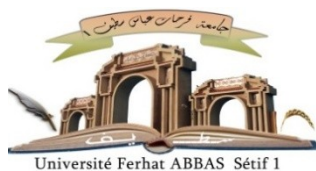


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Filière: Génie des Procédés

Option: Electrochimie des Matériaux

Par

TOUNSI Assia

THÈME

Synthèse et caractérisation de matériaux composites: graphène-semiconducteurs pour des applications dans le stockage d'énergie

Soutenue le 30/06/2022 devant le Jury:

Ahmed Zouaui	Professeur	Univ. Ferhat Abbas - Sétif 1	Président
Farid Habelhames	Professeur	Univ. Ferhat Abbas - Sétif 1	Directeur de thèse
Ahmed Bahloul	Professeur	Univ. M. El Bachir El Ibrahimy –BBA	Co-Directeur
Laid Telli	Professeur	Univ. Mohamed Boudiaf–M'sila	Examineur
Abdi Djamila	Professeur	Univ. Ferhat Abbas - Sétif 1	Examinatrice
Belkacem Nessark	Professeur	Univ. Ferhat Abbas - Sétif 1	Membre invité

Remerciements

En premier lieu je remercie Allah tout puissant qui m'a donné l'envie, la force, le courage et la volonté pour pouvoir mener à terme ce travail.

*Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM), Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas, Sétif-1, sous la direction du Professeur **Belkacem. NESSARK** et Professeur **Naima MAOUCHE**.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes directeurs de thèse le Professeur **Farid HABELHAMES** et le Professeur **Ahmed BAHLOUL** pour leurs encouragements constants, leurs précieux conseils, leurs patiences et leurs compréhensions pendant toute la durée de ma candidature au doctorat.*

*Je témoigne toute ma gratitude à Monsieur **Ahmed Zouaui** Professeur à l'Université de Sétif, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.*

*J'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble des membres du jury, Madame Abdi Djamila, Professeur à l'Université de Sétif 1, Monsieur **Telli Laid**, Professeur à l'Université de M'sila, pour avoir mobilisé leur temps et leurs compétences afin de juger et évaluer ce travail.*

*Je remercie le professeur **Belkacem. NESSARK** d'avoir accepté à m'aider dans mes recherches actuelles et futures.*

*Je suis sincèrement très reconnaissant pour le soutien et l'aide qui ont été apportés par le Docteur **Abdelfettah SAYAH** avec succès pendant toute cette période de thèse.*

*Je remercie chaleureusement ma belle **Leila LAMIRI** maître de recherche à l'unité de recherche UDCMA pour l'aide qu'elle m'a apporté et pour ses précieuses orientations ainsi que son soutien et amitiés et je n'oublier pas **Ouafia Belgherbie** et **Samah Boudour** maître de recherche à l'unité de recherche UDCMA pour leurs amitiés, aides et gentillesse.*

Je remercie également ma grande famille, qui grâce à leur soutien moral ont m'a amenée à terminer ma thèse.

*Je voudrais également exprimer toutes mes sincères reconnaissances aux ingénieurs et techniciens de laboratoire, pour le rôle fondamental qu'ils ont joué dans le déroulement du Thèse **Rabie Mayouche** et **Boujamaa Aissa**, Ingénieur d'étude de laboratoire LEM à l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1. **Benguesmia Imad ,kamel et Yacine** Ingénieur d'étude de laboratoire CCN et **Fouzia** .*

*Je remercie chaleureusement Mlle **Meriem NECHADI**, technicienne de laboratoire LEES à l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1 pour son aide précieuse, son soutien, sa gentillesse et son amitié. Je remercie également l'Ingénieur du laboratoire de dosage et analyse chimique **Ilyas SEKHRI** pour les analyses MEB.*

*Je remercie chaleureusement mes très chères amies **Nedjeh. M, Zineb. B, Rima .K Houda. H, Samia. T, Meriem. L***

*Enfin, je salue vivement tous les enseignants, doctorants et mes collègues du Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM), Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas, Sétif-**Ispécialement Noura Oulmi Leila Mekhiche, Louiza Ouksel , Boumaaza Nouredinne, et Hamza Djamel el dine***

Et mes collègues , chercheurs et doctorant

Assia Tounsi

Dédicace

A la lumière de mes jours, la flamme de mon cœur, la source de tendresse, celle qui a passé sa vie, les mains levées me souhaitant la grâce et la bénédiction, celle qui m'a appris que je ne dois pas laisser endormis mes bonnes actions, mes rêves, ma chance et mon esprit.

Ma très chère mère Zahia FENNI,

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les efforts et les sacrifices que tu n'as cessé de me donner dès mon jeune âge.

Tu représentes pour moi l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Chère mère, c'est grâce à toi que je dois toute ma réussite. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.

A mon exemple dans la vie, source de mes efforts, celui qui m'a appris la patience, à être endurante et à garder la persévérance dans la voie de la recherche, qui m'a toujours soutenu, qui m'a transmis l'amour de vivre, l'amour de sacrifice et celui de continuer à donner sans limite.

Mon très cher père Mourad TOUNSI,

Quand je t'ai connu, j'ai trouvé l'homme de ma vie, mon âme sœur, la lumière de mon chemin et mon fidèle compagnon dans les moments les plus délicats de cette vie.

Tes sacrifices, ton soutien moral et matériel, ta gentillesse sans égal, ton profond attachement, ton aide, tes conseils et tes encouragements m'ont donné la force de continuer, de réussir et de surmonter toutes les difficultés rencontrées.

Que Dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein et nous accorde un avenir meilleur. Que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle.

*Aux deux étoiles qui éclairent mon ciel, mes chères sœurs **Lamis et Rahma**, mes chères frères **Aymene et Houdhaifa***

*Je n'oublie pas mon grand-père Ali, ma grand-mère Roumila, mon oncle
Salim et mon frère Ishak رَحْمَهُمَا اللهُ
A mes chers oncles maternelles : Khalil, Samir .*

Table des Matières

Introduction Générale.....	1
CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	5
I.1. Le stockage de l'énergie.....	5
I.1.1. Principe.....	5
I.1.2. Les différentes formes de stockage d'énergie	5
I.1.2.a) Le stockage sous forme d'énergie chimique.....	6
I.1.2.d) Le stockage sous forme d'énergie électrochimique.....	6
I.2. Les super condensateurs.....	8
I.2.1. Historique	8
I.2.2. Les applications des supercondensateurs	10
I.2.2. a) Lignes de transmission.....	11
I.2.2.b) Télécommunications.....	11
I.2.2. c) Démarrage à froid d'un moteur diesel.....	11
I.2.2.d) Véhicule électrique hybride.....	11
I.3. Les différents types de supercondensateurs	12
I.3.1. Les supercondensateurs capacitifs: dispositifs à base de matériaux carbonés	13
I.3.1.1. Graphène.....	14
I.3.1.1.a. Historique.....	14
I.3.1.2. Propriétés du graphène.....	15
I.3.1.3. Techniques de préparation du graphène.....	16
I.3.3.1.a) la synthèse par voie chimique.....	17
I.3.3.1.b) Exfoliation directe du graphite.....	17
I.3.2) Les supercondensateurs pseudo-capacitifs:.....	19
I.3.2.1) Les polymères organiques conducteurs.....	20
I.3.2.1.a) Polyaniline.....	21
I.3.2.1.b) Les différentes formes de Polyaniline en fonction de son état d'oxydation.....	22

I.3.2.2) Les oxydes métalliques.....	23
I.3.2.2.a) Bioxyde de manganèse.....	23
1.3.2.2.b) Propriétés structurales de bioxyde de manganèse.....	24
1.3.2.2 c) Variétés allotropiques de MnO ₂	25
1) β-MnO ₂ (pyrolusite)	25
2) R-MnO ₂ (Ramsdellite).....	26
3) γ-MnO ₂ (Nsutite).....	26
4) α-MnO ₂	27
I.3.3. Les supercondensateurs hybrides :	28
Conclusion.....	30
Références bibliographiques	32
<u>Chapitre II Techniques d'analyse</u>	37
II.1. Produits Chimiques.....	37
II.1.1. Solvants et électrolytes supports	37
II.1.2. Protocole opératoire	38
II.2. Techniques électrochimiques.....	39
II.2.1. Voltampérométrie cyclique (VC).....	39
II.2.2. La chronoampérométrie (CA)	40
II.2.3. Chronopotentiométrie.....	42
II.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique	43
II.3. Techniques de caractérisation	44
II.3.1. Spectroscopie UV-visible.....	44
II.3.2 spectroscopie IR Appareillage et protocole	47
II.3.3. Diffraction des rayons X	48
II.3.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)	49
II.3.5. Mesure de la conductivité par la méthode des quatre points.....	50
II.3.6. Microscope électronique à balayage (MEB).....	51
<u>Chapitre III ELECTROSYNTHESE ET CARACTERISATION DE MATERIAUX COMPOSITES BINAIRE: FTO/MnO₂+GR</u>	73

III.1 Electrodeposition des films MnO ₂ par la technique de voltampérométrie cyclique	53
III.2. Electrodeposition des films MnO ₂ par la technique de chronoampérométrie.....	56
III.4. Electrodeposition des films composites MnO ₂ -graphène par la technique de chronoampérométrie.....	58
III.5. Caractérisation des couches minces de FTO/MnO ₂ -GR.....	60
III.5.1. Caractérisation optique par spectroscopie (UV-Vis).....	60
III.5.2. Caractérisation optique par Infra Rouge (IR).....	60
III.3.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) :.....	62
III.3.4. Caractérisation électrochimique des films FTO/MnO ₂ -GR.....	63
III.5.4.1. Caractérisation des films par Voltamperometrie cyclique	63
III.5.4.2. Détermination de la capacité spécifique par Voltamperometrie cyclique.....	65
III.5.4.3. Caractérisation chronopotentiométrique des films par charge-décharge.....	67
III.5.4.4. Détermination de la capacité spécifique à partir des courbes charge/décharge chronopotentiométrique.....	69
III.5.4.5. Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	70
Conclusion.....	73
Références bibliographiques	74

Chapitre IV ELECTRO SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MATÉRIAUX COMPOSITES TERNAIRE : FTO/PANI-MnO₂-GR 72

VI. Electro synthèse des films composites ternaire FTO/PANI-MnO ₂ -GR.....	72
IV.2. Elaboration et caractérisation des films (FTO/PANI-MnO ₂ 75 -GR).....	73
IV.2.1. Electro synthèse des films de (FTO/PANI-MnO ₂ 75 -GR).....	73
IV.3. Caractérisation des couches minces de matériau ternaire FTO/PANI-MnO ₂ -GR	74
IV.3.1. Caractérisation morphologique par IR.....	74
IV.3.2. Caractérisation morphologique par MEB.....	76
IV.3.3. Caractérisations thermique par thermogravimétrie (ATG).....	78
IV.3.4. Caractérisation électrochimique des films FTO/PANI, binaires FTO/PANI-MnO ₂ et ternaire FTO/PANI-MnO ₂ -GR	79

IV.3.4.1. Caractérisation des films minces par Voltampérométrie cyclique :.....	79
IV.3.4.1.a. Caractérisation électrochimique de FTO/PANI.....	79
IV.3.4.1.b Caractérisation électrochimique de FTO/PANI-MnO ₂	80
IV.3.4.1.c. Détermination de la capacité spécifique par voltampérométrie cyclique.	83
IV.3.4.2. Caractérisation électrochimique de matériau ternaire FTO/PANI-MnO ₂ -GR	84
IV.3.4.5. Détermination de la capacité spécifique par voltampérométrie cyclique.....	86
IV.3.4.6. Caractérisation chronopotentiométrique des films par charge-décharge.....	88
IV.3.4.7. Détermination de la capacité spécifique par charge/décharge..... chronopotentiométrique	91
IV.3.4.8. Cyclage charge/décharge chronopotentiométrique :.....	92
IV.3.4.9. Caractérisation des films par spectrométrie d'impédance électrochimique..	93
IV.3.4.9. Mesure de la conductivité électrique.....	96
Conclusion.....	97
Références bibliographiques	98
Conclusion générale	
Résumé	

Introduction

Générale

Introduction générale

En raison de la nature intermittente des sources renouvelables, les dispositifs de stockage d'énergie électrochimique jouent un rôle essentiel dans la construction d'un système de stockage d'énergie durable du point de production à l'utilisateur final. De plus, pour répondre à la demande d'applications électroniques de nouvelle génération, l'optimisation des densités d'énergie et de puissance des systèmes de stockage d'énergie avec une longue durée de vie est un facteur crucial. De grands efforts ont été consacrés à la recherche de nouveaux matériaux, afin d'augmenter la performance globale des systèmes de stockage d'énergie électrochimique [1].

Les supercondensateurs (SC) sont actuellement reconnus comme une technologie de stockage d'énergie efficace et prometteuse due à des caractéristiques inhérentes telles qu'une puissance spécifique élevée, une bonne réversibilité, des capacités de décharge rapides et une durée de vie prolongée [2]. Outre leur faible coût, leur respect de l'environnement et leur haute sécurité, ils agissent comme sources d'énergie dans les véhicules électriques électro mobiles ou hybrides pour améliorer la durée de vie de la batterie de stockage. En outre, ils sont également généralement utilisés dans les centrales éoliennes pour la stabilisation de la puissance de sortie, le régulateur de tension dynamique, le système de production d'énergie distribuée et le système de stockage d'énergie à grande échelle.

De manière générale, deux types de SC ont été explorés en fonction de leurs mécanismes de stockage d'énergie : les condensateurs électriques à double couche à base de carbone (EDLC) et les pseudo-condensateurs analogues à base de métal et de polymères organiques conducteurs [3].

Les travaux menés durant cette thèse ont été axés autour des matériaux d'électrodes pour les supercondensateurs. Les matériaux d'électrodes qui ont été étudiés sont le matériau ternaire et matériau binaire;

Sachant que le matériau ternaire est de polymère organique conducteur dopé par oxyde métallique oxyde de manganèse, et le matériau binaire est basé sur l'oxyde de manganèse et les deux sont leurs associations avec des matériaux carbonés nanostructures.

Les polymères conducteurs font toujours l'objet de recherches approfondies en raison de leurs propriétés attrayantes et de leurs applications potentielles en ingénierie. Depuis leur découverte, les polymères organiques conducteurs sont devenus des matériaux fondamentaux dans de nombreux domaines techniques, principalement dans les appareils de stockage

d'énergie, notamment les batteries, les piles à combustible et les supercondensateurs, qui offrent des avantages significatifs à tous les égards [4-7].

Dans la gamme des conducteurs polymères les plus connus, les intérêts les plus importants se concentrent sur la polyaniline (PANI) en raison de sa recyclabilité redox, de sa stabilité chimique, de sa conductivité électrique variable et de sa production rapide et peu coûteuse [8].

Parmi les oxydes on trouve le bioxyde de manganèse (MnO_2), il est largement utilisé, qui attire de plus en plus l'intérêt des chercheurs en raison de ses dimensions nanométriques et sa réactivité électrochimique qui dépend généralement de sa structure cristalline variant avec la méthode et les conditions de sa synthèse. Le bioxyde de manganèse existe sous forme de plusieurs variétés allotropiques α - MnO_2 , β - MnO_2 , γ - MnO_2 , δ - MnO_2Il a été prouvé qu'il s'agit d'un matériau d'électrode fiable et très performant, possédant des qualités pseudo-capacitives favorables, en plus de ne pas être nuisible à l'environnement. Il peut être fabriqué à l'aide de diverses techniques, notamment l'approche sol-gel [9], la méthode hydrothermique [10] et l'électrodéposition [11].

Des recherches antérieures ont montré que plusieurs facteurs importants affectent les performances des électrodes à base de carbone: la surface spécifique, la conductivité électrique, la taille et la distribution des pores [12]. En raison de sa grande surface, de sa conductivité électrique élevée et de sa stabilité chimique, on s'attend à ce que le graphène présente un grand potentiel d'application dans le domaine des supercondensateurs. Les propriétés thermiques, mécaniques et électroniques exceptionnelles du graphène en font le candidat le plus prometteur pour devenir un agent majeur pour les applications composites [13].

En outre, l'approche générale de ce sujet reste celle menée pour toute étude sur les dispositifs de stockage d'énergie, à savoir améliorer les performances de ces systèmes en augmentant les densités d'énergie et de puissance. Enfin, l'objectif de ce travail est d'apporter une contribution dans l'étude et la compréhension des relations structures-propriétés-performances des matériaux d'électrodes dans des supercondensateurs.

Le premier chapitre de ce manuscrit consiste en un état de l'art sur les supercondensateurs. Après quelques rappels sur le stockage de l'énergie, le principe de fonctionnement global d'un supercondensateur sera décrit. Enfin, les différents types de supercondensateurs existant (classés en trois catégories majeures) seront abordés, en mettant particulièrement l'accent sur les différents matériaux d'électrodes utilisés ou en développement, ces derniers étant au cœur de ce sujet de thèse.

- Le deuxième chapitre s'étale sur les modes et techniques expérimentales ayant servi à l'étude, à savoir (voltamétrie cyclique, spectroscopie d'impédance, chronoampérométrie, chronopotentiométrie, spectroscopie UV-Vis, spectroscopie, MEB,).

- Le troisième chapitre, quant à lui, est consacré aux résultats ayant trait à la préparation et à la caractérisation du matériau binaire FTO/MnO₂-GR par voie électrochimique et leurs applications dans des supercondensateurs.

- le quatrième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux concernant la caractérisation physico-chimique, électrochimiques des nouveaux matériaux d'électrode ternaire (FTO/PANI-MnO₂-GR) pour l'application dans les supercondensateurs électrochimiques.

Enfin, nous terminerons par une conclusion qui résume les différentes étapes de ce modeste travail.

Références bibliographies

- [1] S. Yuanlong, M.F. El-Kady, S. Jingyu, L. Yaogang, Z. Qinghong, Z. Meifang, W.Hongzhi, D. Bruce, R.B. Kaner, Chem. Rev. 118 (2018) 9233–9280
- [2] M. Jayalakshmi, K. Balasubramanian, Int J Electrochem Sci 3(2008)1196- 1217.
- [3] Y Wang, Y. Song, Y. Xia, , Chem. Soc. Rev. 45(2016) 5925-5950
- [4] A. Sayah, F. Habelhames, A. Bahloul, B. Nessark, B.Y.D. Tendelier, M. J. ElJouad Electroanal Chem, 818 (2018) 26–34.
- [5] A. Sayah, F. Habelhames, A. Bahloul, Y. Ghalmi , J Iran J Chem Chem Eng, 38 (2019) 201-210.
- [6] A. Bahloul, B. Nessark, E. Briot, H. Groult, A. Mauger, K. Zaghbi, C.M. Julien, J Power Sources, 240(2013)267–272.
- [7] G.A. Snook, P. Kao, A.S Best, Power Sources, 196(2011) 1–12.
- [8] S. El Aggadi, N. Loudiyi, A. Chadil, A. Zoubida, A. El Hourch Mediterr, J Chem, 10 (2020) 138–145.
- [9] K.J. Kim, Y.R. Park, J Cryst Growth, 270 (2004) 162–167.
- [10] H. Zouaoui, D. Abdi, A. Bahloul, B. Nessark, E. Briot, H. Groult, A. Mauger, C.M. Julien, Mater. Sci. Eng., B 218 (2016) 29–38
- [11] F. Moulai, O. Fellahi, B. Messaoudi, T. Hadjersi, L. Zerroual, Ionics (Kiel) (2018) 1-11.
- [12] Q. Ke, J. Wang, J. Mater. 2 (2016) 37–54
- [13] N.H.N. Azman, L.H. Ngee, Y. Sulaiman, Int. J. Energy Res. 42 (6) (2018) 2104-2116.

Chapitre I

Etude bibliographique

CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter le contexte général de la thèse. Tout d'abord, une description des dispositifs qui permet de stocker l'énergie permettra de présenter leurs différents types. Ensuite, une étude de l'état de l'art sur le supercondensateur graphène, polymère organique conducteurs et en termine par l'oxyde métallique MnO₂.

I.1. Le stockage de l'énergie

I.1.1. Principe

Le stockage de l'énergie est le fait de préserver une quantité d'énergie afin de l'utiliser ultérieurement. Il est au cœur des enjeux actuels et apparait comme une technologie essentielle permettant d'ajuster la production ainsi que la consommation d'énergie en minimisant les pertes.

Le développement dans le monde contemporain continue à dépendre fortement des combustibles fossiles qui ne sont pas durables sur le plan environnemental et qui le seront également sur le plan économique, car le coût d'extraction de ces combustibles de plus en plus rares continue à augmenter. Parallèlement, le réseau énergétique actuel reste incapable de faire face à la demande de pointe sans produire de l'énergie en excès.

Alors que les méthodes de production d'énergie solaire thermique, solaire photovoltaïque, éolienne à petite échelle, géothermique et autres continuent de s'améliorer, ces sources sont intermittentes et doivent donc être complétées par des dispositifs de stockage d'énergie pour mieux répartir l'énergie stockée dans le temps. Il a également été estimé que la production nette mondiale d'électricité doublera presque au cours des 25 prochaines années. La pléthore de recherches menées dans le domaine des générateurs électrochimiques (batteries lithium-ion notamment) continue de prospérer. [1]

I.1.2. Les différentes formes de stockage d'énergie

Il existe plusieurs formes de stockage énergétique. Nous parlerons dans cette partie des plus importantes et de celles en voie de développement.

➤ **I.1.2.a) *Le stockage sous forme d'énergie chimique***

C'est le cas notamment des hydrocarbures (domaine du transport essentiellement). Les carburants proviennent des énergies fossiles et ont un rendement de 75% de la « source à la pompe » [2]. Nous pouvons également citer la production et le stockage du dihydrogène, et notamment de son utilisation dans les piles à combustible.

➤ **I.1.2.b) *Le stockage sous forme d'énergie mécanique***

Cette catégorie regroupe les voies les plus connues de stockage à grande échelle comme le stockage hydraulique (stockage de grandes quantités d'énergie électrique via l'énergie potentielle de l'eau) ainsi que le stockage à air comprimé (depuis quelques années le stockage à air comprimé via les énergies solaire et éolienne fait l'objet d'installations pilotes en Allemagne et aux Etats-Unis) [3,4].

➤ **I.1.2.c) *Le stockage sous forme d'énergie thermique :***

Il existe principalement deux types de stockage thermique, le stockage par chaleur sensible et le stockage par chaleur latente. Le premier provient du fait de l'élévation de la température d'un matériau (principe, entre autres, des chauffe-eau solaires). Le second est basé sur l'énergie mise en jeu lors du changement d'état d'un matériau (par exemple lors du passage de l'état solide à l'état liquide). Bien que pour le moment le stockage thermique soit peu utilisé, son intérêt devrait croître avec le développement des fermes solaires thermodynamiques [5]

➤ **I.1.2.d) *Le stockage sous forme d'énergie électrochimique***

Dans cette catégorie nous pouvons citer principalement les accumulateurs électrochimiques (batteries au plomb, Ni-MH, Li-ion, Na-ion...) possédant de grandes densités d'énergie ainsi que les supercondensateurs qui eux possèdent de grandes densités de puissance [6]. Le stockage d'énergie se produit par l'intermédiaire de réactions électrochimiques ayant lieu aux bornes des électrodes du dispositif (cas des accumulateurs électrochimiques ou de certains types de supercondensateurs) ou simplement par un stockage électrostatique des charges à l'interface des électrodes (cas des supercondensateurs électrostatiques). Les supercondensateurs sont capables de se charger et se décharger rapidement (de l'ordre de la seconde) et ce de façon répétable sur des centaines de milliers de

cycles [7,8]. Ce sont notamment ces derniers qui ont fait l'objet de ces travaux de thèse (et plus précisément les matériaux d'électrodes pour supercondensateurs).

La recherche sur les supercondensateurs s'avère également être une technologie de plus en plus prometteuse pour compléter les batteries afin de répondre à une plus grande variété de demandes d'énergie et de puissance, nous sommes à l'aube d'une révolution énergétique avec un regain d'intérêt pour les supercondensateurs.

Développer une énergie sûre et durable pour l'avenir, c'est l'un des plus grands défis scientifiques et sociétaux [7].

Le monde assiste depuis peu à un développement explosif de nouveaux dispositifs électroniques et optoélectroniques qui exigent des sources d'énergie plus fiables combinant une densité énergétique plus élevée et une durabilité à plus long terme. Les supercondensateurs sont devenus l'un des systèmes de stockage d'énergie les plus prometteurs contrairement aux batteries, se chargent non seulement plus rapide, mais sont aussi plus fiables en raison de leur durée de vie indéfinie, de leur non-vulnérabilité aux changements de température et de leur non-toxicité dans la nature et longue stabilité cyclique [1].

La différence entre les condensateurs et les batteries est résumée dans le tableau I.1 mais peut être saisie avec la simple constatation que, généralement, les batteries stockent les charges dans la masse, tandis que les condensateurs stockent l'énergie à la surface.

Cela explique pourquoi l'accès à l'énergie est beaucoup plus rapide dans les condensateurs (absorption et distribution rapides), permettant des impulsions de courte durée, et une meilleure performance de puissance (plus de 10 kW/kg). Non seulement les deux des dispositifs utiles dans leur propre domaine de constante de temps, mais ils se complètent de nombreuses façons

Tableau I. 1: Comparaison des mesures de performance de base entre différents systèmes de stockage d'énergie électrochimique. [6]

Ordre	Les caractéristiques	Condensateur	Supercondensateur	La batterie
1	Énergie spécifique (Wh kg ⁻¹)	<0.1	Jusqu'à 1091	Jusqu'à 1606
2	Puissance spécifique (W kg ⁻¹)	>10,000	Jusqu'à 19, 6000	<1000
3	Temps de décharge	10 ⁻⁶ – 10 ⁻³ s	S à min	0.03-3h
4	Temps de charge	10 ⁻⁶ – 10 ⁻³ s	S à min	1 – 5 h
5	Efficacité coulombienne (%)	À propos de 100	Jusqu'à 99	70 - 85

6	Cycle de la vie	Presque infini	>500,000	À propos de 1000
7	Déterminants du stockage des charges	Surface d'électrode et diélectrique	Microstructure de l'électrode et de l'électrolyte	Thermodynamique et masse active

I.2. Les super condensateurs

I.2.1. Historique

Le premier brevet déposé concernant les supercondensateurs est celui de Becker de la société General Electric, en 1957 [9]. Il s'agit d'un supercondensateur basé sur des électrodes en carbone poreux déposés sur de l'acier inoxydable dans un électrolyte aqueux de H₂SO₄. Toutefois, le principe de stockage des charges n'est à l'époque pas entièrement élucidé ; il n'est pas décrit dans la description de l'invention. C'est entre 1966 et 1970 que Sohio (Standard Oil Company Of Ohio). Corporation dépose plusieurs brevets sur les supercondensateurs à base de graphite, en utilisant un électrolyte organique permettant d'augmenter la tension de fonctionnement [10]. Leurs recherches ont permis d'établir le lien entre les travaux de Helmholtz sur la capacité de la double couche effectués en 1879[11], et le processus de stockage des charges au niveau de l'interface électrode/électrolyte, qui sera détaillé plus tard.

En 1975, la société japonaise NEC (Nippon Electric Company) rachète la licence de Sohio et lance la production trois ans plus tard des premiers « supercapacitors » [12]. Les premiers modèles apparaissent sur le marché en 1982. A cette époque, les capacités de quelques farads et leur faible densité d'énergie (0,5 Wh.kg⁻¹) n'autorisent leur utilisation que pour des applications de faible puissance, notamment pour la sauvegarde de mémoire. Plusieurs sociétés ont alors commercialisé des supercondensateurs, comme le Japonais Matsushita Electric Industrial Corporation (ou Panasonic) avec ses modèles « Gold Capacitor », ou l'Américain et sa gamme « Dynacap ».

Dès 1985, la société russe ECOND a envisagé l'application des supercondensateurs dans les véhicules électriques hybrides. Les supercondensateurs PSC ont été développés, avec des capacités supérieures à celles proposées par japonais et américains.

Au début des années 1990, la société Maxwell lance le « DOE Ultracapacitor Development Program » financé par le Department Of Energy américain dans le but d'utiliser

les supercondensateurs dans les véhicules hybrides électriques. [13] Il en découle en 1991 la gamme BoostCap qui offre des capacités de 5 à 3000 F, et des densités d'énergie de 1 à 5 Wh.kg⁻¹, pour des puissances spécifiques pouvant atteindre 20 kW.kg⁻¹. Maxwell devient alors leader mondial du secteur. En 1994, ECOND expose des supercondensateurs sur des modèles de véhicules électriques hybrides d'exposition. Le marché est alors en pleine expansion, et Panasonic présente en 1999 des supercondensateurs de 2000 F et 2,3 V.

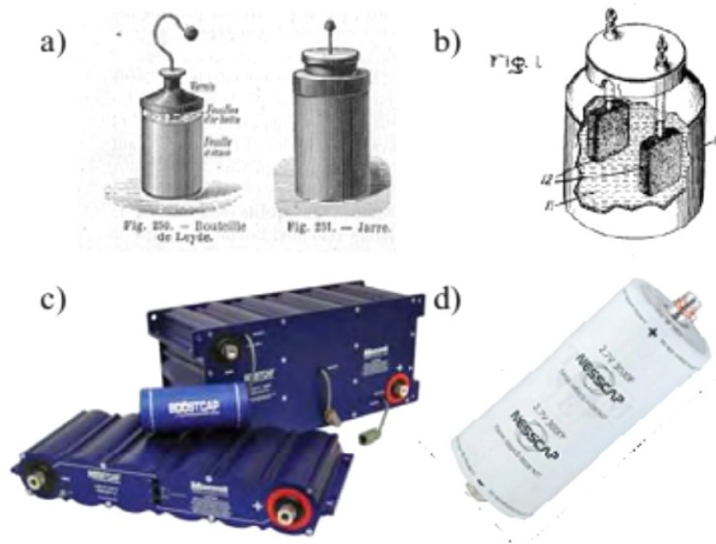


Figure I.1 : Les supercondensateurs de leurs débuts avec a) la bouteille de Leyde, b) le modèle de Sohio, aux modèles actuels avec c) les modèles de Maxwell et d) Nesscap.

Le super condensateur, en tant que nouveau type de dispositif de stockage de l'énergie, a de larges perspectives d'application dans le système électrique et dans d'autres domaines.

Les supercondensateurs (SC) suscitent un intérêt considérable pour la recherche en tant que dispositifs de stockage d'énergie à haute performance qui peuvent contribuer à la croissance rapide de l'électronique de faible puissance

Les supercondensateurs sont utilisés dans plusieurs domaines, à savoir le stockage de l'énergie, les transports, l'électronique, les soins de santé, les technologies militaires et de défense, et l'électronique de puissance [14-16]. Le revenu du marché mondial des supercondensateurs est projeté dans la figure I.2 à un taux de croissance annuel composé de 19,8 % (2018-2028). La figure en médaillon montre le taux de croissance de certains pays sur le marché mondial.

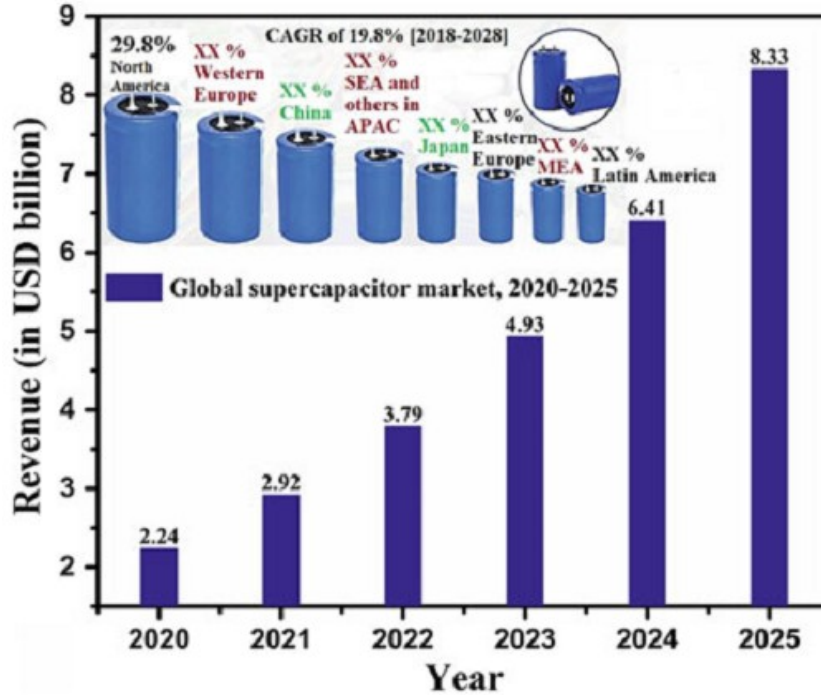


Figure I. 2: Prévisions du marché mondial des supercondensateurs, figure en médaillon : valeur du marché des supercondensateurs par région (2018), part en % (Source Future Market Insights, 2018) [17].

1.2.2. Les applications des supercondensateurs

Le supercondensateur a fait son chemin dans de nombreux domaines de la fabrication, des systèmes d'alimentation aux systèmes de secours et aux systèmes automobiles pour les véhicules à essence et électriques. Il est également utilisé pour les télécommunications et les appareils photo numériques. Voici un bref aperçu du supercondensateur utilisé dans certaines applications :

1.2.2. a) Lignes de transmission:

En raison de la variation de la demande d'énergie, des dispositifs de stockage deviennent nécessaires. En fait, le dispositif de stockage est le cœur des dispositifs FACTS ; le supercondensateur est utilisé dans ces dispositifs FACTS pour améliorer le transfert d'énergie et la qualité de l'énergie et fournir une stabilité de tension et de fréquence [18].

I.2.2.b) Télécommunications :

La nécessité de disposer de systèmes de secours à réponse rapide en cas d'absence de la source d'alimentation principale dans ce domaine est une question très importante pour obtenir un fonctionnement très fiable et éviter l'interruption du système de communication. Cela nécessite une sorte de batteries de secours, UPS ou d'autres sortes de ce qu'on appelle le système de secours à chaud, cependant, ce système a un problème de consommation d'énergie qui signifie un coût élevé. Cependant, le supercondensateur peut agir très rapidement comme unité de secours à froid et ne dissipe presque pas d'énergie.

I.2.2. c) Démarrage à froid d'un moteur diesel :

Les moteurs à carburant diesel sont assez difficiles à démarrer par temps froid lorsque la température de l'huile de lubrification descend en dessous de 0 degré ce qui augmente la friction visqueuse et nécessite un couple de démarrage élevé pour faire fonctionner le moteur. Ce couple de démarrage nécessite un courant élevé de la batterie au plomb qui est également affectée par le temps froid car sa résistance interne augmente lorsque la température baisse, ce qui limite le courant de décharge et réduit donc la capacité de soutenir le courant de démarrage du moteur. Ce problème est résolu par l'utilisation d'une banque de supercondensateurs qui n'est pas affectée à basse température, de sorte que la poussée du courant de démarrage est fournie par la batterie de supercondensateur. L'augmentation du courant de démarrage est assurée par le supercondensateur

I.2.2.d) Véhicule électrique hybride :

Le fonctionnement du véhicule électrique hybride implique une demande de puissance transitoire due à l'accélération et à la décélération, ce qui nécessite des dispositifs de stockage à haute densité de puissance et d'énergie. Comme le véhicule électrique hybride est propulsé par des batteries, qui sont connues pour leur faible densité de puissance et leur forte densité d'énergie, la durée de vie des batteries sera affectée. Cependant, en combinant le supercondensateur avec la batterie, le courant transitoire sera fourni par le supercondensateur, ce qui prolongera la durée de vie de la batterie [17].

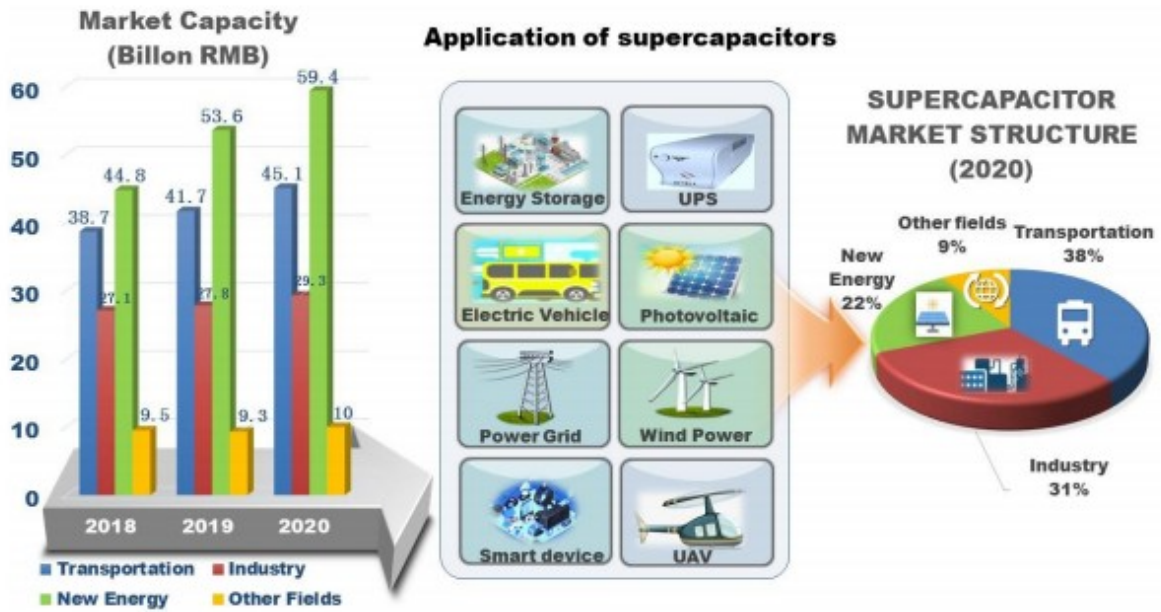


Figure I.3: Champ d'application du supercondensateur.

