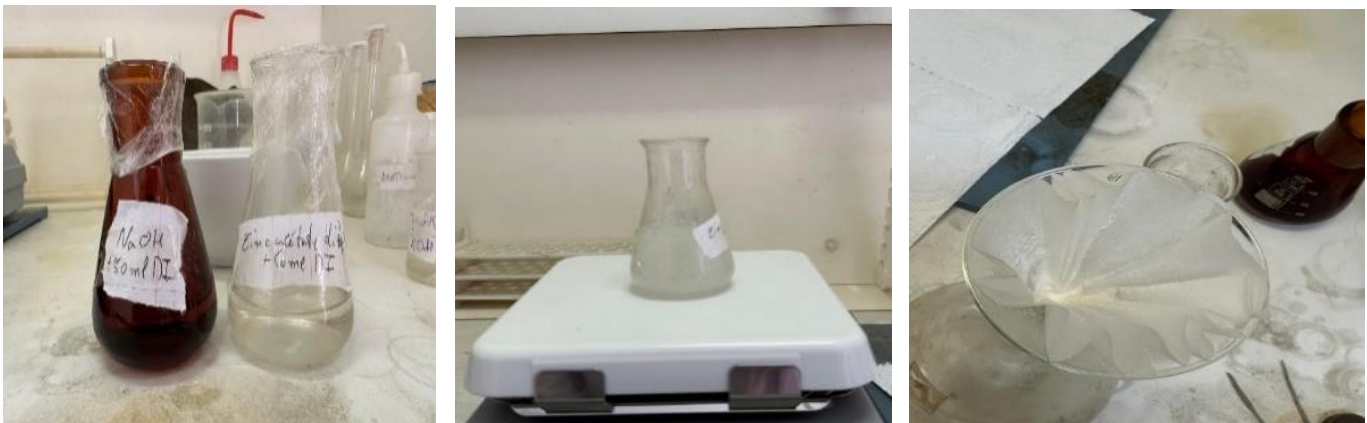
3. Synthèse du Zn-O

Synthèse chimique du Zn-O (Co-précipitation)

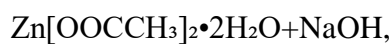
Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) ont été synthétisées de manière exceptionnelle et rigoureuse en utilisant la méthode de co-précipitation. Les précurseurs choisis pour cette étude sont le nitrate de zinc acétate dihydrate Zn[OOCCH₃]₂•2H₂O et l'hydroxyde de sodium (NaOH), préparés sous forme de solutions à une concentration de 0,05M. Les deux solutions ont été soigneusement mélangées goutte à goutte avec une agitation constante jusqu'à ce que la solution prenne une teinte blanche. Par la suite, cette solution a été introduite dans une étuve maintenue à une température de 80°C pendant une durée de 3 heures, favorisant ainsi la formation du précipité. Ce dernier a été récupéré par filtration, suivi d'un lavage minutieux par ultrasons. Afin d'obtenir les nanoparticules finales, le précipité a été séché toute la nuit à une température de 70°C.



Dans cette réaction, les ions zinc présents dans le nitrate de zinc acétate dihydraté réagissent avec les ions hydroxyde provenant du NaOH pour former du ZnO solide. Le produit final de la réaction est le ZnO, tandis que les ions acétate et sodium se dissolvent dans l'eau pour former des sels solubles.



1. Les réactifs :



2. La réaction

3. Filtration et lavage

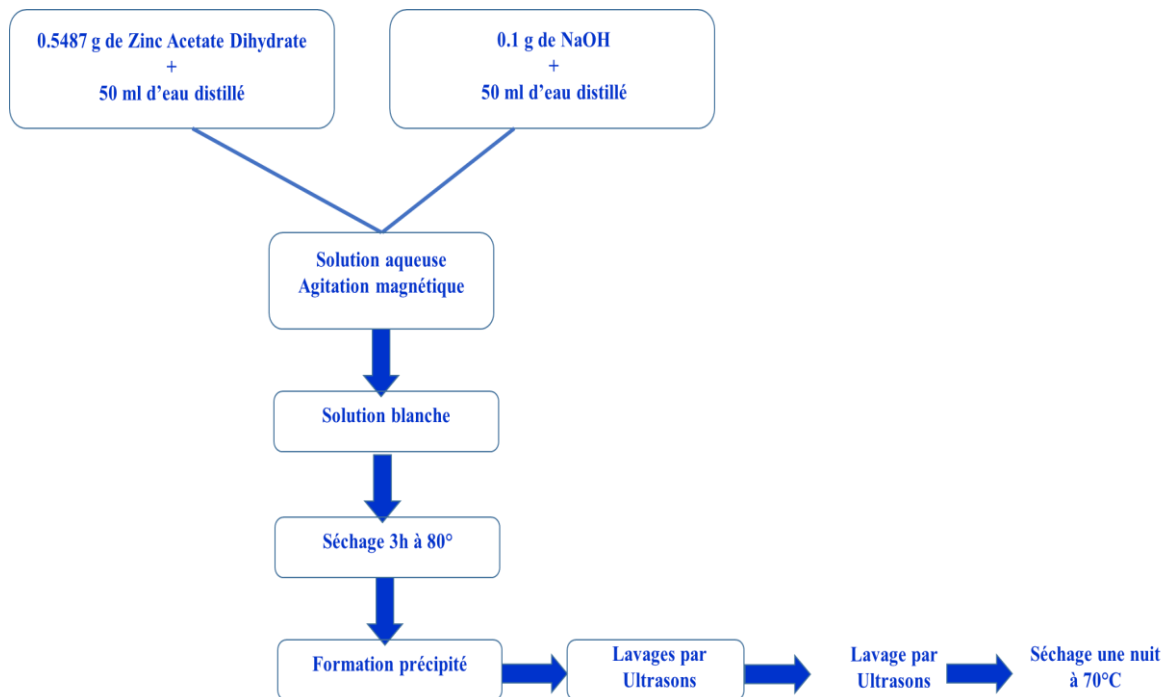


Figure II.1 : Synthèse chimique des nanoparticules de ZnO

4. Synthèse de l'oxyde de graphène

La méthode de Tour Simplifiée

Pour la synthèse de l'oxyde de graphène, la méthode de tour simplifiée a été préférée à la méthode de Hummer en raison des émissions de gaz toxiques associées à cette dernière.

Le processus de synthèse implique une attaque acide, où un mélange de 360 ml d' H_2SO_4 (96%) et de 40 ml d' H_3PO_4 (75%) est combiné avec 18 g de KMnO_4 et 3 g de graphite, donnant une couleur verdâtre à la solution (figure II.3). Ce mélange est ensuite chauffé à 50 °C avec agitation pendant 12 heures sur une plaque chauffante.

La réaction est arrêtée en ajoutant 3 ml d' H_2O_2 (35%) ce qui donne lieu à un changement de couleur du violet brunâtre à un beau jaune orangée clair. Le refroidissement est réalisé en versant le mélange réactionnel sur les 400 mL d'eau distillée congelée ce qui permet d'obtenir de l'oxyde de graphène (OG).

Ensuite, Une fois que la solution a décanter, le surnageant est prélevé à l'aide d'une pipette, puis jeté, tandis que le précipité est rincé deux fois à l'aide d'un mélange de 250 ml contenant l'eau distillée, 250 ml d' HCl et 250 ml d'éthanol, cette étape étant réalisée deux fois.

Le produit obtenu est un hydrogel ayant un pH de 0,7. Celui-ci est ensuite lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, en laissant la solution décanter et en effectuant une centrifugation à 4100 tr/min pendant 30 minutes, à chaque fois jusqu'à obtenir un pH neutre. Enfin, le produit récupéré est séché dans une étuve à 40 °C pendant trois jours, puis broyé (figure II.3 et II.4).

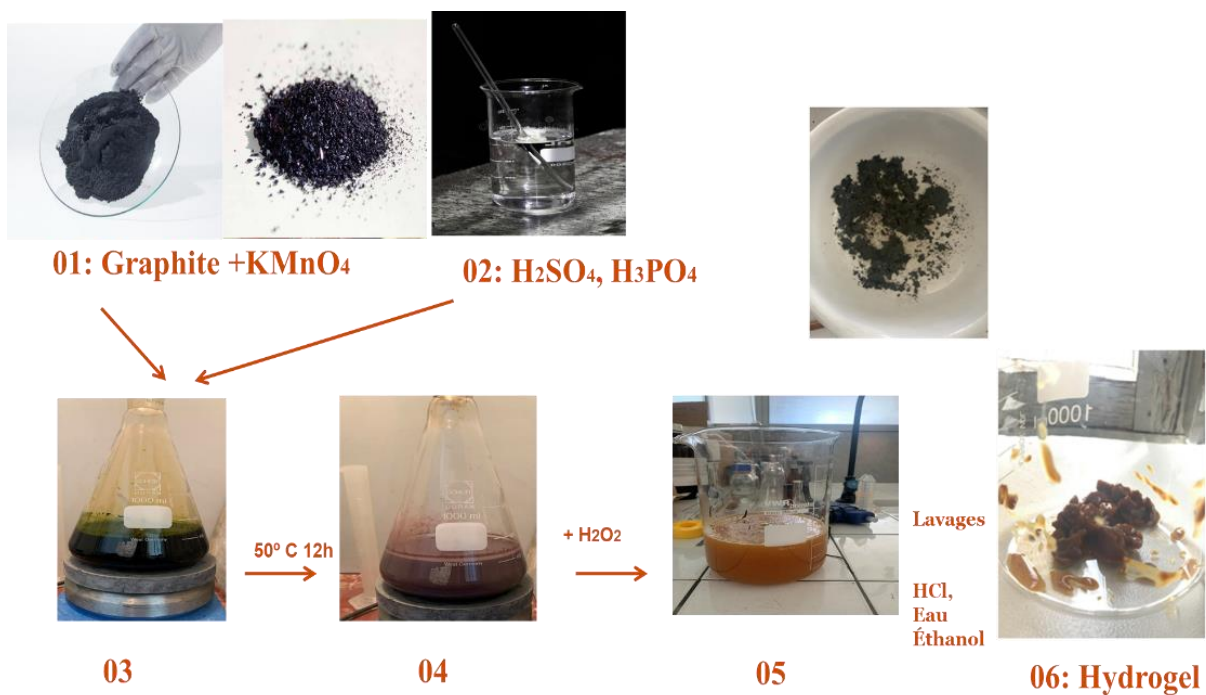


Figure II.2 : Organigramme de la synthèse de l'oxyde de Graphène

5. Synthèse du Polyaniline

La synthèse de la polyaniline a été faite par une oxydation ménagée : la PANI a été préparé en oxydant de l'aniline (0.1 M) dans un milieu dilué contenant du persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, (0.5M). L'aniline a été dissoute dans de l'HCl 1 M. La polymérisation a été initiée par l'ajout goutte à goutte de l'oxydant. Après 2 heures de réaction, la PANI a été filtré et lavée avec une solution contenant un mélange d'HCl (0.2 M) et d'acétone jusqu'à ce que le filtrat devienne incolore. Ensuite, le filtrat a été séché à l'étuve à 60°C pendant 24 heures, ce qui a permis d'obtenir une poudre fine.



Figure II.3: Etapes de la synthèse de la Polyaniline (PANI).

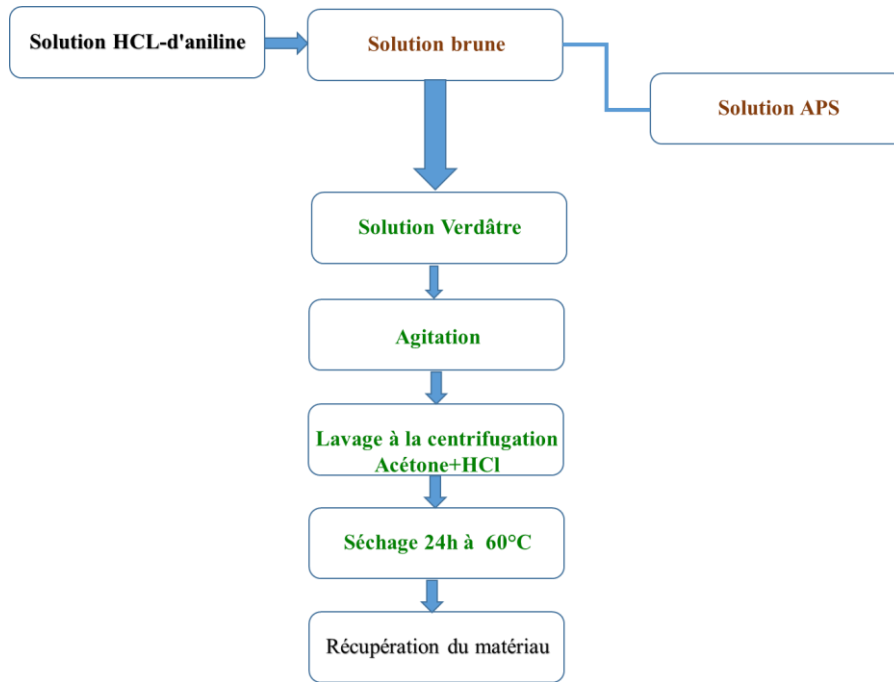


Figure II.4 : Organigramme de la synthèse de Polyaniline

6. Dépôt par drop-casting

C'est une technique utilisée pour déposer une fine couche de matériau sur une surface solide. Cette méthode consiste à déposer goutte à goutte une solution contenant le matériau souhaité sur le substrat, puis à faire évaporer le solvant, laissant ainsi le matériau se déposer uniformément sur la surface. Il permet de créer des films minces de manière contrôlée, avec une épaisseur régulière et une bonne adhérence au substrat.

6.1. Le substrat

Le substrat utilisé dans notre étude est un acier inoxydable de type 304, avec des dimensions de 2 cm². Ce matériau est largement utilisé dans l'industrie et est également connu sous le nom « d'inox A2 ». Il s'agit d'un alliage appartenant à la famille des aciers austénitiques, qui contient généralement entre 16 et 24 % de chrome, jusqu'à 35 % de nickel, ainsi que de faibles proportions de manganèse et de carbone. La variante la plus couramment utilisée de l'acier inoxydable 304, connue sous le nom de "18/8", contient 18 % de chrome et 8 % de nickel.

6.2. Lavage des électrodes

Tous les échantillons coupés furent délicatement disposés dans un récipient dédié. Ils furent soigneusement purifiés à l'aide d'une solution d'acétone par ultrason pendant dix minutes, puis minutieusement rincés avec de l'eau distillée. Les substrats ainsi obtenus furent immergés dans un récipient contenant de l'éthanol, et celui-ci fut par la suite placé une nouvelle fois dans un nettoyeur à ultrasons pendant une durée de dix minutes. La dernière phase de cette procédure de nettoyage consista à effectuer un lavage desdits substrats à l'aide d'eau distillée, afin de

parfaire leur purification. Enfin, ces substrats furent soigneusement séchés et entreposés en vue de futures caractérisations physico-chimiques et électrochimiques.