I.3. Les différents types de supercondensateurs

Les propriétés électrochimiques avancées, telles que la haute densité énergétique, les taux de charge-décharge rapides, l'excellente stabilité cyclique et la capacité spécifique, font du supercondensateur un dispositif électronique fascinant. Au cours des dernières décennies, de nombreuses recherches ont été consacrées à l'amélioration des performances électrochimiques des supercondensateurs améliorer les performances électrochimiques des supercondensateurs par le développement de nouveaux matériaux d'électrode.

En plus de mettre en évidence le mécanisme de stockage de charge des trois principales catégories de supercondensateurs, y compris les condensateurs à double couche électrique (EDLC), les pseudo-condensateurs et les supercondensateurs hybrides.

Selon le principe du stockage de la charge, les EDLC qui exploitent des électrodes à double couche pour stocker la charge par des interactions non faradiques (électrostatiquement), (b) les pseudo-condensateurs dans lesquels le mécanisme de stockage de la charge est faradique ment par le biais de réactions d'oxydation-réduction associées à leurs différents potentiels, et (c) supercondensateurs asymétriques (ASSC), dans lesquels le mécanisme de stockage de charge des deux électrodes n'est pas similaire, et le principe de stockage est le suivant n'est pas similaire, et le principe de stockage est basé sur le comportement faradique et non faradique du matériau utilisé [9].

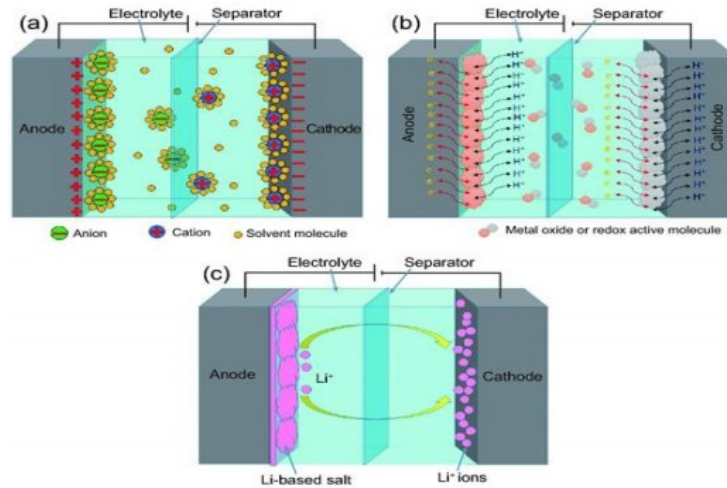



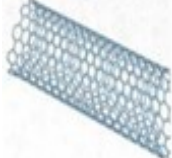
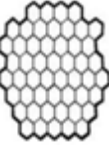



Figure. I.4: Représentation schématique de trois différents types de supercondensateurs a condensateur électrique à double couche, b pseudo-condensateur, et c supercondensateur hybride

I.3.1. Les supercondensateurs capacitifs: dispositifs à base de matériaux carbonés

Il existe différents matériaux qui peuvent être utilisés pour fournir un mécanisme de stockage de charge favorable. En général, les matériaux carbonés sont utilisés comme électrodes de type capacitif. Dans les dispositifs EDLC, la capacité provient principalement des charges collectées à l'interface entre les électrodes et l'électrolyte. Par conséquent, la performance capacitive d'un dispositif EDLC est extrêmement affectée par la taille des pores, la distribution des pores et les surfaces spécifiques des matériaux d'électrode [18,19]. Becker a développé le premier EDLC utilisant des matériaux à base de carbone en 1957 [20].

De plus, les matériaux carbonés sont de faible coût, abondants, de conductivité électrique et de stabilité chimique sensiblement élevées. En outre, ils ont une porosité contrôlable, une facilité de manipulation et une disponibilité sous diverses formes, notamment des poudres, des feuilles, des fibres, des aérogels, des composites, des mousses, des tubes, des monolithes et des nanocornes [21-24]. Les allotropies des matériaux carbonés tels que le graphène, les nanotubes de carbone, le graphite, le charbon actif, les fullerènes et le carbone amorphe sont utilisés comme matériaux d'électrode dans le supercondensateur EDLC.

Tableau I.2: Différentes structures du carbone utilisées dans les supercondensateurs [25].

Matériau	Oignons de carbone	Nanotube de carbone	Graphène	Carbones activés	Carbones dérivés de carbures	Carbones modélisés
Conductivité	Elevée	Elevée	Elevée	Faible	Modérée	Faible
Cout	Elevée	Elevée	Modéré	Faible	Modéré	Elevé
Structure						

I.3.1.1. Graphène

I.3.1.1.a. Historique

Le graphène est une couche à l'échelle atomique, un feuillet bidimensionnel (2D) composé d'atomes de carbone sp^2 disposés en une structure en nid d'abeilles (Figure I.5). Il a été considéré comme le bloc de construction de toutes les autres allotropies de carbone graphitique à différentes dimensionnalités [26] par exemple, le graphite (allotropie de carbone de 3 D) est constitué de feuilles de graphène empilées les unes sur les autres et séparées par une distance de $3,4 \text{ \AA}$ (Figure I.5). Le fullerène (allotropie de carbone de 0 D) peut être envisagé pour être fait en enveloppant une section de feuillet de graphène.

Les nanotubes de carbone (NTC) et les nano rubans (allotropies de carbone de 1 D) peuvent être réalisés respectivement par l'enroulement et le découpage des feuilles de graphène. En réalité ces allotropies de carbone, à l'exception des nano-rubans, ne sont pas synthétisées à partir de graphène.

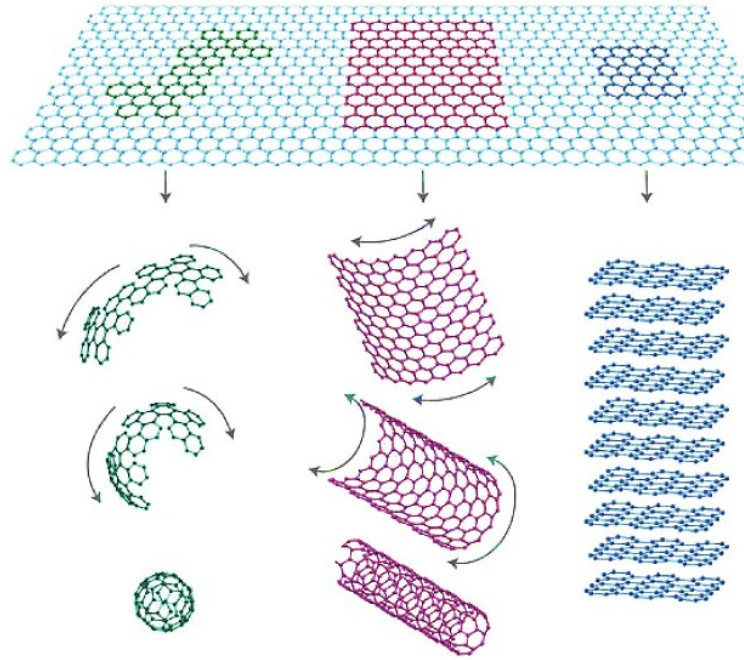


Figure I.5: Formes graphitiques du graphène, des fullerènes (foot ballène) de 0D, enroulé pour former des nanotubes de 1D et empilé pour former le graphite 1D [26].

Le graphite est un matériau naturel, il a été premièrement découvert dans un gisement près de Borrowdale [27], en Angleterre, en 1555, mais sa première utilisation a commencé 4000 ans avant cette date [28]. Les nanotubes de carbone ont été premièrement synthétisés en 1991 [29] suite à la découverte du fullerène en 1985 [30]. En 1940, il a été établi théoriquement que le graphène est le bloc de construction (par empilement) de graphite [31]. En 2004, Geim et ses collègues à l'Université de Manchester a réussi à réaliser expérimentalement une seule couche de graphène dans une expérience de table simple, lorsque le graphène a été séparée à partir de graphite en utilisant le clivage micromécanique [32]. En 2010, le prix Nobel de physique a d'ailleurs été remis à André Geim et Konstantin Novoselov pour cette découverte.

I.3.1.2. Propriétés du graphène

Avec un module de Young de 1 TPa et une résistance mécanique de 130 GPa, le graphène est le matériau le plus résistant mécaniquement [33]. Il a une conductivité thermique de 5000 W/ (m.K), qui correspond à la limite supérieure des valeurs les plus élevées reportés pour les nanotubes de carbones à simple-parois (SWNT) [34]. En outre, le graphène présente

une très haute conductivité électrique, jusqu'à 6000 S/cm [35], et contrairement aux NTC, la chiralité n'est pas un facteur dans sa conductivité électrique.

Aussi, le graphène a une forte surface spécifique (la valeur mesurée théoriquement est 2600 m²/g) et une grande imperméabilité aux gaz [36]. Les propriétés les plus importants d'un nanofeuillets de graphène sont résumées dans le Tableau I.3.

Tableau I.3 : Les propriétés principales d'un nanofeuillets de graphène [37]

Propriétés	Valeurs
Dimensionnalité	2D
Module de Young	~ 1 (TPa)
Résistance mécanique	~ 130
Conductivité thermique	5.10 ³ W/(m.K)
Conductivité électrique	6.10 ³ (S/cm)
Modilité des charges	~ 2.10 ⁵ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
Surface spécifique*	2600 (m ² /g)
Perméabilité aux gaz	imperméable

Ces excellentes propriétés indiquent le fort potentiel de graphène pour améliorer des propriétés physico-chimiques de polymères ou oxydes dans le domaine de nano composites. Dû au grand intérêt généré par les propriétés exceptionnelles de feuillets de graphène et le développement de nouvelles méthodes pour leur production, plusieurs chercheurs ont commencé à travailler sur le graphène et ses applications.

I.3.1.3. Techniques de préparation du graphène

A l'heure actuelle, plusieurs méthodes ont été développées pour la production du graphène soit sous forme de feuillet individuel supporté par un substrat où sous forme des nanofeuillets de graphène en grande quantité (poudre de graphène). C'est cette dernière voie qui est souhaitable pour les applications dans divers domaine.

➤ **I.3.1.3.a) la synthèse par voie chimique**

Une des méthodes largement utilisée dans le domaine du stockage d'énergie est la synthèse par voie chimique à partir du graphite (oxydation puis réduction chimique).

La première étape consiste à oxyder le graphite et l'exfolier en feuillets d'oxydes de graphène (GO) [38]. Cette étape est connue sous le nom de méthode de Hummers. Ensuite intervient l'étape de réduction afin de réduire les groupements oxygénés de l'oxyde de graphène pour obtenir des oxydes de graphène réduits (rGO). L'agent réducteur principalement utilisé pour son efficacité est l'hydrazine [39–42]. Cependant ce dernier est toxique. Des études sont donc menées afin de le remplacer par d'autres agents plus « verts » comme l'acide ascorbique ou le glucose [43,44].

Un autre problème lié à la réduction par l'hydrazine est que les feuillets de graphène séparés ont tendance à se ré-agglomérer entre eux. De plus, le graphène obtenu via la réduction par voie chimique contient toujours des défauts liés à la présence de groupements oxygénés (qui ne sont pas entièrement réduits) et à des défauts intrinsèques. Malgré tout, ce type de synthèse permet d'obtenir de grandes quantités de produit et reste assez simple à réaliser avec un coût modéré.

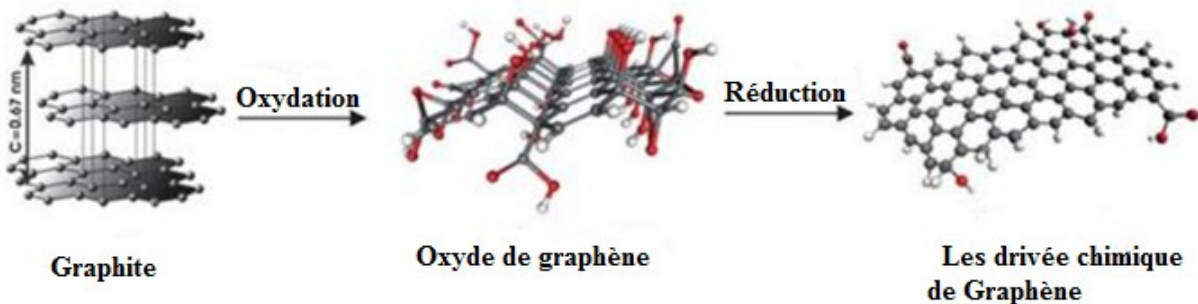


Figure 1.6 : schéma de la synthèse de graphène par voie chimique (réduction par l'hydrazine) [40].

➤ **I.3.1.3.b) Exfoliation directe du graphite :**

Le clivage micromécanique du graphite constitue la première méthode expérimentale usitée pour la production du graphène [32]. Grâce à cette approche, des feuillets de graphène de grande taille latérale et de haute qualité structurale peuvent être produits, mais en quantités très limitées, ce qui ne convient que pour des études fondamentales ou des applications électroniques [32].

Cependant, plus récemment le graphite a été directement exfolié en des nanofeuillets de graphène individuels ou multiples via un traitement d'ultrasonification en présence des surfactants tels que le polyvinylpyrrolidone (PVP) [45] ou N-méthylpyrrolidone (NMP) [46]. Une dispersion du graphite dans des super-acides présente aussi une méthode d'exfoliation directe qui permet l'obtention des nanofeuillets de graphène [47].

D'autant plus, une exfoliation électrochimique du graphite en présence des liquides ioniques a été développée comme une technique efficace pour produire des nanofeuillets de graphène fonctionnalisés en grande quantité [48]. L'avantage de cette dernière méthode, c'est qu'elle permet de produire des nanofeuillets de graphène fonctionnalisés avec des groupements d'imidazolium qui peut assister la dispersion des nano feuilletts dans des solvants aprotiques [48].

L'exfoliation directe du graphite via la sonification a l'avantage de produire des nanofeuillets en grande quantité qui peuvent être utilisés dans les applications de nano composites, mais la séparation de nanofeuillets exfoliés à partir de la quantité non exfoliée du graphite présente un problème majeur, parce que cette technique ne permet pas une exfoliation totale du graphite [45,46].

D'autre part, la méthode de dispersion du graphite dans l'acide chloro sulfonique [47] a le potentiel de production des nanofeuillets de graphène en grande quantité, mais la nature dangereuse de l'acide utilisé et le coût de son élimination peut limiter l'efficacité de cette technique.

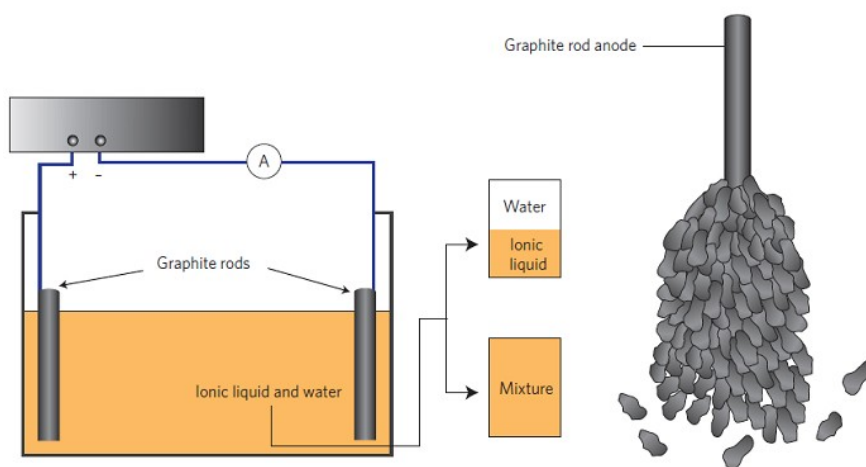


Figure I.7 : Représentation schématique de l'exfoliation électrochimique (à droite); exfoliation du graphène chimiquement modifié à partir d'une anode de graphite [49].

1.3.2) Les supercondensateurs pseudo-capacitifs:

Dans les supercondensateurs pseudo-capacitifs, au niveau de la surface des électrodes, des réactions d'oxydoréduction viennent s'ajouter au phénomène de stockage en double couche produisant un changement d'état d'oxydation du matériau électro actif.

Ces réactions redox rapides et réversibles additionnées au stockage de double couche permettent d'augmenter la capacité du matériau d'électrode [49]. Les matériaux d'électrodes souhaités doivent tenir compte de différents critères tels qu'une bonne conductivité électronique et ionique, une surface spécifique élevée, une solubilité inexistante ou négligeable dans l'électrolyte et la possibilité de réaliser des réactions redox réversibles à de nombreux degrés d'oxydation. Electrochimiquement, ces matériaux pseudo-capacitifs présentent souvent des voltammogrammes de type capacitif.

C'est Conwy [50,51] qui a caractérisé ce comportement en introduisant le terme de « pseudocapacitance ». Ceci s'explique par le fait que les charges transférées, d'origine faradique, lors du processus d'oxydo-réduction évoluent de manière constante en fonction du potentiel.

Il existe deux principaux types de supercondensateurs pseudo-capacitifs:

- Les supercondensateurs à base de polymères organique conducteurs (POC). Le stockage des charges est réalisé par des cycles de dopage/dédopage au sein du polymère.
- Les supercondensateurs à base d'oxydes métalliques (manganèse, nickel, ruthénium...). Le stockage des charges est principalement obtenu par adsorption des charges de l'électrolyte à la surface de l'électrode.

1.3.2.1) Les polymères organiques conducteurs:

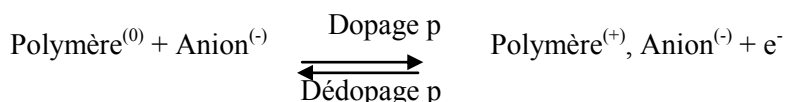
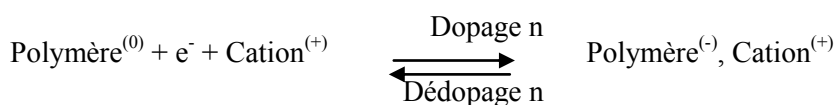
Les polymères organiques conducteurs (POC) sont également appelés « métaux synthétiques » grâce à leur conductivité électrique élevée (de 1 à 100 S. cm⁻¹) [52].

Ils sont constitués d'une succession de liaisons saturées et insaturées entre les atomes de carbone hybridés sp², ce qui leur confère une configuration plane. Cette configuration est nécessaire pour une bonne conduction électrique, car elle favorise le recouvrement des orbitales Pz du carbone qui conduit à une hybridation de type π . La forte conjugaison des orbitales π est responsable de la conductivité électrique. L'introduction de charges dans le

polymère provoque des réactions faradiques et produit une variation continue du potentiel: c'est la raison pour laquelle ces matériaux sont définis comme pseudo capacitifs.

Lorsqu'un polymère conducteur est utilisé comme électrode la réaction électrochimique fait intervenir le dopage/dédopage du polymère selon que des électrons sont injectés ou arrachés. Lorsque le polymère est dopé, les ions de l'électrolyte sont insérés dans la chaîne polymérique afin de conserver localement l'électronneutralité.

Les termes « dopage n » et « dopage p » sont alors utilisés pour décrire les réactions de réduction et d'oxydation respectivement, selon les réactions :



La plupart des POC impliquent un dopage p, plus facile à obtenir que le dopage n, sensible à l'oxydation à l'air ambiant, ce qui diminue sa durée de vie. De plus, la conductivité électronique des POC dopés n'est généralement plus faible, ce qui augmente la résistance de l'électrode et diminue la capacité. Le Tableau I-4 montre les capacités de quelques POC lors du dopage.

Tableau I.4 : Propriétés électrochimiques de quelques POC.

PCE	Conductivité (S.cm ⁻¹)	Type de dopage	Capacité (F.g ⁻¹)
Polypyrrole	10 – 50	p	240
Polyaniline	0,1 – 5	p	530
Polythiophène	300 – 400	p	260
		n	-
Poly(3-methylthiophene)	>500	p	220
		n	165

Cependant, la réversibilité coulombique des POC est faible, et attribuée à un phénomène de « charge-trapping », responsable du piégeage partiel des ions dans l'enchevêtrement des chaînes polymères, empêchant leur extraction. Typiquement, les supercondensateurs à base de POC subissent une perte de plus de 10% de la capacité en 1000 cycles, ce qui fait que ces matériaux sont aujourd'hui délaissés pour de type d'application.

De plus, les propriétés isolantes des polymères dédopés ainsi que la faible tension de fonctionnement limitent les densités de puissance d'énergie de ces supercondensateurs.

I.3.2.1.a) Polyaniline

La Polyaniline (PAni) est l'un des polymères organique conducteurs les plus intéressants ayant une conductivité électrique contrôlable et variant entre celle d'un isolant, un semi-conducteur et un métal [53], sa formule idéale en forme base est constitué de 3 ($-C_6H_4-NH-$) unité benzoïde et une unité quinoïde ($-N=C_6H_4=N-$) [54].

La PAni peut être facilement synthétisée par voie chimique et électrochimique, elle est stable chimiquement, ayant une forte absorption dans le spectre visible et une haute mobilité des porteurs de charge [55], ses propriétés physiques sont contrôlées par les deux états d'oxydation et de protonation.

La Polyaniline possède une propriété unique entre les polymères conducteurs est le dopage-dédopage réversible et relativement simple par l'ajout d'acide-base, ce qui permet de contrôler ces propriétés électriques et optiques [53]. Le changement de ces propriétés est une fonction de la structure moléculaire de la PAni [56].

La gamme de la conductivité électrique du PAni varie entre celle des polymères plastiques ou isolants ($10^{-9}S/cm$) et des métaux ($10^{+4}S/cm$). Cette conductivité est contrôlable en raison du type de la polymérisation utilisée pour former la PAni, de la quantité et de la nature du dopant.

I.3.2.b) Les différentes formes de Polyaniline en fonction de son état d'oxydation

La structure de la Polyaniline synthétisée par voie chimique ou électrochimique en fonction de son état d'oxydation, peut être décrite par la formule suivante :

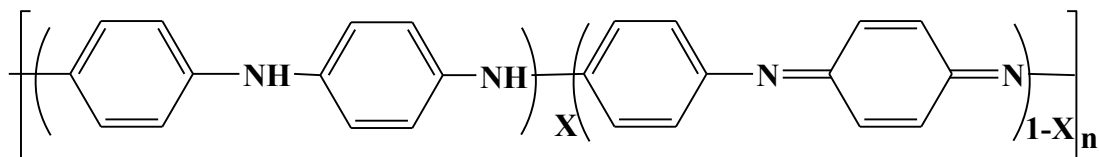


Figure I.8. Structure générale de la polyaniline, x définit le degré d'oxydation du polymère [57].

Ainsi, les principales formes de la polyaniline en fonction de la valeur de X sont :

- La forme réduite, X=1 : leucoéméraldine base (LEB, jaune)
- La forme semi-oxydée, X=0,5 : éméraldine base (EB, bleue)
- La forme oxydée, X=0 : pernigraniline base (PB, violette)

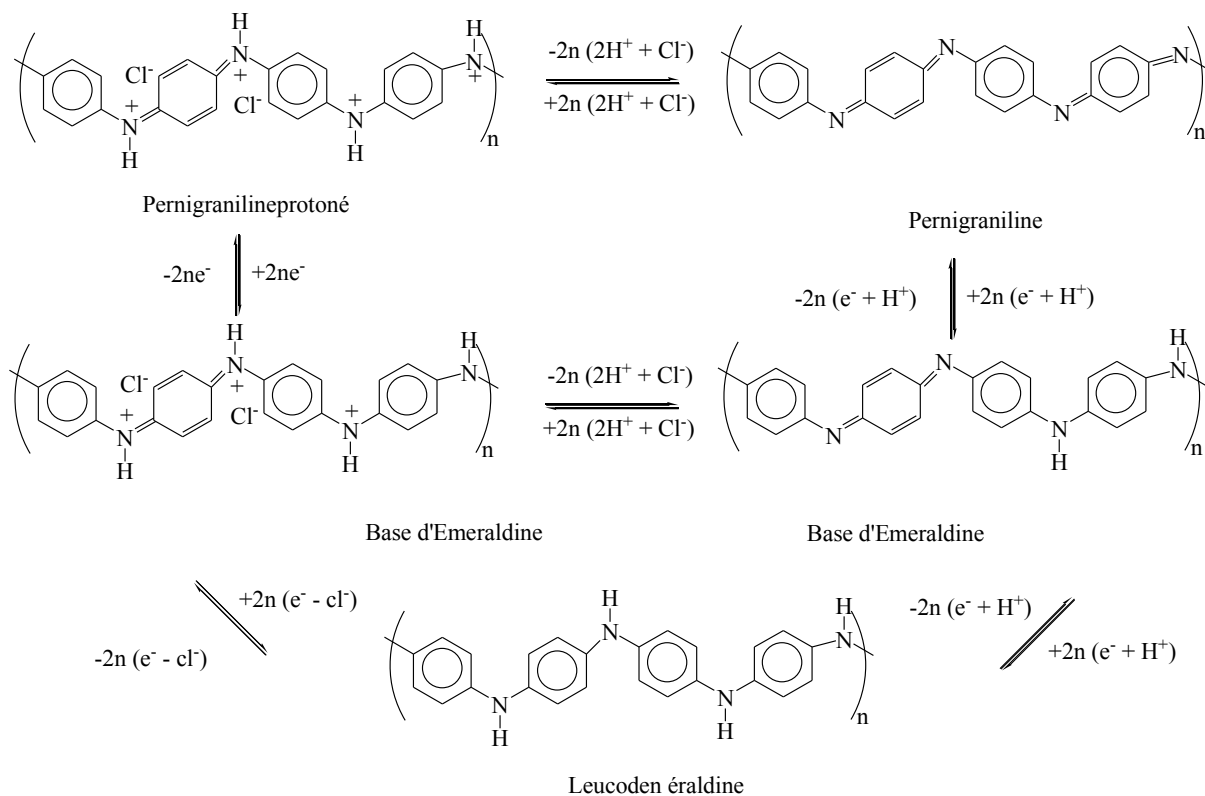


Figure I. 9. Différents états d'oxydation de la PANi, subits par les réactions redox ou par la déprotonation du sel d'éméraldine de la PANi.

I.3.2.2) Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont largement étudiés dans le domaine des accumulateurs Li-ion et des supercondensateurs, car un grand nombre de composés peuvent être synthétisés, et

des caractéristiques électrochimiques variées en dépendent. Certains de ces oxydes métalliques présentent un comportement pseudocapacitif.

Parmi ces matériaux, l'oxyde de manganèse est le plus étudié car des capacités de plusieurs centaines de farads sur une large fenêtre de potentiel peuvent être atteintes à des vitesses élevées.

I.3.2.2.a) Bioxyde de manganèse:

Le bioxyde de manganèse existe sous plusieurs formes cristallographiques, α -MnO₂, δ -MnO₂ et λ -MnO₂ Elles sont constituées d'empilement d'octaèdres où chaque atome de manganèse est entouré par six atomes d'oxygène (MnO₆).

Il existe deux grandes familles, des structures tunnels et des structures en feuillets. Dans les structures tunnels, des chaînes formées par des octaèdres partageant des bords qui sont liées par des coins. Dans les structures en feuillets, les empilements de feuilles sont constitués d'octaèdres partageant des bords [58].

La teneur massique moyenne de l'écorce terrestre en manganèse est de 0,12 %. Dans les minerais, il est souvent associé au fer. Ces deux éléments ayant une structure électronique très proche dans les géomatériaux, essentiellement divalent et trivalent, ils ont des propriétés chimiques similaires. Les oxydes de manganèse se sont des minéraux noirs assez communs sur terre et se sont des composés stables.

Le bioxyde de manganèse est utilisé dans la métallurgie, dans les piles, les catalyseurs, les céramiques et dans la pharmacie. Dans les piles alcalines, le bioxyde de manganèse doit être actif électrochimiquement, c'est-à-dire constitué d'une structure α -MnO₂ ou γ -MnO₂, contenant du manganèse à l'état de valence entre +III et +IV. Il est également utilisé pour l'élaboration du permanganate de potassium par un procédé électrochimique.

Il existe de nombreuses variétés minéralogiques d'oxydes et d'hydroxydes de manganèse, une trentaine environ a été identifiée par les minéralogistes et les chimistes. Ces divers minéraux se différencient d'une part par leur composition chimique et d'autre part par leur structure cristalline. La couleur n'est pas un critère de choix pour les distinguer les uns des autres, car ils possèdent tous une couleur sombre gris, noir ou brun. Seules la manganosite MnO (verte), la pyrochroïte Mn(OH)₂ (vert, bleu, brun) et, entre autres, la rhodocrosite, la

rhodonite et la sérandite (roses), en général des composés du Mn (+II) ne sont pas des minéraux noirs et opaques. Le Mn (+V) colore fortement certains minéraux en bleu comme l'apatite [59].

La difficulté de distinguer les différentes variétés allotropiques de MnO_2 est due aux possibilités d'inter croissance entre structures voisines, elle est due, aussi, à la faible cristallinité des minéraux et aux compositions chimiques souvent variables. Une caractérisation minutieuse de ces oxydes est donc primordiale afin de distinguer ces phases les unes des autres et de les identifier.

1.3.2.2.b) Propriétés structurales de bioxyde de manganèse

Dans cette partie nous allons présenter brièvement les propriétés structurales, chimiques et électrochimiques des différentes variétés de bioxyde de manganèse. Le but principal est de donner une vue d'ensemble sur la variété de dispositifs en chimie des oxydes de manganèse et de préciser les corrélations structurales de diverses modifications des minéraux d'oxyde de manganèse et des composés de synthèse

Parmi les nombreuses variétés de bioxyde de manganèse, on trouve le bioxyde de manganèse naturel ou synthétique avec des compositions chimiques $\text{MnO}_{1,5}$ – MnO_2 , en dépendent de la présence de cations, d'anions d'hydroxyde, ou de molécules d'eau insérés dans la structure.[60].

1.3.2.2 c) Variétés allotropiques de MnO_2

Les oxydes de manganèse existent sous plusieurs formes allotropiques

1) β - MnO_2 (pyrolusite)

De structure rutile avec une symétrie tétragonale, la pyrolusite est caractérisée par des empilements d'octaèdre distordus MnO_6 , partagent leurs arêtes. Les octaèdres vides organisés en files forment des tunnels. De façon plus générale, on peut décrire cette structure comme un empilement compact oxygéné de type ABAB dont la moitié des sites octaédriques est occupée par des ions Mn^{4+}

. Il est à noter que la pyrolusite est la seule variété de bioxyde de manganèse dont la structure est la même dans un grand domaine de température. Une vue de la structure du bioxyde de manganèse β - MnO_2 est présentée sur la Figure. 1.10. Le groupe d'espace de la

pyrolusite est $P42/mnm$, et les valeurs des paramètres structuraux sont : $a = b = 4,404 \text{ \AA}$, $c = 2,873 \text{ \AA}$ [61].

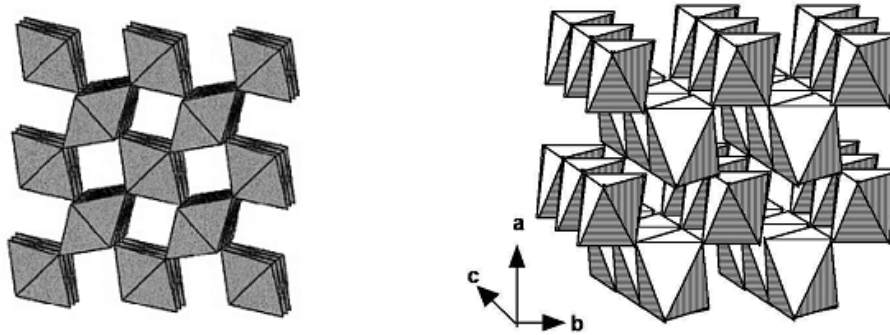


Figure I.10 : Structure cristallographique de $\beta\text{-MnO}_2$ [61].

2) $R\text{-MnO}_2$ (Ramsdellite)

La Ramsdellite se cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace $Pnma$. Les paramètres cristallographiques de cette phase sont : $a = 4,462 \text{ \AA}$, $b = 9,342 \text{ \AA}$, $c = 2,858 \text{ \AA}$ [62]. La Ramsdellite est caractérisée par des doubles rangées d'octaèdres MnO_6 , reliées entre elles par des arêtes communes.

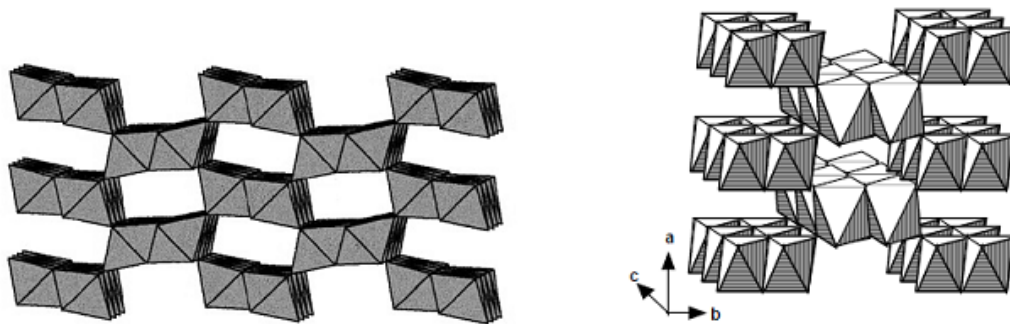


Figure I.11 : Structure cristallographique de $R\text{-MnO}_2$ [62].

Des tunnels de sites inoccupés ont une section de la taille de deux octaèdres à arête commune (Fig. 1.10). Ce minéral est très instable structuralement. Rossouw et al. [63] ont synthétisé ce matériau par action d'un acide à 95°C sur la phase spinelle $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$, sans obtenir une phase parasite apparente, mise à part une possible présence en faible quantité de pyrolusite.

3) γ -MnO₂ (Nsutite)

La Nsutite ou NMD « Natural Manganese Dioxide », est un minéral très répandu à travers le monde [64]. Il se caractérise par une intercroissance aléatoire de pyrolusite et de Ramsdellite. Dans tous les cas, les inters croissances sont tels qu'elles induisent une phase non stoechiométrique MnO_{2-x} [65,66]. La proportion de l'une et l'autre phase est variable suivant la provenance du minerai. De ce fait, on constate des valeurs de x très variable ($0 < x < 0,1$).

Ce matériau est le plus étudié du fait de son abondance et de ses propriétés électrochimiques [67]. Pour augmenter les performances électrochimiques des NMD, un nombre important de procédés industriels chimiques ou électrochimiques ont été brevetés permettant la synthèse de matériaux appelés CMD « Chemical Manganese Dioxide » ou EMD « Electrochemical Manganese Dioxide » [68-71]. Ces matériaux possèdent une symétrie hexagonale, mais ils sont en général peu cristallisés, et ils sont toujours la résultante d'une intercroissance pyrolusite-ramsdelite (Figure. I.12). Une proportion importante de pyrolusite fait chuter les performances de ces matériaux.

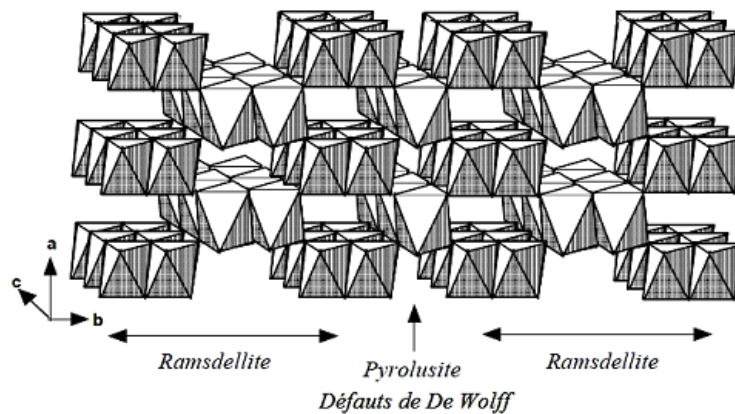


Figure I.12 : Structure cristallographique de γ -MnO₂ [71].

4) α -MnO₂

La variété α -MnO₂ est un terme générique retenu pour décrire les phases A_xMn₈O₁₆, mH₂O avec A : Ba²⁺ pour l'hollandite, K⁺ pour la cryptomelane, Pb²⁺ pour la coronadite, NH₄⁺.... [72, 73].

Ces matériaux possèdent de larges tunnels de sites vacants de section quatre fois plus grande que ceux de la pyrolusite, où s'insèrent les cations Aⁿ⁺ (Fig. 1.12). Plusieurs auteurs

[74] ont décrit ces phases comme des bons matériaux d'électrode pour les batteries au lithium. Selon la nature du cation A^{n+} , l'activité électrochimique de ces composés souvent importante à la première décharge, évolue entre 120 et 170 mAh/g à faible densité de courant, après stabilisation structurale.