6.3. Préparation des composites

Le mélange PANI-ZnO-OG a été réalisé selon différentes proportions (tableau II.1 et tableau II.2), tel qu'indiquées dans les tableaux ci-dessous, puis dissous dans le solvant N-méthyl-2-pyrrolidone. La solution obtenue a été soigneusement agitée pendant une durée de 15 minutes.

Tableau II.2 : Composite PANI/ZnO/OG à composition fixe en PANI et OG

L'expérience	PANI	ZnO	OG
1	10mg	0.1 mg	0.2 mg
2	10mg	0.2mg	0.2 mg
3	10mg	0.3mg	0.2 mg
4	10mg	0.4mg	0.2 mg
5	10mg	0.5mg	0.2 mg

Tableau II.3 : Composite PANI/ZnO/OG à composition fixe en PANI et ZnO

L'expérience	PANI	ZnO	OG
1	10mg	0.5 mg	0.1 mg
2	10mg	0.5 mg	0.2 mg
3	10mg	0.5 mg	0.3 mg
4	10mg	0.5 mg	0.4 mg
5	10mg	0.5 mg	0.5 mg

À l'aide d'une seringue, quelques gouttes de cette solution ont été déposées à la surface de l'électrode. Après un processus de séchage approprié, des films minces ont été obtenus.

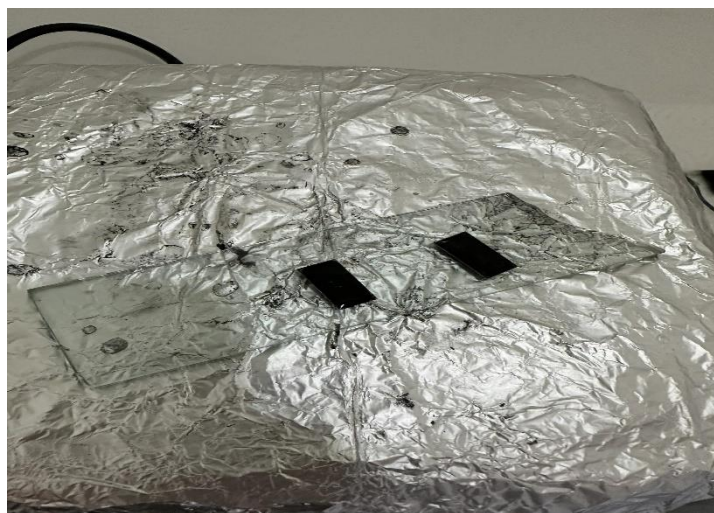


Figure II.5 : Dépôt par drop-coating du mélange PANI-ZnO-OG sur des électrodes en INOX 304.

7. Diffraction des rayons X (DRX)

Le test de la diffraction des rayons X a été effectué au niveau du laboratoire du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA). Les diffractogrammes ont été enregistrés à l'aide de l'instrument D8Advance XRD (BRUKER axs) à température ambiante équipé d'une source de rayonnement Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) et avec des angles 2θ allant de 5° à 80° tel que mentionné sur la figure II.8 annexe 1.

8. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Le test a été effectué au niveau du laboratoire du centre de recherche des technologies Industrielles (CRTI). Des spectres ATR-FTIR ont été enregistrés à l'aide de l'instrument Cary 630 FTIR spectromètre (AGILENT Technologies) à température ambiante pour des nombres d'onde allant de 4000 à 600 cm^{-1} et avec une résolution spectrale de 1 cm^{-1} (figure II.9 annexe 2).

9. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le test a été effectué au niveau du CDTA à l'aide d'un appareil de marque JEOL (voir annexe 3).

10. Montage électrochimique

10.1. Dispositif électrochimique

Les essais électrochimiques ont été réalisés par l'intermédiaire d'un Potentiostat portatif de la marque PALMSENS 4.9 qui se compose de plusieurs éléments fonctionnels. Tout d'abord, il comprend un générateur de courant qui fournit une tension ou un courant constant à l'électrode, permettant ainsi de contrôler le potentiel électrochimique. Ce générateur de courant est généralement basé sur des techniques de rétroaction pour maintenir la valeur cible de tension ou de courant.

Ensuite, cet appareil intègre un système de mesure précis qui enregistre la réponse électrochimique de l'électrode. Il peut mesurer la différence de potentiel (tension) entre l'électrode de travail et une électrode de référence, ainsi que le courant qui circule à travers le circuit électrochimique. Les mesures sont effectuées en temps réel et peuvent être enregistrées et analysées ultérieurement.

Il permet d'étudier et de caractériser les propriétés électrochimiques des électrodes, de comprendre les mécanismes réactionnels, d'optimiser les performances des dispositifs électrochimiques.

10.2. La cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées au moyen d'une cellule en verre Pyrex d'une capacité de 100 ml , comme illustré dans la figure II.10. Cette cellule est équipée d'un couvercle à cinq orifices permettant l'introduction de l'électrode de travail, de l'électrode de référence et de l'électrode auxiliaire.

- **Electrode de travail** : est un métal d'acier inoxydable 304 nu ou recouverte par la couche du polymère synthétisé (figure II.10)
- **Contre Electrode** : est une plaque de platine de 0.48 cm². Elle permet d'imposer le courant qui traverse la cellule, et elle est placée en parallèle à l'électrode de travail pour obtenir une bonne homogénéité du champ électrique et une répartition uniforme du courant.
- **L'électrode de référence** : est une électrode de CALOMEL saturée en KCl. Cette électrode présente un potentiel de +0,21 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). Son rôle est de mesurer ou de contrôler le potentiel de l'électrode de travail. Elle est positionnée à proximité de l'électrode de travail, à une distance d'environ 2 mm, afin de réduire au maximum la chute ohmique induite par l'électrolyte.

10.3. Electrodeposition

L'électrodeposition a été effectuée en raison de la détérioration de l'électrode contenant le composite dans l'électrolyte H₂SO₄ 1M, justifiant ainsi la nécessité de procéder à une électrodeposition au lieu d'un dépôt drop-casting pour la caractérisation électrochimique.

Préparation de la solution d'électrolyte : Une solution d'électrolyte a été préparée en mélangeant soigneusement 1M d'acide sulfurique et 0.5M d'aniline dans un bécher propre. L'agitation de la solution a assuré son homogénéité.

Préparation de l'électrode de travail : Avant l'électrodeposition, l'électrode a été minutieusement nettoyée par rinçage à l'éthanol et à l'eau DI, puis séchée à l'air ou à l'aide d'un flux d'azote.

Assemblage de la cellule électrochimique : La cellule électrochimique (figure II.10) a été assemblée en plaçant l'électrode de travail, une contre-électrode en platine et une référence (électrode de Calomel) dans une cellule électrochimique en verre. L'électrode de travail a été immergée dans la solution d'électrolyte préparée.

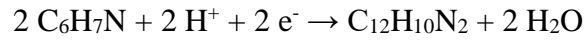
Réglage des paramètres expérimentaux : Les paramètres expérimentaux ont été ajustés avant l'électrodeposition. Un potentiel électrique de -0.2 à 1V a été appliqué, avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

Électrodeposition : Une fois les paramètres réglés, l'électrodeposition a été réalisée en appliquant un potentiel électrique approprié à la cellule électrochimique pendant une durée déterminée. Au cours de ces 10 et 25 cycles, une réaction d'oxydation s'est produite à l'anode, convertissant l'aniline en cations radicalaires qui ont polymérisé pour former des chaînes de PANI. Ces chaînes se sont déposées sur l'électrode de travail, formant un mince film de PANI. Ensuite, 0.05g de ZnO a été ajouté à la cellule pour continuer l'électrodeposition, suivi de l'ajout de 0.02g d'OG pour une durée similaire.

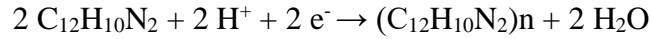
(Les proportions de ZnO et d'OG ont été déterminées en se basant sur des études antérieures qui ont établi que ces quantités étaient optimales par rapport à la quantité de PANI, soit 5% de ZnO et 2% d'OG), [6-8].

Lors de l'électrodéposition de PANI (polyaniline), la réaction électrochimique se déroule selon les étapes suivantes :

Étape 1 : Oxydation de l'aniline

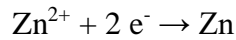


Étape 2 : Formation des dimères de polyaniline

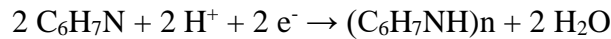


La formation de PANI/ZnO (nanocomposites de polyaniline et d'oxyde de zinc) implique l'introduction d'oxyde de zinc dans la matrice de polyaniline. Les réactions électrochimiques se produisent comme suit :

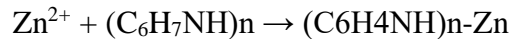
Étape 1 : Réduction de Zn^{2+} à Zn sur la surface de l'électrode



Étape 2 : Polymérisation de l'aniline pour former la polyaniline

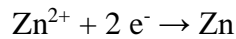


Étape 3 : Dépôt simultané de Zn et de polyaniline

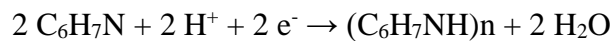


La présence d'oxyde de graphène ajoute une dimension supplémentaire à la réaction électrochimique. Les réactions électrochimiques se produisent comme suit :

Étape 1 : Réduction de Zn^{2+} à Zn sur la surface de l'électrode



Étape 2 : Polymérisation de l'aniline pour former la polyaniline



Étape 3 : Adsorption de l'oxyde de graphène sur la surface de l'électrode

Étape 4 : Dépôt simultané de Zn, de polyaniline et d'oxyde de graphène



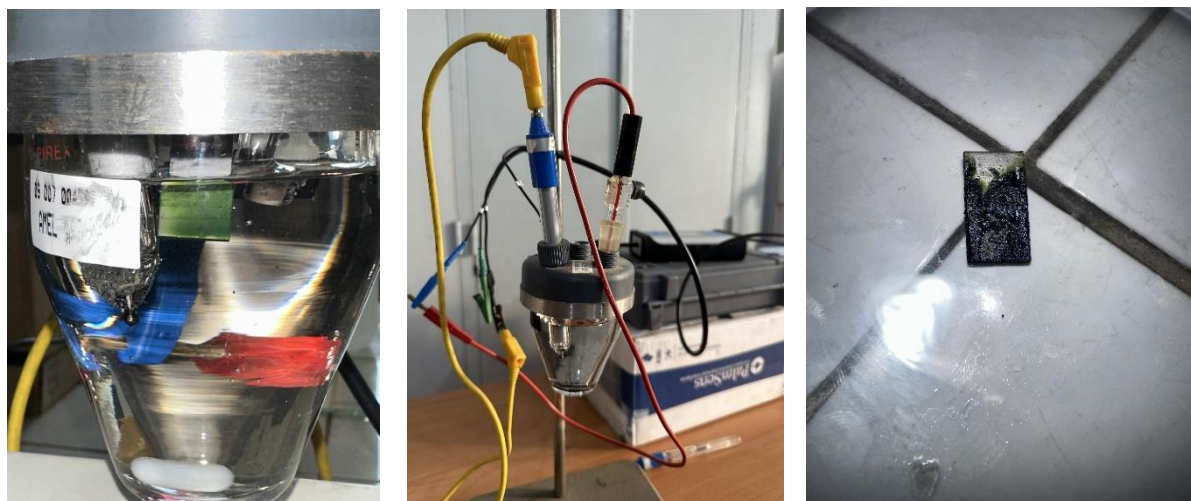


Figure II.6 : Electrodeposition et caractérisation électrochimique de l'électrode

Chapitre III : Résultats et discussion

1. Caractérisation physico-chimique des composés

1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

1.1.1. Oxyde de Zinc (ZnO)

Les propriétés structurales des particules d'oxyde de zinc ont été étudiées en utilisant une technique d'analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur un diffractomètre à rayons X équipé d'une source de rayonnement Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) et avec des angles 2θ allant de 10° à 80° .

La figure III.1 présente les diffractogrammes obtenus par DRX pour les nanoparticules de ZnO synthétisées. L'observation claire des pics de diffraction dans l'ensemble des spectres d'échantillons confirme la présence de différents plans cristallins tels que $31.85^\circ, 34.5^\circ, 36.3^\circ, 42.7^\circ, 47.6^\circ, 56.6^\circ, 69.1^\circ$, et à partir de la littérature, l'indice de Miller de ces pics sont (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112), ce qui confirme la structure hexagonale du ZnO [4].

De ces trois pics de diffraction (100), (002) et (101), indiquant la présence de plusieurs orientations aux couches minces de ZnO ainsi la mise en évidence d'une structure hexagonale Wurtzite [5].

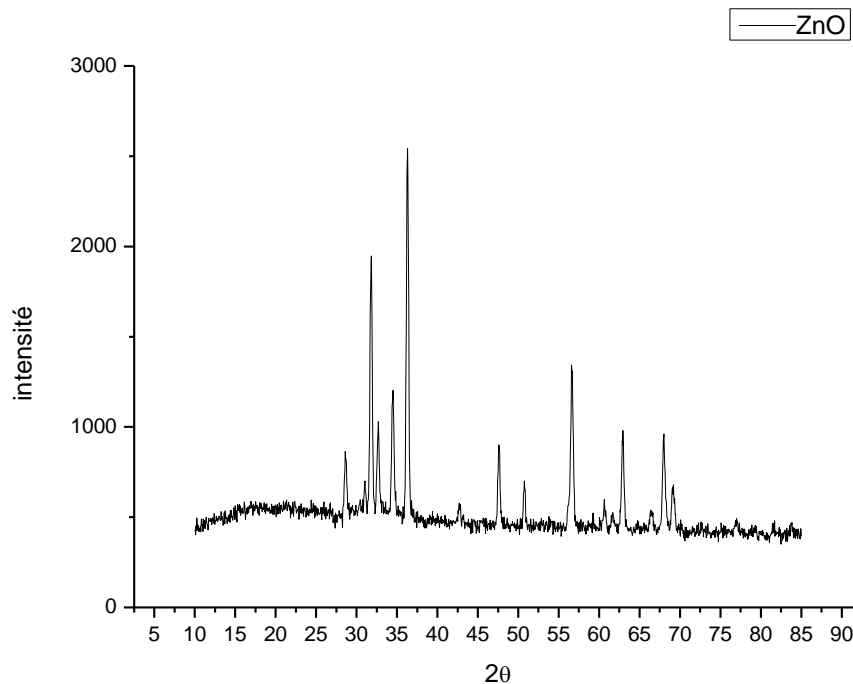


Figure III.1 : Caractérisation des nanoparticules de ZnO par DRX

1.1.2. Polyaniline (PANI)

Les propriétés structurales du Polyaniline ont été étudiées en utilisant les mêmes conditions de la diffraction des rayons X (DRX) avec des angles 2θ allant de 5° à 80° .