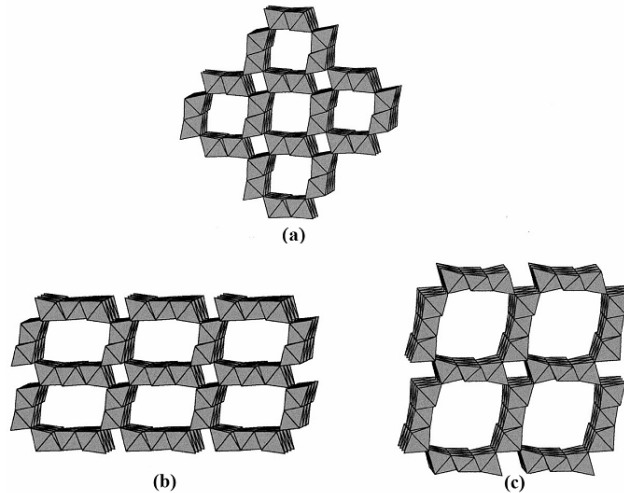


Figure I.13 : Structure cristallographique de α - MnO_2 : hollandite (a), romanéchte (b) et todorokite (c) [72, 73].

Les phases cristallisées du MnO_2 ont été également étudiées grâce à leur capacité avoisinant celle du MnO_2 amorphe selon la structure [75]. Plusieurs polymorphes du MnO_2 sont connus et se différencient par l'arrangement des octaèdres MnO_6 . Par une étude in-situ de diffraction des rayons X en rayonnement synchrotron, Favier et al ont pu caractériser les mécanismes de stockage des charges dans différents allotropies de MnO_2 , dans des électrolytes de LiCl et de KCl [76].



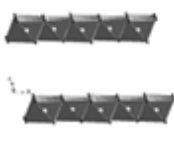
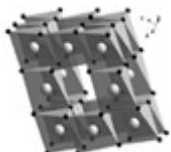
Ils montrent ainsi que les canaux de diffusion, leur dimension (1, 2 ou 3 D) ainsi que leur inter connexion, sont responsables de la réponse électrochimique rapide du MnO_2 [77].

En effet, la capacité augmente avec la dimension de la structure de 1D à 3D. De plus, parmi les matériaux possédant une structure monodimensionnelle, la capacité massique la plus élevée est atteinte avec les canaux de diffusion les plus larges, comme le montre le Tableau I.5.

Ces résultats mettent en évidence l'importance de la microstructure sur la capacité massique du MnO_2 . Les performances de puissance, le faible coût et l'impact

environnemental bénin font de ce matériau un candidat avantageux pour augmenter la capacité des supercondensateurs.

Tableau I.5: Différentes structures de MnO_2 et leurs caractéristiques, les capacités sont mesurée en voltampérométrie cyclique à 2 mV.s^{-1} sur des films de $200 \mu\text{m}$ d'épaisseur [77].

Structure	Cryptomelane	OMS-5	Birnessite	Spinelle
Dimension	1D	1D	2D	3D
C (F.g^{-1})	125	217	225	241
Représentation Schématique de la structure				

I.3.3. Les supercondensateurs hybrides :

Les dispositifs hybrides se situent à la croisée des supercondensateurs et des batteries Li-ion. Ce sont en effet des systèmes dissymétriques qui combinent une électrode de supercondensateur (généralement à base de carbone activé) avec une électrode de batterie (composé d'un matériau d'insertion des ions lithium). Ces dispositifs sont généralement nommés « Li-ion capacitor » [78,79]. Cette combinaison des deux technologies permet d'associer les propriétés propres aux batteries ainsi que les propriétés capacitives des supercondensateurs. On peut ainsi espérer augmenter les densités d'énergie et de puissance des dispositifs.

L'électrode de batterie (qui donne lieu aux réactions faradiques) permet d'augmenter la densité d'énergie, cependant elle contribue à une diminution de la cyclabilité du système. Par ailleurs l'utilisation d'une électrode de batterie contribue à l'augmentation de la résistance interne du système à cause de la résistance de transfert de charge de cette électrode. Ceci conduit à une baisse de la puissance maximale. Enfin, l'utilisation d'une électrode de batterie impose l'utilisation d'électrolytes particuliers compatibles avec cette électrode (formation de SEI dans le cas du Li-ion par exemple). Tous ces points rendent ces systèmes relativement complexes et freinent leur développement à plus grande échelle.

D'une manière générale, le choix du matériau d'électrode doit prendre en considération les deux critères que sont la fenêtre électrochimique du système hybride ainsi que la valeur de potentiel du plateau d'insertion des ions lithium. Les matériaux insérant les ions Li^+ entre -2,5 et -1,3 V/ESH (ou 0,5 et 1,7 V/Li/Li⁺) semblent être les plus adaptés. C'est par exemple le cas de $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [80].

En outre, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est l'oxyde de titanate de lithium est le plus utilisé pour son utilisation dans des dispositifs hybrides. Il présente en effet un plateau d'insertion des ions lithium autour de 1,55 V/Li/Li⁺, une bonne capacité (environ 160 m.A.h/g) ainsi qu'une expansion volumique négligeable lors de l'insertion des ions et un bon comportement en puissance [81].

Conclusion

Ce premier chapitre a été consacré majoritairement sur les études fondamentales concernant le stockage d'énergie et ses leurs principes. Ainsi, l'histoire, les propriétés et les techniques de préparation et les applications de supercondensateurs ont été présentés. D'autant plus, la définition de polymère organique conducteurs et polyaniline et leurs d'états d'oxydation les oxydes métalliques comme dioxyde de manganèse MnO_2 pour les polymères a été également présentée, en incluant les techniques de préparation et de caractérisation, les propriétés, leurs types allotropique et leurs utilisations dans les supercondensateurs

Références bibliographiques

- [1] A. Mery, Oxydes de manganèse et ses composites à base de nanotubes de carbone ou de graphène pour la réalisation de supercondensateurs Thèse doctorat, Université François – rabelais de tours (2016)
- [2] A. Ceschia, Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay (2020).
- [3] T. Basbous, Etude de faisabilité d'un jumelage éolien - diesel avec stockage d'énergie sous forme d'air comprimé, Mémoire de recherche présenté à l'université du Québec à Rimouski(2009).
- [4] L.Stoyanov, Etude de différentes structures de systèmes hybrides à sources d'énergie renouvelables, Thèse de doctorat de l'université technique de sofia (2011).
- [5] J.F. Hoffmann, Stockage thermique pour centrale solaire thermodynamique à concentration mettant en œuvre des matériaux naturels ou recyclés, thèse doctorat d'université de perpignan via domitia (2015).
- [6] M. Winter, R.J. Brodd, Chem. Rev. 104 (2004) 4245–4270.
- [7] M. Vangari, T. Pryor, L. Jiang, J. Energy Eng. 139 (2012) 72–79.
- [8] B.E. Conway, Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications, Springer Science & Business Media, 2013.
- [9] H. Becker, “Low voltage electrolytic capacitor”, U.S. Patent (1957) 2800616.
- [10] R.A. Rightmire, “Electrical energy storage apparatus”, U.S. Patent (1966) 3288641.
- [11]H. Helmholtz, Annalen der Physik und Chemie, 243 (1879) 337-382.
- [12]M. Endo, T. Takeda, Y. J. Kim, K.Koshiba, K. Ishii, Carbon science, 1(2001) 117-128.
- [13]IEA, "Report on the first phase of the IEA implementing agreement for hybrid electric vehicle technology and programmes International Energy Agency, Paris , (1999)1993-1999.
- [14] S.Banerjee,B.De,P.Sinha,J.Cherusseri,K.K.Kar,. By K.K. Kar, Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I Characteristics Springer,Berlin, Heidelberg, (2020).
- [15] R. Kumar, S. Sahoo, E. Joanni, R.K. Singh, W.K. Tan, K.K. Kar, A. Matsuda, Prog. Energy Combust, 75 (2019) 100786.
- [16] R. Kumar, S. Sahoo, E. Joanni, R.K. Singh, K. Maegawa, W.K. Tan, G. Kawamura, K.K. Kar, A. Matsuda, Materials Today (2020).
- [17] V. A. Shah, A. Jinvanadhar, R. Maheshwari, R. Roy, Review of Ultracapacitor Technology and its Applications, Bombay: Fifteenth National Power Systems Conference (NPSC), 2008

- [18] F. Qi, Z. Xia, R. Sun, X. Sun, X. Xu, W. Wei, S. Wang, G. Sun. *J. Mater. Chem. A*, 6 (2018) 14170–14177.
- [19] X. He, H. Ma, J. Wang, Y. Xie, N. Xiao, J. Qiu, *J. Power Sources*, 357 (2017) 41–46.
- [20] H.I. Becker, General Electric Company, US Pat, (2020).
- [21] F. Wang, S. Xiao, Y. Hou, C. Hu, L. Liu, Y. Wu. *RSC Adv*, 3 (2013) 13059–13084.
- [22] F. Wang, Z. Chang, M. Li, Y. Wu. in *Nanocarbons for Advanced Energy Storage*, (2015) 379–415.
- [23] H. Wang, H.S. Casalongue, Y. Liang, H. Dai. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 7472–7477.
- [24] X. Xia, J. Tu, Y. Mai, R. Chen, X. Wang, C. Gu, X. Zhao. *Chem. Eur. J.* 17 (2011). 10898–10905
- [25] P. Simon, Y. Gogotsi, *Acc. Chem. Res.* 46 (2012) 1094–1103.
- [26] A.K. Geim, K. S. Novoselov. *Nature Mater.* 6 (2007) 183.
- [27] A. Lax, R. Maxwell. *Natl Trust Ann. Archaeol. Rev.* (1998-1999) 18.
- [28] S. S. Weinberg. *The Stone Age in the Aegean*, 10th ed.; Cambridge University Press: Cambridge 1 (2007).
- [29] S. Iijima. *Nature*, 354 (1991) 56.
- [30] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien et al. *Nature* 318 (1985) 162.
- [31] P. R. Wallace. *Phys Rev*, 71 (1947) 622.
- [32] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al. *Science*, 306 (2004) 666.
- [33] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar et al. *Science*, 321 (2008) 385.
- [34] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao et al. *Nano Lett*, 8 (2008) 902.
- [35] X. Du, I. Skachko, A. Barker et al. *Nature Nanotechnol*, 3 (2008) 491.
- [36] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden et al. *Nano Lett*, 8 (2008) 2458.
- [37] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang et al. *Solid State Commun*, 146 (2008) 351.
- [38] W.S. Hummers Jr, R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1339–1339.
- [39] S. Park, J. An, J.R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, R.S. Ruoff, *Carbon*. 49 (2011) 3019–3023.
- [40] V.C. Tung, M.J. Allen, Y. Yang, R.B. Kaner, *Nat. Nanotechnol*, 4 (2009) 25–29.
- [41] S. Pei, H.-M. Cheng, *Carbon*, 50 (2012) 3210–3228.
- [42] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 228–240.
- [43] J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, S. Guo, *Chem. Commun.* 46 (2010) 1112–1114.
- [44] C. Zhu, S. Guo, Y. Fang, S. Dong, *ACS Nano*, 4 (2010) 2429–2437.
- [45] A. B. Bourlino, V. Georgakilas, R. Zboril et al. *Small*, 5 (2009) 1841.

- [46] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya et al. *Nature Nanotechnol*, 3 (2008) 563.
- [47] N. Behabtu, J. R. Lomeda, M. J. Green et al. *Nature Nanotechnol.* 5 (2010) 406.
- [48]. N. Liu, F. Luo, H. Wu et al. *J. Adv. Funct. Mater*, 18 (2008) 1518.
- [49] T. Brousse, D. Bélanger, J.W. Long, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) 5185–5189.
- [50] B. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz, *J. Power Sources.* 66 (1997) 1–14.
- [51] B.E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 1539–1548.
- [52] A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfeld, J. P. Ferraris, *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 273–287
- [53] M. Ibrahim. Thèse de Doctorat, Université Libanaise, (2011).
- [54] N. A. R. Vázquez, R. S. Delgado. E. G. Hernández. A. M. M. Martínez. *Sociedad Química de México* ,53 (2009) 248.
- [55] M. Roe, J. Ginder, P. Wigen, A. Epstein, M. Angelopoulos, A. G. Mac Diarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 60 (1988) 2789-2792.
- [56] J. E. Torres. H. Hu. J. M. Saniger, *Rev. Mex. Fis.*, 51 (2005) 482-487.
- [57] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, *Polym Sci*, 23 (1998) 277-324
- [58] J. E. Post, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 96 (1999) 3447-3454.
- [59] I. Reiche, C. Vignaud, B. Champagnon, G. Panczer, C. Brouder, G. Morin, V. A. Solé, L. Charlet, M. Menu, *Ame. Mineral.*, 86 (2001) 1519-1524.
- [60] B. Ahmed. Thèse de Doctorat, Université Sétif, (2011).
- [61] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, C. J. Howad, *Austral. J. Chem.*, 46 (1993) 939.
- [62] J. Pannetier, *Pmg. Bart. Butt. Muter*, 11(1992) 51-55.
- [63] A De Kocka, M. H. Rossouwa, L. A. De Picciottoa, M. M. Thackeray, W. I. F. David, R. M. Ibberson, *Materials Research Bulletin*, 25 (1990) 657-664.
- [64] T. N. Anderson, *Modern Aspects of Electrochemistry*. No. 30 édité par R. E. White, B. E. Conway, J. O. M. Bockris, Plenum Press, New York, (1996)
- [65] R. G. Burns, *Battery Material Symp.*, Brussels, I, Brussels, édité par A. Kozawa, M. Nagayama, Cleveland, Ohio, (1983) 341.
- [66] J. B. Fernandes, B. D. Dessai, V. N. Kamat Dalal, *J. Power Sources*, 16 (1985)
- [67] Y. Chabre, J. Pannetier, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, 369 (1995) 97.
- [68] S. Turner, P. R. Buseck, *Science*, 212(1981) 1024-1027.
- [69] S. Turner, P. R. Buseck, *Science*, 304(1983) 143-146.
- [70] S. Turner, P. R. Buseck, *Science*, 203(1979) 456-458.
- [71] C. M. Julien, M. Massot, *Proceedings of the International Workshop, Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing*, Sofia, Bulgaria (2004).

- [72] B. Mukherjee, *Miner. Mag.*, 35 (1965) 643.
- [73] S. Turner, J. E. Post, *Am. Miner.*, 73 (1988) 1055-1061.
- [74] J. E. Post, D. L. Bish, *Am. Miner.*, 73 (1988) 861-869.
- [75] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouel, O. Crosnier, D. Bélanger, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006) 2171-2180 .
- [76] O. Ghodbane, F. Ataherian, N.-L. Wuc, F. Favier, *Journal of Power Sources*, 206 (2012) 454– 462.
- [77] O. Ghodbane, J.-L. Pascal, F. Favier, *Applied Materials and Interfaces*, 1 (2009) 1130–1139
- [78] C. Decaux, G. Lota, E. Raymundo-Pinero, E. Frackowiak, F. Béguin, *Electrochimica Acta*, 86 (2012) 282–286.
- [79] C.M. Ghimbeu, C. Decaux, P. Brender, M. Dahbi, D. Lemordant, E. Raymundo Piñero, M. Anouti, F Béguin, C. Vix-Guterl, , *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) 1907–1915.
- [80] F. Chen, R. Li, M. Hou, L. Liu, R. Wang, Z. Deng, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 61–65.
- [81] L. Cheng, H.-J.Liu, J.-J.Zhang, H.-M.Xiong, Y.-Y. Xia, *J. Electrochem, Soc.* 153 (2006) 1472–1477.

Chapitre I

Techniques d'analyse

Chapitre Techniques d'analyse

Ce chapitre consiste la description des produits chimiques, (solvants et réactifs), des électrodes et de la cellule utilisées au cours de ce travail. Les méthodes et techniques électrochimiques et spectrométriques utilisées pour réaliser et caractériser les différents films des (FTO/MnO₂-GR) et (FTO/PANI -MnO₂-GR) obtenus ont été la : Voltampérométrie cyclique (VC), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis), spectroscopie infrarouge à Transformée de fourrier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la microscopie électronique à balayage (MEB), ont été utilisées dans la caractérisation des matériaux synthétisés.

II.1. Produits Chimiques

II.1.1. Solvants et électrolytes supports

Les films FTO/PANI-MnO₂25 et FTO/PANI-MnO₂75 ont été synthétisés en utilisant 10⁻²M d'aniline(ANI) et 25 mM ou 75 mM de sulfate de manganèse dissous dans un mélange de 1 M H₂SO₄et 10⁻²M de Na₂SO₄ comme solution d'électrolyte. Le potentiel imposé était de 1,2 V ECS pendant 180 s comme période de temps. Le MnO₂ et le PANI ont été déposés simultanément.

Le film composite FTO/MnO₂ et FTO/MnO₂-GR a été électrodéposé électrochimiquement sur FTO selon la technique de chronoampérométrie. L'électrode de travail est immergée dans une solution électrolytique constituée de 0,3 M MnSO₄.H₂O et de 1 mg de graphène dispersé sous agitation lente. L'ensemble des réactifs est dissous dans H₂SO₄ 1 M et Na₂SO₄ 0,5 M comme électrolyte de support.

Les réactifs utilisés sont l'aniline (C₆H₅NH₂) (Aldrich) dont la structure moléculaire est représentée ci-dessous. MnSO₄.H₂O et le graphène exfolié

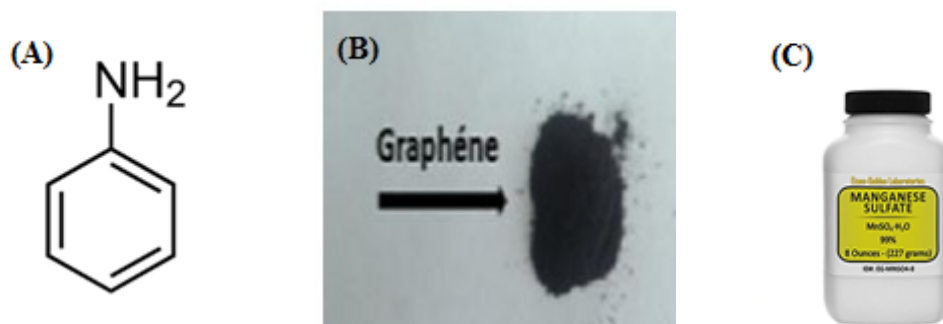


Figure II.1 : Les réactifs utilisés (A) aniline, (B) graphène, (C) $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

II.1.2. Mode opératoire

L'étude électrochimique par voltampérométrie cyclique a été effectuée dans une cellule électrochimique contenant la solution d'électrolyse dans laquelle sont plongées les trois électrodes.

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé en KCl (ECS).

L'électrode auxiliaire (contre électrode) est une plaque de platine.

L'électrode de travail est une plaque d'FTO (SOLEMS).

L'électrode de travail est initialement rincée par l'éthanol, ensuite sous ultrasons avec de l'eau distillée puis avec l'acétone et enfin séchée à l'air libre. Le nettoyage de l'électrode est effectué avant chaque manipulation afin de garantir la fiabilité des résultats. Pour ce qui est du dispositif utilisé pour les mesures électrochimiques, celui-ci comprend un potentiostat du type Voltalab PGZ 401, pour l'étude des films de (FTO/ MnO_2 -GR) et (FTO/PANI MnO_2 -GR) , assisté par micro-ordinateur et doté d'un logiciel permettant à la fois de sélectionner la technique électrochimique choisie et de fixer les paramètres opératoires, telles que, la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie, la voltampérométrie cyclique (VC), la charge-décharge galvanostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les données fournies obtenue de l'ensemble des tests sont traitées puis acquises à l'aide de logiciel Voltmaster comme montre la Figure II.2.

La cellule et les électrodes utilisées en spectroscopie d'impédance sont identiques à celle utilisée en voltampérométrie cyclique.

L'enregistrement des spectres UV-visible ont été faits sur des lames transparentes de FTO modifiée par le film du MnO_2 -GR ou PANI- MnO_2 -GR, utilisées comme électrodes de travail.

Les spectres ont été enregistrés en utilisant un spectrophotomètre de type UV-1800 SHIMADZU, associé à un micro-ordinateur équipé d'un logiciel version vision 32.

Les Spectroscopie Infrarouge (IR) du film du copolymère obtenu électrochimiquement, ont été enregistrés avec un spectrophotomètre de type Shimadzu 8101 M.

L'étude morphologique des surfaces des films obtenus a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de modèle: JEOL, JSM-7001F, couplé à un analyseur de surface d'énergie dispersive des rayons X (EDX), toutes les images ont été enregistrées sous atmosphère et à température ambiante.

La mesure de la conductivité électrique a été faite en utilisant la méthode des quatre pointes sur un Keitley modèle : 2400 Lucas Labs Pro 4.

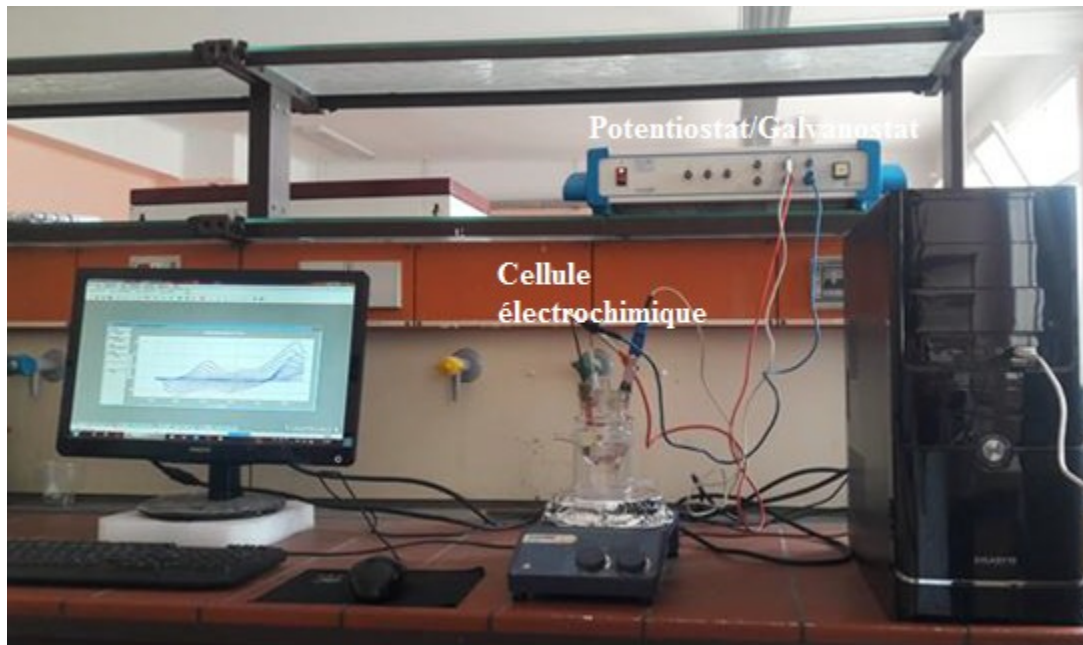


Figure II.2: Potentiostat/Galvanostat de type VoltaLab PGZ 401 et cellule électrochimique.

II.2. Techniques électrochimiques

Les différentes techniques électrochimiques utilisées dans cette étude sont :

II.2.1. Voltampérométrie cyclique (VC)

La Voltampérométrie cyclique permet de situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans une zone de potentiel bien définie

[1-3]. Cette technique consiste à imposer entre l'électrode de travail et celle de référence, un balayage de potentiel en fonction du temps et à enregistrer l'évolution de la densité du courant $i(t)$ qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode résultant des réactions électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte. La courbe présentant la variation de l'intensité en fonction du potentiel appliqué $I = f(E)$ est appelée voltampérogramme, sa forme donne une vue d'ensemble des processus électrochimiques qui se produisent à l'électrode. L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques sont données par la figure II.3.

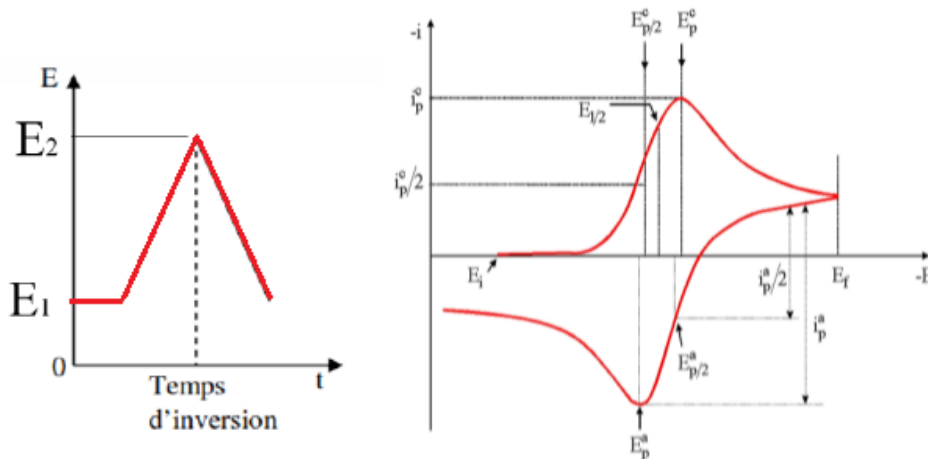


Figure II.3: Allure générale de la courbe voltampérométrique

$i_{pic\ a}$, $i_{pic\ c}$: courant de pic anodique et cathodique.

E_{p_a} , E_{p_c} : potentiels de pic anodique et cathodique.

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{p_a} et E_{p_c}

II.2.2.Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer à l'électrode de travail une tension constante et d'enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps (figure II.4). Cette méthode permet de mettre clairement en évidence quantitativement à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes de nucléation, puis la croissance cristalline dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrel comme suit:

$$i = n.F.C \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \quad \text{II.1}$$

Où :

i : Densité du courant appliquée (A/cm^2).

n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday (96500 C/mol).

D : Coefficient de diffusion (cm^2 /s).

C : Concentration (mol/l).

t : Temps (s).

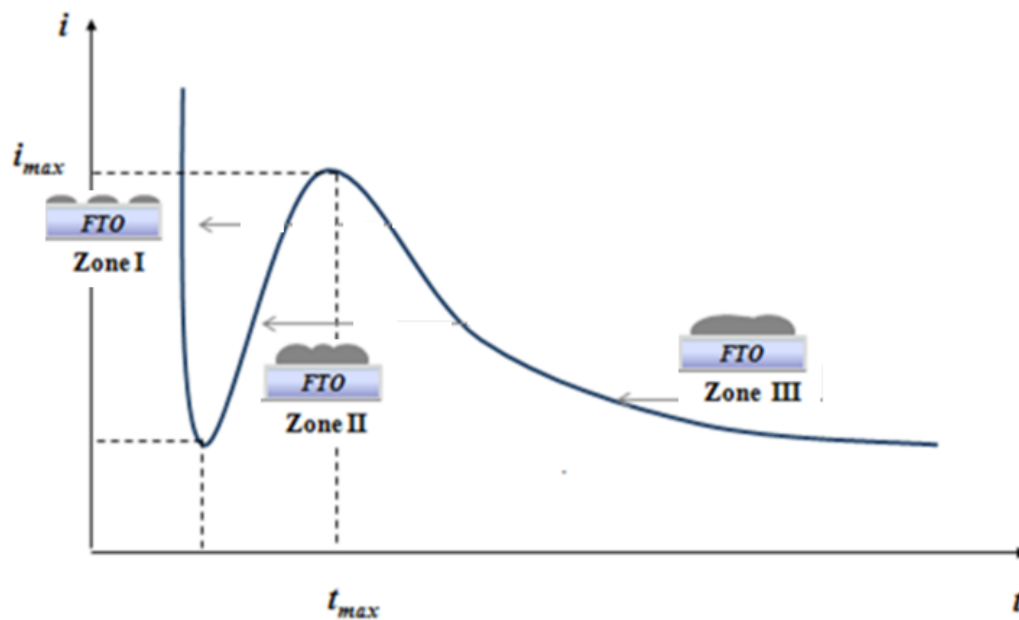


Figure II.4. Courbe théorique courant-temps correspondant à la germination tridimensionnelle.

Cette courbe typique peut être divisée en trois zones de temps [4] :

- Zone 1 : Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes.
- Zone 2: Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.

- Zone 3: Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction

Par cette méthode on peut déterminer le type de germination (nucléation). Si on a une nucléation instantanée, le courant est fonction linéaire de $t_{1/2}$, pour une nucléation progressive, le courant est fonction de $t_{2/3}$. La méthode est aussi utilisée pour obtenir des informations sur le dégagement de l'hydrogène lors et sur le dépôt métallique.

II.2.3. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie consiste à mesurer en fonction du temps, sous une densité de courant i (A/cm^2) imposée, la variation du potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence. Cette variation dépend du changement de concentration de l'espèce étudiée au sein de l'électrode [5, 6].

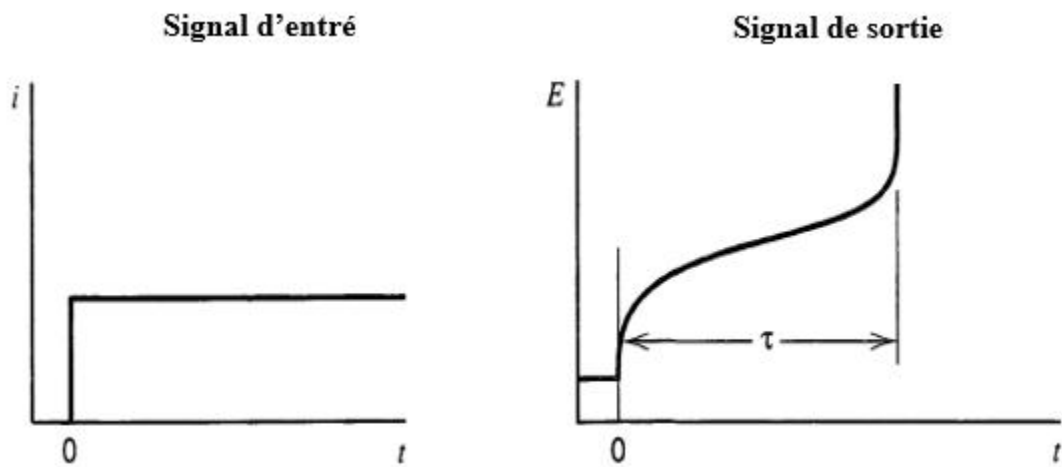


Figure II.5 : Courbe Potentiel-temps de chronopotentiométrie.

La méthode chronopotentiométrique est généralement utilisée pour évaluer le nombre de réactions se déroulant à l'électrode de travail. En fait, chaque palier observé est associé à un processus électrochimique [2]. Cette méthode s'effectue avec un appareillage et installation simples. La première théorie gérant ces réactions fut développée par Sand [7].

Les deux secteurs de temps durant lesquels le potentiel augmente rapidement sont caractéristiques de la courbe potentiel- temps. D'un point de vue analytique, un temps de

transition τ est important; il est égal au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électro active s'annule au voisinage de l'électrode. En supposant que la diffusion des ions est linéaire et que le temps, durant lequel l'intensité est imposée, est suffisamment court pour rendre négligeable la diffusion des ions de la solution vers la couche de diffusion. (Figure II.5)

II.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction [8].

La méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal électrique alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude (quelques millivolts) et à étudier la façon dont le système électrochimique répond à cette perturbation de l'état stationnaire. Le signal d'entrée est donné par :

$$e = E \sin \omega t \tag{II.2}$$

Le signal de sortie (ou la réponse) est donné par : $i = I \sin (\omega t + \varnothing)$. Le rapport entre le signal d'entrée et celui de sortie transformé dans le plan de la place [9], définit la fonction de transfert qui est l'impédance : $Z = e/i$

Cette impédance est une grandeur complexe pouvant être représentée dans le plan complexe par ses composantes, imaginaire (-Im) et réelle (Re), paramétrées en ω

avec $\omega = 2 \pi f$

Où : f est la fréquence en Hertz. Cette impédance est donnée par :

$$Z = \text{Re}(Z) - j \text{Im}(Z) \tag{II.3}$$

Notée aussi : $Z = R - j X$ ou $j = \sqrt{-1}$

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

$$Z = \sqrt{\text{Re}^2 (Z) + \text{Im}^2 (Z)} \tag{II.4}$$

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

$$\tan \theta = \text{Im}(Z) / \text{Re}(Z) \text{ (ou } \tan \theta = X/R)$$

Une courbe réelle d'une impédance dans le plan complexe combine les caractéristiques des deux limites considérées, ainsi comme l'illustre à la figure II.6. Le modèle de Randles [10,11], permet de décrire l'impédance électrochimique d'une interface s'appliquant particulièrement aux phénomènes physico-chimiques, tels l'adsorption et la formation de film à la surface d'une électrode.

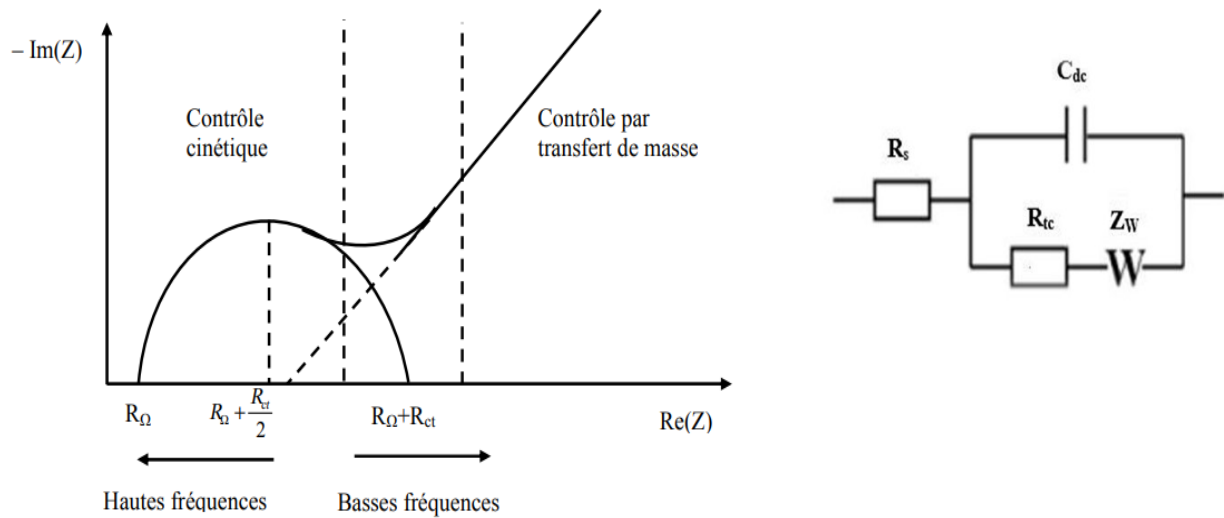


Figure II.6. Diagramme d'impédance pour un système électrochimique équivalent au circuit de Randles

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été effectuées au potentiel d'abandon ($E_{i=0}$) à une amplitude de 10 mV et dans un domaine de fréquences compris entre 100kHz et 10mHz pour l'analyse des films composites (FTO/MnO₂-GR) et (FTO/PANI-MnO₂-GR).

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption Ultra-violet Visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de

la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. La longueur d'onde dans la région de l'ultraviolet est généralement exprimée en nanomètre (10^{-9} m) ou en angströms (10^{-10} m). L'absorption est portée en nombres d'ondes λ qui est mesuré en cm^{-1} . La région de l'ultraviolet proche est celle allant de 200 à 380 nm. L'atmosphère est transparente dans cette région et on peut utiliser du matériel optique en quartz pour balayer entre 200 et 380 nm.

L'absorption de l'oxygène atmosphérique commence vers 200 nm et s'étant vers la région des longueurs d'ondes plus courtes, qui sont accessible par la spectrométrie ultraviolette sous courant d'azote ou sous vide (révélant la région allant de 200 à 185 nm).

Quand le rayonnement apporte une énergie $E = h \nu$, un électron de valence passe dans un niveau excité et le rayonnement incident est absorbé. Toute spectroscopie d'absorption correspond à une transition d'un état d'énergie faible vers un état d'énergie plus élevé [12]. Les spectres enregistrés dans le visible et l'ultraviolet des molécules organiques sont des spectres d'absorption. On les obtient à l'aide d'un spectrophotomètre qui compare, pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise à l'énergie incidente. La plus part des états excité sont une durée de vie courte. La majorité de l'énergie ultraviolette, absorbée et remise par fluorescence ou, phosphorescence ou peut être transformée en énergie thermique. Au cours d'un processus d'excitation donnée, une molécule, absorbent un quantum d'énergie dont la valeur est donnée en fonction de la fréquence du rayonnement provoquant la transition, par la relation:

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot C}{\lambda} \quad \text{II.5}$$

Où :

E: Energie absorbée au cours de la transition électronique.

h: Constante de Planck = $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s,

ν : Fréquence (Hertz),

λ : Longueur d'onde (nm),

C: Vitesse de la lumière = $3 \cdot 10^8$ m s⁻¹ dans le vide.

La quantité d'énergie mise en jeu, au cours de l'excitation est inversement proportionnelle à la longueur d'onde nécessaire pour provoquer la transition. Ainsi une lumière de courte longueur d'onde est plus énergétique qu'une lumière de grande longueur d'onde. Les longueurs d'ondes caractéristiques de l'ultraviolet et du visible qui s'étendent de

50 à 900 nm environ donnent généralement des énergies d'excitation électronique variant de 1000 à 35 kcal/mol.

La longueur d'onde de la radiation qui correspond au maximum d'absorption est désignée par λ_{\max} et l'intensité d'une bande est exprimée en générale en fonction du coefficient d'extinction molaire ϵ à partir de la loi de Beer-Lambert [13]:

$$A = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot C \cdot L \quad \text{II.6}$$

Où:

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation incidente,

I : Intensité de radiation émise par l'échantillon,

ϵ : Coefficient d'extinction molaire,

C : Concentration de la substance à analyser,

l : Epaisseur de la cellule à échantillon,

A : Absorbance,

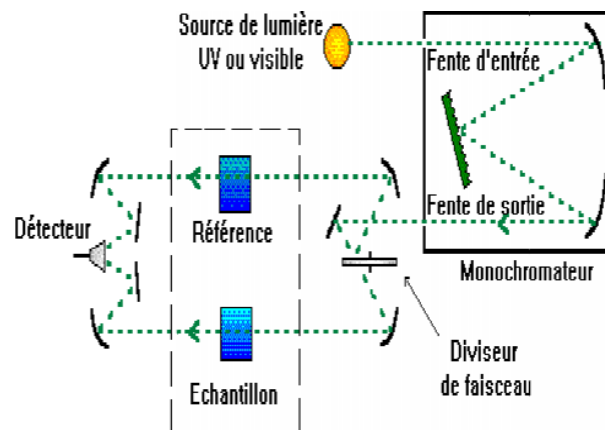


Figure II.7 : Domaine spectral de la lumière Visible, spectrophotomètre double faisceau Shimadzu UV-1800

II.3.2 spectroscopie IR Appareillage et protocole

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'identification. Elle est aussi employée comme méthode de dosage lorsque l'analyse quantitative est possible. La spectrométrie infrarouge conduit à un document de base appelé spectre infrarouge. Celui-ci représente graphiquement, en fonction de la longueur d'onde, le rapport en chaque point des intensités transmises, avec et sans échantillon. Ce rapport, appelé transmittance T, peut être remplacé par l'absorbance :

$$A = \log \left(\frac{1}{T} \right) \qquad \text{II.7}$$

Il est d'usage d'exprimer les longueurs d'ondes sous forme de nombres d'ondes (cm^{-1}).

La longueur d'onde et le nombre d'onde sont liés par la formule :

$$\nu (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda (\text{cm})} \qquad \text{II.8}$$

Ce qui implique : $E = \frac{hc}{\lambda} \nu$, nombre d'onde,

λ : la longueur d'onde (nm), c : la vitesse de la lumière ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), h : la constante de Planck (J.s)

Les bandes d'absorption des fonctions étaient relativement fixées du fait que la constante de raideur d'une liaison est peu modifiée par son environnement. Il est donc normal que la spectrométrie infrarouge serve en premier lieu à l'analyse fonctionnelle des composés. Par exemple, toutes les cétones ont dans leur spectre, une bande intense entre : 1760 et 1650 cm^{-1} de même que les aldéhydes et les esters. Cette bande a été évidemment attribuée au groupe C=O. Les domaines ont été progressivement précisés

- $1725 - 1705 \text{ cm}^{-1}$ cétones saturées.
- $1685 - 1665 \text{ cm}^{-1}$ cétones insaturées.

On peut consulter les tableaux pour connaître les bandes d'absorption des principales liaisons et fonctions de différents composés.

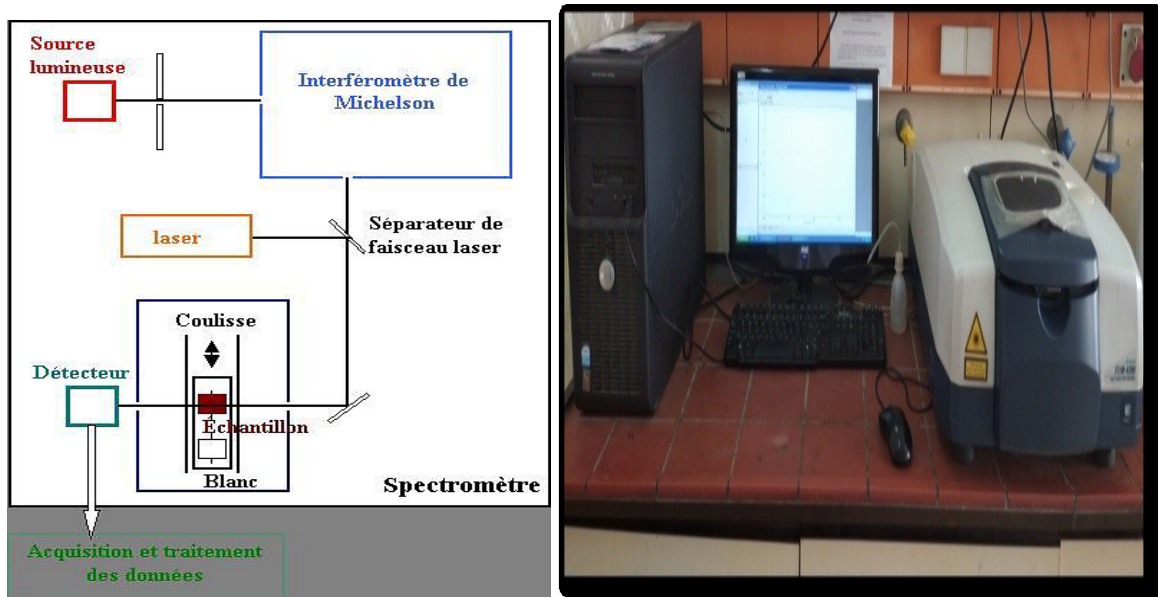


Figure II.8: Spectrophotomètre IR AFFINITY-1S Shimadzu.

II.3.3. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons-X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. L'irradiation de la matière permet donc de connaître sa nature cristallographique et ses dimensions caractéristiques. Les analyses de DRX de la poudre de graphène et de graphite ont été réalisées à l'aide du diffractomètre Rigaku modèle RINT 2100 avec un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Les déplacements du détecteur et de l'échantillon sont assurés par deux moteurs. Les conditions de focalisation sont atteintes lorsque le détecteur situé au bord du cercle se déplace à la vitesse double (2θ) de celle de l'échantillon situé au centre du cercle goniométrique. Les rayons diffractés sont transformés en signaux mesurables.

Sur un diffractogramme X, l'information est déduite à partir des raies caractéristiques du composé recherché. Leurs positions en angle 2θ et leur intensité figurent également sur le diagramme en nombre de photons. Les diffractogrammes X présentés au le présent travail ont été réalisés sous des conditions d'enregistrement telles que le pas est de à 0.05° et l'angle 2θ compris entre 10° et 80° . Toutes les analyses ont été menées à température ambiante. Ceci est exprimé par la condition de Bragg [14 -16] :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda$$

Où : θ est la moitié de la déviation, n : est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et λ est la longueur d'onde des rayons X est d la distance inter réticulaire.

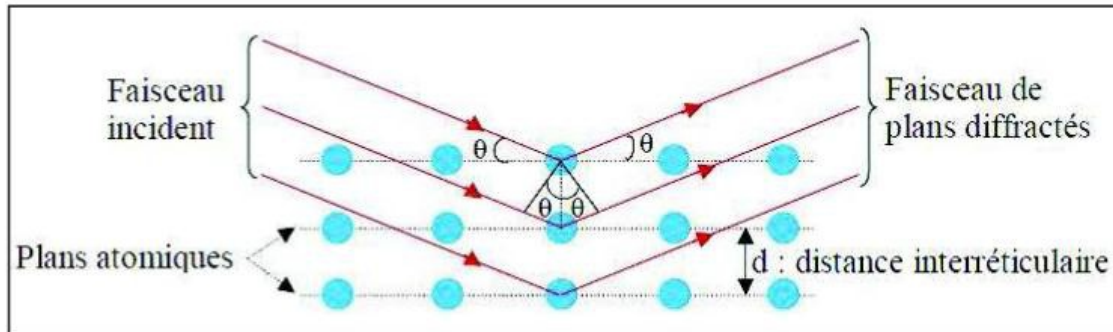


Figure II.9. Schéma illustrant la diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans cristallographiques.

II.3.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique permettant de déterminer les pertes de masse d'un matériau soumis à un intervalle de températures croissantes et sous atmosphère contrôlée. Ainsi, cette technique permet la caractérisation en termes de décomposition des matériaux polymères et, ainsi définir leur stabilité dans un environnement donné. Sur le plan pratique, des échantillons dans des nacelles en céramique ont subi les tests au moyen de l'équipement du type SDT instrument apparatus (TGA Q600) (Figure II.10) sous balayage d'azote ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), à une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et sur une plage de température de 25°C à 600°C .

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour :

- Étudier la décomposition, l'oxydation et la stabilité thermique des différentes nanocharges et du polymère de base utilisés.
- Évaluer la stabilité thermique des différentes séries de nanocomposite préparées dans cette étude, afin d'étudier l'influence du taux de chargement sur la dégradation thermique de la matrice polymère. Cependant, les niveaux de stabilité thermique mesurés pour les nanocomposites de chaque série ont été comparés avec la stabilité de la matrice vierge. Les échantillons ont été pesés, déposés dans des nacelles en aluminium pré-nettoyés, et maintenus à une suspente métallique. Les dimensions des films obtenus pour les essais de l'analyse thermogravimétrique ATG sont de $5\text{mm} \times 8\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ [17].



Figure II.10 : Dispositif utilisé en thermogravimétrie (ATG)

II.3.5. Mesure de la conductivité par la méthode des quatre points

C'est une méthode simple et rapide qui mesure la résistivité des couches minces. Elle est basée sur l'utilisation de quatre pointes (sondes) équidistantes, en contact direct avec la surface de l'échantillon [18], placées soit linéairement, soit sous forme d'un carré. Le principe de la mesure est simple, il suffit d'injecter un courant (I) aux deux points extrêmes et de mesurer la tension (V), au niveau des deux pointes internes (figure II.11).

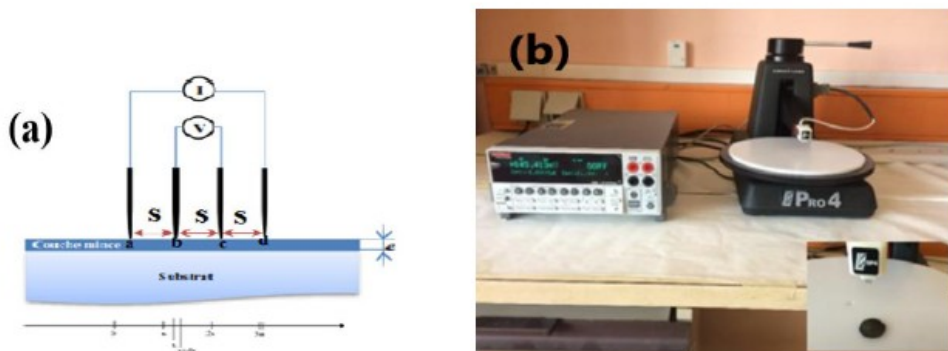


Figure II.11. Principe de la détermination de la résistivité par la méthode des quatre points (a), (b) Montage expérimental utilisé pour la mesure de la résistivité par la méthode des quatre points.

Considérant les quatre points alignées et espacées de s . Entre un point d'abscisse x et un point d'abscisse $x+dx$ (Figure II.10 a), l'élément de résistance dR est donné par :

$$dR = \rho \frac{dx}{s}$$

$$R = \int_s^{2s} dR = \rho \int_s^{2s} \frac{dx}{s}$$

Où S est la surface.

ρ : la résistivité

R : la résistance

La résistivité électrique des échantillons a été mesurée au moyen de l'électromètre Keithley 2400 avec le modèle LUCAS LABS (PR04-8400) (Figure II.11 b).

II.3.6. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante qui permet l'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface.

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Les électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément au sein le matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans cet espace d'interaction, les électrons des faisceaux ont cédé leur énergie suite aux collisions multiples avec les atomes du matériau donnant naissance ainsi à de nombreux phénomènes secondaires tels la réflexion d'électrons et de photons, l'absorption d'électrons, les courants induits, les potentiels électriques, l'élévation de température locale ou encore la vibration du réseau [19].



Figure II.12 Image de Micrographies au microscope électronique à balayage à émission de Champ (FESEM, JEOL, JSM-6701F).

Références bibliographiques

- [1] A. Hamilton, these de doctorat, National University of Ireland Maynooth, (2012).
- [2] G. Mathieu, thèse de Doctorat, l'Université Toulouse III-Paul Sabatier, (2008).
- [3] A. Delcourt-Lancon, Durham theses, Durham University, (2011).
- [4] M. Paunovic, M. Schlesinger, Fundamentals of electrochemical deposition, Wiley Inter science publication, New York, USA (1998).
- [5] S.I. Pyun, H.C. Shin, J.W. Lee, J.Y. Go, Monographs in Electrochemistry. (2012).
- [6] A. J. Bard, Anal. Chem. 33 (1961) 11.
- [7] D. R. Browning, W.H. Lee, G.J. Hills, J. Broadhead, Ed. Masson & Cie, (1972).
- [8] S. Franger, thèse de doctorat, Université Paris ; 6 (2001).
- [9] T. M. Clarke and J.R. Durrant, Chem.Rev. (2010) 6736-6767
- [10] K. Al-Muhanna, K. Habib AIP Advances. 9 (2019) 045026.
- [11] M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluytersdans: A.J. Bard (Ed.). Electroanalytical Chemistry. Marcel Dekker, New York, 15 (1989).
- [12] R. M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill, "Identification spectrométrique de composés organique", Ed. De Boeck, Bruxelles, 5ème édition (1998).
- [13] M. Zitouni, Thèse de Doctorat, Université de Batna, Algérie (2011).
- [14] S. Decossas, Thèse de Doctorat, Université Grenoble 1 (Joseph Fourier), France (2001).
- [15] L. Breuil, Thèse de Doctorat, Université de Lille-Flandres-Artois, France (2000).
- [16] H.Q. Li, "The common AFM modes", (1997).
- [17] G. Meryem, nanocomposites à base de polymères chargés par des nanocarbones: Etudes physico-chimiques et application aux dispositifs électroniques (2017).
- [18] D.Chouder, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2004).
- [19] S. Abdelfetteh, Thèse de Doctorat, université Ferhat Abbas Sétif (2018).

*Electrosynthèse et
caractérisation de
matériaux composites
binaire:
FTO/MnO₂+GR*

Chapitre III ELECTROSYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MATERIAUX COMPOSITES BINAIRE: FTO/MnO₂+GR

Dans ce chapitre nous présenterons le procédé de l'élaboration du film composite binaire (FTO/ MnO₂-GR) par voie électrochimique, ensuite, nous procéderons à la description des caractérisations par les techniques électrochimiques et spectroscopiques des films synthétisés, ainsi que leurs utilisation comme électrode dans les supercondensateurs.

III.1. Electrodeposition des films MnO₂ par la technique de voltampérométrie cyclique

Pour mieux étudier l'électrodeposition de l'oxyde de manganèse(MnO₂) sur FTO, nous avons choisi la voltampérométrie cyclique comme technique de synthèse. La figure III2, présente le voltampérogramme cyclique d'une électrode FTO immergée dans une solution électrolytique contenant 0,3M de sulfate de manganèse (MnSO₄, H₂O), 1M d'acide sulfurique H₂SO₄ et de sulfate de sodium (Na₂SO₄) à une concentration de 0,5M. La courbe correspondante a été enregistrée sur une plage de balayage de potentiel comprise entre -0,2 V/ECS et 1,4 V/ECS à une vitesse de balayage de 50 mV s⁻¹.

La figure III 1. (A) montré la courbe de voltampérométrie expérimentale obtenue au cours du deuxième cycle. Au cours du balayage anodique, nous observons un courant d'oxydation à 1,3V/ECS, cela indique que le MnO₂ est formé sur l'électrode de travail (FTO). Cependant, pendant l'inversion de potentiel, nous remarquons que les valeurs du courant anodique sont importantes. Ce type de croisement de courant est généralement dû à une croissance de dépôt sur la couche de MnO₂ précédemment nucléées. Lors du balayage de potentiels négatifs trois pics cathodiques sont observés, le premier pic qui apparait à 1,1V/ECS est attribué à la première réduction de MnO₂, le deuxième pic qui apparait à 0,740V/ECS et la troisième pic 0,320 V/ECS qui attribué à la troisième réduction de MnO₂.

Ces résultats sont en bon accord avec les études précédentes [1-3] effectuées sur l'électrodeposition de MnO₂, et qui ont montré que durant le balayage anodique un seul pic est observé à 1,3V/ECS, qui est dû à la réaction d'oxydation à 2e⁻ des espèces Mn²⁺ en Mn⁴⁺, selon la réaction suivante



Pendant le balayage cathodique, trois pics cathodiques sont observés, à 1100mV/ECS (1^{ière} pic), 0,740V/ECS (2^{ième} pic) et 0,320 V/ECS (3^{ième} pic). Le pic 1 est dû à la réduction de MnO₂ en MnOOH:



Le deuxième pic observé lors du balayage retour est dû à la réduction de MnOOH en Mn⁺² [3]:



Outre la réduction électrochimique du MnO₂ déposé, les réactions chimiques suivantes ont été suggérées comme ayant lieu dans les solutions acides [1] :



Il est démontré dans la discussion suivante que le mécanisme de pic3 de réduction est montré par la réaction suivant [4] :



De manière intéressante, on peut voir sur la Figure III.1.(B) que le courant limite cathodique de réduction, ainsi que le courant limite anodique d'oxydation, augmente de manière évidente au cours de cyclage, ce qui indique que la surface du substrat de verre FTO a été modifier au cours de courant observer au potentiel d'inversion anodique [5].

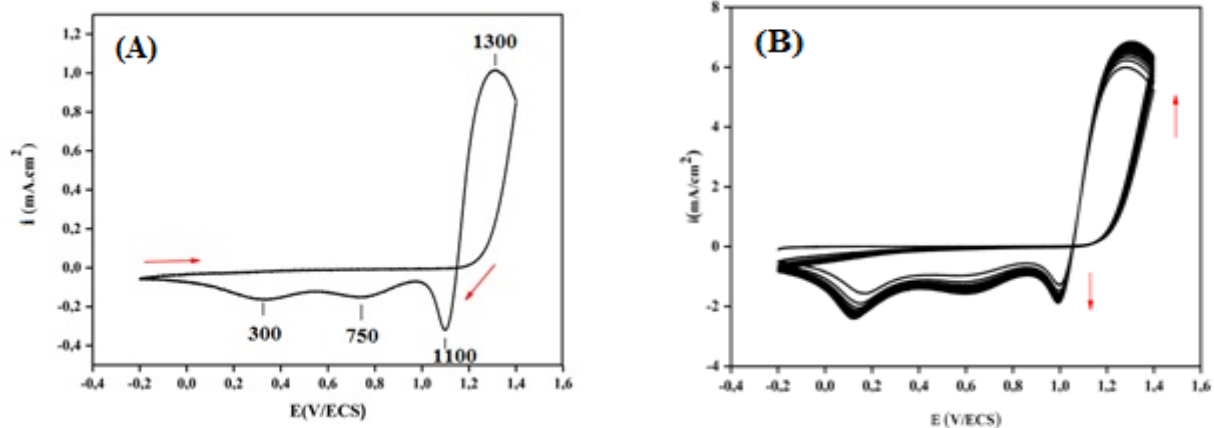


Figure III.1: Voltampérométrie cyclique obtenue sur une électrode (FTO) dans une solution électrolytique MnSO₄ (0,3 M)/ Na₂SO₄ (0,5M)/ H₂SO₄(1 M) à une vitesse de balayage de potentiel de 50 mV s⁻¹:(A) le premier cycle, (B) enregistrement successif

III.2. Electrodeposition des films MnO₂ par la technique de chronoampérométrie

En se basant sur les résultats de l'électro synthèse de MnO₂ par la voltampérométrie cyclique (Figure III.1). Dans ce travail, nous nous intéressons au pic d'oxydation qui est associé à la conversion de la forme Mn⁺² en forme MnO₂, et en étudiant l'effet du potentiel appliqué sur le comportement électrochimique du film MnO₂, sur un domaine de potentiel compris entre 1,1 V à 1,3 V/SCE sur lequel sont observés au pic d'oxydation (cas du premier cycle) (1,1, 1,2 et 1,3 V /SCE).

L'électrodeposition en mode potentiostatique consiste à imposer un potentiel pendant une durée de temps, cette technique donne des informations très importantes sur la cinétique et la croissance du dépôt.

Le dépôt électrochimique de MnO₂ a été réalisé par la méthode de chronoampérométrie où 0,3 M MnSO₄.H₂O a été dissous dans 1 M de H₂SO₄ et Na₂SO₄ de concentration 0,5M à différents potentiels imposés 1,1 V, 1,2 V et 1,3 V par rapport au ECS pendant 420s. Des courbes typiques de chronoampérométrie pendant l'électrodeposition de MnO₂ sont montrées dans la Figure.III.3, et les films obtenus sont indiqués par FTO/MnO₂ 1,1 (A), FTO/MnO₂1,2 (B), et FTO/ MnO₂1,3 (C). Nous pouvons observer que tous les chronoampérométries sont assez similaires à ceux trouvés dans la littérature [6,7].

Pour l'électrosynthèse des films MnO₂ sur l'électrode de travail (FTO) par chronoampérométrie, nous avons choisi un potentiel anodique de 1,2 V/ECS, De même, on peut observer que la densité de courant de FTO/MnO₂1200 (C) étaient significativement plus

élevée que celles observées dans les films FTO/MnO₂1100 et FTO/ MnO₂1300, ce qui indique que le film FTO/ MnO₂1200 est plus conducteur, ce qui sera confirmé par une analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique.

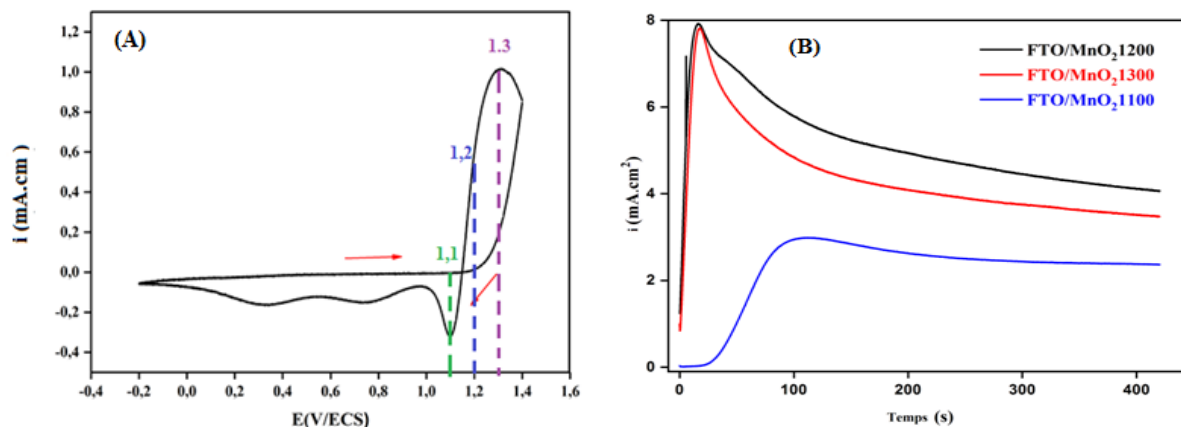


Figure III.2:(A): Voltampérogramme cyclique obtenu sur une électrode (FTO) dans une solution électrolytique MnSO₄ (0,3 M)/ Na₂SO₄ (0,5M)/ H₂SO₄(1 M) à une vitesse de balayage de potentiel de 50 mV s⁻¹. (B): Electrodeposition de MnO₂sur FTO par chronoampérométrie à différents potentiels imposés 1,1 ; 1,2 et 1,3 V/ECS, relatifs à une solution électrolytique de MnSO₄ (0,3 M) + Na₂SO₄ (0,5M)+ H₂SO₄ (1 M).

Les films composites de FTO/MnO₂ synthétisés à différent potentiel sont analysés par la spectroscopie des impédances électrochimique (Figure III.3). Les diagrammes de Nyquist ont été enregistrés dans la gamme de fréquences allant de 100 KHz jusqu'à 10 mHz sous un potentiel à l'abandon. Les diagrammes montrent un demi-cercle correspondant au transfert de charge dans les fortes fréquences suivi d'une droite de diffusion dans les faibles fréquences. Les résistances de transfert de charge des différents films sont 13,64 ohm.cm² pour FTO/MnO₂ (1100 mV/ECS), 6,811 ohm.cm² pour FTO/MnO₂ (1200 mV/ECS) et 55,06 ohm.cm² pour FTO/MnO₂ (1300 mV/ECS).

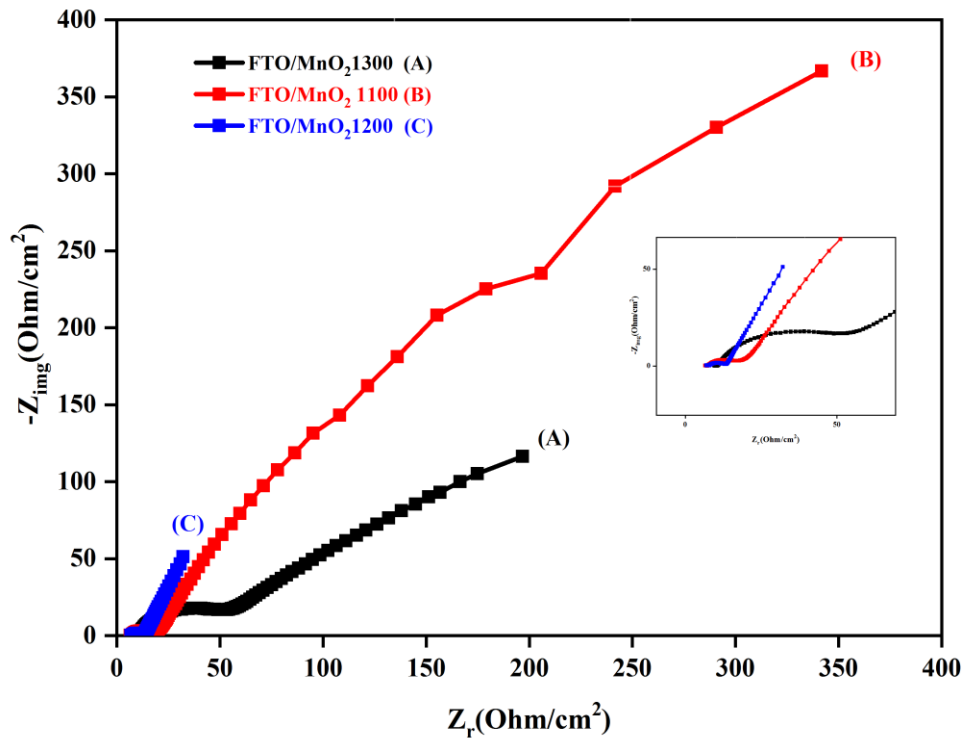


Figure.III.3 Diagrammes de Nyquist de FTO/MnO₂1300 (A), FTO/MnO₂1100(B), FTO/MnO₂1200 (C) dans un électrolyte 0,5M Na₂SO₄

On observe que la résistance de transfert de charge la plus faible est enregistrée dans le cas de film synthétisé sur 1,2 V/ECS FTO/MnO₂. Ce qui est confirmé par les résultats de chronoampérométrie (III.3. (B)) et qui indique que le potentiel de l'électrosynthèse des films de bioxyde de manganèse le plus favorable est 1,2 V/ECS.

III.3. Electrodeposition des films composites MnO₂-graphène par la technique de chronoampérométrie

L'électrosynthèse des films composites à base de FTO/MnO₂-GR a été réalisée en ajoutant du graphène dans le bain électrolytique et ce graphène est dispersée dans la solution sous présence d'une faible agitation (60 rpm). Le graphène a été déjà préparé par notre équipe, au laboratoire par la méthode d'exfoliation [8]. Durant l'électrodeposition du film MnO₂ les particules de graphène ont été insérées dans la couche de MnO₂ par l'effet d'agitation.

La figure III.4 représente les chronoampérogrammes de l'électrosynthèse des films composites de FTO/MnO₂ (A) et de FTO/ MnO₂-GR (B). Ce que l'on remarque clairement, c'est la similitude des chronoampérogrammes, sauf pour les courants limites.

Chronoamperpgramme montrent trois zones principales, la première zone correspond au tout premier instant entre 0 et 2s du premier processus, où la diminution de l'intensité de la densité de courant est observée, cette étape est associée à la décharge de la double couche électrochimique.

La deuxième zone montre une augmentation de l'intensité de densité de courant observée entre 0,2 et 50 s pour le film l'FTO/ MnO₂ (B) et 0,2 et 40 s pour le film l'FTO/ MnO₂-GR (B), cette augmentation est la conséquence d'une croissance des premiers germes de dépôt. Dans la troisième zone la croissance du film continue progressivement elle se fait par conséquent sur les premiers germes, la stabilité de l'intensité de densité de courant dans cette zone, nous laisse supposer une formation d'une couche homogène et uniforme du matériau sur le substrat FTO.

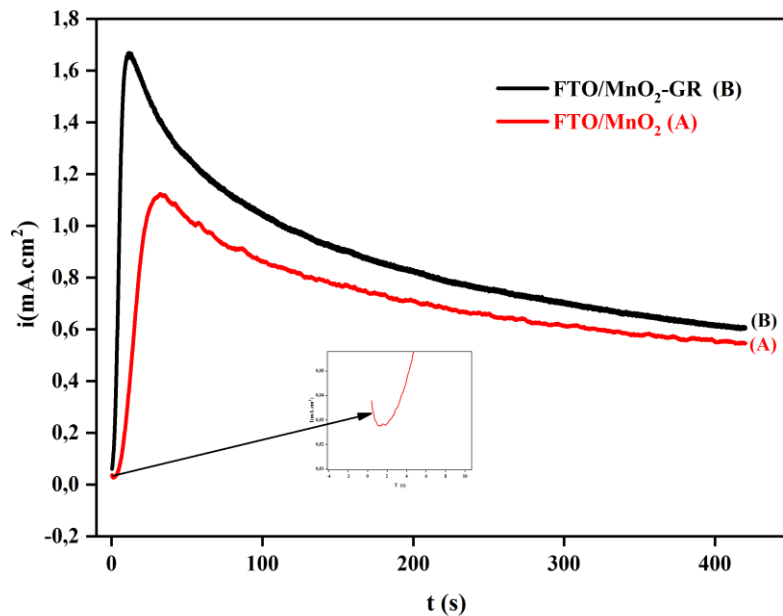


Figure III.4 : Chronoampérogrammes de FTO/MnO₂-GR (A) et FTO/MnO₂ (B) enregistrés à un potentiel imposé à 1,2 V/ECS dans une solution électrolytique de MnSO₄ 0,3 M+ Na₂SO₄ 0,5M+ H₂SO₄ 1 M.

III.4. Caractérisation des couches minces de FTO/MnO₂-GR

III.4.1. Caractérisation optique par spectroscopie (UV-Vis)

La figure III. 3 représente les spectres UV-visible de films de MnO₂ et de matériau composite MnO₂-GR déposés sur des lames d'FTO. On observe l'apparition d'une bande d'absorption à $\lambda_{\text{max}} = 380$ nm caractéristique de la transition $\pi-\pi^*$ de bioxide de manganèse MnO₂

Les valeurs de l'absorbance obtenues montrent que l'absorbance de matériau composite MnO₂-GR sont meilleures que celles obtenues avec le MnO₂ seule. L'absorbance devient plus importante sur toute la gamme des longueurs d'onde. Cette évolution du spectre est attribué à la présence du Graphène, qui lui lors de son incorporation dans le film conduit d'une manière significatif à la modification de la structure du matériau et à l'obtention d'un autre matériau composite ayant d'autres propriétés optiques.

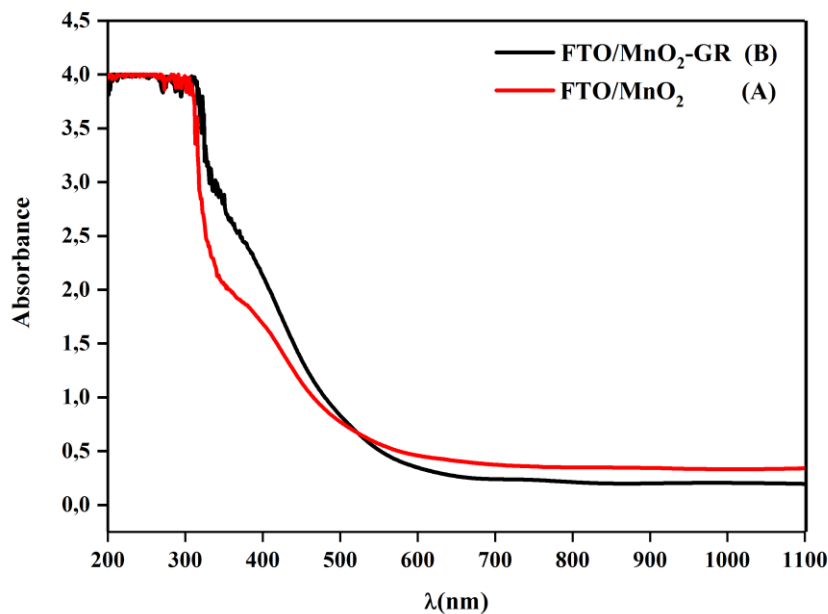


Figure III.5: Spectres UV-visible des films minces FTO/MnO₂ (A), FTO/MnO₂-GR (B)

III.4.2. Caractérisation optique par Infra Rouge (IR)

La figure III.7 illustre les données FTIR dans la gamme de 400-4000 cm⁻¹ des films FTO/MnO₂ et FTO/MnO₂-GR préparés, Pour l'échantillon de FTO/MnO₂ pur la présence du

groupement d'O-H ou d'eau liée pourrait être identifié par l'apparition d'une bande autour de 3349 cm⁻¹, soit en raison de la présence de petites quantités de molécules d'eau de structure adsorbées, soit en raison de la présence de OH dans le réseau[9]. Dans le cas présent d'autres bandes à 1630 cm⁻¹, est normalement la contribution des vibrations de flexion O-H combinées aux atomes de Mn [10]. Généralement, le mode d'étirement Mn - O atteint son pic caractéristique dans la région de 500 cm⁻¹ à 900 cm⁻¹[9]. Dans le cas présent, trois pics sont observés : 574 cm⁻¹, 742 cm⁻¹ et 878 cm⁻¹ dans l'échantillon de MnO₂ pur et sont attribués à la vibration de flexion du MnO₂, les bandes étroites à 1153 cm⁻¹, 1108 cm⁻¹ sont attribuées à la vibration de flexion -OH combinée avec Mn [11].

Dans le FTO/ MnO₂-GR Figure. III.5 (B), l'ensemble des pics caractéristiques est révélé à travers la bande d'absorption infrarouge. Il convient de souligner que les pics mentionnés occupent à peu près les mêmes zones dans les deux graphiques. L'incidence ultérieure indique clairement la formation de films composites binaires bien structurés. Les faibles pics d'absorption dans la bande de 1090 à 1240 cm⁻¹ sont effectivement liés aux vibrations d'étirement du CO des groupes alkyle et époxy et aux vibrations de renforcement du graphène [12]. Ces bandes caractéristiques confirment la présence de graphène dans le film composite binaire élaboré.

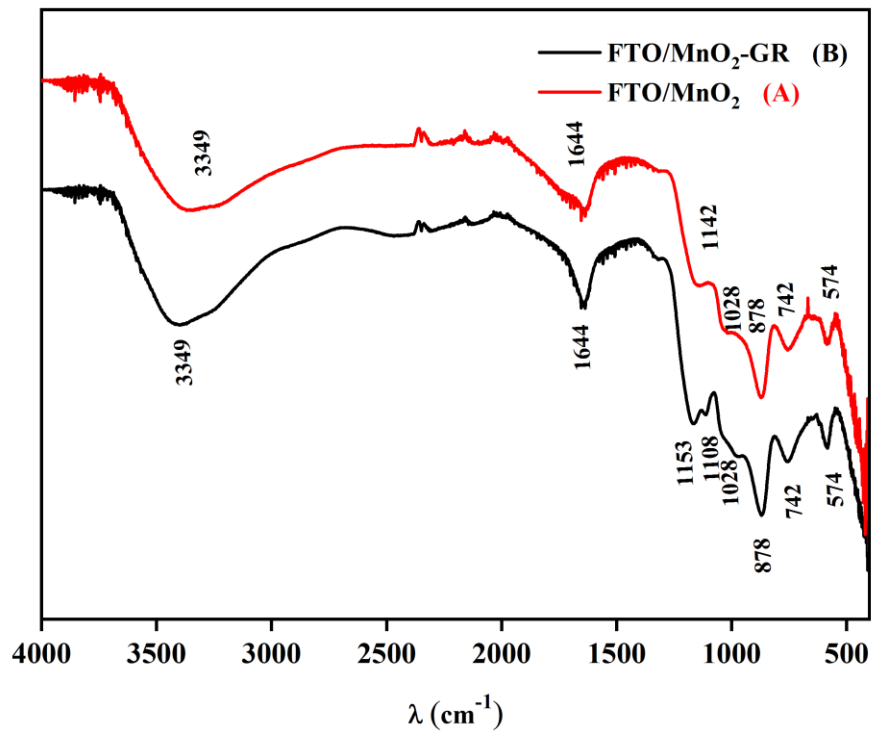


Figure III.5 : Spectres FTIR de FTO/MnO₂ (A), FTO/MnO₂-GR (B)

III.4.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le film FTO/MnO₂-GR a été analysé par microscopie électronique à balayage MEB. Dans la Figure III.6, nous montrons une image de FTO/MnO₂-GR. L'image indique que le film mince est formé sur la surface du substrat avec de nombreuses fissures [13]. À partir de l'observation de l'image MEB, nous observons clairement que la morphologie du film composite a été modifiée de manière significative, ce qui indique la présence de particules de graphène non uniformément distribuées à différentes tailles à la surface du MnO₂.