La PANI, tout comme la plupart des polymères conducteurs à l'état neutre, est principalement amorphe. Comme le montre la Figure III.2, le spectre de diffraction des rayons X de la polyaniline présente principalement un halo aux grands angles, avec une diffraction localisée autour de 25.95° , ce qui est la caractéristique d'un polymère amorphe ainsi comme l'indique l'étude menée par [7] la PANI synthétisée est d'une structure amorphe.

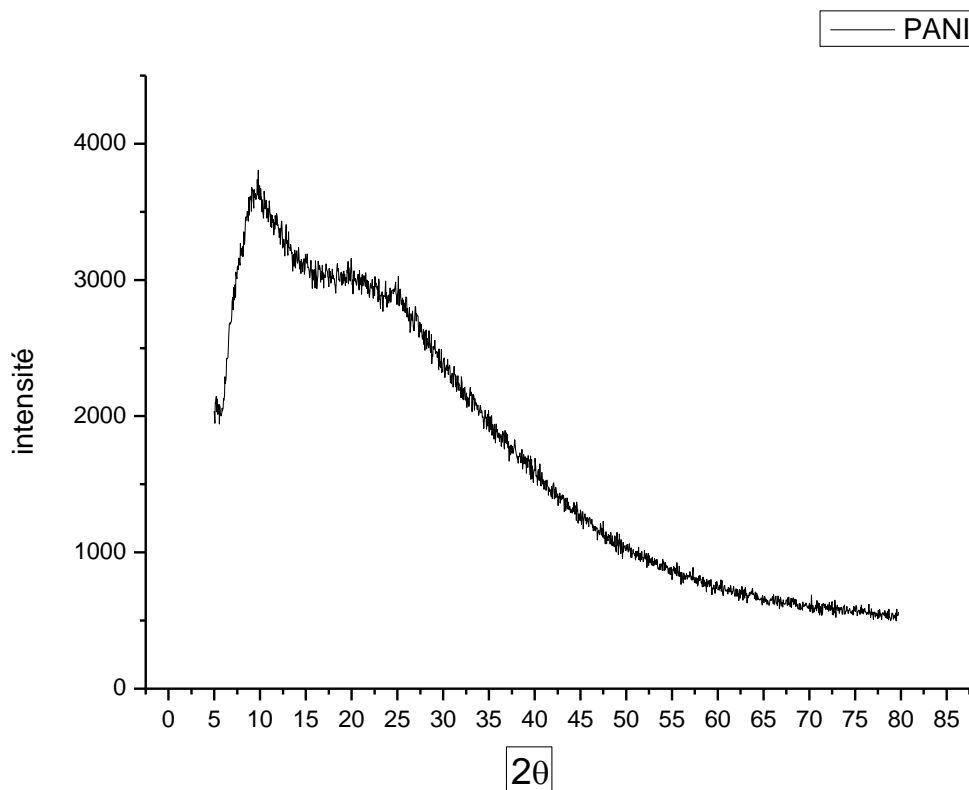


Figure III.2 : Caractérisation du Polyaniline par DRX

1.1.3. Oxyde de Graphène (OG)

Les propriétés structurales de l'Oxyde de Graphène ont été étudiées en utilisant les mêmes conditions de la diffraction des rayons X (DRX) avec des angles 2θ allant de 5° à 80° .

Les diffractogrammes obtenus ont révélé des pics caractéristiques correspondant à la structure cristalline de l'oxyde de graphène, le pic de diffraction net à $11,2^\circ$ avec l'indice de Miller (001) démontre la nature cristalline de l'échantillon. Ce pic de diffraction est suffisant pour caractériser l'OG avec une distance interplanaire de $7,8 \text{ \AA}$.

Ces résultats en parfaite concordance avec la littérature [8].

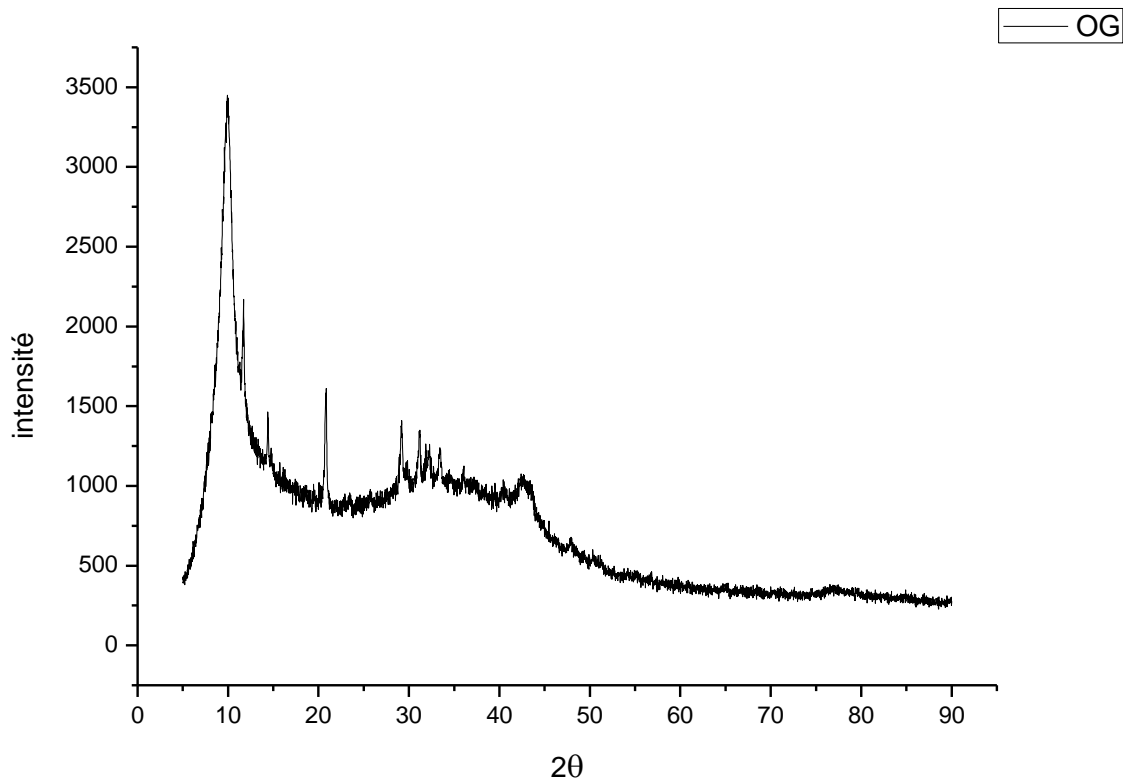


Figure III.3 : Caractérisation de l'Oxyde de Graphène par DRX

1.1.4. Composite (PANI/OG/ZnO)

- **Composite 1**

Dans cette étude, une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée afin d'investiguer la pureté de phase des échantillons préparés. Les spectres DRX de GO/PANI/ZnO, pour différents dosages du tableau II.1, sont présentés dans la Figure III.4.

À partir de cette figure, on observe le pic du GO où 2θ est $10,85^\circ$. Ces distances sont principalement dues à l'intercalation pendant le processus d'oxydation. [9].

Des pics de diffraction ont été observés aux valeurs 2θ de selon la caractérisation précédente du ZnO, il a été identifié que les valeurs $35,83$ degrés et $43,25$ degrés correspondent à (101) et (102).

Enfin, pour la PANI son pic a été bien observé aux alentours 2θ de $26,75$ degrés,

Certains articles démontrent que les pics caractéristiques de l'oxyde de graphène (OG) et du ZnO ont complètement disparu à cause de la dispersion du PANI autour des feuilles d'OG et du ZnO [10]. Mais d'autres démontrent le contraire que tous les pics de chaque composé peuvent être observés comme le cas de [11] où la PANI peut s'accommoder avec les nanoparticules de ZnO et OG.

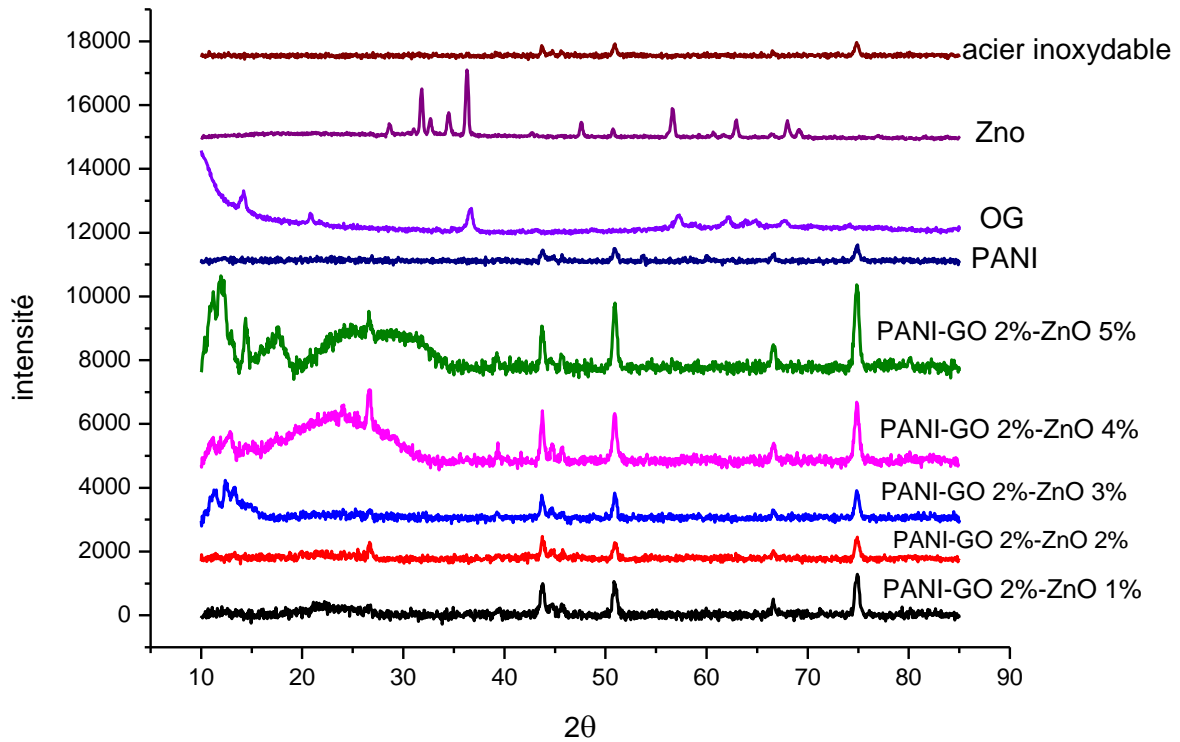


Figure III.4 : Caractérisation du composite 1 par DRX

- Composite 2

Les spectres DRX de GO/PANI/ZnO, pour différents dosages à une quantité de ZnO fixés du tableau II.2, sont présentés dans la Figure III.5.

Le pic du GO varie d'une courbe à l'autre mais se situe dans la plage des angles 2θ entre 10,85 et 11,9 degrés. Ces valeurs correspondent principalement à l'intercalation lors du processus d'oxydation. [9]

Des pics de diffraction ont également été observés à des angles 2θ spécifiques pour le ZnO. Les valeurs de 36,45 degrés et 43,9 degrés ont été identifiées comme correspondant aux plans cristallins (101) et (102) du ZnO.

En ce qui concerne la PANI, son pic caractéristique a été observé autour de 26,7 degrés d'angle 2θ .

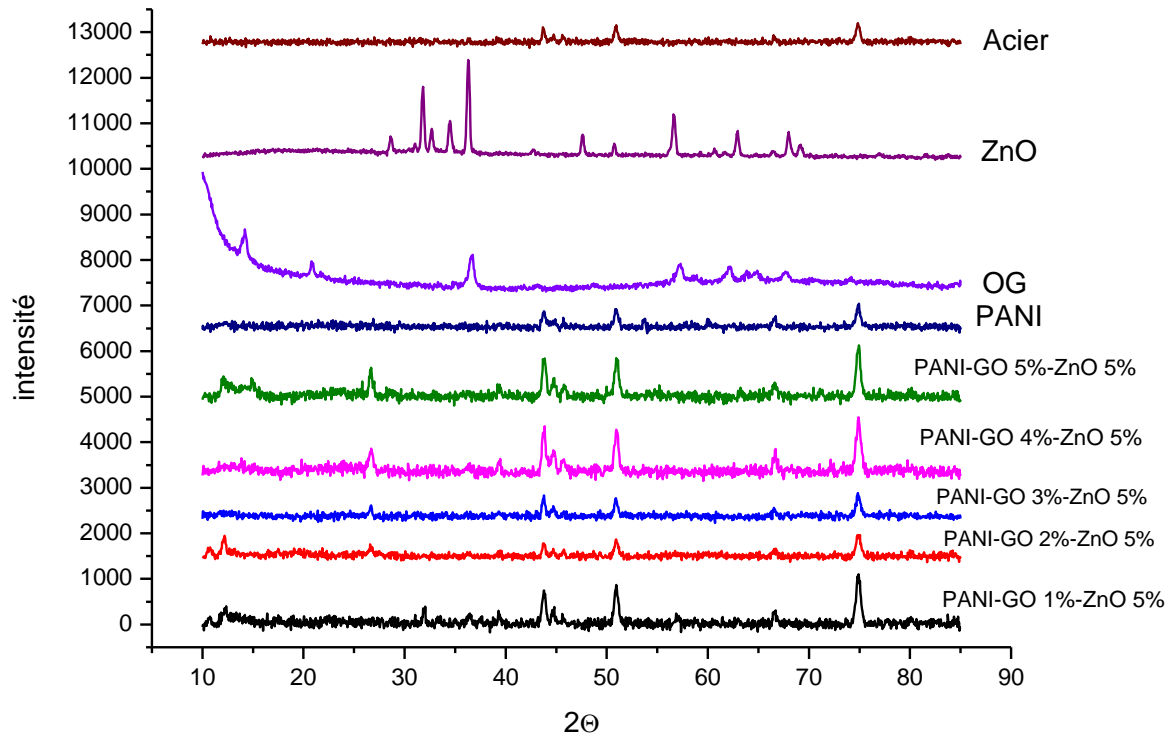


Figure III.5 : Caractérisation du composite 2 par DRX

1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

1.2.1. Oxyde de zinc (ZnO)

Le spectre FTIR de ZnO a été enregistré dans la plage de 600 à 4000 cm^{-1} est présenté dans la Figure. À partir du spectre FTIR, différents groupes fonctionnels et liaisons métal-oxyde présents dans le composé ont été analysés.