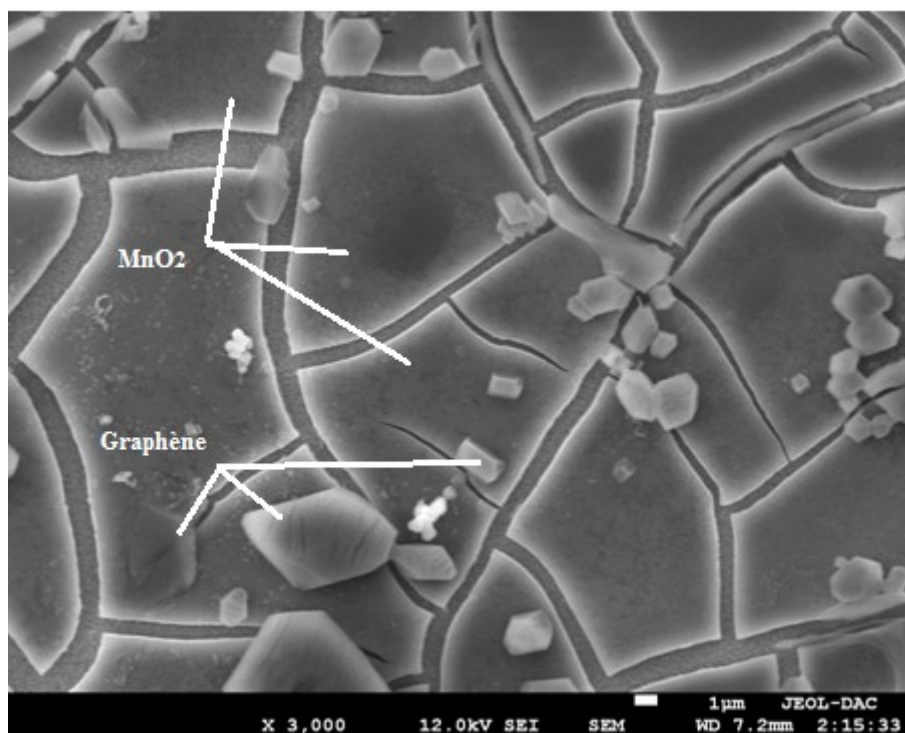


Figure III.6: Image MEB de FTO/MnO₂-GR.

III.5.4. Caractérisation électrochimique des films FTO/MnO₂-GR

III.5.4.1. Caractérisation des films par Voltampérométrie cyclique :

Le comportement électrochimique des films minces FTO/MnO₂ et FTO/MnO₂-GR immergé dans un électrolyte aqueux de Na₂SO₄ 0,5 M a été analysé par voltampérométrie cyclique dans une gamme de potentiel de 0,5 à 1 V/ECS, et à différentes vitesses de balayages (5, 10, 20, 30, 50, 100 mV.s⁻¹), comme le montre la figure III.7

Il y a deux facteurs principaux qui contrôlent le processus de stockage de charge pour dire que le matériau est pseudocapacitif :

- 1) la réversibilité des réactions d'oxydoréduction.
- 2) la forme rectangulaire de la courbe, à condition qu'il s'agisse d'une faible résistance de contact.

Le CV du MnO₂ électrodéposé montre une forme presque rectangulaire qui révèle le comportement capacitif du MnO₂, et nous observons une paire de pics d'oxydoréduction, qui

correspondent à la réaction d'oxydoréduction entre le MnO₂ et le MnOOH, indiquant la caractéristique de pseudo-capacité [14,15].

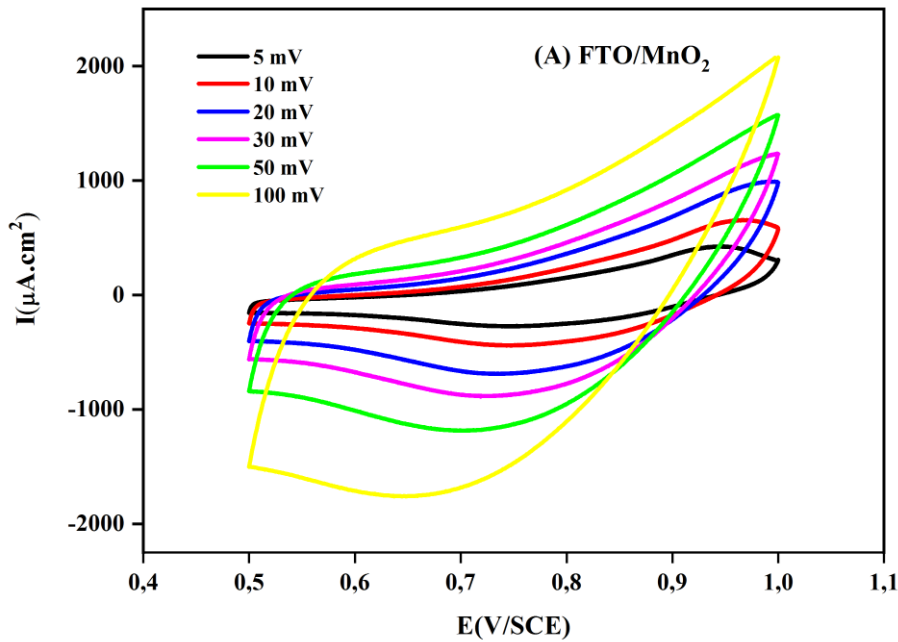
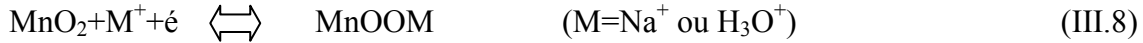


Figure III.7: Voltamogramme cyclique de FTO/MnO₂ dans une solution Na₂SO₄ (0.5M) obtenue pour différentes vitesses de balayage.

En raison de la très faible conductivité du MnO₂ [16], nous proposons un nouveau matériau pour la fabrication de supercondensateurs aux performances électrochimiques prometteuses à base de FTO/MnO₂-GR, comme l'illustre cette figure après caractérisation électrochimique.

Comme nous pouvons le voir sur la figure une augmentation significative des surfaces des courbes de charge et de décharge de la seconde par rapport à la première pour montrer la plus grande capacité de stockage de la décharge qui conduit à une surface électro active est que la présence de graphène incorporé dans la matrice de FTO/MnO₂ augmenter le nombre actifs et présente une bonne capacité du matériau [17].

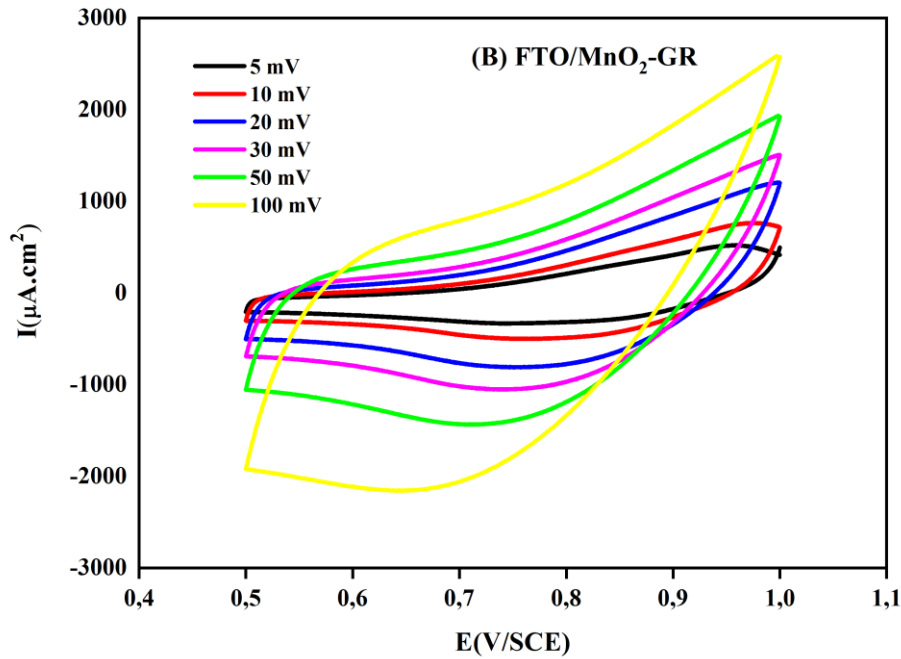


Figure III.8: Voltammogrammes cycliques correspondant à FTO/MnO₂-GR dans une solution Na₂SO₄ (0.5M) obtenue pour différentes vitesses de balayage.

III.4.4.2. Détermination de la capacité spécifique par Voltamperometrie cyclique :

La Figure III.8 représente la courbe de capacité spécifique en fonction des différentes vitesses de balayage des couches minces de FTO/MnO₂ et FTO/MnO₂-GR obtenues. La capacité spécifique (CS) est évaluée à l'aide de l'équation (III.8).

$$CS = \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE}{2(E_1 - E_2) mV} \quad (III.9).$$

CS: capacité spécifique (F/g).

E₂-E₁ : domaine de potentiel en Voltamperometrie cyclique.

$\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE$: Charge voltampérométrique obtenue par intégration de courbe en VC.

m: poids du matériau déposé sur l'électrode de travail.

v = vitesse de balayage.

Les capacités spécifiques des films composites FTO/MnO₂ et FTO/MnO₂-GR (1mg) en fonction de différentes vitesses de balayage sont illustrées dans la Figure III.11. Le film FTO/MnO₂ préparé par électrodéposition indique une capacité spécifique d'environ 73.5 Fg⁻¹ à 5mVs⁻¹. D'autre part, nous avons trouvé une augmentation significative de la capacité spécifique estimée à 192.3Fg⁻¹ à 5mVs⁻¹ pour le composite FTO/MnO₂-GR. Il est intéressant de noter que le taux de graphène dans le composite FTO/MnO₂-GR a une grande influence sur la performance de la capacité [16].

Nous constatons également que toutes les couches minces présentent une diminution de la capacité spécifique en fonction de l'augmentation de la vitesse de balayage. Ceci est jugé acceptable car aux faibles vitesses de balayage de potentiel, la totalité de la capacitance du matériau peut être exploitée, les limitations liées à la diffusion des ions ou à la conductivité électronique des matériaux étant négligeables.

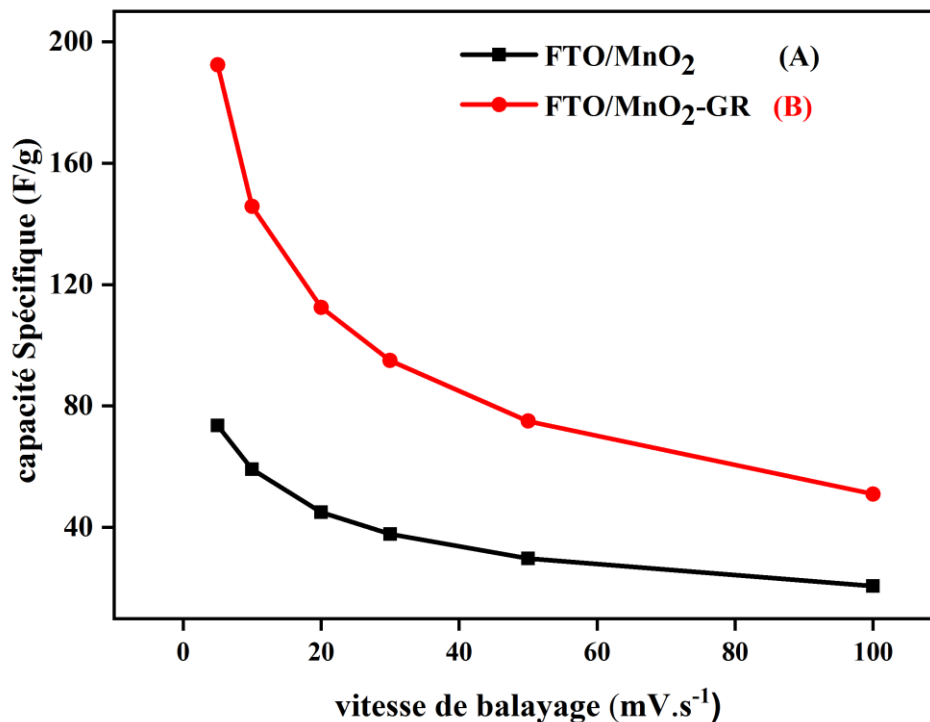


Figure III.9 : Capacité spécifique de FTO/MnO₂(A) et FTO/MnO₂-GR(B) obtenue pour différentes vitesses de balayage.

III.4.4.3. Caractérisation chronopotentiométrique des films par charge-décharge :

Les courbes de charge/décharge correspondants aux des électrodes FTO/MnO₂ et FTO/MnO₂-GR à différents densités de courant sur une gamme de potentiel comprise entre 0,5 et 1V sont illustrées à la Figure III.10. Les courbes de décharge avec une légère courbure présentent des triangles symétriques suggèrent une bonne réversibilité de la charge-décharge.

En revanche, les courbes de charge décharge galvanostatique (CGD) des électrodes composites FTO/MnO₂ et FTO/MnO₂-GR présentent trois plages de variation : chute IR en début de décharge due à la résistance interne du matériau ; la deuxième caractérisé par une relation linéaire entre le temps et le potentiel, indique les caractéristiques de capacité de la double couche ; la troisième montré par et une variation de pente avec le temps par rapport au potentiel, qui indique des caractéristiques typiques de pseudo-capacité et peut résulter de la réaction redox électrochimique ou de l'adsorption/désorption à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte[18]

L'électrode composite FTO/MnO₂-GR montre un temps de décharge plus long par rapport aux électrodes de FTO/MnO₂ seule. Ce résultat est cohérent avec le comportement de la capacité car le temps de décharge est directement proportionnel à la capacité spécifique des matériaux d'électrode [18]. Comme le montre la figure III.10 (B), FTO/MnO₂-GR présente une chute IR inférieure à celle de FTO/MnO₂ au début du processus de décharge, indiquant une meilleure efficacité de charge [19]

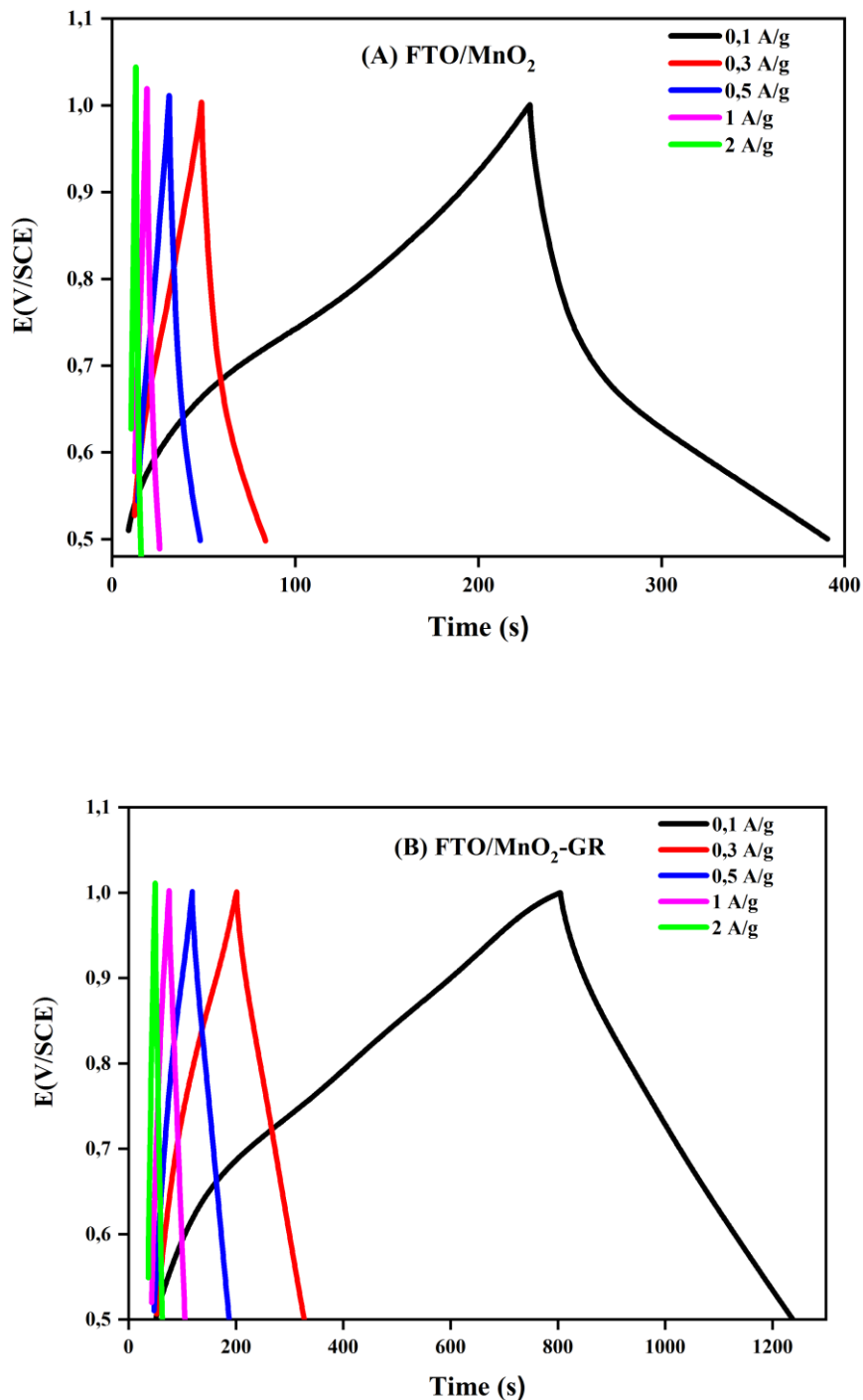


Figure III.10 : Courbes de charge-décharge galvanostatique correspondant aux couches minces FTO/MnO₂(A) et FTO/MnO₂-GR (B) obtenue pour différentes densités de courant dans une solution Na₂SO₄ (0.5M) de 0.5 à 1 V/ECS.

III.4.4.4. Détermination de la capacité spécifique à partir des courbes charge/décharge chronopotentiométrique :

La Figure III.11 représente les courbes de capacité de charge et décharge chronopotentiométrique des matériaux composites FTO/MnO₂ et FTO/MnO₂-GR obtenues pour différentes densités de courant (0,1, 0,3, 0,5, 1 et 2 Ag⁻¹). Les électrodes composites ont montré que les valeurs de capacités spécifiques à une densité de courant de 0,1Ag⁻¹ pour les échantillons FTO/MnO₂ et FTTO/MnO₂-GR (1 mg) sont respectivement de 32.5 Fg⁻¹ et 86.4 Fg⁻¹. Les valeurs de capacité sont calculées à partir de l'équation :

$$CS = \frac{I \cdot t}{\Delta V \cdot m} \quad (III.10)$$

CS : Capacité spécifique (F/g)

I : Courant de décharge (mA/cm²)

t : Temps de décharge (sec)

ΔV : Gamme de potentielle en chronopotentiométrie.

m : Masse de matériau actif sur l'électrode de substrat (mg)

L'amélioration de la capacité dans les composites FTO/MnO₂-GR est principalement attribuée au fait que le graphène a un meilleur comportement super capacitif. De plus, les nano feuillets de graphène dans le composite facilitent également le transfert d'électrons en raison de l'excellente conductivité [20].

Les électrodes ont montré que les valeurs de la capacité diminuaient avec une augmentation de la densité de courant et également la stabilité de valeur de la capacité

spécifique dans les densités de courant élevées.

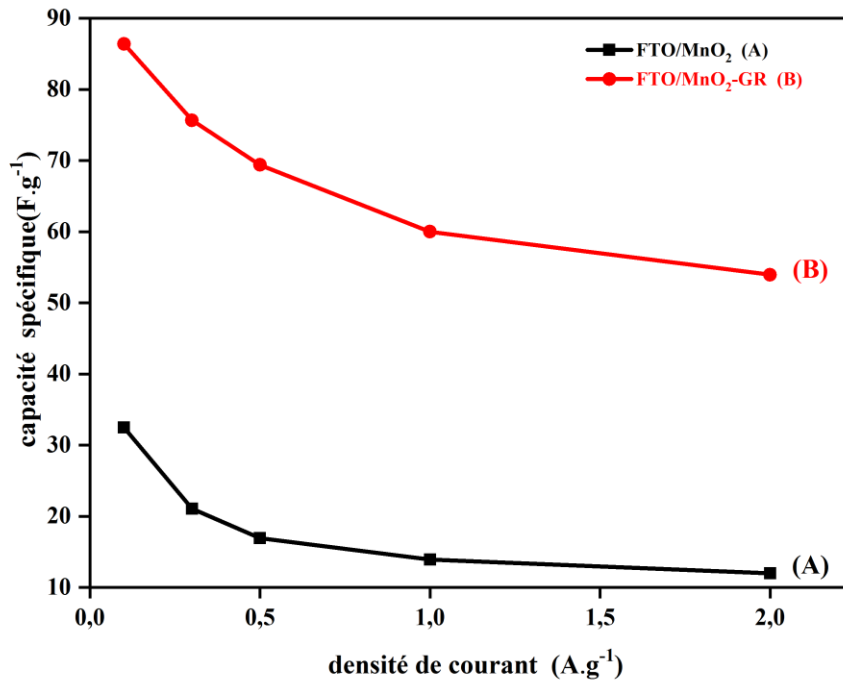


Figure III.11 : Capacité spécifique de FTO/MnO₂ (A) et FTO/MnO₂-GR(B) à différentes densités de courant.

III.4.4.5. Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance des films composites FTO/MnO₂ et FTO/MnO₂-GR (1 mg) sont présentés dans la figure III.14, les films ont été étudiés dans une solution Na₂SO₄ (0,5M). Les diagrammes de Nyquist ont été enregistrés dans la bande de fréquences allant de 100 KHz à 10 mHz sous une tension alternative de 10 mV. Les diagrammes montrent que le diamètre du demi-cercle diminue avec l'augmentation de la teneur en graphène dans la matrice de MnO₂. Cela montre que la résistance de transfert de charge diminue dans les films composites, de 11,5 Ωcm² pour FTO/MnO₂ à 6,57 Ωcm² pour FTO/MnO₂-GR. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau III.1. L'insertion de GR dans MnO₂ augmente considérablement la conductivité de l'oxyde MnO₂.

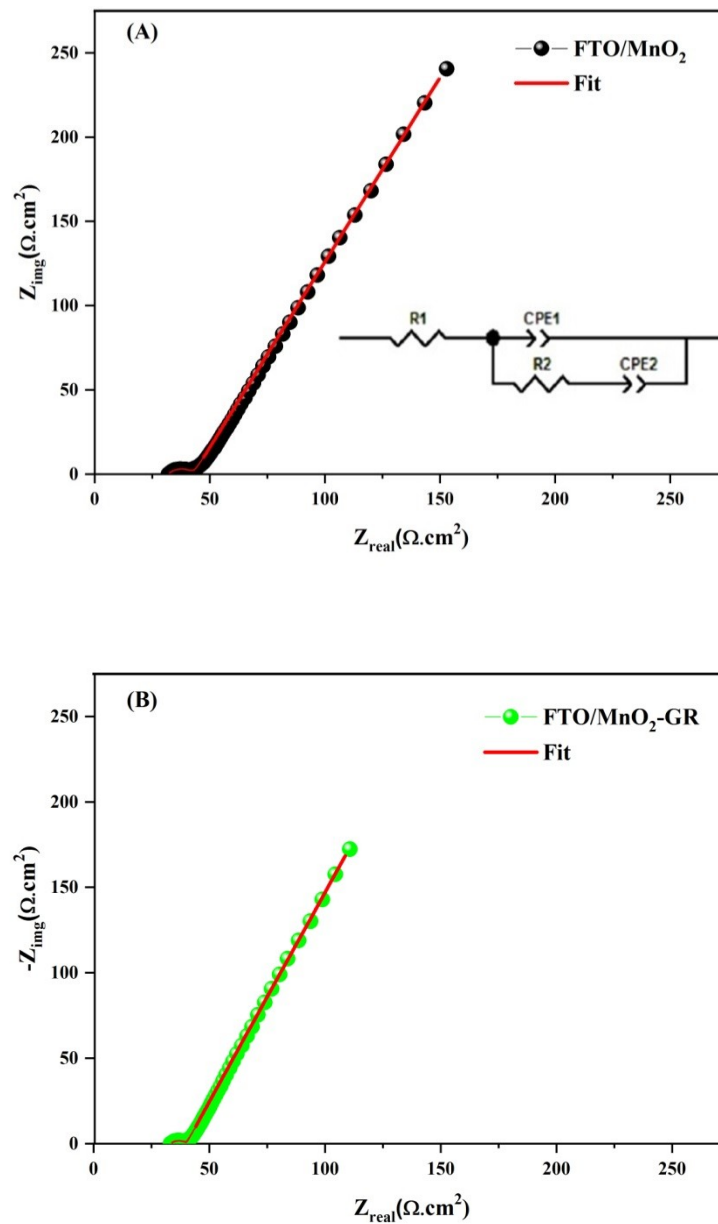


Figure III.12 : Diagrammes de Nyquist de (A) FTO/MnO₂ et (B) FTO/MnO₂-GR (1 mg) dans une solution Na₂SO₄ (0.5M).

Les paramètres d'impédance sont répertoriés dans le tableau III.1 montrent que la résistance de transfert de charge (Rct) calculée à partir du diamètre du demi-cercle est respectivement d'environ 11,5 $\Omega \cdot cm^2$ pour FTO/MnO₂, et 6,97 $\Omega \cdot cm^2$ pour FTO/MnO₂-GR, qui indiquent que l'incorporation de particules graphène dans la matrice MnO₂ améliore les

performances de transfert de charge de MnO₂, ceci est attribué à la propriété de conductivité élevée des nano feuillets de graphène [8].

Les exposants n_1 et n_2 des CPE₁ et CPE₂ sont respectivement inférieurs à un, reflétant un effet de pore connu pour être responsable à la fois des effets résistifs et capacitifs. La signification physique de la large distribution des temps de relaxation révélée par la capacité à double couche CPE₁ du terme, cependant, n'est pas claire, car les pores peuvent ne pas être la seule cause.

La rugosité de surface conduit également au comportement CPE₁, avec un exposant n_1 qui dépend de la rugosité des films [21]. Les paramètres des termes de l'élément à phase constante CPE₁ ont montré un changement important avec l'incorporation de graphène dans le film MnO₂, une augmentation de la capacité (QCPE₁) de 0,571 mF cm² pour FTO/MnO₂ jusqu'à 0,574 mF cm² pour FTO/MnO₂- GR, ceci suggère une augmentation de la rugosité de surface..

L'EIS est un bon outil pour estimer la capacité spécifique de différents films en combinant la capacité électrique à double couche (QCPE₁) produite à la surface du film et le pseudo capacité (QCPE₂) du film. La valeur de QCPE₁ est bien inférieure à celle de QCPE₂, de sorte que les capacités spécifiques des films sont considérées comme étant la valeur de QCPE₂ approximativement. La capacité spécifique estimée est de 0,017 mF cm² pour FTO/MnO₂, et 0,02356 mF cm² pour FTO/MnO₂-GR, ce qui montre une augmentation de la capacité spécifique.

Tableau III.1: Paramètres d'impédance électrochimique calculés correspondants aux différents films préparés

	FTO/MnO₂	FTO/MnO₂- Graphene
R_s(Ω.cm²)	32,03	33,41
R_{ct}(Ω.cm²)	11,5	6,97
QCPE₁ (mF.cm²)	0,571	0,574

*Chapitre III Electrosynthèse et caractérisation de matériaux composites binaire :
FTO/MnO₂-GR*

n₁	0,591	0,593
Q_{CPE2} (F.cm²)	0,017	0,02356
n₂	0,0179	0,758

Conclusion

Ainsi, nous pouvons dire que la formation de MnO₂-GR sur du substrat FTO qui a été préparé par l'électrodéposition à été obtenue avec succès en une seule étape. Les électrodes composites obtenues présentaient une capacité spécifique appréciable et de bonnes performances pour les applications de supercondensateurs. Compte tenu du faible coût, des ressources abondantes, de la simplicité de la méthode de préparation et des propriétés électrochimiques améliorées, nous pensons que le composite est bien adapté pour être considéré comme un matériau d'électrode prometteur pour les dispositifs de stockage d'énergie. Les couches de graphène améliorent l'électro conductivité du MnO₂ et l'interaction entre l'électrolyte et l'électrode.

Références bibliographiques

- [1] S. Nijjer, J. Thonstad, G.M. Haarberg, *Electrochim. Acta*, 46 (2000) 395
- [2] A. Manivel, N. Ilayaraja, D. Velayutham, M. Noel, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 7841-7848.
- [3] S. Rodrigues, N. Munichandraiah, and A. K. Shukla, *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1998) 1235
- [4] J.A. Lee, W.C. Maskell, F.L. Tye, *J. Electroanal. Chem*, 110 (1980) 145
- [5] K.Q. Ding, *J. Chin. Chem. Soc.* 56 (2009) 175–181.
- [6] M. Huynh, D.K. Bediako, Y. Liu, D.G. Nocera, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 17142-17152.
- [7] W.X Huang; Li. Jun, Y.H. Xu,. *Materials*, 10(2017)1205.
- [8] A. Sayah, F. Habelhames, A. Bahloul, B. Nessark, Y. Bonnassieux, D. Tendelier, M. E. Jouad, *J. Electr. Chem*, 818 (2018) 26–34.
- [9] R.R. Muthuchudarkodi, C. Vedhi. *Appl. Nanosci.*, 5(2015) 481
- [10] C. Z. Yuan, B. Gao, L. H. Su and X. G. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.*, 322 (2008)545–550
- [11] M. Aghazadeh, M.G. Maragheh, M.R. Ganjali, P. Norouzi, F. Faridbod, *Appl. Surf. Sci.* 364(2016)141
- [12] S Palsaniya, et al. *Carbon*, 150 (2019) 179–190
- [13] T. T. B. Huyen, A. N. Nguyen., D. T. Nguyen, & T. T. B. Hoang, *Materials Science Forum*, 985 (2020)147-155.
- [14] G.A.M. Ali, M.M. Yusoff, K.F. Chong, *Adv. Mater. Res*, 1113 (2015) 550–553.
- [15] Y Ghalmi, F Habelhames, A Sayah, A Bahloul, B Nessark, H Derbal-Habak, Y Bonnassieux, J-M Nunzi, *J Ionics*, 25 (2019) 2903–2912.
- [16] A Bahloul, B Nessark, E Briot, H Groult, A Mauger, K Zaghib, CM Julien. *J Power Sources*, 240 (2013) 267–272
- [17] H. Lee, J. Kang, M.S. Cho, M.S. Chio, Y.K. Lee, *J. Mater. Chem*, 21 (2011) 18215-18219
- [18] Y Zheng, W Pann, D Zhengn, C Sun, *Journal of the Electrochemical Society*, 163 (2016) 230

[19]H.A. Abdul Bashid, H.N. Lim, S. Kamaruzaman, S. Abdul Rashid, R. Yunus, N.M. Huang, C.Y. Yin, M.M. Rahman, M. Altarawneh, Z.T. Jiang, P. Alagarsamy, *Nanoscale Res. Lett*, 12 (2017) 246.

[20] T.T. Liu, G.J. Shao, M.T. Ji, G.L. Wang, *J. Solid State Chem*, 215 (2014) 160-166

[21] L. Nyikos and T. Pajkossy, *Electrochim. Acta* 30 (1985) 1533.

Chapitre IV

Electrosynthese et

caractérisation de

matériaux composites

ternaire: FTO/PANI-MnO₂-GR

Chapitre IV ELECTRO SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MATERIAUX COMPOSITES TERNAIRE : FTO/PANI-MnO₂-GR

Ce chapitre concerne l'électro synthèse des films composites ternaire à base de poly aniline contenant des nano feuilles de graphène et nanoparticules de MnO₂. Ensuite, nous présentons aussi les résultats expérimentaux concernant les caractérisations électrochimiques, optiques, structurales, morphologiques et spectroscopiques des produits synthétisés

VI.1. Electro synthèse des films composites ternaire FTO/PANI-MnO₂-GR

La synthèse électrochimique des films composites FTO/PANI, FTO/PANI-MnO₂25, FTO/PANI-MnO₂ 75 et FTO/PANI-MnO₂ 75-GR par chronoampérométrie a été effectuée dans une cellule en verre à trois électrodes en milieu aqueux. L'électrode de travail en est une lame de verre conducteur d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO). L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé en KCl (ECS) et l'électrode auxiliaire est une tige de graphite (Figure IV.1)

Les films composites FTO/PANI-MnO₂ 25 et FTO/PANI-MnO₂ 75 ont été synthétisés en utilisant 10⁻² M d'aniline et 25 mM ou 75 mM de sulfate de manganèse dissous dans un mélange de (1 M de H₂SO₄ et de Na₂SO₄10⁻² M) comme solution électrolytique. Le potentiel imposé était de 1,2 V vs SCE pendant 180 s comme période de temps. Le MnO₂ et le PANI ont été déposés simultanément.

Le film FTO/PANI-MnO₂ 75-GR a été préparé en dispersant sous une agitation lente de 60 tr/min 2 mg de feuilles de graphène dans la solution d'électrolyte précédente. Les feuilles de graphène sont obtenus par la méthode d'exfoliation électrochimique [1, 2].

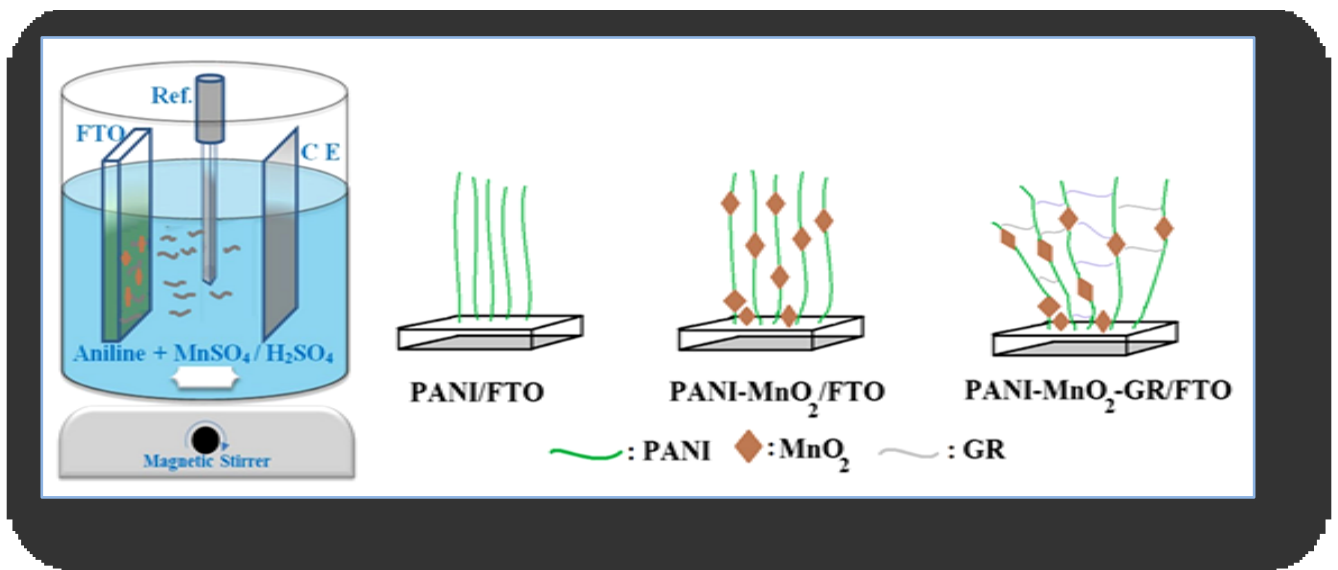


Figure IV.1 : illustrations schématiques pour la préparation de différents films composites, FTO/PANI, FTO /PANI-MnO₂ et FTO /PANI-MnO₂-GR

IV.2. Elaboration et caractérisation des films (FTO/PANI-MnO₂ 75 -GR)

IV.2.1. Electro synthèse des films de (FTO/PANI-MnO₂ 75 -GR)

L'électrodéposition des films composites a été effectuée avec succès par chronoampérométrie; les essais ont été réalisés dans les mêmes conditions que celles mentionnées ci-dessus. La figure IV 2 illustre la variation de la densité de courant à 1,2 V. ECS pendant toute la période d'électrolyse. Le site est lié aux différents films composites FTO/ PANI (A), FTO/PANI-MnO₂ 25 (B), FTO/PANI-MnO₂ 75 (C), et FTO/PANI-MnO₂ 75-GR (D). Ce qui peut être clairement remarqué est la similitude des chronoampérogrammes sauf pour les courants limites.

La figure VI.2 montre une étude chrono ampérométrique a été réalisée afin d'étudier l'électropolymérisation de l'aniline pendant un temps de dépôt de 180s. Lors de la phase initiale, le courant anodique diminue légèrement puis augmenté avec le carré du temps d'électrolyse. La légère diminution du courant est attribuée à la formation d'un film uniforme de polyaniline à travers la polymérisation par couplage radicalaire illustrée à la Figure IV. 2.

Dans la polymérisation par couplage radicalaire, le courant est contrôlé par la diffusion d'aniline, et une légère diminution du courant est observé .Le courant de charge de la double couche électrique a été soustrait du courant de polymérisation. Les processus de nucléation dans la première étape et après deuxième étape correspondent à une croissance

bidimensionnelle de nucléation progressive et une croissance unidimensionnelle de nucléation progressive [3,4]

L'incidence avantageuse est incarnée par l'augmentation continue du courant tout au long de la période d'électrolyse qui conduit à la déduction suivant laquelle la surface électro active croît en fonction de la quantité de matériau déposé. D'un autre point de vue, la stabilité de la densité de courant, est consécutive de la formation de la couche uniforme homogène .Ce qui renforce l'hypothèse énoncée est certainement la proportionnalité courant/temps du film. En outre, les pentes courant/temps des courbes sont proportionnelles à la quantité de MnO₂ incorporée et aux feuilles de graphène dans la matrice polymère.

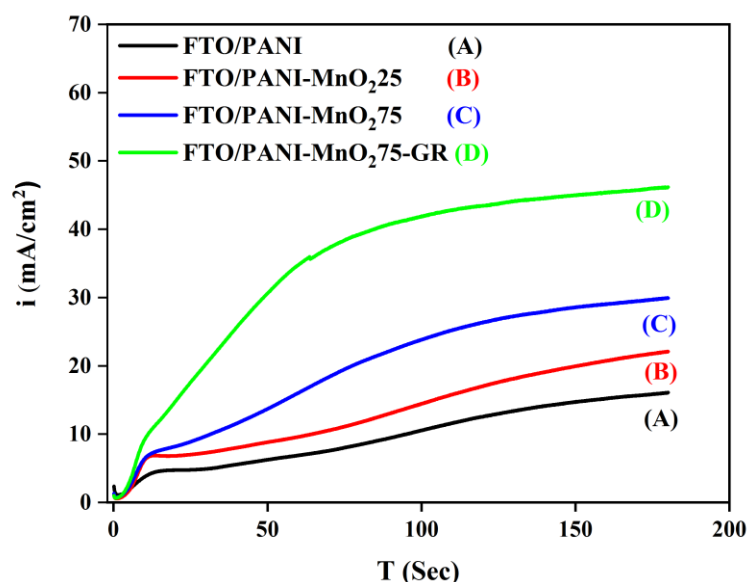


Figure IV.2 : Courbes potentiostatique des dépôts FTO/PANI (a), FTO/PANI-MnO₂ 25 (b), FTO/PANI-MnO₂ 75 (c), FTO/PANI-MnO₂ 75 -GR (d), à 1,2 V pendant 180 s.

IV.3. Caractérisation des couches minces de matériau ternaire FTO/PANI-MnO₂-GR

IV.3.1. Caractérisation morphologique par IR

Les matériaux préparés FTO/PANI (A), FTO/MnO₂ (B), FTO/PANI-MnO₂ 75 (C), et FTO/PANI-MnO₂ 75-GR (D) ont été caractérisés par spectroscopie optique IR (Figure IV.3). Le spectre FTO/PANI montre des bandes d'adsorption à 882, 1049, 1192, 1512, 1713, 3232 cm⁻¹.correspondent respectivement aux modes de vibration, en l'occurrence, flexion du C-H

hors plan sur l'anneau benzénique (B), flexion de C-H dans le plan, mode de N = anneau quinoïde (Q) = N, étirement du N aromatique, étirement du N-B-N, étirement de N=Q=N. Le pic situé à 3232 cm⁻¹ est dû à l'étirement O-H de l'eau [1].

La figure IV.3 (B) montre un pic large et intense à 3330 cm⁻¹ qui correspond à la bande OH [5]. Le mode d'étirement Mn-O lui est caractérisé par un pic qui est observé entre 500 cm⁻¹ à 900 cm⁻¹ [6]. Le pic de 484 cm⁻¹ du spectre MnO₂ est dû à la vibration d'étirement des unités octaédriques MnO₆ [7]. Les bandes étroites de 1049 cm⁻¹ et 1093 cm⁻¹ sont dues, quant à elles, à la vibration de flexion OH associée à l'atome de Mn [8]. L'apparition des deux pics caractéristiques à 2883 cm⁻¹ et 2979 cm⁻¹ est liée à l'effet des résidus organiques de la surface du MnO₂ [9, 10]. Figure IV.3 (C). Les quatre pics 448, 879, 1050 et 1095 cm⁻¹ PANI-MnO₂ qui résulte de la vibration de flexion du MnO₂ (Figure IV.3). La même constatation a lieu pour le PANI-MnO₂. Ces deux observations confirment la réussite de la formation du composite [11].

Les pics caractéristiques PANI-MnO₂-GR sont montrés par les spectres d'absorption infrarouge. Le Figure IV.3 (D), Il est à souligner que les pics mentionnés occupent approximativement les mêmes zones dans tous les spectres. Cette dernière constatation indique clairement la formation de films composites ternaires bien mélangés. Les faibles pics d'absorption dans la bande 1090 à 1240 cm⁻¹ sont effectivement liés aux vibrations d'étirement C-O des groupes alkyle et époxy et aux vibrations de renforcement des couches de graphène [12]. Le résultat en termes de bandes caractéristiques confirme la présence de graphène dans les films composites ternaires élaborés.

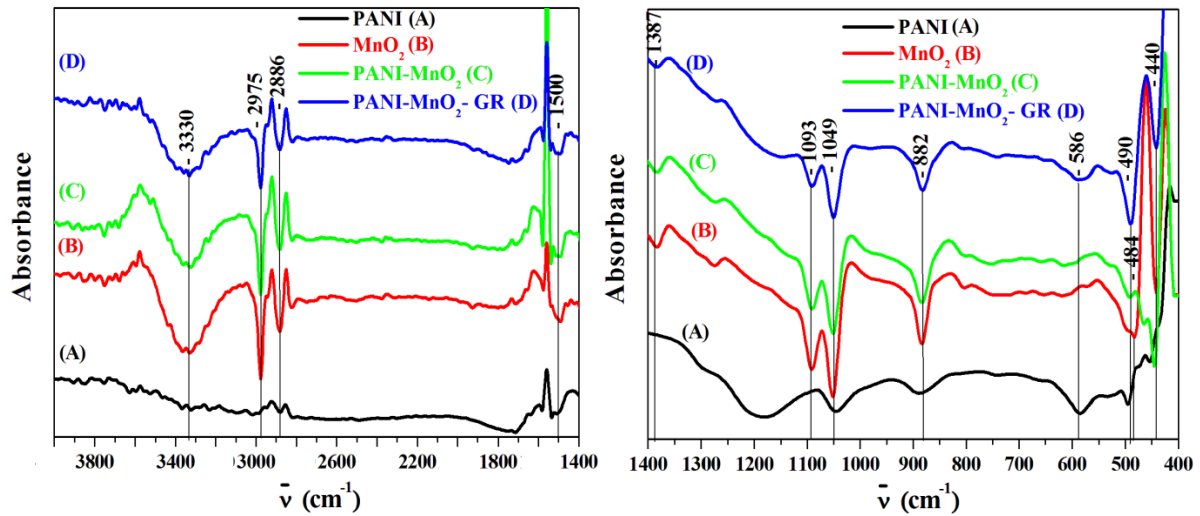


Figure IV.3: Spectres FTIR de FTO/PANI (A), FTO/MnO₂ (B), FTO/PANI-MnO₂ et FTO/PANI-MnO₂-GR (C).

IV.3.2. Caractérisation morphologique par MEB

La morphologie des films synthétisés a été étudiée à l'aide de l'analyse MEB. Comme le montre la figure IV.4(A) correspondant au film FTO/PANI a une surface poreuse avec une structure nano fibreuse à été observer. La porosité observée est d'un grand intérêt pour la conception des supercondensateurs. En effet, il est bien établi que la nano fibre à structure poreuse réduit la résistance électrolytique de la matrice d'électrode [1].

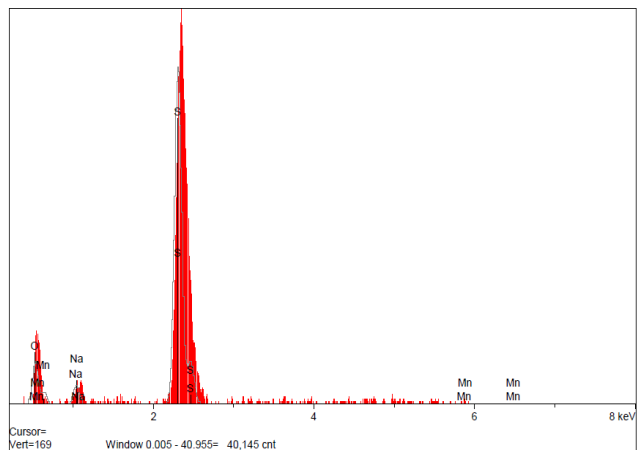
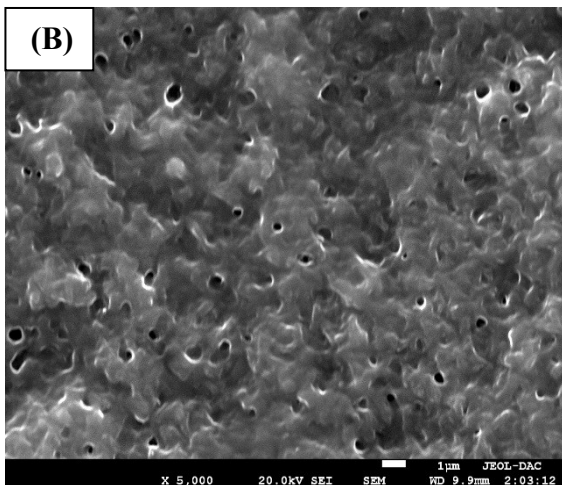
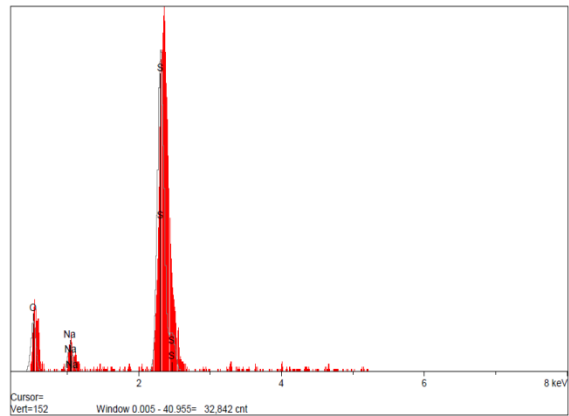
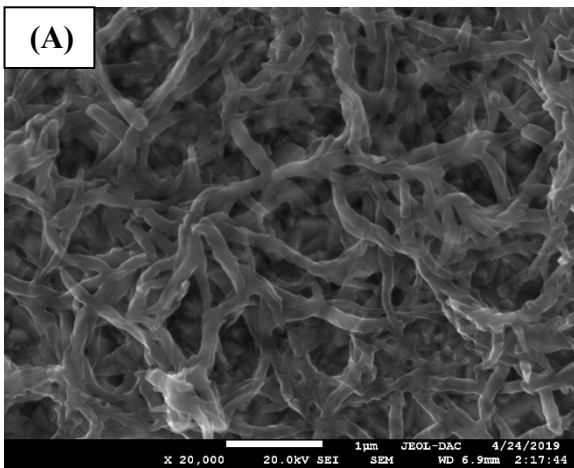
La figure IV.4 (B) montre une micrographie de FTO/PANI-MnO₂ 75 avec des morphologies différentes et une structure moins poreuse par rapport à la morphologie FTO/PANI. Le non ressemblance remarquée résulte probablement de la répartition uniforme des particules de MnO₂ sur toute la surface du film PANI.

De même, la micrographie du film composite de la figure IV.4 (C) FTO/PANI-MnO₂75-GR montre des morphologies différentes et une porosité structurelle moindre par rapport au FTO/PANI et au FTO/PANI-MnO₂ 75 utilisés sans ajout de graphène.

La micrographie FTO/PANI-MnO₂ 75-GR suggère l'idée selon laquelle le MnO₂ et les particules de graphène se retrouvent en répartition sur toute la surface complète de FTO/PANI. Pour une déduction immédiate, le MnO₂ et les nanofeuillets de graphène contribuent à augmenter la surface du film et facilitent ainsi le transport et l'accessibilité de

l'électrolyte aux sites actifs. Cette observation incarne le but visé recherché tout au long du présent travail. Ainsi, nous affirmons que la préparation en une étape du matériau composite FTO/PANI-MnO₂ 75-GR est menée avec succès.

Les résultats de la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) sont présentés sur la même figure que les micrographies MEB. La présence de l'élément C, S et N a est due à la présence Pani dans le film. Les pics de Mn à 5.9 et 6.5 keV dans les spectres EDX indiquent que les particules de MnO₂ ont été incorporées dans les films FTO/PANI-MnO₂ 75 et FTO/PANI-MnO₂ 75-GR.



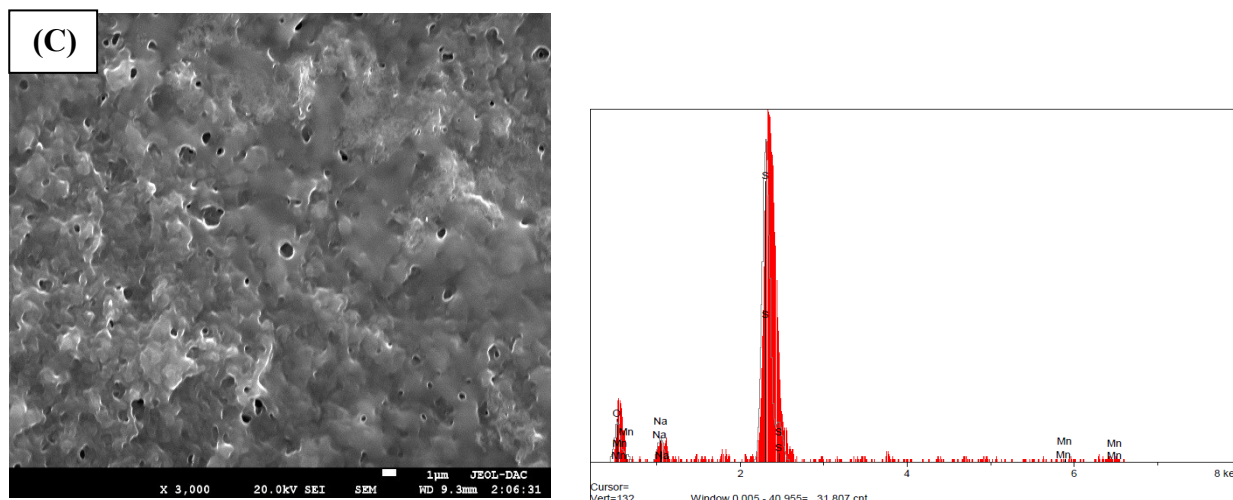


Figure IV.4: Images MEB et spectres EDX de FTO/PANI (A), FTO/ PANI-MnO₂ 75 (B), et FTO/ PANI-MnO₂ 75-GR (C)

IV.3.3. Caractérisations thermique par thermogravimétrie (ATG)

L'allure des courbes ATG des matériaux composites obtenus représentées sur la figure III.5 sont similaires. En effet, trois étapes caractérisées par la perte de poids du film ont été observé. La première perte de poids à 100°C est attribuée à la perte d'eau absorbée. La deuxième perte de poids, comprise entre 100°C et 300°C, est très probablement due à l'effet de décomposition du dopant. La troisième perte de poids commencé vers 300 °C est attribuée à la dégradation et à la décomposition du la matrice de PANI qui conduit à la formation de fragments aromatiques substitués [13] ou à la perte d'eau chimisorbée dans la structure du MnO₂ [14]. D'après les courbes ATG, on peut conclure que le PANI dans tous les films composites a un rapport résiduel à 600 °C où les pourcentages de rétention de poids observés sont respectivement de 3,58, 12,05, et 19,41% pour le PANI, le PANI-MnO₂ 75 et le PANI-MnO₂ 75-GR. L'augmentation observer du rapport à 600 °C résulte l'effet direct du MnO₂ et des nano-panneaux de graphène présents dans les films PANI.

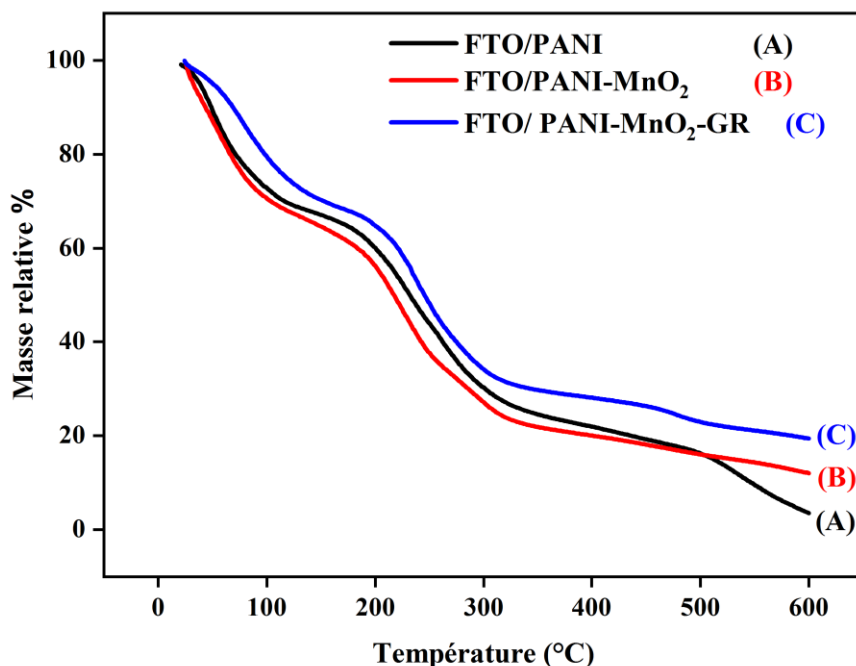


Figure IV.5: Courbes ATG des films FTO/PANI (A), FTO/PANI-MnO₂ 75 (B), et FTO/PANI-MnO₂ 75-GR (C)

IV.3.4. Caractérisation électrochimique des films FTO/PANI, binaires FTO/PANI-MnO₂ et ternaire FTO/PANI-MnO₂-GR

IV.3.4.1. Caractérisation des films minces par Voltampérométrie cyclique :

IV.3.4.1.a : Caractérisation électrochimique de FTO/PANI

Le comportement électrochimique de film mince de FTO/PANI (A) a été étudié par voltampérométrie cyclique sur une gamme de potentiel allant de 0 à 1 V/ECS, en milieu aqueux 0,5 M H₂SO₄ à différentes vitesses de balayage (5, 10, 20, 30 mV s⁻¹) (figures IV.6 a) montre des pics redox bien formés à la place de forme rectangulaire. La courbe obtenue représente un comportement pseudocapacitif de matériau synthétisé.

Comme pour le film FTO/PANI, on peut voir qu'en raison de l'existence de la polarisation, un décalage positif des pics d'oxydation et un décalage négatif des pics de réduction ont été observés avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Ce phénomène est attribué à l'augmentation de la résistance de l'électrode. Pendant ce temps, les courants des

pics croient avec l'augmentation de la vitesse de balayage potentielle, indiquant une bonne capacité de vitesse des films composites.

De plus, l'allure de la courbe est la même, indiquant la bonne stabilité électrochimique du matériau de l'électrode. Les deux pics des couples redox (à environ 0/0,2 et 0,4/0,5 V) observé ont été attribués à la transition redox de PANI de son état semi-conducteur (forme leucoéméraldine) et un état conducteur (forme émeraude polaronique) et la transformation émeraude pernigraniline. [1, 14- 16].

Les petits pics entre 0,3 V et 0,55 V de potentiel sont attribués à la transformation des porteurs de charge PANI constitués de formes polarons (cation radicalaire) en leurs état bi polaronique (dication) délocalisées sur les chaînes PANI. [17]

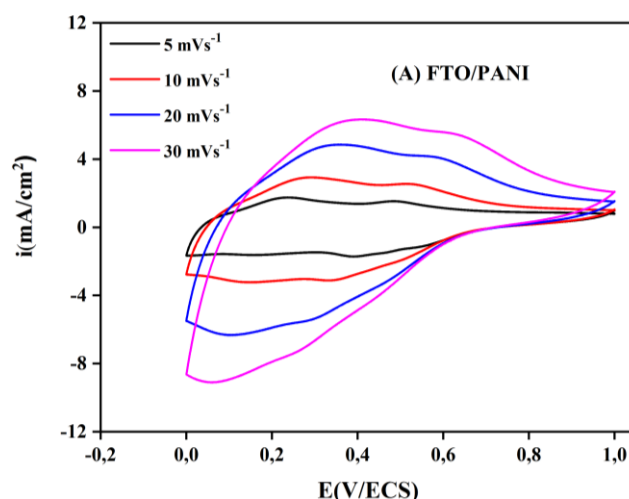


Figure IV.6.: Voltamogrammes cycliques correspondants au films FTO/PANI dans une solution 0.5 M H₂SO₄ enregistrés pour différentes vitesses de balayage.

IV.3.4.1.b : Caractérisation électrochimique de FTO/PANI-MnO₂

L'augmentation de la capacitance peut être obtenue en jouant sur la nature du matériau d'électrode (utilisation de matériaux pseudo-capacitifs et de composites par exemple). Les matériaux composites offrent des approches nouvelles et passionnantes pour le développement d'électrodes de supercondensateurs pour des applications de stockage d'énergie électrochimique haute performance.

Cette partie présente l'application réussie de matériaux très prometteurs dans le domaine du stockage d'énergie des supercondensateurs, notamment le dioxyde de manganèse et la polyaniline. Une attention particulière a été accordée à la compréhension de leurs performances dans les dispositifs à supercondensateurs [18].

Des tests électrochimiques de FTO/PANI-MnO₂25 et FTO/PANI-MnO₂75 ont d'abord été étudiés par voltamétrie cyclique (CV) entre 0 et 1 V dans 0.5 M H₂SO₄. Les voltamogrammes cycliques de chaque échantillon à des vitesses de balayage de 5 à 30 mV /s sont illustrés sur les figures IV.7 et IV.8

Les courbes correspondant au matériau composite présentent des allures presque rectangulaires suggérant un bon comportement capacitif pour toutes les vitesses de balayage. Ce résultat implique l'existence de canaux de conduction favorables qui ont permis aux cations et aux anions de se déplacer facilement à travers le film obtenu, même à des vitesses de balayage plus élevées[19].

Notamment, la zone sous la courbe CV de l'électrode à base de FTO/PANI (IV.7.) était la plus petite parmi les trois électrodes, ce qui révèle que l'activité électrochimique de surface de l'électrode est relativement faible. La plus grande surface engendrés par la courbe CV a été démontrée par l'électrode à base de FTO/PANI-MnO₂75 celle-ci à montrer de meilleures activités électrochimiques qui correspondent à l'amélioration de la capacité du matériau composite attribuée à ses excellentes activités de surface.

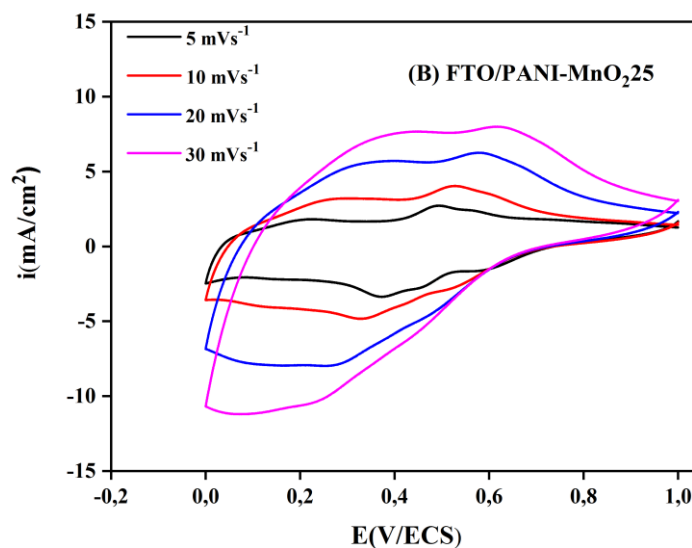


Figure IV.7: Voltamogramme cyclique de film FTO/PANI-MnO₂25 dans une solution 0.5 M H₂SO₄ a différentes vitesses de balayage.

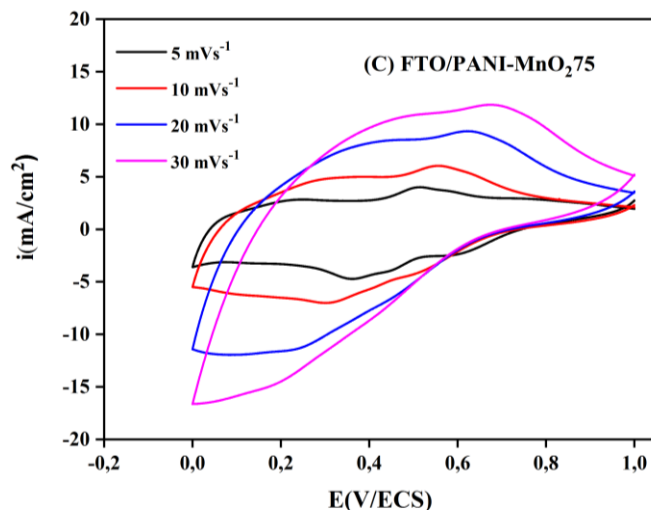


Figure IV.8: Voltamogramme cyclique de film FTO/PANI-MnO₂75 dans une solution 0.5 M H₂SO₄ a différentes vitesses de balayage.

La figure IV.9 montre les voltampérogramme cyclique des films FTO/PANI et FTO/PANI-MnO₂25, FTO/PANI-MnO₂75 et FTO/PANI-MnO₂100 obtenue sur une plage de potentiel de 0 à 1 V à une vitesse de balayage de 5 mV s⁻¹. La comparaison des courbes VC autre elle montre que le film composite FTO/PANI-MnO₂75 présente une meilleure caractéristique rectangulaire et une plus grande surface, ce qui signifie que la capacité spécifique la plus élevée est obtenue avec ce matériau, Les résultats révèlent une nette augmentation des valeurs de la capacité lors de l'augmentation de la teneur en nanoparticules, ce qui confirme le rôle des nanoparticules MnO₂.

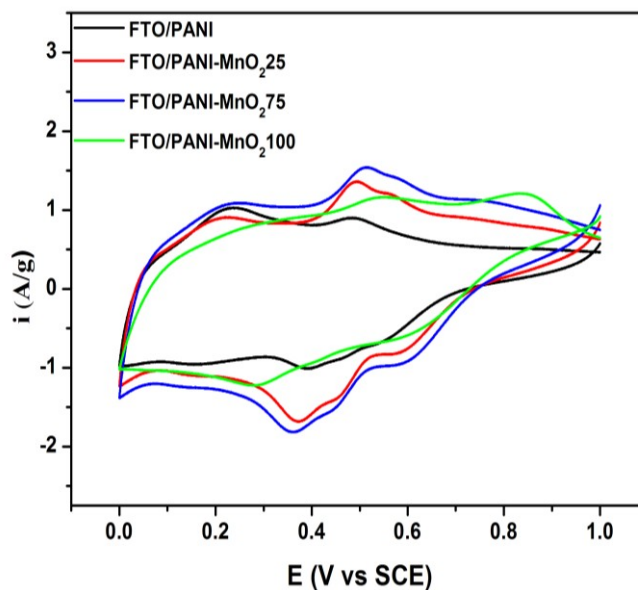


Figure IV.9: Voltamogrammes cycliques correspondant aux films FTO/PANI, FTO/PANI-MnO₂25, FTO/PANI-MnO₂75 et FTO/PANI-MnO₂100 dans une solution 0.5 M H₂SO₄ a une vitesse de balayage 5 mV/s

IV.3.4.2. Détermination de la capacité spécifique par voltampérométrie cyclique

Afin d'étudier les effets de l'électrodéposition de MnO₂ sur les morphologies et la capacité spécifique des matériaux composites, des films FTO/PANI-MnO₂ ont été déposés à partir de solutions contenant 25, 75 et 100 mM de Mn²⁺ et désignés respectivement comme FTO/PANI-MnO₂25, FTO/PANI-MnO₂75 et FTO/PANI-MnO₂100.

La figure IV.10 montre la capacité spécifique des films composites correspondants en fonction de la concentration de Mn²⁺ dans le bain d'électrolyse. Ainsi comme la montre la figure nous remarquons que le CS croît avec l'augmentation de la concentration de Mn²⁺ et que le CS maximal se situe dans le film composite FTO/PANI-MnO₂75. Cependant, elle diminue lors d'un ajout supplémentaire de 75mM de Mn²⁺. Le film FTO/PANI-MnO₂75 obtenu en présence de 75 mM de Mn²⁺ présente une capacité maximale de 174.65 F/ g parmi tous les films, qui est plus élevée que celle du PANI 107 F/g.

La structure poreuse de FTO/PANI a la capacité d'accueillir de l'oxyde de manganèse jusqu'à 0,075 M. L'impact synergique de l'oxyde de manganèse FTO/PANI conduit à une

valeur de capacité relativement plus élevée ; cela permet un mouvement rapide et efficace des électrons et des ions sur la surface de l'électrode. Et voilà on a confirmé définitivement le choix de cette concentration à partir de calcul de capacité comme il est illustré dans la courbe (IV.10)

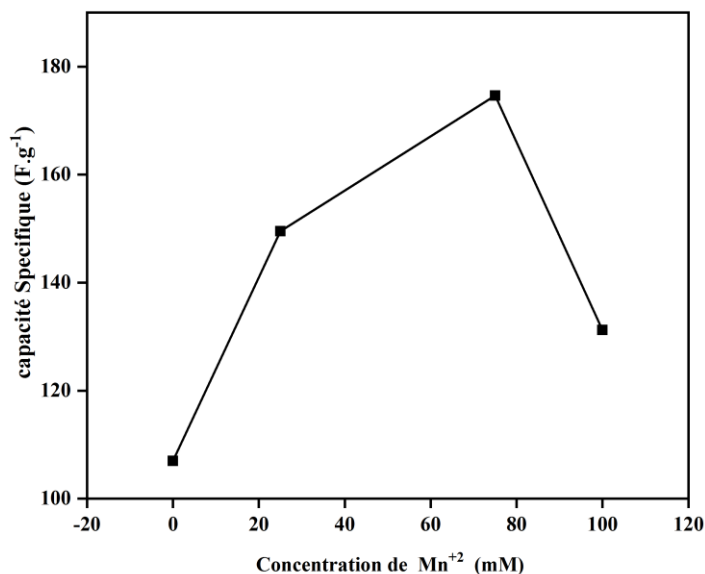


Figure IV.10: Capacité spécifique de FTO/PANI, FTO/PANI-MnO₂25, FTO/PANI-MnO₂75 et FTO/PANI-MnO₂100, à une vitesse de balayage 5 mV/s.

IV.3.4.3: Caractérisation électrochimique de matériau ternaire FTO/PANI-MnO₂-GR

La demande mondiale de systèmes de stockage d'énergie durables à hautes performances et non polluant de l'environnement nécessite des recherches intenses sur de nouveaux matériaux d'électrode [20, 21]. Des importants efforts ont été faits pour obtenir des matériaux de supercondensateurs d'électrode avec une meilleure qualité électrochimique. Les composites ternaires présentent des capacités spécifiques élevées, une meilleure stabilité en cyclage et des performances électriques plus élevées. En effet, la combinaison de trois éléments améliorera significativement l'efficacité électrochimique de l'électrode composite.

Par conséquent, on pourrait affirmer que les films d'électrodes composites les plus ternaires sont à base de matériaux carbonés [22-24]. Le graphène, pour sa part, peut servir de matériau principal avec d'excellentes densités d'énergie et de puissance pour l'élaboration de dispositifs de stockage d'énergie à haute performance [25, 26].

Il est bien connu que le graphène est un matériau prometteur pour la production de supercondensateurs avec une conductivité élevée et une grande région de surface spécifique [27-33]

Les caractéristiques électrochimiques redox d'électrode FTO/PANI-MnO₂75-GR ont été étudiées par voltampérométrie cyclique réalisée dans une solution d'électrolyte H₂SO₄ 0.5 M sur une plage de tension de 0V à 1 V/ECS en appliquant une configuration de cellule à trois électrodes

La figure IV.11 présente le voltampérogramme correspondant à l'électrode FTO/PANI-MnO₂75 GR tracées à différentes vitesses de balayage allant de 5 à 30 mV/s. Il est indiqué que le courant augmente avec la vitesse de balayage. Des pics anodiques (oxydation), et cathodiques (réduction), apparaissent respectivement dans les régions de courant positives et négatives. Cependant, le film FTO/PANI-MnO₂75-GR affiche la conductivité électrique la plus élevée et la résistance interne minimale par rapport aux électrodes FTO/PANI, FTO/PANI-MnO₂25 et FTO/PANI-MnO₂75 car elle présente le plus important courant montrant la conduction facile des ions électrolytes dans le matériau composite constitué de chaînes PANI et de sites redox actifs de MnO₂ modifié par le graphène en raison de sa grande surface réelle.

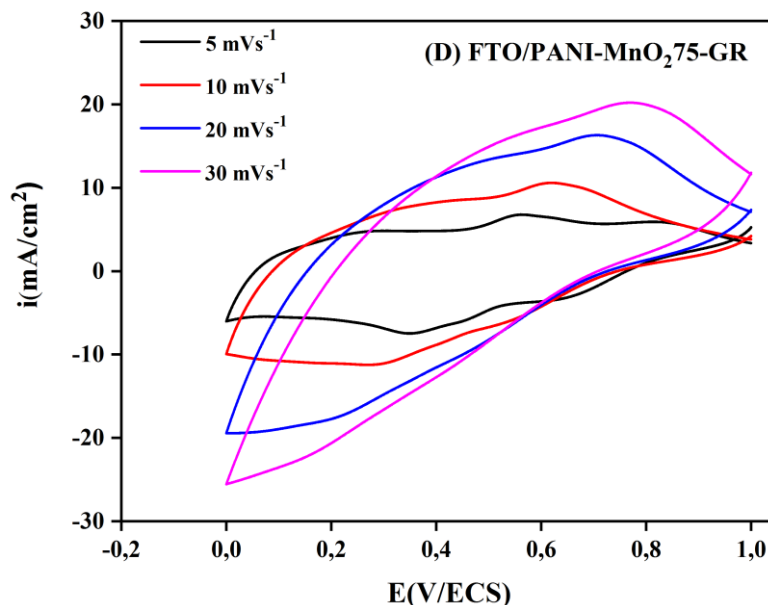


Figure IV.11: Voltamogrammes cycliques correspondant au film FTO/PANI-MnO₂75GR dans une solution 0.5 M H₂SO₄ a différentes vitesses de balayage.

IV.3.4.4. Détermination de la capacité spécifique par voltampérométrie cyclique :

La figure IV.12 présente les capacités spécifiques des échantillons FTO/PANI (A), FTO/PANI-MnO₂25 (B), FTO/PANIMnO₂75 (C) et FTO/PANI-MnO₂75-GR (D) à différentes vitesses de balayage. Le film de FTO/PANI montre une capacité spécifique d'environ 107,29 F g⁻¹ à 5 mV s⁻¹ ; Après dépôt de l'oxyde de manganèse (25 et 75 mM) et incorporation de feuillets de graphène (2 mg), une augmentation significative de la capacité spécifique qui était respectivement de 149,50, 174,65 et 249,03 F g⁻¹ pour les films composites à été observer

L'aire maximale engendrée par voltampérométrie correspondant a été montrée pour le matériau FTO/PANI-MnO₂75-GR. Affiche le courant de pic le plus élevé cependant pour les autres compositions avec une maximum capacitance est l'influence de l'impact mutuel de tous les éléments de l'électrode ternaire illustrant la conduction facile des ions électrolytiques au sein du réseau de chaînes PANI conductrices et de MnO₂ redox actif et les nano feuilles de

graphène à surface élevée et ouvertes fournissent une interface de contact étendue entre le PANI et MnO₂ et l'électrolyte.

La figure IV.12 montre que la capacité spécifique diminue avec des taux de balayage élevés, car à des taux de balayage élevés, les centres internes actifs redox ne peuvent pas supporter complètement les réactions redox. Inversement, à des vitesses de balayage de potentiel faibles, des sites redox actifs maximaux sont disponibles pour une diffusion rapide des ions électrolytiques. Cette diffusion rapide a pour effet d'augmenter le degré des réactions d'oxydoréduction et par conséquent la valeur de la capacité augmente [34].

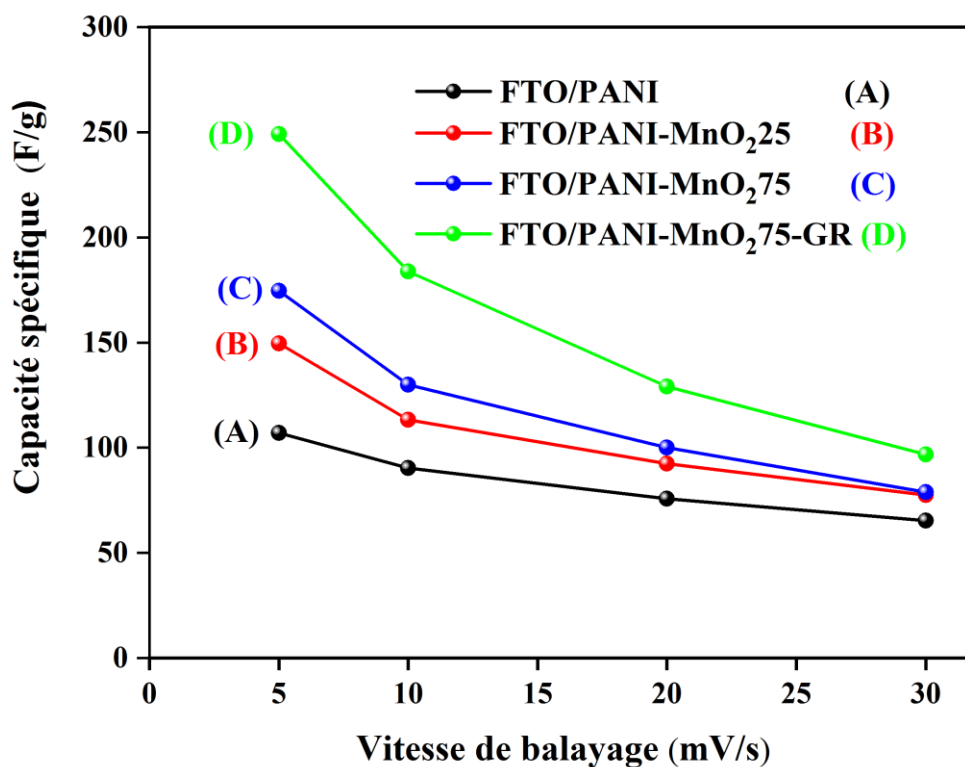


Figure IV.12 : Capacités spécifiques de FTO/PANI(A), FTOPANI-MnO₂25(B), FTO/PAN MnO₂75(C) et FTO/PANI-MnO₂75-GR(D), obtenue pour différentes vitesses de balayage.