A partir des articles [12] [13], les pics obtenus sont en concordances avec les groupes fonctionnels du ZnO.

- Pic à environ 671 cm^{-1} : Ce pic est lié à la vibration de l'oxygène non lié dans la structure de ZnO.
- Pic à environ 3319 cm^{-1} : Ce pic correspond à l'étirement de liaison -OH d'un groupe hydroxyle (-OH). Il est généralement associé aux propriétés hygroscopiques du ZnO.

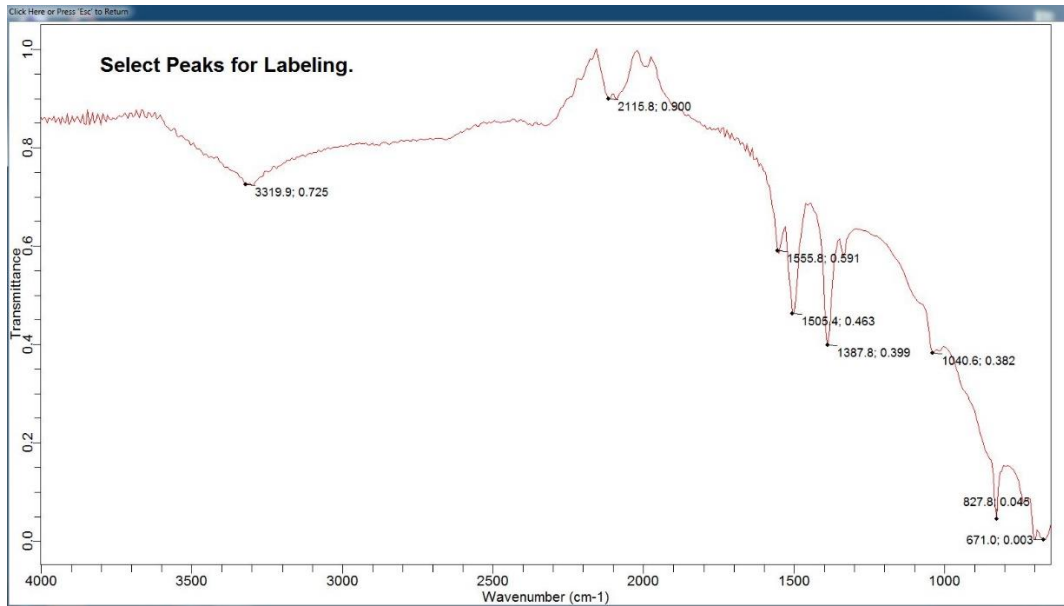


Figure III.6 : Caractérisation des nanoparticules de ZnO par FTIR

1.2.2. Oxyde de Graphène

La spectroscopie FTIR a été utilisée pour détecter les groupes fonctionnels de l'OG. Plusieurs modes typiques correspondant aux groupes contenant de l'oxygène ont été détectés. Les pics entre 1 200 cm⁻¹ et 1 400 cm⁻¹ sont liés à la vibration d'étirement C-OH. Les bandes apparues à 1 729 cm⁻¹ correspondent à des molécules d'eau adsorbées, indiquant les propriétés hydrophiles du graphène oxyde. Les pics autour de 3 400 cm⁻¹ proviennent de la vibration d'étirement O-H. Le pic résultant de la vibration d'étirement C-H autour de 2 670 cm⁻¹ a été observé [15].

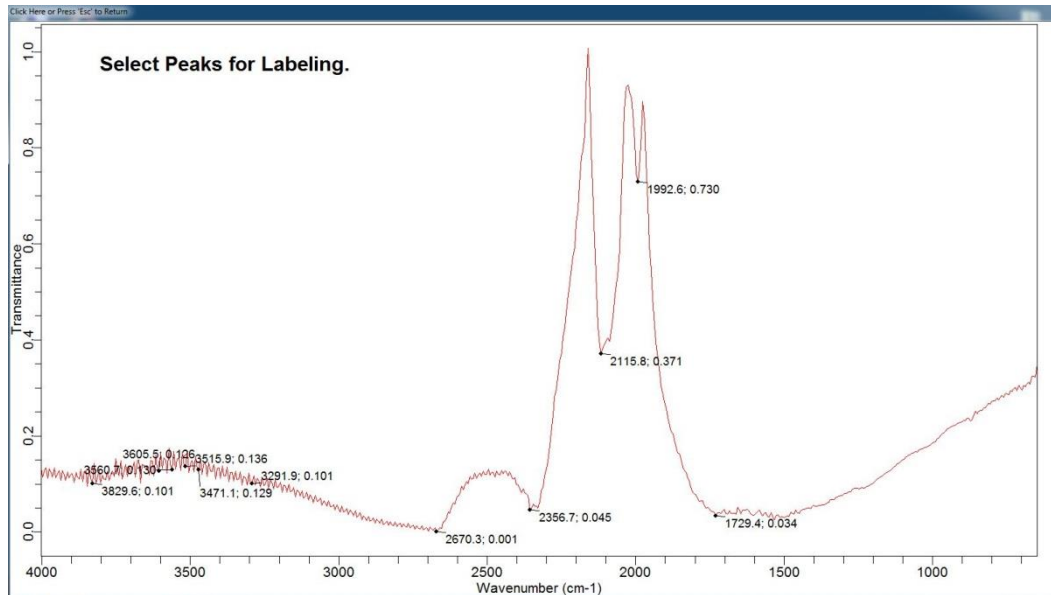


Figure III.7 : Caractérisation des nanoparticules de l'OG par FTIR

1.2.3. PANI

Les spectres FTIR obtenus ont révélé des bandes caractéristiques correspondant aux vibrations moléculaires spécifiques du PANI. Parmi les principales bandes observées, on peut citer la bande d'absorption située autour de 1662 cm⁻¹, correspondant aux vibrations de stretching des liaisons C=C aromatiques présentes dans la structure du PANI.

D'autres bandes d'absorption significatives apparaissent dans la plage de 1000 à 1500 cm⁻¹ plus précisément à 1371,66 cm⁻¹ ce qui correspond aux vibrations de stretching des liaisons C-N et C-H présentes dans les cycles benzoïdes et quinonoïdes de la structure PANI. [13]

L'analyse des spectres FTIR a également permis d'observer des variations de l'intensité et de la position des bandes d'absorption en fonction des conditions de synthèse du PANI.

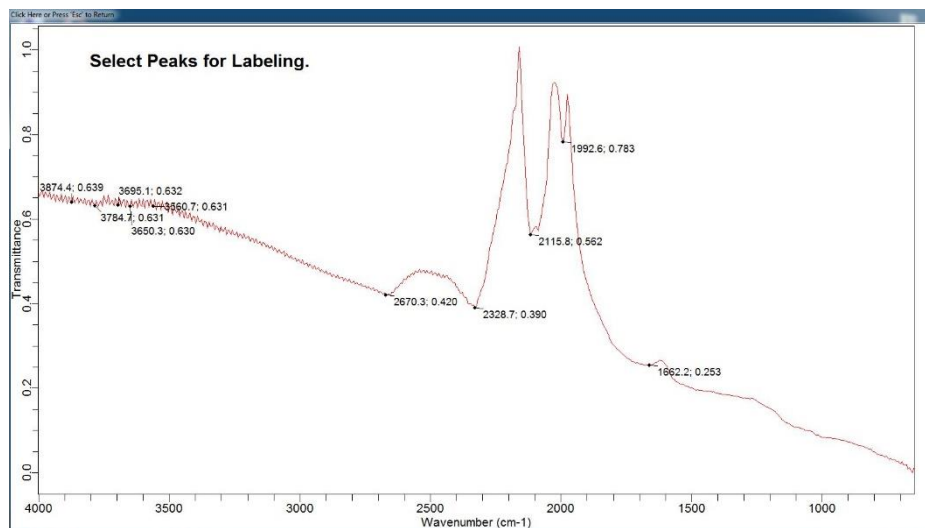


Figure III.8 : Caractérisation des nanoparticules de PANI par FTIR

1.2.4. Composite

La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) du composite PANI/ZnO/OG a révélé des informations précieuses sur sa structure et sa composition. La technique FTIR permet d'analyser les vibrations moléculaires des composés présents dans le matériau.

Dans le cas du composite PANI/ZnO/OG, l'observation des spectres FTIR a montré que les bandes d'absorption caractéristiques de la polyaniline (PANI) étaient prédominantes par rapport aux autres composants. Ce phénomène indique que le PANI a pris le dessus dans la composition du composite, l'observation d'une intensité d'absorption plus élevée pour le PANI témoigne de sa contribution significative aux vibrations moléculaires détectées par la spectroscopie infrarouge.

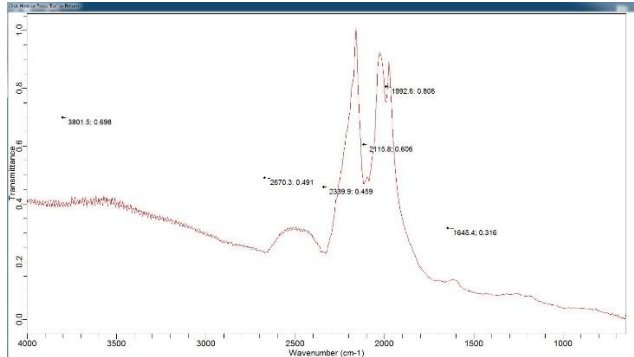
Cette supériorité du PANI en termes d'intensité d'absorption peut être attribuée à sa structure chimique particulière. Le PANI est constitué de cycles benzoïdes et quinonoïdes qui confèrent au polymère des propriétés électroactives uniques. Ces cycles benzoïdes et quinonoïdes engendrent des vibrations spécifiques dans la région infrarouge du spectre, ce qui se traduit par l'apparition de pics d'absorption distincts lors de l'analyse FTIR. Ainsi, la présence prédominante du PANI dans le spectre FTIR du composite ternaire suggère que sa contribution aux vibrations moléculaires est plus prépondérante que celle des autres composants tels que le ZnO et l'OG.

Pour donner plus d'explication, il est nécessaire de considérer les interactions entre les différents composants. Le PANI, en raison de sa structure conductrice et de ses propriétés électroactives, a la capacité de former des liaisons chimiques avec les nanocomposites de ZnO et d'oxyde de graphène (OG). Ces interactions favorisent l'incorporation des nanocomposites dans la matrice du PANI [9] [10] [16].

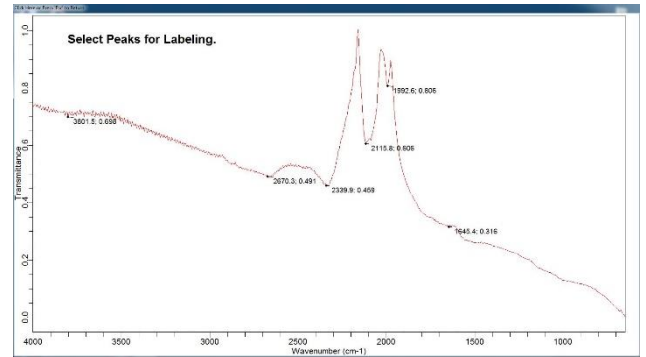
De plus, le PANI présente une grande affinité pour les charges électriques et une forte capacité d'adsorption, ce qui lui permet d'interagir de manière préférentielle avec les nanocomposites, conduisant ainsi à une prédominance du PANI dans la composition du composite.

Aussi, au contraire de la DRX qui démontre les formes cristallographiques des composés, le FTIR lui a pour but de déterminer les groupes fonctionnels des composés, c'est donc cela que malgré la présence des nanocomposites de ZnO et d'OG, le PANI a joué un rôle central dans la structure du composite PANI/ZnO/OG.

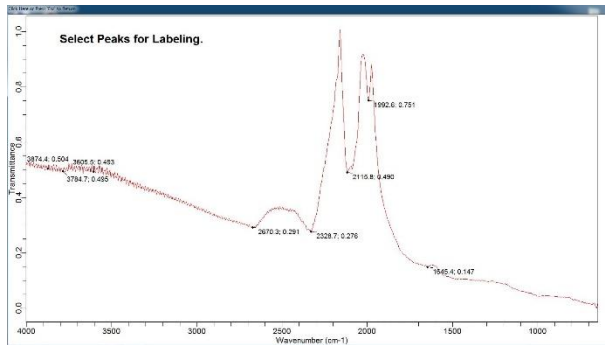
Cette observation met en évidence l'importance du PANI en tant que matrice conductrice et électroactive, soulignant ses contributions essentielles aux propriétés électrochimiques et aux performances globales du composite.



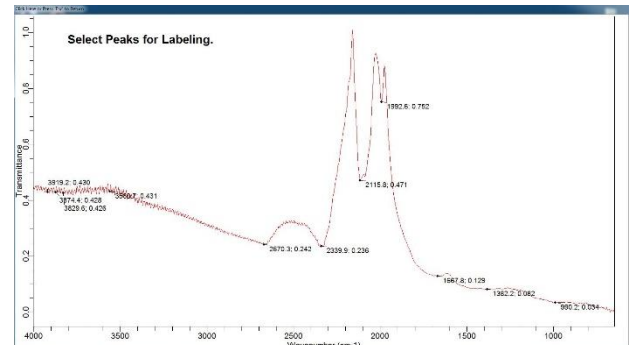
a. PANI-GO 2%-ZnO 1%



b. PANI-GO 1%-ZnO 5%



c. PANI-GO 2%-ZnO 5%



d. PANI-GO 5%-ZnO 5%

Figure III.9 : Caractérisation du composite à différentes quantités par FTIR

1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

1.3.1. Composites à différentes proportions

La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée pour analyser en détail le composite PANI/ZnO/OG. Les échantillons ont été préparés en déposant une fine couche du composite sur une surface appropriée, suivie d'un processus de séchage adéquat. Les images MEB ont révélé une surface irrégulière des électrodes, permettant d'observer en détail la distribution des particules de ZnO et d'oxyde de graphène.

L'analyse des images MEB a montré une incorporation des nanocomposites de PANI/ZnO/OG dans la matrice de la polyaniline comme est indiqué dans la Figure III.11. Les particules de ZnO et d'oxyde de graphène témoignent d'une dispersion aléatoire des matériaux dans la matrice.

polymère. De plus, des structures en réseau et des pores interconnectés ont été observés, favorisant la diffusion des espèces électroactives et améliorant la surface spécifique de l'électrode.

Cette caractérisation approfondie a permis de visualiser et de confirmer à partir des études antérieures [11], [17] la morphologie et la structure du composite PANI/ZnO/OG. Les images MEB ont fourni des informations précieuses sur la répartition des nanoparticules et des structures poreuses, essentielles pour comprendre les propriétés électrochimiques et la performance de l'électrode. Ces résultats renforcent la conviction que le composite PANI/ZnO/OG présente un potentiel prometteur en tant que matériau d'électrode pour les applications de stockage d'énergie.

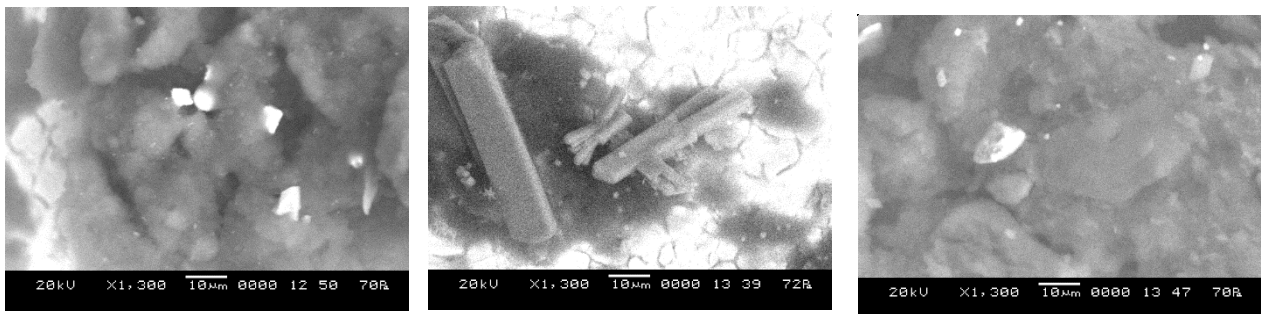


Figure III.10 : Images MEB (X1,300) des échantillons du composite

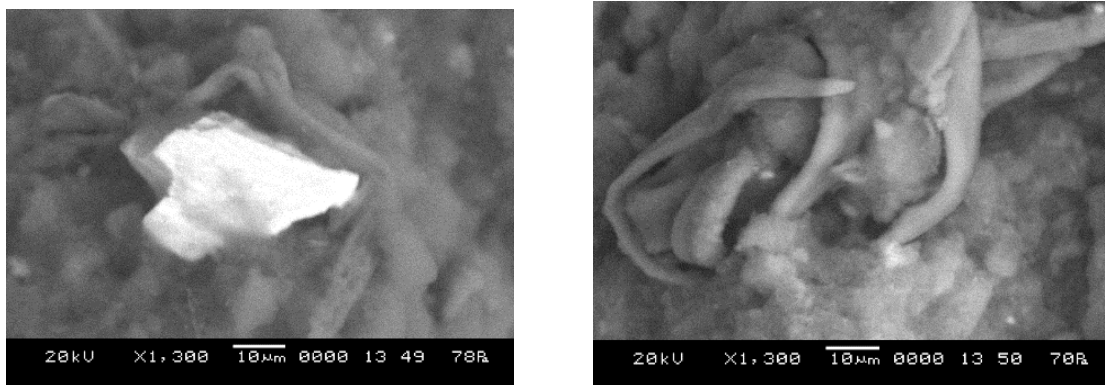


Figure II.11 : Images MEB (X1,300) des échantillons du composite

2. Caractérisation électrochimique

2.1. Résultats électrodéposition

On remarque qu'à chaque fois que le nombre de cycles augmente le poids du dépôt sur l'électrode en inox augmente. Ceci est dû à l'accumulation progressive de matière sur la surface de l'échantillon. Lors du processus de dépôt électrochimique, chaque cycle implique une réaction d'oxydation et de réduction qui conduit à la formation d'une couche de matériau sur l'électrode de travail.

À chaque cycle, une quantité de matériau est électrodéposée, ce qui contribue à l'augmentation du poids du dépôt. Par conséquent, à mesure que le nombre de cycles augmente, la quantité de matériau déposée s'accumule, ce qui se traduit par une augmentation du poids total du dépôt (tableau III.1).

Cette observation met en évidence la corrélation entre le nombre de cycles et le poids du dépôt, soulignant que le processus de dépôt électrochimique est progressif et cumulatif.

Tableau III.1 : Résultat de l'électrodéposition à différent cycle

	10 cycles	12 cycles	25 cycles
Masse à vide (g)	1.4912	1.4913	1,4914
Avec PANI (g)	1.5120	1.5646	1,5918
Masse PANI (électro)déposé en g	0.0208	0.0733	0.1004
Avec PANI/ZnO (g)	1.5416	1.5761	1,6248
Masse PANI/ZnO (électro)déposé en g	0.0504 (29.6 mg ZnO)	0.0848 (11,5 mg de ZnO)	0.1334 (33 mg de ZnO)
Avec PANI/ZnO/OG (g)	1.5501	1.5900	1,632
Masse PANI/ZnO/OG (électro)déposé en g	0.0589 (8.5 mg correspondant à l'OG)	0.0987 (14 mg correspondant à l'OG)	0.1406 (7.2 mg correspondant à l'OG)

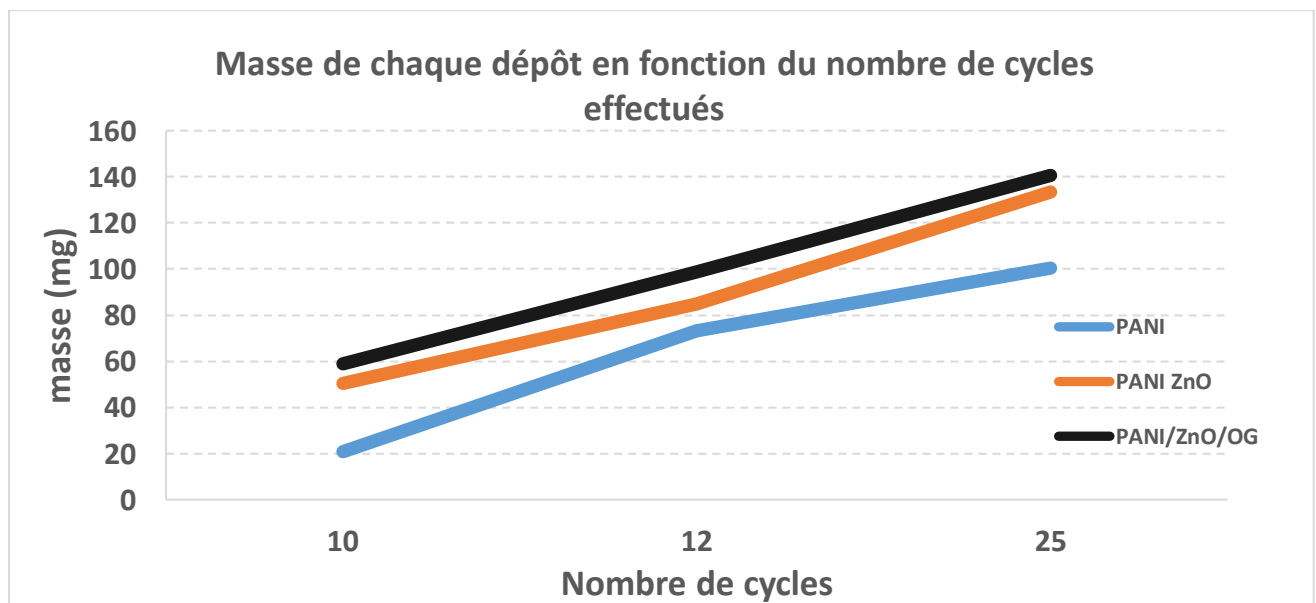


Figure III.12 : Masse des électrodes à différent cycle

2.2. Voltampérométrie cyclique (VC)

Les courbes des composites PANI, PANI/ZnO et PANI/ZnO/GO, mesurées à une vitesse de balayage de 0,01 V/s, présentent les caractéristiques suivantes.

- **PANI**

Au début de la voltampérométrie cyclique, on observe une augmentation rapide du courant, ce qui est généralement attribué à la formation de la double couche électrochimique à la surface de l'électrode. Cette double couche est formée par l'adsorption d'ions ou de molécules de l'électrolyte sur la surface de l'électrode. Les courbes de voltampérométrie cyclique (CV) de l'électrode PANI montrent un pic d'oxydation et un pic de réduction, ce qui suggère une réaction électrochimique réversible et des transitions entre différents états d'oxydation du PANI. Cela indique également la capacité du PANI à stocker et libérer des charges électriques lors des processus d'oxydation et de réduction, ce qui est bénéfique pour notre application. Les pics sont intenses et bien définis ce qui indique une réactivité élevée des espèces électroactives.

- **PANI/ZnO**

Parallèlement, la présence d'un pic d'oxydation et un pic de réduction dans le composite PANI/ZnO peut fournir des informations sur les processus électrochimiques qui se produisent dans le matériau.

Le pic d'oxydation indique une réaction d'oxydation se produisant à l'anode pendant le processus électrochimique. Il peut être attribué à la formation d'une oxydation du composites PANI/ZnO. Cette réaction d'oxydation conduit à la formation de cations radicalaires ou de groupes fonctionnels oxydés.

Le pic de réduction suggère la présence d'un processus rédox distincts se produisant à la cathode. Ça correspond à une réaction électrochimique spécifique impliquant des espèces présentes dans le composite. Cette réaction de réduction peut impliquer la réduction du composite PANI/ZnO.

- **PANI/ZnO/OG**

Les courbes PANI/ZnO/GO révèlent un pic d'oxydation et deux pics de réduction. Le pic d'oxydation observé indique la réaction d'oxydation d'une espèce électroactive présente dans le composite. Ce pic peut correspondre à l'oxydation de PANI/ZnO/OG car on constate l'augmentation de ce dernier par rapport au pic du graph précédent. L'oxydation peut entraîner la perte d'électrons et la formation de cations radicalaires ou de radicaux libres.

Les deux pics de réduction indiquent des réactions de réduction associées à des processus rédox réversibles dans le composite. Ces pics peuvent correspondre à la réduction des cations radicalaires formés lors de la réaction d'oxydation, qui conduit à la régénération de l'espèce

initiale. Les réactions de réduction impliquent le ZnO et l'OG, qui subissent des processus rédox réversibles.

L'observation de deux pics de réduction plutôt qu'un seul suggère la présence de deux processus de réduction distincts dans le composite. C'est-à-dire que l'ancien pic de réduction est associé au PANI/ZnO et le nouveau est associé au composite ternaire PANI/ZnO/GO

L'ensemble de ces réactions électrochimiques réversibles (oxydation et réduction) peut être utilisé pour stocker et libérer de l'énergie électrique dans le composite PANI/ZnO/OG. La présence de multiples pics d'oxydation et de réduction indique la capacité du composite à réaliser des réactions électrochimiques réversibles, ce qui est essentiel pour le fonctionnement des dispositifs de stockage d'énergie tels que les supercondensateurs [11] [18].

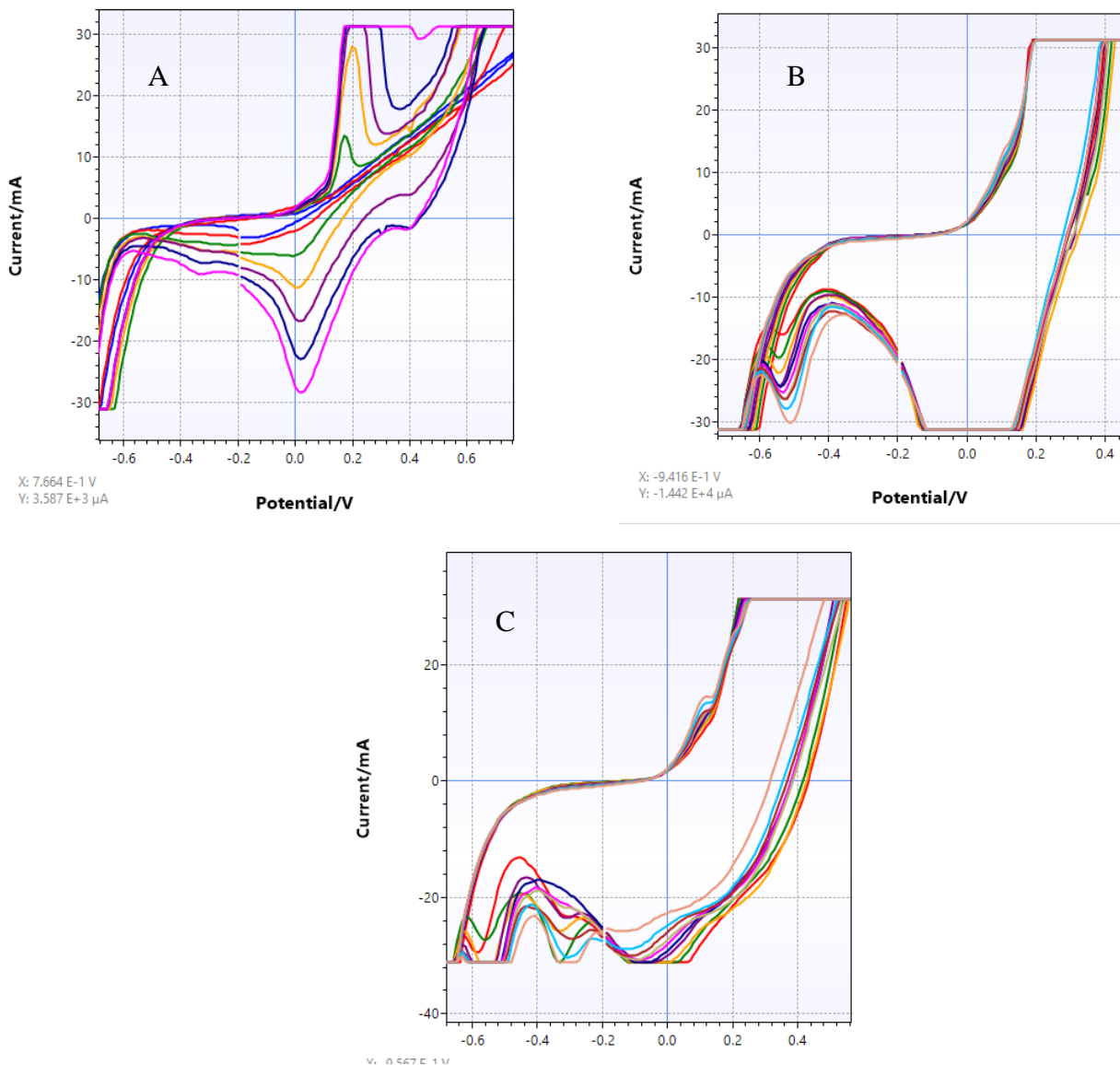


Figure III.13 : Voltampérométrie cyclique de : A.PANI - B.PANI/ZnO - C. PANI/ZnO/OG

2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

2.2.1. PANI

L'examen du module d'impédance en fonction de la fréquence permet de détecter les différentes composantes électrochimiques du PANI à partir d'une plage de fréquence de 0,01 Hz à 100 kHz, en utilisant des systèmes à trois électrodes dans des solutions de H₂SO₄ 1M, avec une amplitude de signal sinusoïdal de 10 mV. La figure III.14, présente les diagrammes de Nyquist, la fréquence en fonction de la phase et de l'impédance ainsi que le circuit équivalent de l'interface acier inoxydable/H₂SO₄ à 1M.