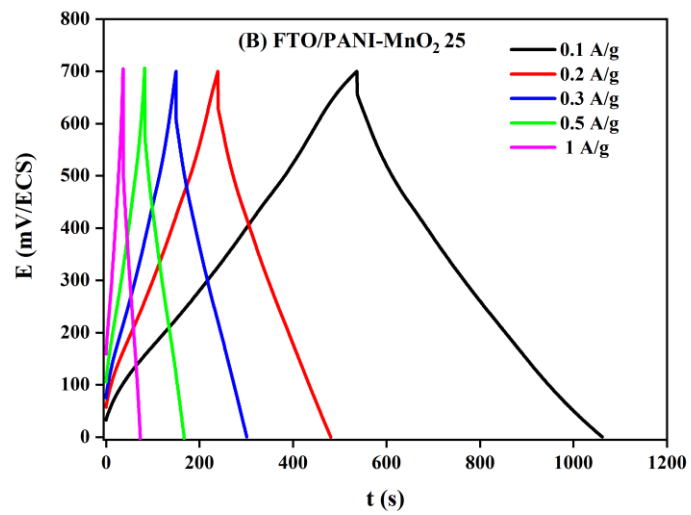
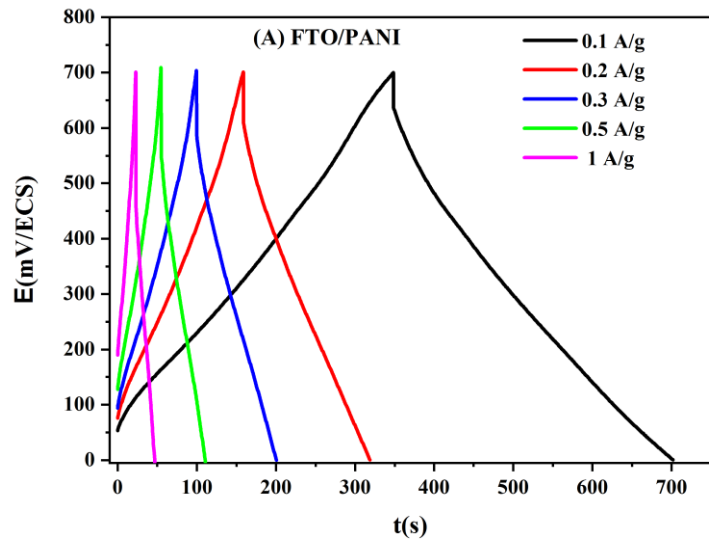
IV.3.4.5. Caractérisation chronopotentiométrique des films par charge-décharge

Pour mieux comprendre le comportement électrochimique des film FTO/PANI(A), FTO/PANIMnO₂25(B), FTO/PANI-MnO₂75(C) et FTO/PANI-MnO₂75-GR(D), les mesures de charge/décharge galvanostatique obtenue pour différentes densités de courant dans un domaine de potentiel (0-0,7 V/ ECS) ont été effectuées et les résultats sont présentés sur la figure IV.13. Comme le montre. Les courbes de charge-décharge sont non linéaires, ce qui est courant pendant les processus de charge et de décharge de pseudo capacité et de bonne réversibilité.

Comme la montre les courbes de la figure IV.13 correspondant au matériau FTO/PANI (A) et FTO/PANI-MnO₂75(C) et FTO/PANI-MnO₂75-GR(D) sont de forme identique, cependant la différence est observée pour la durée de vie de charge et de décharge pour chaque film composite.

Cependant, le temps de décharge du film composite FTO/PANI-MnO₂75-GR est plus long que les autres films, ce qui reflète les meilleures performances de la capacité. Souvent, les profils de décharge montrent deux régions évidentes, la première concerne le profil de décharge capacitif caractérisé par une région de décharge linéaire qui pourrait être attribuée à la libération de charges, notamment de composants du film, à partir des régions de surface ou proches de la surface du matériau d'électrode ; et le second a un profil de décharge non linéaire simplement dû à l'expulsion ou à l'extraction d'ions diffusés du matériau de l'électrode [35].

En outre, on peut noter que le temps de décharge augmente nettement avec la diminution de la densité de courant, la raison en est que les ions électrolytes ne pouvaient pas bien pénétrer à l'intérieur des matériaux actifs en raison d'une faible diffusion à forte densité de courant [16].



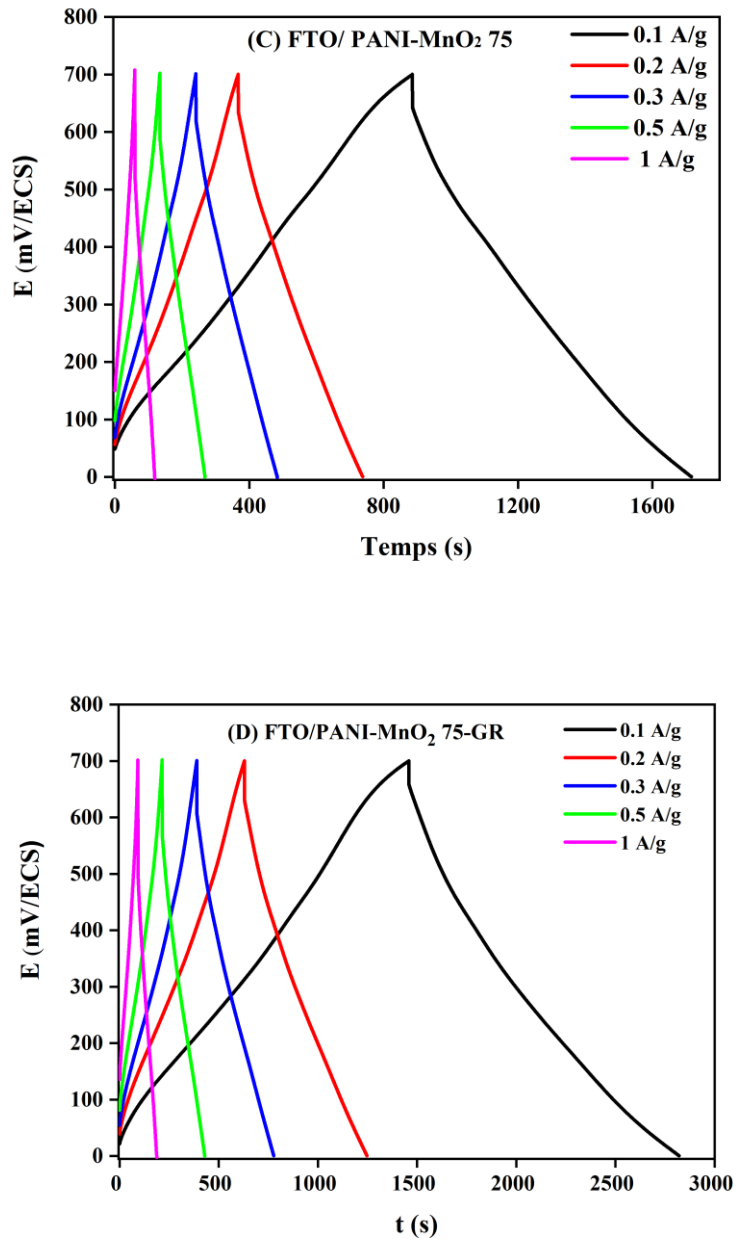


Figure IV.13 : Courbes de charge-décharge galvanostatique des couches minces FTO/PANI (A) ,FTO/PANI-MnO₂25(B),FTO/PANI-MnO₂75(C) et FTO/PANI-MnO₂75-GR(D) à différentes densités de courant dans une solution H₂SO₄ (0.5M) de 0 à 0,7V/ECS.

IV.3.4.6. Détermination de la capacité spécifique par charge/décharge chronopotentiométrique

La Figure IV.14 représente les courbes de capacité de charge et décharge chronopotentiométrique des couches minces obtenues pour différentes densités de courant (0,1, 0.2, 0.3, 0.4 et 0.5 et 1Ag⁻¹). Comme le montre la figure IV.13, à une densité de courant de 0,1 A g⁻¹, le film composite FTO/PANI-MnO₂75-GR donne la meilleure capacité spécifique qui est d'environ 199 F g⁻¹, en comparaison avec les propriétés de capacité de FTO /PANI, FTO/PANI-MnO₂25 et FTO/PANI-MnO₂75 sont respectivement de 50, 57, 75 et 118,71 F g⁻¹.

Plus important encore, le FTO/PANI-MnO₂75-GR avec des nanoparticules de MnO₂ recouvertes de PANI intercalées avec des nano feuillets de graphène offre une surface plus élevée pour fournir de meilleurs chemins conducteurs pour un transport rapide des électrons. Ces résultats montrent que la présence de graphène ou de MnO₂ pourrait augmenter l'activité redox du PANI. [36]

Aussi, nous pouvons observer, une diminution d'une capacité spécifique pour des hautes densités de courant, ce qui supplée un retrait d'ions électrolytiques dans l'environnement du matériau composite à des densités de courant plus élevées, ce qui est provoqué par l'augmentation de la densité de courant.

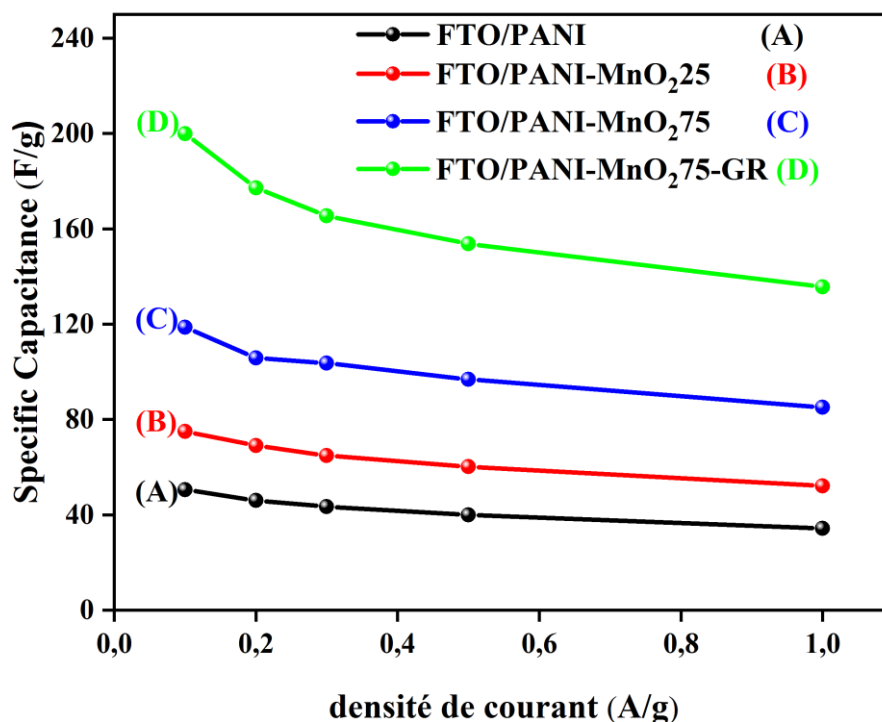


Figure IV.14 : Capacité spécifique de FTO/PANI (A), FTO/PANI-MnO₂25(B), FTO/PANI-MnO₂75(C) et FTO/PANI-MnO₂75-GR (D) à différentes densités de courant.

IV.3.4.7. Cyclage charge/décharge chronopotentiométrique :

Pour les supercondensateurs, la stabilité du cycle est un facteur important qui détermine leurs applications potentielles. Comme le montre la figure IV.15 (A), les vingt premiers cycles de charge-décharge de FTO/PANI-MnO₂75-GR ont manifestement montré des courbes symétriques. La stabilité du cycle de FTO/PANI-MnO₂75-GR a été effectuée à la densité de courant de 1 A g⁻¹ pendant 450 cycles. Le résultat correspondant est représenté sur la figure IV.15 (B). Après 450 cycles, la capacité de FTO/PANI-MnO₂75GR devient 99,35 F g⁻¹, soit 70 % de la valeur initiale, indiquant que le film FTO/PANI-MnO₂75-GR présentait une excellente stabilité de cycle (Figure IV.15).

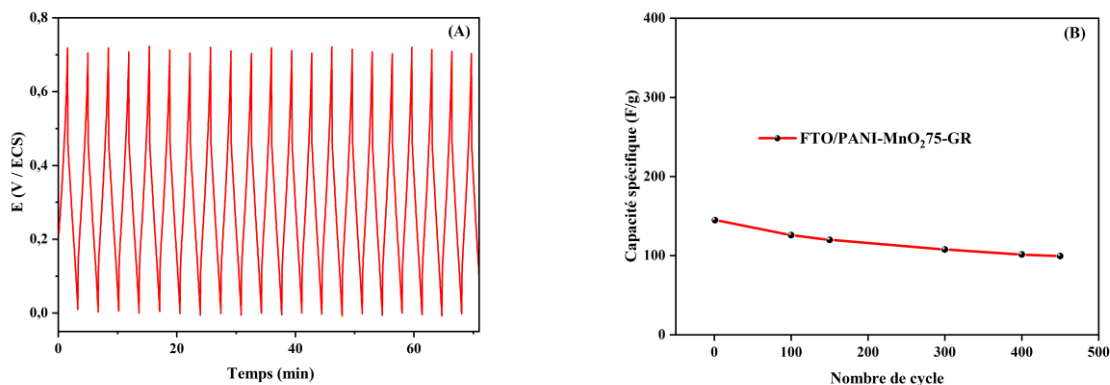


Figure IV.15 : 20 premiers cycles GCD de FTO/PANI-MnO₂.75-GR à 1 A/g (A) et stabilité du cycle de FTO/PANI-MnO₂.75-GR à la densité de courant de 1A/g (B)

IV.3.4.8. Caractérisation des films par spectrométrie d'impédance électrochimique

La figure IV.16 a montré les diagrammes de Nyquist des films FTO/PANI (A), FTO/PANI-MnO₂.25 (B), FTO/PANI-MnO₂.75 (C) et FTO/PANI-MnO₂.75-GR (D) dans 0,5 M H₂SO₄ comme électrolyte de support. Toutes les courbes ont été réalisées à une tension de circuit ouvert (OCV) La gamme de bandes de fréquences est comprise entre 100 kHz et 10 mHz, et la tension alternative du courant 10 mV.

Un demi-cercle à haute fréquence suivi d'une droite supérieure à 80° à basse fréquence a été observé dans toutes les courbes EIS, ce qui peut indiquer une bonne performance capacitive des films préparés [1]. Le montage des diagramme d'impédance ont été réalisés avec un logiciel électrochimique (Z-Fit) en optant pour un circuit électrique équivalent constitué d'un élément à phase constante (CPE₁) en parallèle avec une résistance de transfert de charge (Rct) d'un élément à phase constante (CPE₂) ; ce circuit est précédé d'une résistance électrolytique (Rs)

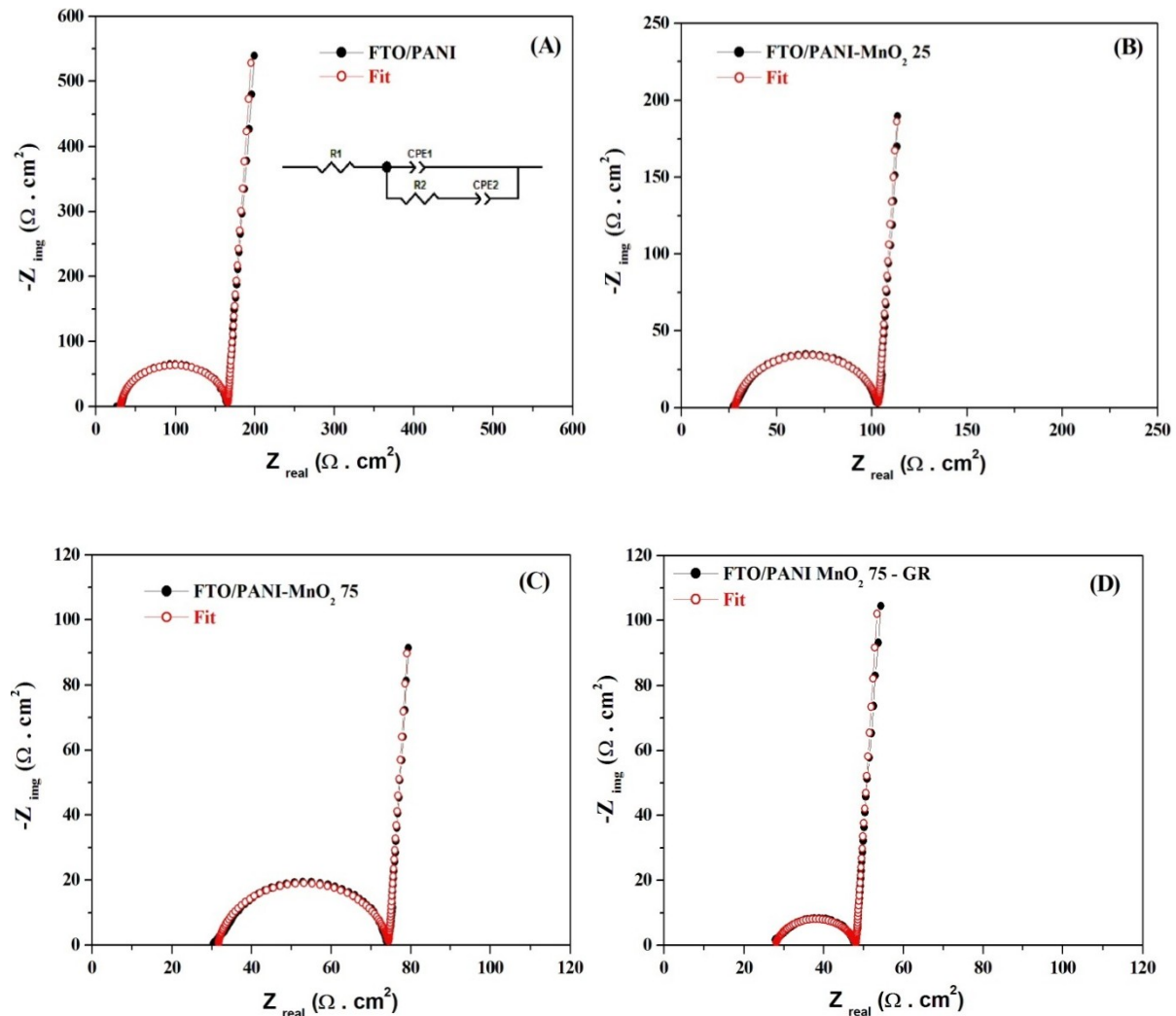


Figure IV.16: Diagrammes de Nyquist de FTO/PANI (A), FTO/PANI-MnO₂25 (B), FTO/PANI-MnO₂75 (C) et FTO/PANI-MnO₂75-GR (D) dans 0,5 M d'électrolyte H₂SO₄ à tension de circuit (OCV)

Les paramètres d'impédance sont répertoriés dans le tableau IV1 montrent que la résistance de transfert de charge (R_{ct}) calculée à partir du diamètre du demi-cercle est respectivement d'environ 134,9 $\Omega \cdot cm^2$ pour FTO/PANI, 75,58 $\Omega \cdot cm^2$ pour FTO/PANI-MnO₂25, 42,96 $\Omega \cdot cm^2$ pour FTO/PANI -MnO₂75, et 20,32 $\Omega \cdot cm^2$ pour FTO/PANI-MnO₂75-GR, qui indiquent que l'incorporation de particules de MnO₂ dans la matrice PANI améliore les performances de transfert de charge de PANI, et particulièrement en présence de MnO₂ et de graphène; ceci est attribué à la propriété de conductivité élevée des nano feuillets de graphène [1].

Les exposants n_1 et n_2 des CPE_1 et CPE_2 sont respectivement inférieurs à un, reflétant un effet de pore connu pour être responsable à la fois des effets résistifs et capacitifs. La signification physique de la large distribution des temps de relaxation révélée par la capacité à double couche CPE_1 du terme, cependant, n'est pas claire, car les pores peuvent ne pas être la seule cause.

La rugosité de surface conduit également au comportement CPE_1 , avec un exposant n_1 qui dépend de la rugosité des films [37]. Les paramètres des termes de l'élément à phase constante CPE_1 ont montré un changement important avec l'incorporation de MnO_2 dans le film PANI, une augmentation de la capacité ($QCPE_1$) de $16,06 \mu F cm^2$ pour FTO/PANI jusqu'à $80,05 \mu F cm^2$ pour FTO/PANI-MnO₂75- GR, ceci suggère une augmentation de la rugosité de surface. La diminution de n_1 de 0,96 à 0,85 suggère une augmentation des performances de transfert de charge.

L'EIS est un bon outil pour estimer la capacité spécifique de différents films en combinant la capacité électrique à double couche ($QCPE_1$) produite à la surface du film et le pseudo capacité ($QCPE_2$) du film. La valeur de $QCPE_1$ est bien inférieure à celle de $QCPE_2$, de sorte que les capacités spécifiques des films sont considérées comme étant la valeur de $QCPE_2$ approximativement. La capacité spécifique estimée est de $0,024 F cm^2$ pour FTO/PANI, $0,03986 F cm^2$ pour FTO/PANI-MnO₂25, $0,07441 F cm^2$ pour FTO/PANI-MnO₂75 et $0,1422 F cm^2$ pour FTO/PANI-MnO₂75-GR, ce qui montre une augmentation de la capacité spécifique de plus cinq fois

Tableau IV 1 Les paramètres d'impédance électrochimique de différents films préparés

	FTO/PANI	FTO/PANI- MnO ₂ 25	FTO/PANI- MnO ₂ 75	FTO/PANI-MnO ₂ 75- Graphene
$R_s(\Omega.cm^2)$	27.87	31.61	28.08	31.45
$R_{ct}(\Omega.cm^2)$	134.9	75.58	42.96	20.32
$QCPE_1(\mu F.cm^2)$	16.06	23.6	21.34	80.05
n_1	0.96	0.93	0.92	0.85
$QCPE_2(F.cm^2)$	0.024	0.03986	0.07441	0.1422
n_2	0.96	0.96	0.96	0.96

IV.3.4.9. Mesure de la conductivité électrique :

La conductivité électrique des films composites FTO/PANI, FTO/PANIMnO₂25, FTO/PANI-MnO₂75 et FTO/PANI-MnO₂75-GR mesurée est indiquée dans le tableau IV 2.

La conductivité électrique des films composites croit avec l'augmentation de la quantité de MnO₂ et de graphène dans les films polymères. En effet, la valeur maximale de la conductivité du film FTO/PANI-MnO₂75-GR est de 3,6 S/cm en comparaison aux matériaux FTO/PANI-MnO₂75, FTO/PANI-MnO₂25 et FTO/PANI les valeurs sont respectivement, soit 1,15 S/cm, 0,70 S /cm et 0,33 S/cm.

L'augmentation remarquée de la conductivité électrique est probablement due à la présence des grains de MnO₂ et de nano feuillets de graphène incorporés dans la matrice PANI qui aux conduisent à la formation d'un réseau conducteur.

Table IV.2 : Conductivité électrique des films composites FTO/PANI, FTO/PANI-MnO₂25, FTO/PANI-MnO₂75 et FTO/PANI-MnO₂75-GR

	FTO/PANI	FTO/PANI- MnO₂ 25	FTO/PANI- MnO₂ 75	FTO/PANI-MnO₂ 75- Graphene
Conductivité				
électrique	0.33	0.70	1.15	3.60
(S/cm)				

Conclusion

Les travaux menés dans cette partie ont été centrés sur la synthèse de matériaux composites à base de PANI, d'oxydes de manganèse (MnO₂) et de graphène. Le but consiste en leurs utilisation comme matériaux d'électrode pour supercondensateurs et notamment d'améliorer les performances électrochimiques par rapport à la polyaniline seule.

Les résultats ont clairement montré une amélioration des performances électrochimiques pour les matériaux composites comparés à ceux des PANI seul. De plus, un optimum de composition a été atteint. En effet, le composite contenant 75 mM de Mn²⁺ et 2 mg de Graphene présente les meilleures caractéristiques électrochimiques à un meilleur enrobage des MnO₂ et de la présence graphene incorporés dans la matrice de PANI. Ceci a été montré par une modification de la structure du film (morphologie) par microscope électronique à balayage (MEB).

Références bibliographiques

- [1] A. Sayah, F. Habelhames, A. Bahloul, B. Nessark, D.Y. Tendelier, M.El Jouad, *J Electroanal Chem*, 812 (2018) 26–34.
- [2] A Sayah, F Habelhames, A Bahloul, Y Ghalmi *J Iran J Chem Chem Eng* 38 (2019).201–210.
- [3] Y Mohd, R Ibrahim, MF Zainal *IEEE Symposium on Humanities, Science and Engineering Research* (2012).
- [4] J Yano, K.I Yoshikawa, A Kitani, *Analytical Sciences* 13 (1997).741-746.
- [5] C. Z. Yuan, B. Gao, L. H. Su and X. G. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.*, 322 (2008) 545–550
- [6] R.R. Muthuchudarkodi, C. Vedhi. *Appl. Nanosci.*, 5 (2015) 481
- [7] C. Julien, S. Rangan, M. Lemal, M. Massot, D. Guyomard, *J. Raman Spectrosc*, 33 (2002) 223.
- [8] M. Aghazadeh, M.G. Maragheh, M.R. Ganjali, P. Norouzi, F. Faridbod, *Appl. Surf. Sci.* 364 (2016)141
- [9] N. Rajamanickam, P. Ganesan, S. Rajashabala, K. Ramachandran, *AIP Conf. Proc.* 1591 (2014) 267–269,
- [10] Y Ghalmi, F. Habelhames, A. Sayah, A. Bahloul, B. Nessark, M. Shalabi, JM. Nunzi *J Ionics* 25 (2019) 6025–6033.
- [11] E. Kumar, S.C. Vella Durai, L. Guru Prasad, D. Muthuraj, and V. Bena Jothy, *J. Mater. Environ. Sci.* 8 (2017).3490–3495
- [12] Palsaniya, S., et al. *Carbon*, 150 (2019). 179–190
- [13] A. Sayah, F. Habelhames, A. Bahloul, A. Boudjadi . *J Mater Sci Mater Electron* 32 (2021) 10692–10701.
- [14] Misnon II, Jose R Synthesis and electrochemical evaluation of PANI/ δ -MnO₂ electrode for high performing asymmetric supercapacitors. *New J Chem* 41 (2017) 6574–6584.
- [15] Y.F. Yan, Q.L. Cheng, V. Pavlinek, P. Saha and C.Z. Li, *Electrochim. Acta* 71 (2012) 27-32
- [16] W. F. Liu, Y. Z. Yang, X. G. Liu and B. S. Xu, *New Carbon Mater.*, 31 (2016) 594.
- [17] D. S. Patil, S. Pawar, R. Devan, S. Mali, M. Gang, Y. Ma, C. Hong, J. Kim and P. Patil, *J. Electroanal. Chem.*, 724 (2014) 21-28.

- [18] W Chen, MnO₂ Based Nanostructures for Supercapacitor Energy Storage Applications (2013)
- [19] JRI.Jaidev, R.I. Jafri, A.K. Mishra, S. Ramaprabhu. *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 17601-17605,
- [20] A.S. Lemine, M.M. Zagho, T.M. Altahtamouni, N. Bensalah. *Int. J. Energy Res.* 42 (2018) 4284–4300,
- [21] S. Balasubramaniam, A. Mohanty, S. K. Balasingam, S. J. Kim, and A. Ramadoss, *Nano-Micro Lett.*, 12 (2020) 85
- [22] M. Dirican, M. Yanilmaz, A.M. Asiri, X. Zhang. *J. Electroanal.Chem.* 861 (2020) 113995
- [23] Kim J, Ju H, Inamdar AI, Jo Y, Han J, Kim H, et al. *Energy* 70 (2014) 473-477
- [24]Z. Liu, W. Chen, X. Fan, J. Yu, Y. Zhao. *Chin. J. Chem.* 34 (2016) 839-846
- [25] R Kumar., S Sahoo., E Joanni., R.K Singh., R.M Yadav., R.K Verma., et al. A review on synthesis of graphene, h-BN and MoS₂ for energy storage applications: Recent progress and perspectives. *Nano Res.* 12 (2019) 2655-2694.
- [26] R Kumar., S Sahoo., E Joanni., R.K Singh., W.K Tan., K.K Kar., et al. *Prog.Energy Combust.Sci.*75 (2019) 100786.
- [27] D. George, G. James, J.K. Manjally, J. Thomas, M. Shine Kuriakose, K.S. Aryamol, A. Benny, S.C. George. *Materials Today: Proceedings*, 24 (2020) 1734-1741.
- [28] K. Wang, J. Pang, L. Li, S. Zhou, Y. Li, T. Zhang. *Front. Chem. Sci. Eng.* 12 (2018) 376-382
- [29] N.P Chauhan; M.S Solanki,. Approaches and Challenges of Polyaniline–Graphene Nanocomposite for Energy Application. In *Carbon-Based Polymer Nanocomposites for Environmental and Energy Applications*, The Netherlands, (2018) 415–436
- [30] Y. Gao, *Nanoscale Res. Lett.*, 12 (2017) 387
- [31] Q. Ke and J. Wang, *Journal of Materiomics*, 2 (2016)37-54.
- [32] R Kumar, S Sahoo; E Joanni,. R.K Singh,. K Maegawa,.;W.K Tan,.;G Kawamura,.;K.K Kar;A Matsuda,. Heteroatom doped graphene engineering for energy storage and conversion. *Mater.Today* 2 (2020) 47-65
- [33] S.K Tiwari, S Sahoo; N Wang, A Huczko *J. Sci. Adv. Mater. Devices* 5 (2020) 10–29
- [34] K. Tul Kubra, A. Javaid, R. Sharif, G. Ali, F. Iqbal, A. Salman, F. Shaheen, A. Butt, F. Jan Iftikhar. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* (2020)12455–12466

[35] S.H. Kazemi, S.A. Aghdam. J. Electron. Mater. 48 (2019) 5088–5098

[36] Q G Han, Y Liu, L. L Zhang, E. J. Kan, S. P Zhang, J Tang; H W Tang Sci.Rep. (2014) 4824.

[37] L. Nyikos and T. Pajkossy, Electrochim. Acta 30 (1985) 1533.

Conclusion

Conclusion générale

Le travail réalisé dans cette thèse a été consacré à l'étude de l'électrosynthèse et la caractérisation des films composites à base de FTO/MnO₂, FTO/MnO₂-graphène, FTO/PANI-MnO₂ et FTO/PANI-MnO₂-graphène ainsi que leurs utilisations dans les supercondensateurs.

Des efforts significatifs ont été faits pour obtenir des matériaux de supercondensateurs à électrode de meilleure qualité électrochimique. Les composites ternaire et binaire présentent des capacités spécifiques élevées, une meilleure stabilité de cycle et des performances électriques supérieures. En fait, la combinaison de deux ou trois éléments améliore considérablement l'efficacité électrochimique dès l'électrode composite élaborée.

L'ensemble des travaux a répondu aux objectifs que nous nous étions fixés au début de l'étude sur la mise au point des matériaux composite binaire et ternaire et de leurs performances capacitive.

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé les matériaux composites binaire et ternaire, sur la surface d'oxyde d'étain dopée fluor (FTO). Cette électrodéposition a été effectuée par chronoampérométrie. Les courbes chrono ampérométriques ont montré une augmentation des intensités des courants. Ceci a été attribué aux changements dans le comportement cinétique résultant probablement de la participation d'un fort courant capacitif et d'une modification de la surface des électrodes préparées.

Les films composites ternaires (FTO/PANI-MnO₂-GR) et binaires (FTO/MnO₂-GR) ainsi synthétisés ont subi un éventail de tests morphologiques, optiques et électrochimiques.

Une caractérisation électrochimique (voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique et charge-décharge galvanostatique) a été effectuée pour déterminer les performances en supercondensateurs de films FTO/MnO₂-GR et de films de FTO/PANI-MnO₂-GR.

L'objectif des tests morphologiques ont pour objet l'examen de la configuration structurale du nouveau matériau obtenu. Pour ce qui est des tests optiques, ceux-ci ont été conduits afin de confirmer de manière effective les effets générés par le graphène incorporé. Les tests électrochimiques, quant à eux, visent à situer le niveau de qualité des films composites et, par conséquent, évaluer leurs performances en tant que matériaux de base destinés à la conception de supercondensateurs.

L'analyse des couches composites par microscopie à balayage électronique suggère que les grains du bioxyde de manganèse et graphène sont incorporés dans le film du polymère organique conducteur (PANI) et le graphène sur la surface de l'oxyde (MnO_2), ce qui a modifié par conséquent la morphologie des films, et qui est à l'origine des changements des propriétés physicochimiques et électrochimiques des matériaux.

Les tests optiques traditionnels pour lesquels nous avons opté en fonction des exigences imposées par les critères qualitatifs des films synthésés sont, comme dans la plupart des cas, l'UV-Vis et l'IRTF.

L'analyse par spectroscopie UV-visible de film composite binaire, en absence et en présence de graphène, a montré que l'absorbance des couches composites est plus importante par rapport au film du MnO_2 seul.

Ensuite, toujours dans le contexte de la caractérisation optique, le second test, en l'occurrence. Tel est le constat relevé des spectres IRTF des films composites (FTO/PANI- MnO_2 -GR) et (FTO/ MnO_2 -GR). Ainsi, lesdits spectres confirment bel et bien l'insertion du graphène et oxyde métallique au sein de la matrice du film PANI et le graphène dans la matrice de l'oxyde.

Etant donné la nature des films composites synthésés, leur mode de synthèse et leur vocation, un ensemble de tests électrochimiques s'impose dans la perspective de connaître leur aptitude à servir de matériau de base dans la conception des supercondensateurs. L'ensemble de tests comprend, dans de tels cas, la voltamétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique et, enfin, le test d'estimation de capacité spécifique par méthode voltamétrie cyclique et chronopotentiométrique.

A l'issu des tests cités, tout d'abord, la voltamétrie cyclique a fourni des courbes faisant état d'une augmentation des intensités des courants de pics de réduction et d'oxydation tout au long du cyclage. Cette allure s'explique par les changements dus au comportement cinétique résultant probablement de l'interférence du fort courant capacitif ainsi que d'une modification de la surface de l'électrode de travail.

Ensuite L'analyse des films par voltamétrie, a fait objet d'une augmentation des courants capacitif des pics Ox/Red suite à l'ajout du graphène dans les films FTO/PANI- MnO_2 et FTO/ MnO_2 . Le comportement constaté à travers les courbes voltampérométrique est

une conséquence directe attribuée à l'effet des particules de graphène dans les films. En définitif, la présence du graphène dans le film en est ainsi confirmée.

Les mesures d'impédances ont permis de mettre en évidence un processus de transfert de charge aux hautes fréquences suivi d'un autre purement diffusionnelle aux faibles fréquences, aussi, il a été remarqué que l'incorporation de graphène dans a influe sur les paramètres d'impédances électrochimiques en diminuant la résistivité électrique et augmenter la capacité de l'élément à phase constante. Ce résultat renforce les résultats de la Voltamperometrie cyclique.

Pour ce qui est des tests d'estimation de la capacité spécifique des films composites le FTO/PANI-MnO₂-GR et l'FTO/MnO₂-GR par la méthode de la voltamétrie cyclique et la méthode chronopotentiométrique ont révélé la possibilité réelle de l'utilisation desdits films comme électrodes dans les supercondensateurs à concevoir.

Effectivement, au vu des résultats issus, en l'occurrence, l'augmentation notée en termes de capacité spécifique, confirme l'effet positif de l'addition du graphène sur le matériau binaire et ternaire. Les augmentations des capacités spécifiques des films déterminées à la vitesse de balayage de 5 mVs⁻¹. Pour ce qui est du FTO/PANI la capacité (sans ajout de graphène et MnO₂) étant de 107,29 Fg⁻¹. Suite à l'ajout progressif du MnO₂ et du graphène à 1 mg, la capacité en question a atteint la valeur de 174,65 et 243,03 Fg⁻¹ respectivement. Le même effet s'est en produit suite à l'ajout de 1 mg de graphène au film FTO/MnO₂. Effectivement, la capacité du film FTO/MnO₂ seul étant approximativement de 73,5 Fg⁻¹. Celle-ci a augmenté à 192,3 Fg⁻¹après l'ajout du graphène. Il est à noter que le calcul d'estimation de la capacité des films FTO/MnO₂ et FTO/MnO₂-GR 1mg a été établi à partir d'une de vitesse de balayage de 5 mVs⁻¹.