- La résistance 1 représente la résistance de transfert des charges à l'interface entre l'acier inoxydable et l'électrolyte H₂SO₄. Elle indique la difficulté du transfert des charges électriques à travers cette interface. Une résistance plus élevée peut être associée à une mauvaise conductivité et à une limitation du transfert des charges.
- La résistance 2 est la résistance de diffusion associée aux processus de transport des espèces électroactives à l'intérieur du PANI. Elle est influencée par des phénomènes tels que la diffusion des ions et des molécules à travers le matériau. Une valeur plus élevée de cette résistance peut indiquer une limitation de la diffusion des espèces et une réduction de la réactivité du PANI.
- La capacitance est associée à la capacité de stockage d'énergie du PANI. Elle représente la capacité du matériau à accumuler et à libérer des charges électriques lors d'un processus de charge et de décharge. Une valeur plus élevée de la capacitance indique une capacité de stockage d'énergie plus importante, ce qui peut être bénéfique pour les applications de stockage électrochimique telles que les supercondensateurs. [11], [17-18].

Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques obtenus par SIE pour PANI

Fixed	Element	Fitted Value	Min Value	Max Value	Unit	Error%
False	R 1	0.915	1.00E-6	1.00E+12	Ω	8.625
False	R 2	32.46	1.00E-6	1.00E+12	Ω	6.389
False	C 1	1.898E-4	1.00E-12	1.00E-3	F	9.280
	Chi-Squared:	0.1216	Iterations:	13		

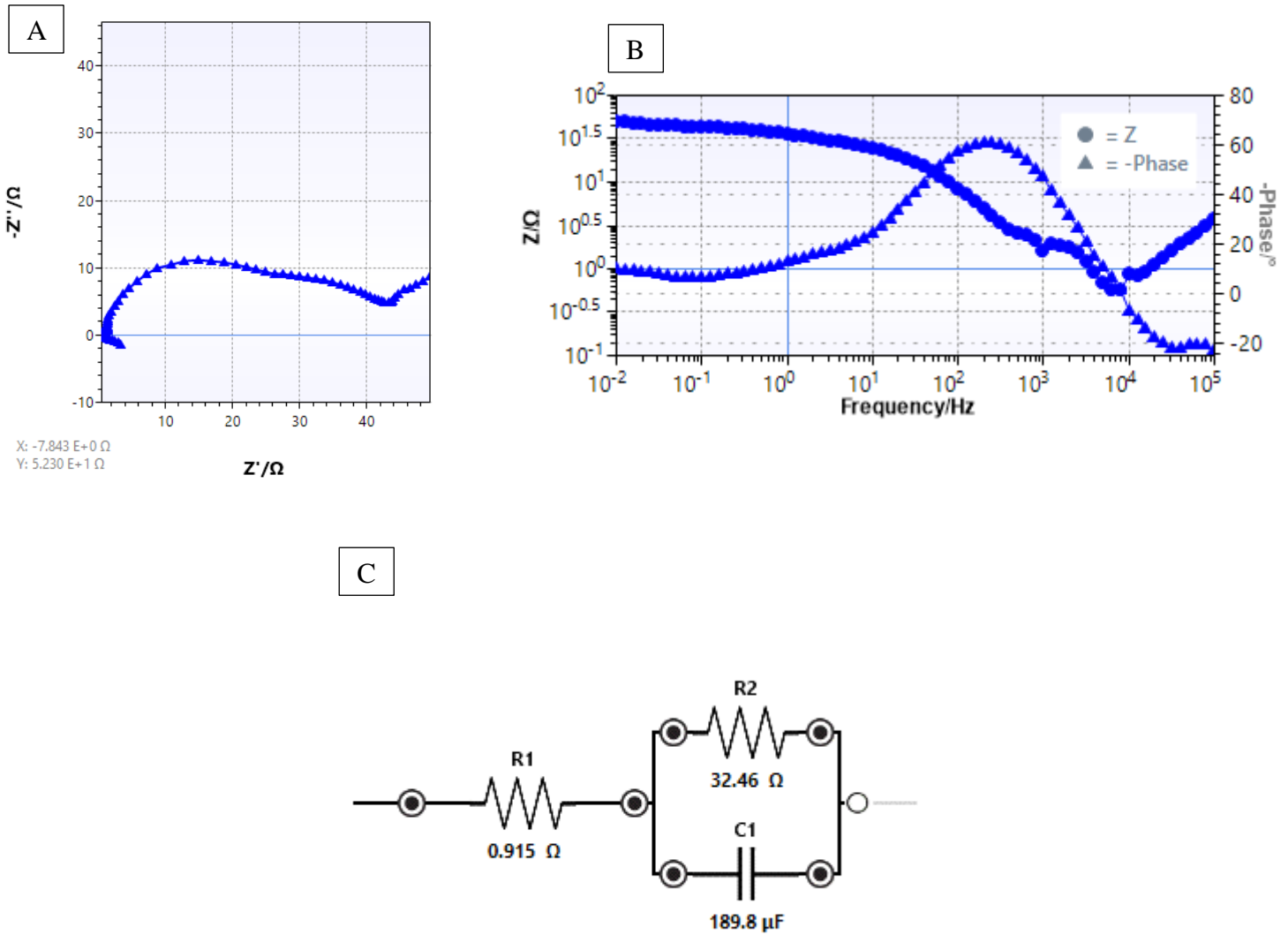


Figure III.14 : Spectroscopie d'impédance électrochimique du PANI : A. diagramme de Nyquist - B. diagramme de BODE - C. Simulation en circuit électrique

2.2.2. PANI/ZnO

L'interprétation de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) du composite PANI/ZnO implique l'analyse des données d'impédance obtenues à partir des mesures expérimentales spécifiques à cette électrode.

Une boucle semi-circulaire est observée dans le tracé du module d'impédance en fonction de la fréquence, le diamètre du demi-cercle (résistance au transfert de charges, R_{tc} , à l'interface électrolyte/électrode) est bien plus grand après cyclage.

- La résistance 1 représente toujours la résistance de transfert des charges à l'interface entre l'acier inoxydable et l'électrolyte H₂SO₄. Cependant, une légère augmentation de cette résistance peut être observée par rapport au composite PANI seul. Cela peut indiquer une interface légèrement moins conductrice ou une modification des processus de transfert des charges en raison de la présence de ZnO.
- La résistance 2 est la résistance de diffusion associée aux processus de transport des espèces électroactives à l'intérieur du composite PANI/ZnO. Dans ce cas, une diminution significative de la résistance 2 est observée par rapport au PANI seul. Cela suggère que l'ajout de ZnO améliore la conductivité et facilite la diffusion des espèces à travers le matériau composite.
- La capacitance reste la mesure de la capacité de stockage d'énergie du composite PANI/ZnO. Bien qu'elle soit légèrement réduite par rapport au PANI seul, elle indique toujours une capacité de stockage d'énergie raisonnable pour le composite.

En conclusion, l'ajout de ZnO au composite PANI/ZnO dans ce circuit équivalent entraîne des modifications des résistances et de la capacitance. Ces modifications suggèrent une influence de ZnO sur les processus de transfert des charges et de diffusion à l'intérieur du composite. Ces changements peuvent avoir des implications sur les performances électrochimiques globales du matériau composite dans des applications telles que le stockage d'énergie [11], [17-18].

Tableau III.3 : Paramètres électrochimiques obtenus par SIE pour PANI/ZnO

Fixed	Element	Fitted Value	Min Value	Max Value	Unit	Error%
False	R 1	1.086	1.00E-6	1.00E+12	Ω	7.436
False	R 2	10.60	1.00E-6	1.00E+12	Ω	5.270
False	C 1	1.443E-4	1.00E-12	1.00E-3	F	5.541
	Chi-Squared:	0.0251	Iterations:	1		

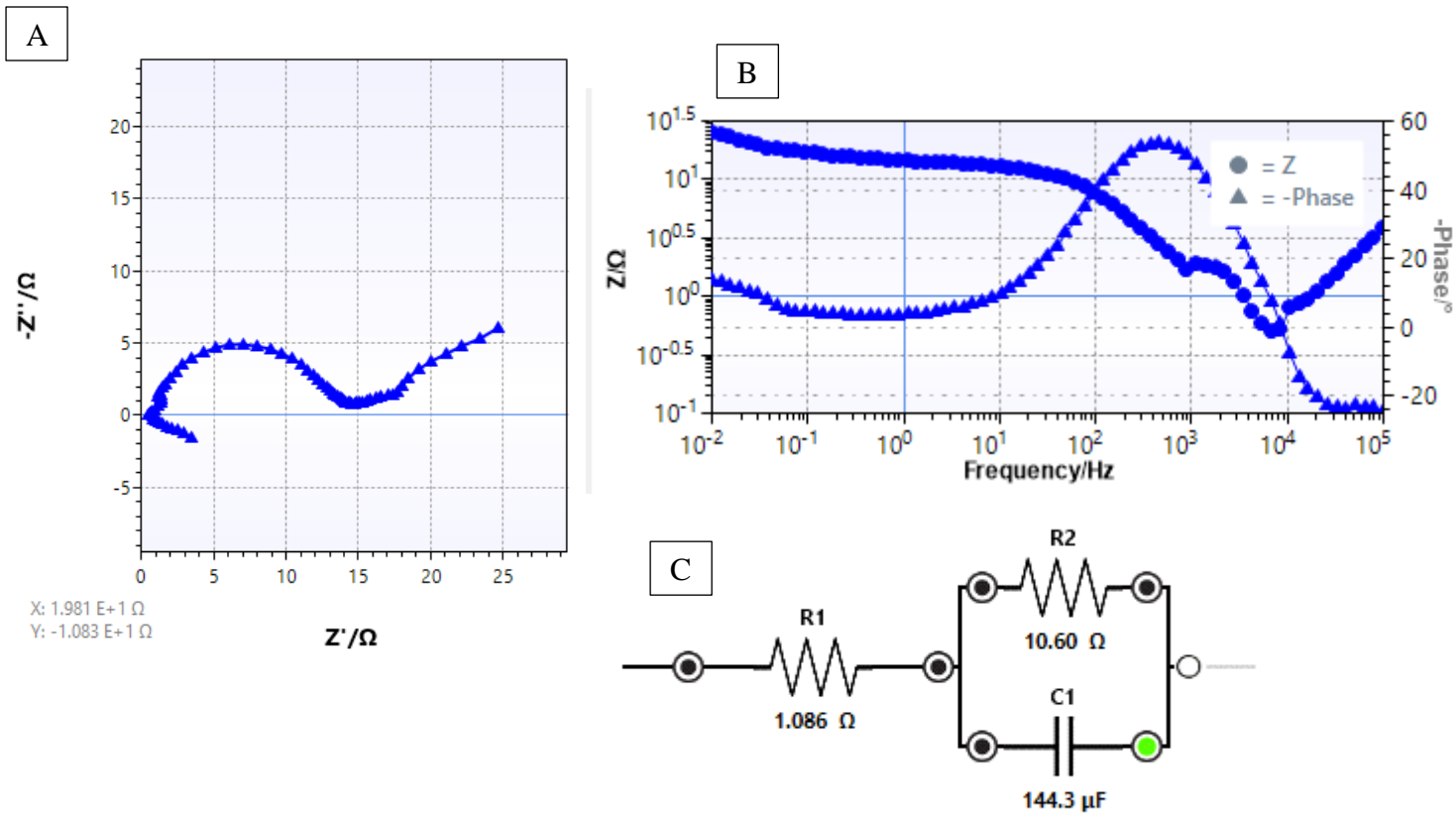


Figure III.15 : Spectroscopie d'impédance électrochimique du PANI/ZnO :

A. diagramme de Nyquist - B. diagramme de BODE - C. Simulation en circuit électrique

2.2.3. PANI/ZnO/OG

L'interprétation de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) du composite PANI/ZnO/OG révèle des caractéristiques distinctes par rapport au PANI seul et au composite PANI/ZnO.

L'observation d'une demi-boucle dans le diagramme d'impédance suggère la présence d'un processus de transfert de charge réversible à l'interface électrode/électrolyte. Ce processus peut être associé à des réactions redox impliquant le polymère PANI et les nanocomposites ZnO/OG.

Le diamètre plus grand de la demi-boucle pour le composite PANI/ZnO/OG par rapport au PANI seul et au composite PANI/ZnO peut indiquer une meilleure conductivité électrique et une plus grande capacité de stockage d'énergie. Cela suggère que l'incorporation des nanocomposites ZnO/OG renforce les performances électrochimiques de l'électrode PANI en améliorant les réactions de transfert de charge.

La résistance 1 représente toujours la résistance de transfert des charges à l'interface entre l'acier inoxydable et l'électrolyte H₂SO₄. Comparée au composite PANI/ZnO, la résistance 1 est légèrement réduite avec l'ajout d'OG, ce qui suggère une amélioration de la conductivité à l'interface.

La résistance 2 est la résistance de diffusion associée aux processus de transport des espèces électroactives à l'intérieur du composite PANI/ZnO/OG. Dans ce cas, une diminution significative de la résistance 2 est observée par rapport au PANI/ZnO, indiquant une amélioration de la conductivité et une meilleure diffusion des espèces à travers le matériau composite avec l'incorporation d'OG.

La capacitance montre une augmentation par rapport au PANI/ZnO, ce qui suggère une meilleure capacité de stockage d'énergie dans le composite PANI/ZnO/OG. Cette augmentation de la capacitance peut être attribuée à l'effet synergique de ZnO et d'OG, qui améliorent la surface active et facilitent les réactions électrochimiques.

En conclusion, l'ajout d'OG au composite PANI/ZnO dans ce circuit équivalent conduit à des améliorations de la conductivité, de la diffusion des espèces électroactives et de la capacité de stockage d'énergie. Ces améliorations indiquent un potentiel accru du composite PANI/ZnO/OG pour des applications liées au stockage d'énergie et à l'électrochimie [11], [17-18].

Tableau III.4 : Paramètres électrochimiques obtenus par SIE pour PANI/ZnO/OG

Fixed	Element	Fitted Value	Min Value	Max Value	Unit	Error%
False	R 1	9.304	1.00E-6	1.00E+12	Ω	7.267
False	C 1	2.366E-4	1.00E-12	1.00E-3	F	11.37
False	R 2	0.749	1.00E-6	1.00E+12	Ω	10.55
	Chi-Squared:	0.1206	Iterations:	81		

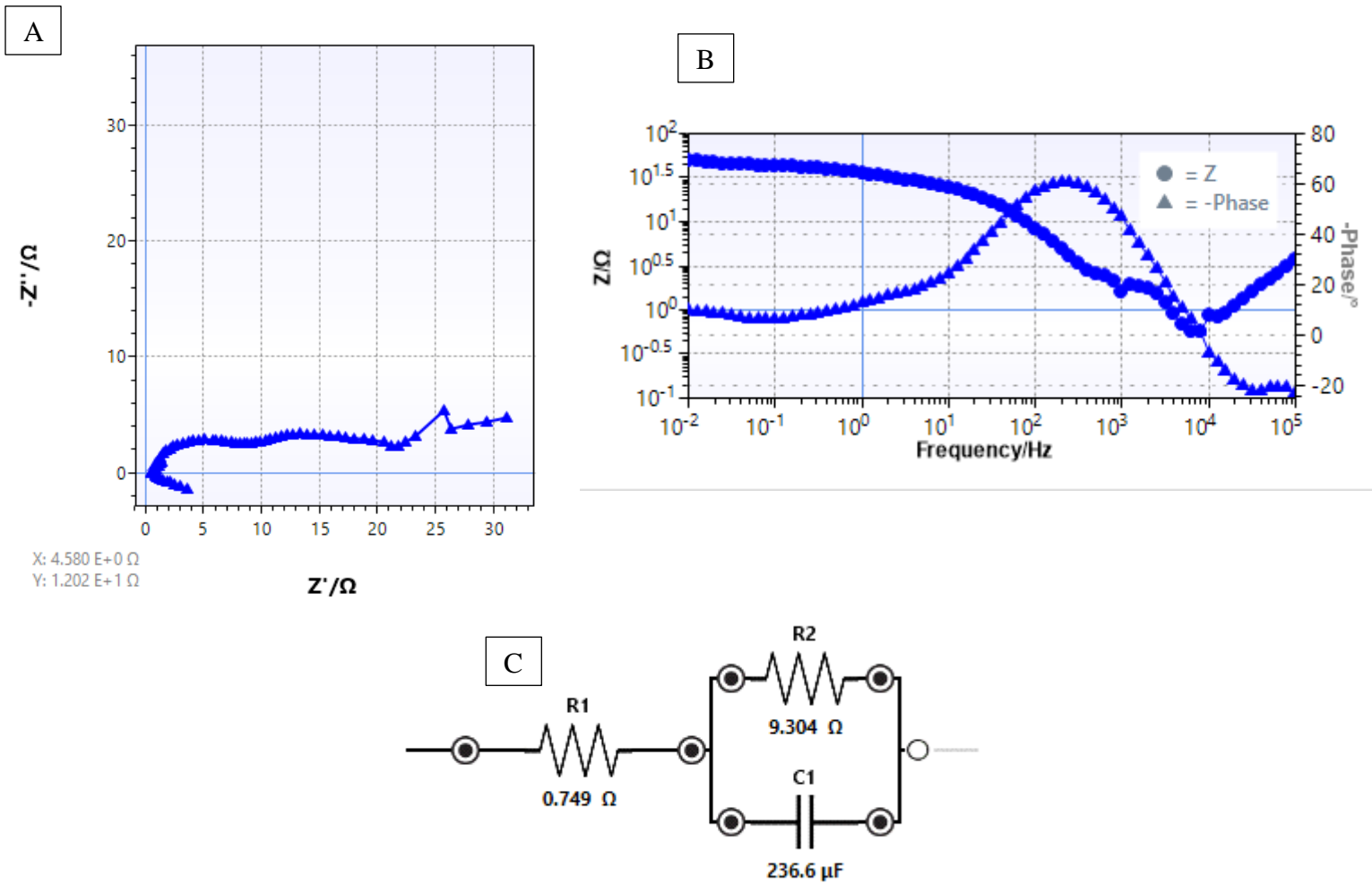


Figure III.16 : Spectroscopie d'impédance électrochimique du PANI/ZnO :
A. diagramme de Nyquist - B. diagramme de BODE - C. Simulation en circuit électrique

Conclusion Générale & Perspectives

En conclusion, cette étude a réussi à élaborer des électrodes innovantes à base de polyaniline renforcée par des nanocomposites de ZnO-Oxyde de graphène pour les supercondensateurs. Les résultats obtenus ont démontré des avancées significatives dans le domaine de l'électrochimie appliquée aux supercondensateurs et ont ouvert de nouvelles perspectives pour des applications énergétiques durables.

L'utilisation de la polyaniline en tant que polymère électroactif combinée aux nanocomposites de ZnO et d'oxyde de graphène a conduit à des performances améliorées des électrodes. Ces électrodes ont présenté une conductivité élevée, une stabilité chimique accrue et une capacité de stockage d'énergie supérieure, les rendant particulièrement adaptées aux applications des supercondensateurs.

Les caractérisations approfondies réalisées par spectroscopie FTIR, diffraction des rayons X, microscopie à balayage électronique, voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique ont fourni une compréhension approfondie des propriétés électrochimiques et structurales des électrodes élaborées. Cette connaissance a été essentielle pour optimiser les performances des électrodes et évaluer leur compatibilité avec les supercondensateurs.

Les résultats prometteurs de cette étude ouvrent de nouvelles voies pour l'utilisation des électrodes à base de polyaniline renforcée par des nanocomposites de ZnO-Oxyde de graphène dans les domaines de la conversion et du stockage d'énergie. Ces électrodes offrent un potentiel en termes d'efficacité énergétique, de durabilité et de réduction de l'impact environnemental, contribuant ainsi à des solutions durables dans le domaine énergétique. Ce qui en résulte de nouvelles perspectives pour l'utilisation de ces électrodes et elles se réfèrent à :

- Amélioration des performances électrochimiques : Les recherches futures pourront se concentrer sur l'optimisation des propriétés électrochimiques des électrodes, telles que l'augmentation de la capacité de stockage d'énergie, l'amélioration de la conductivité électrique et l'optimisation de la stabilité cyclique. Cela pourrait impliquer l'exploration de nouvelles méthodes de préparation, de nouveaux matériaux de renforcement et l'optimisation des paramètres de fabrication.
- Le développement de nouveaux dispositifs, la recherche pourrait se concentrer sur l'exploration de nouvelles combinaisons de polymères et de nanomatériaux, ainsi que sur le développement de méthodes d'élaboration plus efficaces et durables. Cela permettrait de continuer à améliorer les performances des électrodes et d'ouvrir de nouvelles voies pour l'innovation dans le domaine de l'électrochimie.
- Étude approfondie des mécanismes électrochimiques : Il est essentiel de comprendre en détail les mécanismes électrochimiques qui se produisent au sein des électrodes renforcées par des nanocomposites. Des études approfondies, notamment des études

cinétiques, des analyses spectroscopiques avancées et des simulations numériques, peuvent contribuer à une meilleure compréhension de ces mécanismes et à l'optimisation des performances des électrodes.

- Intégrer des pourcentages plus élevés en OG dans la matrice du polymère et effectuer la caractérisation électrochimique,
- Essayer de purifier au maximum les composites en obtenant un OG le plus pur possible ou en le remplaçant par un produit du commerce déjà optimisé,

Ces dernières indiquent les différentes directions possibles pour l'avenir, en termes de progrès scientifiques, technologiques ou d'applications pratiques.

Références Bibliographiques de la partie expérimentale

- [1] Tai, H., Yuan, Z., Zheng, W. et al. ZnO Nanoparticles/Reduced Graphene Oxide Bilayer Thin Films for Improved NH₃-Sensing Performances at Room Temperature. *Nanoscale Res Lett* 11, 130 (2016). <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1343-7>
- [2] SAADATTALAB, VAHID, SHAKERI, ALIREZA, GHOLAMI, HAMID. (2016). Effect of CNTs and nano ZnO on physical and mechanical properties of polyaniline composites applicable in energy devices. *Progress in Natural Science: Materials International*. 26. 10.1016/j.pnsc.2016.09.005.
- [3] Amir MOSTAFAEI, Ashkan ZOLRIASATEIN, Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods, *Progress in Natural Science: Materials International*, Volume 22, Issue 4, 2012, Pages 273-280, ISSN 1002-0071, <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.07.002>.
- [4] HABIEB, Halima., HAMDADOU, Nasr-Eddine. Élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées Aluminium. Thèse de doctorat : Physique. Université Mohamed Khider Biskra, 2012. 115p.
- [5] TALAM, Satyanarayana., RAO KARUMIRI, Srinivasa., GUNNAM, Nagarjuna. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles[en ligne]. *International Scholarly Research Network ISRN Nanotechnology*, Volume 2012, Article ID 372505, 6 pages. [Consulté le 20/04/2023]. Disponible sur : <https://downloads.hindawi.com/archive/2012/372505.pdf>
- [6] XAVIER, Francis., VARGHESE, Soney., SANKARAN, Jayalekshmi., VARMA J, Sreekanth. Synthesis and studies of exceptionally crystalline polyaniline thin films. *Polymer international*. 2012. Volume 61. p743.
- [7] DROLET, N. Mémoire de maîtrise des sciences. université Laval, 2001.
- [8] B, Paulchamy., G, Arthi. Lignesh BD. A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial. *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology* [en ligne], Volume 6, 2015. [consulté le 21/04/2023]. Disponible sur <https://www.walshmedicalmedia.com/open-access/a-simple-approach-to-stepwise-synthesis-of-graphene-oxide-nanomaterial-2157-7439.1000253.pdf>
- [9] GUIHENG, Xu., NAN, Wang., Leilei Lv, ZHANG, Jianan., CHEN, Zhimin., XUN QUEN, Xu. Preparation of Graphene Oxide/Polyaniline Nanocomposite with Assistance of Supercritical Carbon Dioxide for Supercapacitor Electrodes. *Industrial and engineering chemistry research*. College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University. 2012. p9.
- [10] [7] GAIKWAD, Ganesh., PATIL, Pritam., PATIL, Devidas., NAIK, Jitendra. Synthesis and evaluation of gas sensing properties of PANI based graphene oxide nanocomposites [en ligne]. *Materials science and engineering B218*, 2017, p22. [consulté le 19/04/2023]. Disponible sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921510717300259>

- [11] Mansoor, Hameed & T, Santhoshini & Ramanujam, Saravanathamizhan & Mohan, Nikhil & Natesan, Balasubramanian. (2023). Synthesis of zinc oxide based nitrogen doped graphene oxide with polyaniline (ZnO/N-GO/PANI) flow electrode for desalination application using flow capacitive deionization. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 34. 10.1007/s10854-023-10536-1.
- [12] YADAC, Mahendra Singh., NARENDRA, Singh., KUMAR, Anuj. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles and activated charcoal based nanocomposite for supercapacitor electrode application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, p17.
- [13] SHASHI B, Rana., VIMAL K, Bhardwaj., SATBIR, Singh., AMARPAL, Singh., NAVNEET, Kaur. Influence of surface modification by 2-aminothiophenol on optoelectronics properties of ZnO nanoparticles[en ligne]. *Journal of Experimental Nanosciences*, 2012, p17. [Consulté le 22/03/2023]. Disponible sur <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/17458080.2012.736640>
- [14] N. Jayarambabu., KUMARI, Siva., K. Venkateswara Rao., Y.T. Prabhu. Germination and Growth Characteristics of Mungbean Seeds (*Vigna radiata* L.) affected by Synthesized Zinc Oxide Nanoparticles. *International Journal of Current Engineering and Technology*, Vol.4, No.5, Oct 2014. p6.
- [15] ADERE, Tarekegne Habte., DELELE, Worku Ayele. Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide (rGO) Started from Graphene Oxide (GO) Using the Tour Method with Different Parameters. *Advances in Materials Science and Engineering*, Volume 2019, Article ID 5058163, 9 pages.
- [16] K.I.Ajeel., Q.S.Kareem. Synthesis and Characteristics of Polyaniline (PANI) Filled by Graphene (PANI/GR) nano-Films. 1st International Scientific Conference on Pure Science, 2019.
- [17] SHATRUDHAN, Palsaniya., HARSHAL B. Nemade., ASHOK, Kumar Dasmahapatra. Hierarchical PANI-RGO-ZnO ternary nanocomposites for symmetric tandem supercapacitor. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 154, 2021.
- [18] R. Karthik., S. Thambidurai. Synthesis of RGO–Co doped ZnO/PANI hybrid composite for supercapacitor application. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2017. DOI 10.1007/s10854-017-6738-4.

Annexe

Annexe 1

1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est un phénomène physique qui se produit lorsque les rayons X interagissent avec un réseau cristallin ou une structure périodique de taille comparable à la longueur d'onde des rayons X. Lorsque les rayons X entrent en contact avec un tel réseau cristallin, ils sont diffractés dans différentes directions en fonction de l'arrangement des atomes dans le réseau. Cette diffraction des rayons X est largement utilisée en cristallographie pour déterminer la structure des cristaux et des molécules [1].

Le phénomène de diffraction des rayons X se produit lorsque les ondes de rayonnement X rencontrent des plans cristallins dans un matériau. Selon la loi de Bragg, la diffraction se produit lorsque la condition de Bragg est satisfaite : $2d\sin\theta = n\lambda$, où :

d = la distance interplanaire,

θ = l'angle de diffraction,

n = un nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction,

λ = la longueur d'onde des rayons X.

Ainsi, en mesurant l'angle de diffraction θ et en connaissant la longueur d'onde λ des rayons X utilisés, on peut calculer la distance interplanaire d en utilisant la formule $d = \lambda / (2\sin\theta)$.

La distance interplanaire dépend de la structure cristalline du matériau et peut varier en fonction de ses propriétés, telles que la nature des atomes, la symétrie cristalline et la taille de la maille cristalline. Par conséquent, l'analyse des pics de diffraction dans un modèle de diffraction des rayons X permet de déterminer les distances interplanaire et d'autres paramètres structuraux du matériau [2].

Ce phénomène est aussi dû à l'interférence constructive et destructive des ondes électromagnétiques qui se propagent dans des directions différentes. Lorsque les rayons X frappent un réseau cristallin, les ondes électromagnétiques sont diffractées et se combinent de manière constructive ou destructive, créant ainsi des motifs de diffraction qui peuvent être détectés par un détecteur de rayons X.

Le détecteur enregistre les rayons X diffractés après leur interaction avec l'échantillon. Les détecteurs les plus couramment utilisés sont les détecteurs à comptage de photons, tels que les détecteurs à scintillation ou les détecteurs à semi-conducteurs. Ils enregistrent l'intensité des rayons X diffractés à différents angles de diffraction.

Le système d'analyse des données traite les données collectées par le détecteur et les convertit en un schéma de diffraction. Ce schéma de diffraction, également appelé diagramme de

diffraction, représente l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle de diffraction. Il est utilisé pour déterminer la structure cristalline, la distance interatomique, l'arrangement des atomes dans le cristal et d'autres paramètres structuraux importants.

La mesure et l'analyse des motifs de diffraction permettent de déterminer la structure tridimensionnelle d'un cristal ou d'une molécule, notamment la position et la nature des atomes, les distances interatomiques, les angles de liaison et les orientations moléculaires.

Le DRX est équipé d'une source de rayonnement Cu-K α qui est une source de rayons X utilisée. La lettre "Cu" fait référence à l'élément chimique cuivre, qui est utilisé comme matériau cible dans cette source. Le "K α " représente une raie caractéristique spécifique du spectre de rayons X émis par le cuivre lorsqu'il est excité par une source d'énergie appropriée.

La raie K α est la raie la plus intense dans le spectre de rayons X émis par le cuivre. Elle correspond à une transition électronique spécifique dans les niveaux d'énergie de l'atome de cuivre. Lorsque les électrons de la couche K sont excités à des niveaux supérieurs d'énergie par une source d'énergie, ils retournent à leur état fondamental en émettant un rayonnement X avec une longueur d'onde caractéristique de la raie K α .

La longueur d'onde de la raie K α du cuivre est d'environ 1,5406 Å (angstroms) ou $1,5406 \times 10^{-10}$ mètres. Cette source de rayonnement est largement utilisée car elle présente une bonne pénétration dans les échantillons et permet une résolution élevée lors de l'analyse des structures cristallines par diffraction des rayons X [3].

Les plans cristallins dans un matériau sont décrits par l'indice de Miller. Ce dernier permet de représenter de manière concise et systématique les orientations des plans cristallins et les directions dans une structure cristalline.

Les indices de Miller sont des nombres entiers qui décrivent la position relative des plans cristallins par rapport aux axes cristallographiques. Ils sont généralement notés entre parenthèses et écrits sous la forme (hkl), où h, k et l sont les indices de Miller correspondant aux axes cristallographiques (habituellement notés a, b et c).

Pour les obtenir, on utilise la règle suivante : les indices de Miller sont déterminés par les intersections des plans cristallins avec les axes cristallographiques. On trouve les indices en prenant les inverses des coordonnées interceptées par les plans cristallins avec les axes. Ensuite, ces nombres sont réduits à leurs plus petits entiers communs [4].

Ainsi pour permettre d'identifier, interpréter et analyser les diagrammes de diffraction des rayons X, les chercheurs utilisent les fiches *Powder diffraction file* (PDF) qui permettent l'identification des phases cristallines présentes dans un échantillon, la détermination des paramètres de maille, l'analyse des textures et des contraintes, ainsi que d'autres caractéristiques structurales des matériaux [2].

Le test a été effectué au niveau du laboratoire du centre de développement des technologies avancées (CDTA). Les diffractogrammes ont été enregistrés à l'aide de l'instrument D8Advance XRD (BRUKER axs) à température ambiante équipé d'une source de rayonnement Cu-K α ($\lambda = 1,5406$ Å) et avec des angles 2θ allant de 5° à 80° .



Figure II.8 : Diffraction des rayons X

2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Le FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), également connu sous le nom de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, représente une technique analytique de pointe utilisée dans des disciplines telles que la chimie, la physique et d'autres domaines scientifiques, dans le but de caractériser la composition chimique des substances et d'analyser leurs structures moléculaires. Cette méthode se fonde sur l'interaction des molécules avec le rayonnement infrarouge, lequel est absorbé à des longueurs d'onde spécifiques en raison des vibrations moléculaires.

Le principe fondamental du FTIR repose sur l'interférométrie. Un faisceau de lumière infrarouge est fractionné en deux trajets optiques distincts : l'un traverse l'échantillon tandis que l'autre contourne l'échantillon en tant que référence. Ces deux trajets sont ensuite combinés, donnant lieu à un interférogramme, lequel permet de mesurer l'interférence constructive et destructive entre les deux faisceaux. L'interférogramme est ensuite soumis à une transformation mathématique afin d'obtenir un spectre infrarouge, traduisant l'intensité de l'absorption infrarouge en fonction du nombre d'onde.

Le spectre infrarouge obtenu par le biais du FTIR permet d'identifier les groupes fonctionnels présents au sein d'une substance, ce qui permet une caractérisation précise de sa composition chimique. Chaque groupe fonctionnel, tel que les liaisons C=O (carbonyle) ou les liaisons N-H (amino), se manifeste par des bandes d'absorption infrarouge spécifiquement localisées dans le spectre. L'analyse de ces bandes d'absorption permet de déterminer la présence ou l'absence de certaines fonctionnalités, d'identifier des composés inconnus et de quantifier la concentration de substances présentes dans un échantillon.

Le test a été effectué au niveau du laboratoire du centre de recherche des technologies Industrielles (CRTI). Des spectres ATR-FTIR ont été enregistrés à l'aide de l'instrument Cary 630 FTIR spectromètre (Agilent Technologies) à température ambiante pour des nombres d'onde allant de 4000 à 600 cm^{-1} et avec une résolution spectrale de 1 cm^{-1}



Figure II.9 : Spectroscopie ATR-FTIR

3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument d'imagerie utilisé en sciences et en recherche pour étudier la topographie et la structure des échantillons à une échelle microscopique. Il utilise un faisceau d'électrons pour sonder la surface de l'échantillon et génère des images de haute résolution.

Le MEB est composé de plusieurs éléments clés. Tout d'abord, il comprend une source d'électrons, généralement un filament de tungstène ou un canon à électrons à effet de champ

(FEG), qui émet un faisceau d'électrons de haute énergie. Ce faisceau est ensuite focalisé par des lentilles électromagnétiques pour former un spot très étroit.

L'échantillon à analyser est préparé en le recouvrant d'une fine couche de métal conducteur, généralement de l'or ou du carbone, afin de le rendre conducteur et d'éviter la charge électrostatique lors de l'irradiation des électrons. L'échantillon est ensuite monté sur un support ajustable qui permet un positionnement précis.

Lorsque le faisceau d'électrons frappe la surface de l'échantillon, il interagit avec les atomes de l'échantillon de différentes manières. Ces interactions produisent divers types de signaux, tels que des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires et des rayons X caractéristiques.

Les électrons rétrodiffusés, qui proviennent des couches plus profondes de l'échantillon, sont détectés par un détecteur spécifique. Ils fournissent des informations sur la composition chimique et la densité de l'échantillon.

Les électrons secondaires, qui sont émis à partir de la surface de l'échantillon, sont détectés par un autre détecteur. Ils donnent des détails sur la topographie de la surface, permettant de visualiser les reliefs, les aspérités et les caractéristiques microscopiques de l'échantillon.

Enfin, certains éléments de l'échantillon peuvent émettre des rayons X caractéristiques lorsqu'ils sont excités par le faisceau d'électrons. Ces rayons X sont analysés par un spectromètre à rayons X pour déterminer la composition élémentaire de l'échantillon. Le MEB permet d'obtenir des images en haute résolution avec une grande profondeur de champ, ce qui permet d'observer les échantillons à différentes échelles, allant du micromètre au nanomètre. Il offre également la possibilité de réaliser des analyses chimiques quantitatives grâce à la spectrométrie à rayons X [5].



Figure II.10 : Microscopie électronique à balayage de marque JEOL

4. Voltampérométrie cyclique (CV)

La voltampérométrie cyclique est une technique électrochimique largement utilisée pour étudier les réactions redox et les propriétés électrochimiques des molécules dans les solutions. Elle permet d'obtenir des informations sur les processus de transfert d'électrons, les cinétiques réactionnelles, la stabilité des espèces chimiques, la nature des électrodes, et bien d'autres paramètres importants en chimie et en science des matériaux.

Le principe fondamental de la voltampérométrie cyclique repose sur l'application d'un potentiel linéairement variable entre une électrode de travail et une électrode de référence, tandis que le courant résultant est mesuré. Ce potentiel est généralement balayé de manière cyclique dans un certain intervalle de potentiel, appelé fenêtre de potentiel. Pendant le balayage, la réaction électrochimique se produit à l'électrode de travail, générant ainsi un courant qui est mesuré en fonction du potentiel.

L'un des avantages de la voltampérométrie cyclique est sa capacité à fournir des informations complètes sur la cinétique et la réversibilité des réactions redox. En analysant la forme du courant par rapport au potentiel, on peut déterminer les potentiels de demi-réaction, les coefficients de transfert d'électrons, les constantes de vitesse, les mécanismes réactionnels, ainsi que l'existence de réactions secondaires.

La voltampérométrie cyclique offre également une excellente résolution temporelle, ce qui permet de suivre les processus dynamiques se produisant à l'électrode. Cela est particulièrement utile pour étudier les réactions rapides et les phénomènes transitoires.

La technique est souvent réalisée en utilisant un électrolyte approprié pour les espèces chimiques étudiées, et les mesures sont effectuées à différentes vitesses de balayage pour explorer la réponse électrochimique sur une large gamme de temps.

L'analyse des données de voltampérométrie cyclique peut être complexe, nécessitant souvent des modèles mathématiques avancés pour ajuster les courbes expérimentales et extraire les paramètres cinétiques. Des analyses complémentaires, telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique, peuvent également être utilisées pour une caractérisation plus détaillée des interfaces électrochimiques.

5. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) représente une méthode avancée employée en électrochimie visant à caractériser de manière rigoureuse les interfaces électrodes-électrolytes et à analyser en détail les propriétés électrochimiques des matériaux ainsi qu'explorer en profondeur les propriétés électrochimiques inhérentes aux matériaux. Cette technique repose sur une analyse minutieuse de la réponse en courant et en potentiel d'un système électrochimique soumis à des signaux électriques alternatifs de diverses fréquences.

Le principe fondamental de la SIE réside dans l'exploitation de l'impédance, qui constitue la résistance électrique intrinsèquement associée aux réactions électrochimiques à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Le processus expérimental de la SIE implique généralement l'application d'un signal sinusoïdal à faible amplitude sur une électrode submergée dans une

solution électrolytique. Parallèlement, le courant et le potentiel sont mesurés simultanément en réponse à ce signal, permettant ainsi d'analyser la relation qui existe entre ces deux paramètres et de générer un diagramme spécifique nommé "spectre d'impédance". Ce spectre se compose de différentes composantes, notamment la résistance, la capacité et l'inductance, qui se trouvent être étroitement liées aux processus électrochimiques spécifiques se déroulant à l'interface électrode-électrolyte.

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel (ΔE) en fonction de la fréquence (f).

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t)$$

Avec :

$|\Delta E|$: l'amplitude

$\omega = 2\pi f$: la pulsation

Un signal d'excitation de faible amplitude permet de rester sur un domaine pseudo linéaire. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi)$$

L'impédance complexe Z peut être mathématiquement formulée de la manière suivante :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = (\Delta E \cdot e^{j\omega t}) / (\Delta I \cdot e^{j(\omega t - \varphi)})$$

$$Z = |Z| e^{-j\varphi} = |Z| \cos \varphi - j |Z| \sin \varphi$$

L'étude de la réponse impédance fréquentielle est réalisée à l'aide d'un diagramme de Nyquist, qui présente la partie réelle de l'impédance (R) en fonction de la partie imaginaire (X). Chaque point de ce diagramme correspond à une fréquence spécifique.

L'obtention d'un spectre d'impédance par le biais de mesures effectuées à différentes fréquences permet de révéler des informations concernant les processus électrochimiques spécifiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte. Ce spectre peut être représenté graphiquement sous la forme d'un diagramme de Bode, où le logarithme de la magnitude de l'impédance est tracé en fonction du logarithme de la fréquence.

La spectroscopie d'impédance électrochimique offre la possibilité de déterminer plusieurs paramètres significatifs. Parmi eux, la résistance de transfert (R_{ct}) représente une mesure de la résistance associée à la réaction électrochimique à l'interface électrode-électrolyte et cela avec le plan de Nyquist.

Le plan de Nyquist est une représentation graphique utilisée en spectroscopie d'impédance électrochimique pour visualiser et analyser les réponses impédantes d'un système électrochimique. Il affiche la partie réelle de l'impédance en fonction de la partie imaginaire, en

traçant les coordonnées complexes des impédances mesurées. Cette représentation permet de caractériser les propriétés électrochimiques d'un système, tels que les processus de transfert d'électrons, les réactions chimiques, les phénomènes de résistance et de capacité, ainsi que la présence d'interfaces. L'analyse du plan de Nyquist fournit des informations sur la résistance de charge, la résistance de transfert, la constante diélectrique et d'autres paramètres électrochimiques, permettant ainsi une compréhension approfondie des comportements électrochimiques des matériaux et des interfaces.

Annexe 2

Matériel utilisées

Nous donnons dans cette partie une description générale du matériel et des méthodes utilisées durant notre travail.

a) Appareillage :

- Ultrason
- Conductimètre
- Etuve réglable
- Dessiccateur
- Agitateur magnétique
- Balance de précision ;
- Filtres
- Diffraction des rayons X
- Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier
- Microscope Electronique à balayage (MEB)
- Four à moufle.

b) Verrerie et autre matériels :

- Béchers gradués ;
- Eprouvettes graduées ;
- Pissette ;
- Pince ;
- Spatules ;
- Erlenmeyers ;
- Fioles jaugées ;
- Verres de montres ;
- Entonnoir.

Références Bibliographiques (annexe)

- [1] SERNA, Frédéric., LAGNEAU, Jean., CARPENTIER, Jean-Marc. La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques. CHIMIE NOUVELLE N° 116 - octobre 2014, p12.
- [2] M. CLARK, Christine., L. DUTROW, Barbara. X-ray Powder Diffraction (XRD) [en ligne]. Montana State University. [Consulté le 18/04/2023]. Disponible sur https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/XRD.html
- [3] X-Ray diffraction [en ligne]. Université de Cincinnati. [Consulté le 22/04/2023]. Disponible sur <https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/XRD/Chapter1html/Chapter1.html>
- [4] Powder X-Ray Diffraction (PXRD). Université de Louisiane. [Consulté le 22/04/2023]. Disponible sur <http://www.chem.latech.edu/~upali/chem281/281lab/X-ray/XRDlab-chem281.htm>
- [5] CHENEY, Brandon. Introduction to Scanning Electron Microscopy [en ligne]. San Jose State University. [Consulté le 22/04/2023]. Disponible sur https://sjsu.edu/people/anastasia.micheals/courses/MatE143/s1/SEM_GUIDE.pdf
- [6] Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy[en ligne]. GAMRY INSTRUMENTS. [Consulté le 22/04/2023]. Disponible sur <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>