Les résultats obtenus à l'issu du présent travail se sont avérés intéressants tant sur le plan investigation que sur le plan perspectif. Cela dit, les résultats en main confirment de toute certitude les possibilités réelles qu'offrent les films composites dans le domaine des applications techniques en général et pour la conception de supercondensateurs performants

Annexe



Electrosynthesis of a ternary composite film polyaniline-MnO₂-graphene in a one-step

Assia Tounsi¹ · Farid Habelhames¹ · Abdelfetteh Sayah¹ · Ahmed Bahloul^{1,2} · Leila Lamiri^{1,3} · Belkacem Nessark¹

Received: 5 July 2021 / Revised: 29 September 2021 / Accepted: 6 October 2021
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2021

Abstract

In the present work, it has been directly prepared the polyaniline-MnO₂-graphene ternary composite film onto fluorine-doped tin oxide glass substrate (FTO/PANI-MnO₂-GR). The film in question were obtained through electropolymerization of aniline with manganese dioxide electrodeposition, both occurring at once under the same imposed potential 1.2 V vs. SCE. The electropolymerization process is first performed with the presence of dispersed graphene (2 mg) in 0.1 M aniline, 25 mM, or 75 mM of manganese sulfate, 0.1 M Na₂SO₄, and 1 M H₂SO₄ electrolyte solution. The carried out work primarily aims to build a new ternary composite film in directly combining mono dimensional coated MnO₂ conducting polyaniline PANI with bi-dimensional graphene sheets. The targeted work is plainly justified by the fact that ternary composites compared to individual components such as supercapacitor electrode materials are endowed with much more high electrochemical capacitance. The process is separately conducted without and with dispersed graphene and its electrolyte solution. The electrochemically synthesized graphene sheets are incorporated under low agitation. The specific capacitance is computed by mean of cyclic voltammetry (CV) technic under 5 m Vs⁻¹ outcomes 107.29 F g⁻¹ for FTO/PANI that rises to 249.03 F g⁻¹ for the ternary composite film FTO/PANI-MnO₂ 75-GR.

Keywords Polyaniline · MnO₂ · Graphene · Ternary composite film · Supercapacitors

Introduction

Conducting polymers are still submitted to deep investigations due to their attractive properties intended to potential applications engineering. From their discovery, conducting organic polymers have made the fundamental material in many technical spheres, chiefly in energy storage appliances including batteries, fuel cells, and supercapacitors that offer significant advantages in every aspect [1–4].

In the range of the most known polymer conductors, the most prominent interests are focused on polyaniline (PANI)

by reason of its proper protonic dopability, fine redox recyclability, chemical stability, variable electrical conductivity, and low-cost and fast production [5].

Apart from the aforementioned properties, PANI endows with high specific capacity but unfortunately engenders poor stability generated by the Faradic mechanism [1].

To improve the electrochemical feature of PANI in order to achieve promising solution, most researches are centered on the best technical ways and means of doping it with various metal oxides [6–9]. To achieve that aim, several metal oxides have been tested which had led to the conclusion following which manganese oxide (MnO₂) family was to be selected since it offers large structural range combined to specific chemical and physical properties. As a matter of course, manganese oxide (MnO₂) is known to have various structural configurations, i.e., α , β , γ , and δ varieties [10–15].

To achieve their suitability, several procedures were applied to prepare MnO₂ films with different morphologies. The main ones are namely based on sulfuric acid etching [16], chemical oxidation [17], sol-gel [18], and electrodeposition processes [19–23]. MnO₂-based materials have been

✉ Abdelfetteh Sayah
sadjed19@yahoo.fr

¹ Laboratoire d'Electrochimie Et Matériaux (LEM), Faculté de Technologie. Département de Génie Des Procédés, Université Ferhat Abbas, 19000 Sétif 1, Algeria

² Département de Génie de L'Environnement, Faculté Des Sciences Et de La Technologie, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimy, 34000 El Anceur, Algeria

³ Research Center in Industrial Technologies CRTI, P.O. Box 64, 16014 Cheraga, Algiers, Algeria

intensively investigated for use in pseudocapacitors due to their high theoretical specific capacitance, appropriate chemical and thermal stability, natural abundance, environmental benignity, and low cost [24]. Hierarchical Co_3O_4 nanowires with MnO_2 on Ni foam have exhibited a high specific capacitance around 560 F g^{-1} at 0.2 A g^{-1} current density [25]. The N-doped 3D graphene with MnO_2 witnessed a substantial specific capacitance value, i.e., 411.5 F g^{-1} at 0.5 A g^{-1} [26].

The high-performance and environmental sustainable energy storage system global demand necessitates intense research on new and advanced electrode materials [27, 28]. Significant efforts have been made to get electrode supercapacitors materials with better electrochemical quality.

The ternary composites exhibit high specific capacities, better cycling stability, and higher electrical performance. In fact, the combination of three elements will significantly improve the composite electrode electrochemical efficiency.

Ternary supercapacitor electrode, i.e., boron nitride-carbon nanotube-polyaniline, could be mentioned as instance matter since both generate 387.5 F g^{-1} highest specific capacitance at 1 A g^{-1} current density [29]. Similarly, the ternary ZnCo_2O_4 -reduced graphene oxide-NiO on Ni piece has shown 1256 F g^{-1} ultrahigh specific capacitance at 3 A g^{-1} current density [30]. On the other hand, a specific capacitance of 757 F g^{-1} at a current density of 1 A g^{-1} was achieved for ternary nanohybrid composite based on reduced graphene oxide-NiMn₂O₄-polyaniline [31]. Finally, a ternary CoMoO_4 -NiCo₂S₄-nickel foam composite exhibits a high areal capacitance 2433 F g^{-1} at a current density of 5 mA cm^{-2} [32].

Consequently, it could be asserted that the most ternary composite electrode films are based on carbonaceous materials [33–35]. The graphene, for its part, may serve as chief material with excellent energy and power densities for high-performance energy storage devices elaboration [36, 37].

It is well-known that graphene is a promising material for supercapacitor production with high conductivity, and large specific surface region [38–44].

Porous graphene foams were prepared from CVD growth, with high porosity, excellent electrical conductivity, and good hydrophobicity than chemically derived graphene reduced graphene or graphite oxide basis [45]. Highly flexible graphene-based micro-supercapacitors exhibit a remarkable electrochemical performance owing to the rational design of the device, high electrical conductivity, and large surface area of the active materials. A high areal capacitance up to 21.7 mF cm^{-2} was obtained at a current of 0.5 mA [46]. High-performance carbon electrode using a simple and effective method, a fishnet-like, N-doped porous carbon which gives a fairly high specific capacitance of 416 F g^{-1} at 1.0 A g^{-1} [47]. The usage of the nitroaromatic for fusing the heterocycle molecules as nitrogen source that hugely boost the capacitance performance of graphene which reach

a high capacitance of 457.4 F g^{-1} at 1 A g^{-1} [48]. Electrochemical measurements show that the fused heterocyclic molecule-functionalized n-doped reduced graphene oxide for high-performance supercapacitors electrode highlights an excellent capacitance of 622.3 F g^{-1} at 2 A g^{-1} [49]. Graphene oxide (GO) is a carbon-based material, which is one atom thick sheet of graphite. The nanofillers have exceptional stiffness and strength owing to the presence of two-dimensional graphene backbone. Especially owing to this reason, nanocomposites have been developed using GO for several applications. Synthesis of GO from flake graphite was carried out mainly by adopting modified Hummer's and Staudenmaier method [50].

In our previous work, via a simple electrochemical method in one step, Sayah et al. [1] have prepared a binary material FTO/PANI-graphene with high specific capacitance of around 305.57 F g^{-1} at 5 mV s^{-1} . In addition, another chemical method was developed to prepare ternary composite material PANI-MnO₂-reduced graphene oxide quantum dot with specific capacitance of 423 F g^{-1} at 5.7 A g^{-1} [34].

As supercapacitor electrode materials, ternary composites possess higher electrochemical capacitance compared to single component. The increase of the electrochemical performance is attributed to the synergistic effects of MnO₂, PANI, and graphene that all three will show excellent electrochemical properties in supercapacitors energy storage applications. In practice, the experimental values of the specific capacitance for pure MnO₂ film are low and depend on the thickness of films. This is mostly due to the MnO₂ intrinsic poor electronic ($\approx 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) which remains a major challenge and limits the rate capabilities for high power performance. To improve the electrical conductivity of MnO₂, we suggest combining the MnO₂ with highly conductive materials such as polyaniline ($\approx 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$) and graphene ($\approx 10^2 \text{ S cm}^{-1}$). The polyaniline was chosen for their good pseudocapacitance properties, good electric conductivity, and for its synthesis easiness.

In the present study, we aim, through a new and easy process, to synthesis in one-step, ternary composite films through electrochemical way in which the graphene used emanates from electrochemical exfoliating method [1]. The FTO/PANI-MnO₂-GR composite film was prepared at imposed potential in electrochemical cell with three electrodes, working electrode (FTO), counter electrode (CE), and reference electrode (Ref) as shown in the flowchart in Fig. 1; the working attached electrode was immersed in electrolytic solution consisting of 10^{-2} M aniline, 2 mg of graphene dispersed at slow stirring, and manganese sulfate MnSO_4 of different concentrations 25 mM and 75 mM . The whole components are dissolved in $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ and $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ as supporting electrolyte.

The produced composite films were submitted to characterization by mean of scanning electronic microscopy

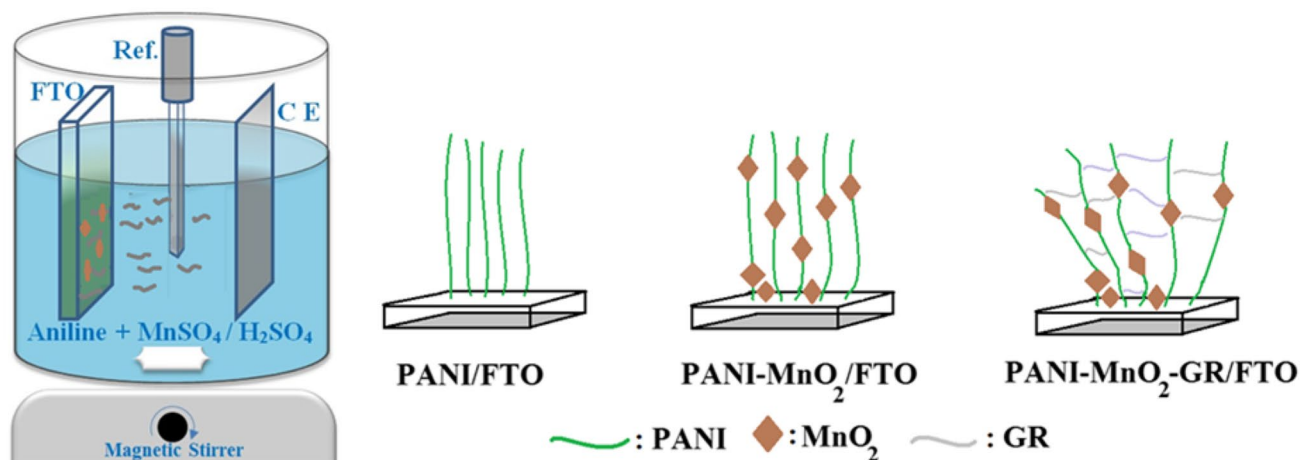


Fig. 1 Flow chart for the preparation of different composite films, PANI/FTO, PANI-MnO₂/FTO, and PANI-MnO₂-GR/FTO

SEM, FTIR spectroscopy, thermal gravimetric analysis, and the electric conductivity. The capacitance properties, for its part, were evaluated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge–discharge, and electrochemical impedance spectroscopy.

Experimental

The FTO/PANI-MnO₂ 25 and FTO/PANI-MnO₂ 75 films were synthesized using 10^{-2} M of aniline monomer (SIGMA-ALDRICH) and 25 mM or 75 mM manganese sulfate MnSO₄ (BICHEM Chemopharma) dissolved in a mixture of 1 M H₂SO₄ (SIGMA-ALDRICH) and 10^{-2} M of Na₂SO₄ (VWR CHEMICLAS LABO) as electrolyte solution. The imposed potential was 1.2 V vs. SCE for 180 s as time period. The MnO₂ and the PANI simultaneously deposited.

The composite films electrodeposition was performed in electrochemical cell with three electrodes containing saturated calomel electrode as reference (SCE). A graphite rod bar was used as counter-electrode and 1 cm² area fluorine-doped tin oxide glass substrate (FTO) was used as working electrode. Before any deposition process, the FTO glass substrates were washed with distilled water and then degreased from surface contamination during 15 min time ultrasonic shaking, in acetone and methanol as bath, then washed again with distilled water and finally free-air dried. The FTO/PANI-MnO₂ 25 and FTO/PANI-MnO₂ 75 films were synthesized using 10^{-2} M of aniline and 25 mM or 75 mM manganese sulfate dissolved in a mixture of 1 M H₂SO₄ and 10^{-2} M of Na₂SO₄ as electrolyte solution. The imposed potential was 1.2 V vs. SCE for 180 s as time period. The MnO₂ and the PANI were simultaneously deposited.

The FTO/PANI-MnO₂ 75-GR film was prepared in dispersing under slow stirring 2 mg of graphene sheets in the previous electrolyte solution. The graphene sheets are obtained through electrochemical exfoliating method [1, 2].

The prepared films were characterized by several techniques, such as FTIR (ATR) spectroscopy using a spectrometer (Shimadzu, IR prestige-21, Japan). The morphological investigations of the composite films were performed by scanning electron microscope (Jeol JSM-7001). The thermal gravimetric analysis (TGA) was carried out with a SDT Q600 thermal analyzer within temperature range from ambient to 600 °C under 10 °C min^{-1} heating rate at nitrogen flow. The electric conductivity of the samples was measured using a Keithley 2400 electrometer with LUCAS LABS Model (PR04-8400). The electrochemical properties were evaluated at room temperature by mean of PGZ-301 Voltalab coupled with software equipped computer (Voltmaster 4) that gives opportunity to select the electrochemical technique and fix the wanted parameters.

Results and discussion

The electrodeposition of all composite films and the ternary composite film were successfully carried out by mean of technic chronoamperometry; the tests were realized in the same conditions afore mentioned.

Figure 2 illustrates the variation of current density at 1.2 V vs. SCE throughout the imposed period time. The illustration is related to the different composite films FTO/PANI (a), FTO/PANI-MnO₂ 25 (b), FTO/PANI-MnO₂ 75 (c), and FTO/PANI-MnO₂ 75-GR (d). What can be clearly noticed is the chronoamperograms similarity except from limit currents.

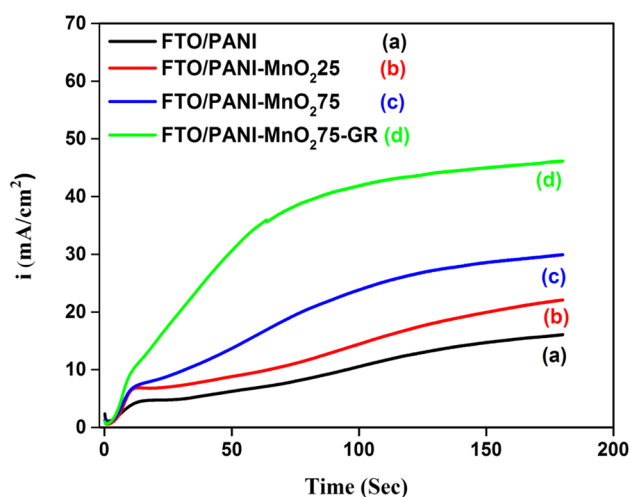


Fig. 2 Chronoamperograms of FTO/PANI (a), FTO/PANI-MnO₂ 25 (b), FTO/PANI-MnO₂ 75 (c), and FTO/PANI-MnO₂ 75-GR (d)

The chronoamperograms depicts three plain zones. The first one is related to the very first instant of the starting process. The occurred current decrease illustrates the electrochemical negative double layer stack. The advantageous incidence is embodied by the continue increase current throughout the electrolysis time period that leads to the deduction following which the electro-active surface grows accordingly to the material deposit amount.

From another standpoint, the stability current density, according to our own postulation, is consequent to the formation of the homogeneous uniform layer [51, 52]. What reinforces the stated hypothesis is certainly the pair current response-time proportionality. Besides, the curves current/time slopes are proportional to the incorporated MnO₂ amount and the graphene sheets in the polymer matrix.

The prepared materials optic characteristics were tested in the FTIR spectrum PANI (A), MnO₂ (B), PANI-MnO₂ 75 (C), and PANI-MnO₂ 75-GR (D). Figure 3(A) PANI spectrum displays different characteristic peaks involving the peaks at 882, 1049, 1192, 1512, 1713, 3232 cm⁻¹. The

set peaks refers to the vibration modes as follows: bending of C-H out-of-plane on benzene ring (B), bending of C-H in-plane, mode of N = quinoid ring (Q) = N, stretching of aromatic-N, stretching of N-B-N, stretching of N=Q=N, and the peak at 3232 cm⁻¹ was due to O-H stretching band of water, respectively [1]. Figure 3(B) shows a broad intense peak at 3330 cm⁻¹ which corresponds to the OH band [53]. Typically, the Mn-O stretching mode gains its characteristic peak within 500 cm⁻¹ to 900 cm⁻¹ [54]. In this case, the 484 cm⁻¹ peak MnO₂ spectra owes to the stretching vibration of MnO₆ octahedral units [55]. The 1049 cm⁻¹ narrow bands and 1093 cm⁻¹ owe, for their part, to the OH bending vibration combined to the Mn atom [56]. The occurrence of both characteristic peaks at 2883 cm⁻¹ and 2979 cm⁻¹ is linked to the effect of organic residues of the MnO₂ surface [14, 57].

Figure 3(C) four peaks 448, 879, 1050, and 1095 cm⁻¹ PANI-MnO₂ refers to the MnO₂ bending vibration. The same phenomenon takes place for the PANI-MnO₂ sample. Both occurrences certify the successful formation of the composite [58].

In the PANI-MnO₂-GR Fig. 3(D), the whole characteristic set peaks are revealed through the infrared absorption band. It is to be stressed about that the mentioned peaks set roughly occupy the same areas in all graphs. The later incidence clearly points to the formation of well-mixed ternary composite films.

The low absorption peaks in the 1090 to 1240 cm⁻¹ band-range are effectively linked to the C-O stretching vibrations of the alkyl and epoxy groups and the reinforcing vibrations of the graphene layers as well [59]. The output in terms of characteristic bands confirms the presence of graphene in the elaborated ternary composite films.

The morphology of synthesized films was investigated using the SEM analysis. As shown in Fig. 4(A) which indicates that the FTO/PANI has a porous surface with a nano-fibrous structure. The observed porous structure nano-fiber is of high interest for supercapacitors appliance conception. Indeed, it is well-established that the porous structure

Fig. 3 FTIR spectrums of PANI (A), MnO₂ (B), PANI-MnO₂ 75 (C), PANI-MnO₂ 75-GR (D)

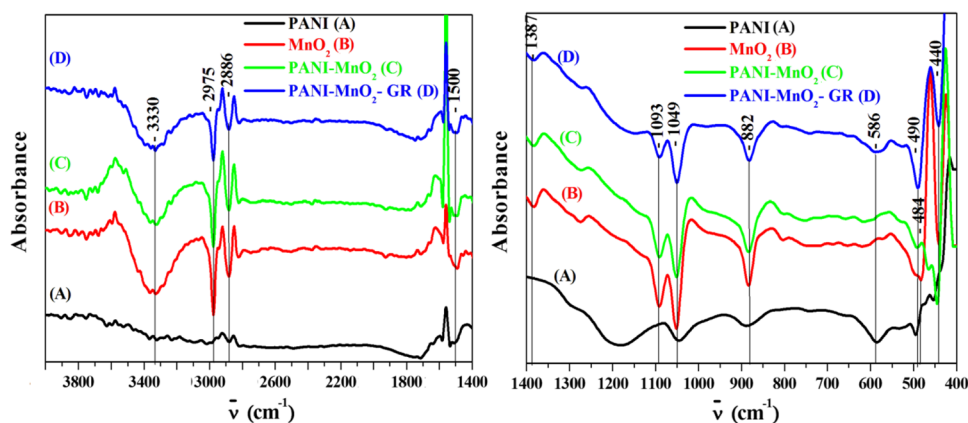
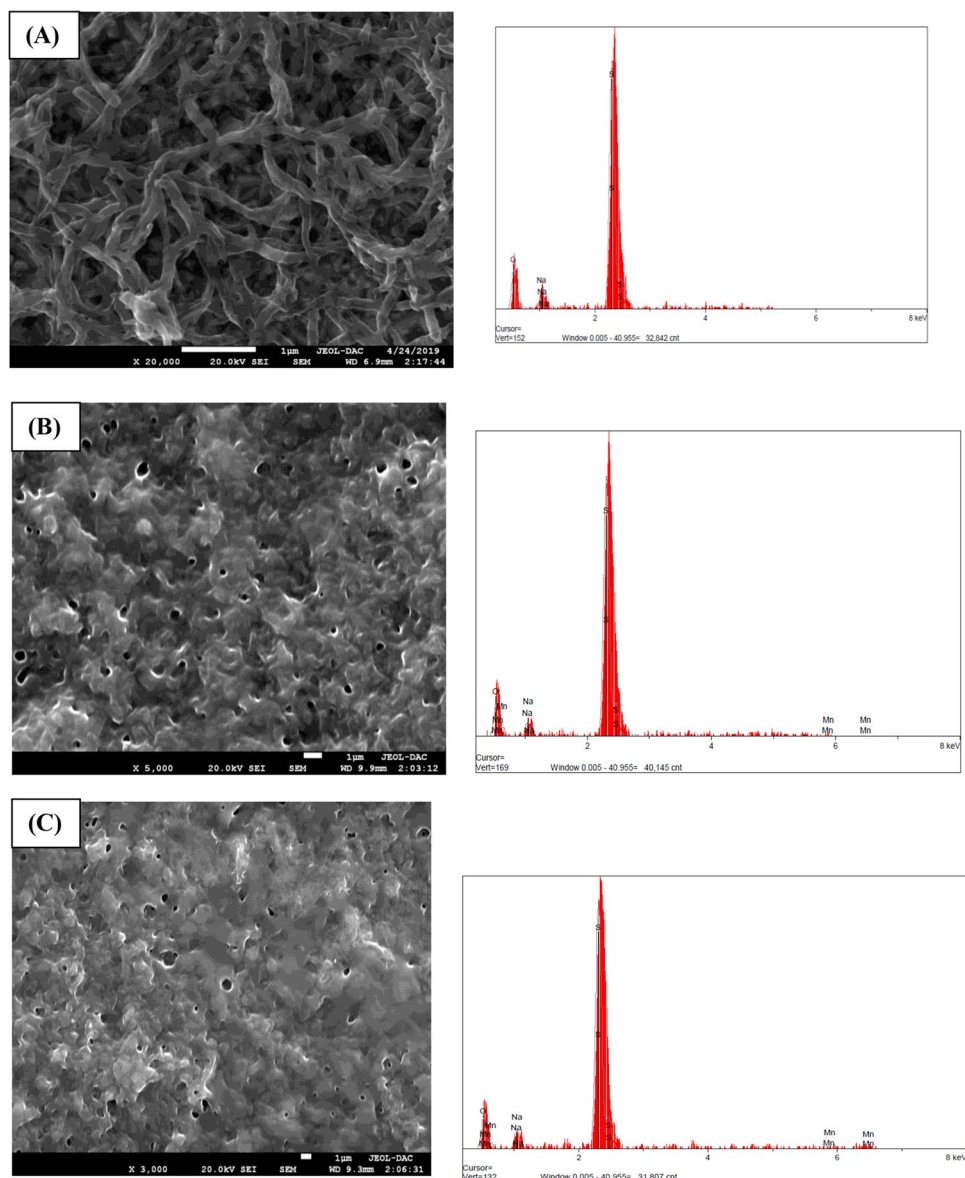


Fig. 4 SEM images and EDX spectra of FTO/PANI (A), FTO/PANI-MnO₂ 75 (B), and FTO/PANI-MnO₂ 75-GR (C)



nano-fiber reduces the electrolyte resistance of the electrode matrix [1]. Figure 4(B) shows a micrograph of FTO/PANI-MnO₂ 75 with a different morphologies and less porous structure compared to the FTO/PANI morphology. The noticed dissimilarity probably relates to the uniform MnO₂ particle repartition all over the entire surface of the PANI film.

Similarly, Fig. 4(C) composite film FTO/PANI-MnO₂ 75-GR micrograph shows, for its part, display completely dissimilar morphologies and less structural porosity compared to the FTO/PANI and the FTO/PANI-MnO₂ 75 used without graphene addition.

The FTO/PANI-MnO₂ 75-GR micrograph suggests the idea following which the MnO₂ and the graphene particles are found in repartition all over the FTO/PANI complete surface. For immediate deduction, the MnO₂ and graphene

nano-sheets contribute to increase the film surface area and thus facilitate the transport and active site accessibility of the electrolyte. The last occurrence embodies the targeted goal sought throughout the present work. In definitive, we assert that the one-step FTO/PANI-MnO₂ 75-GR composite material preparation is successfully led.

The results of energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) are shown in the same figure with SEM micrographs. The presence of C, S and N a element is due to the Pani films. The new signals of Mn at 5.9 and 6.5 keV in the EDX spectra indicate that the MnO₂ particles have been incorporated in FTO/PANI-MnO₂ 75 and FTO/PANI-MnO₂ 75-GR films.

The TGA curves depicted in Fig. 5 are similar in term of form. In fact, three stages are characterized by the film weight loss. The 100 °C first weight loss is ascribed to the

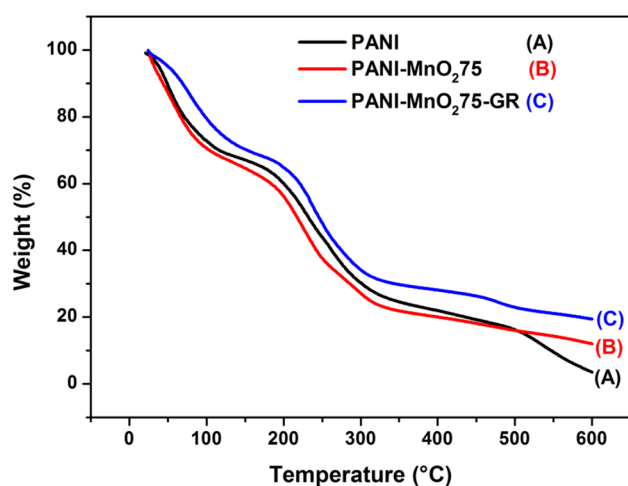


Fig. 5 TGA curves of the films FTO/PANI (A), FTO/PANI-MnO₂ 75 (B), and FTO/PANI-MnO₂ 75-GR (C)

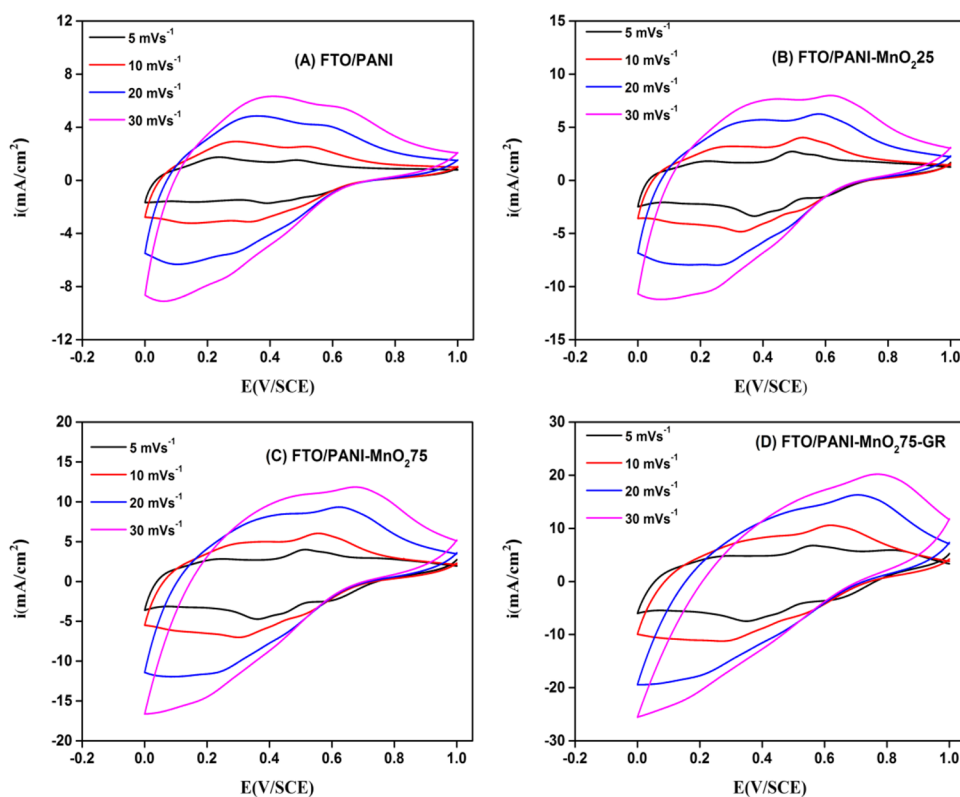
absorbed water loss. The second weight loss ranged within 100 °C and 300 °C is most likely consequent to the dopant decomposition effect. The third weight loss that started around 300 °C is attributed to the PANI unit backbone degradation and decomposition that leads to the substituted aromatic fragments formation [60] or to the loss of chemisorbed water in MnO₂ structure [61].

According to the TGA curves, it can be concluded that the PANI in all composite films is of residual ratio at 600 °C where the noticed weight retention percent are respectively 3.58, 12.05, and 19.41% for the PANI, PANI-MnO₂ 75 and PANI-MnO₂ 75-GR. The marked increasing in the 600 °C ratio embodies the direct effect of the MnO₂ and the graphene nano-sheets present in the PANI films.

The electrochemical behavior of thin films of FTO/PANI (a), FTO/PANI-MnO₂ 25 (b), FTO/PANI-MnO₂ 75 (c), and FTO/PANI-MnO₂ 75-GR (d) were studied through cyclic voltammetry performed under 0 to 1 V potential range, relative to SCE, in aqueous electrolyte 0.5 M H₂SO₄ at different scan rates (5, 10, 20, 30 mV s⁻¹) as shown in Fig. 6. Each curve shows well-shaped redox peaks instead of rectangular form. The curves got stand for pseudo-capacitive behavior of the synthesized materials. Besides, FTO/PANI-MnO₂-graphene composites redox peak densities are clearly higher than those of both FTO/PANI-MnO₂ and FTO/PANI. The noticed occurrence stands for a high electrochemical activity of PANI-MnO₂ 75-GR composites owing to the ternary composites stronger synergistic effect.

As for FTO/PANI, binary and ternary composite films, there are three couples of redox peaks in CV curves. The first redox couple located between 0.1 and 0.2 V vs. SCE refers to the oxidation–reduction of the PANI molecules that shifts from semiconducting state Leucoemeraldine to conductive condition Emeraldine. Similarly, the second redox

Fig. 6 Cyclic voltammograms of FTO/PANI (A), FTO/PANI-MnO₂ 25 (B), FTO/PANI-MnO₂ 75 (C), and FTO/PANI-MnO₂ 75-GR (D), at different scan rates in 0.5 M H₂SO₄ electrolyte



0.4 to 0.5 vs. SCE couple, under the same occurrence, i.e., oxidation–reduction phenomenon, refers to the direct consequence of the head-to-tail dimer. The 0.75 V to 0.9 V vs. SCE third redox couple refers, for its part, to the transformation of Emeraldine to entire oxidation form Pernigraniline [1, 61, 62].

The specific capacitance is evaluated using the following Eq. (1):

$$SC = \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE}{2(E_1 - E_2)mv} \quad (1)$$

where:

- SC* is the specific capacitance;
 $E_2 - E_1$ is the potential window of cyclic voltammetry;
 $i(E) dE$ is the voltammetric charge obtained by integration of the CV curve;
m is the deposited material weight on the working electrode;
v is the scan rate.

Figure 7 presents the specific capacitances of all the samples FTO/PANI (a), FTO/PANI-MnO₂ 25 (b), FTO/PANI-MnO₂ 75 (c), and FTO/PANI-MnO₂ 75-GR (d) at different scan rates. The FTO/PANI film shows a specific capacity of about 107.29 F g⁻¹ at 5 mV s⁻¹; after the deposition of the manganese oxide (25 and 75 mM) and incorporation of graphene sheets (2 mg), we have observed a significant increase in specific capacitance which were 149.50, 174.65, and 249.03 F g⁻¹ for composite films respectively. It can be seen that the maximum area under the curve was shown for FTO/PANI-MnO₂ 75-GR film. It displays the highest peak current by opposition the other compositions with maximum capacitance. The porous structure of FTO/PANI has the

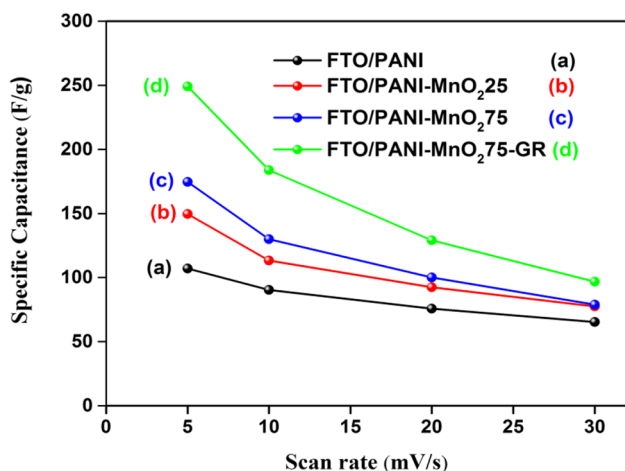


Fig. 7 Specific capacitance of the samples as different scan rates

ability to accommodate manganese oxide up to 0.075 M and graphene. The synergistic impact of FTO/PANI manganese oxide and graphene leads to relatively higher capacity value; this enables quick and effective movement of electrons and ions on the electrode surface.

The capacitance decreases when the scan rate increases; this is due to the impeded diffusion phenomenon. The accessibility of ions that migrate to the pores of electrode material and their transport is limited at higher scan rates. As a result, only the electrode's outer surface could be used for charge storage.

The electrode materials have been submitted to experiments with galvanostatic charge–discharge (GCD). Figure 8 shows the GCD curves of FTO/PANI (a), FTO/PANI-MnO₂ 25 (b), FTO/PANI-MnO₂ 75 (c), and FTO/PANI-MnO₂ 75-GR (d) composite films carried out between 0 and 0.7 V. vs SCE at various current densities of 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, and 1 A g⁻¹. The charge–discharge curves are non-linear, which is common during the charge and discharge processes of pseudocapacitance and good reversibility. As it has been seen, the FTO/PANI and FTO/PANI-MnO₂ 75 and FTO/PANI-MnO₂ 75-GR curves are in identical form, but the difference is observed for charge and discharge life time for each composite film. However, the FTO/PANI-MnO₂ 75-GR composite film discharge time is longer than other films, which reflects the most superior and higher capacitance performance.

Oftentimes, the discharge profiles show two obvious regions, the first relates to the capacitive discharge profile characterized by linear discharge region that might be attributed to the release of charges, notably film components, from the surface or near-surface regions of the electrode material; and the second is of nonlinear discharge profile merely due to the expulsion or extraction of diffused ions from the electrode material [63].

The specific capacitances (*SC*) at different current densities of different composite films were calculated using Eq. (2):

$$SC = \frac{i\Delta t}{m\Delta V} \quad (2)$$

where:

- i/m* is the current density used;
 ΔV is the potential window (Volt);
 Δt is the interval discharge time in seconds.

As shown in Fig. 9, at current density of 0.1 A g⁻¹, the FTO/PANI-MnO₂ 75-GR composite film gives the best specific capacitance which is in around 199 F g⁻¹, in comparing to the capacitance properties of FTO/PANI, FTO/PANI-MnO₂ 25, and FTO/PANI-MnO₂ 75 are 50.57, 75, and 118.71 F g⁻¹ respectively. Also, we can observe,

Fig. 8 Galvanostatic charge–discharge curves of FTO/PANI (A), FTO/PANI-MnO₂ 25 (B), FTO/PANI-MnO₂ 75 (C), and FTO/PANI-MnO₂ 75-GR (D) in 0.5 M H₂SO₄ at different currents densities

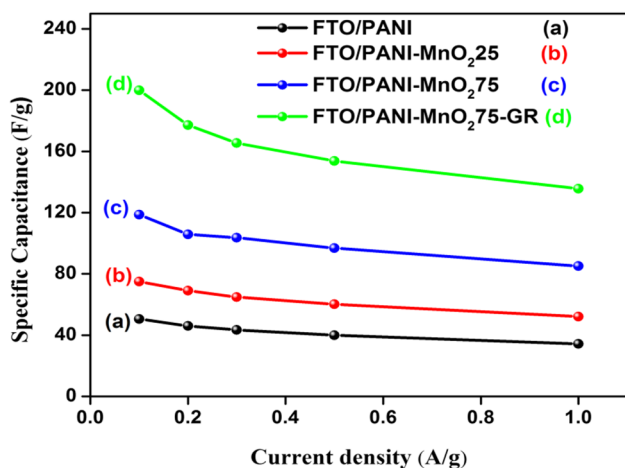
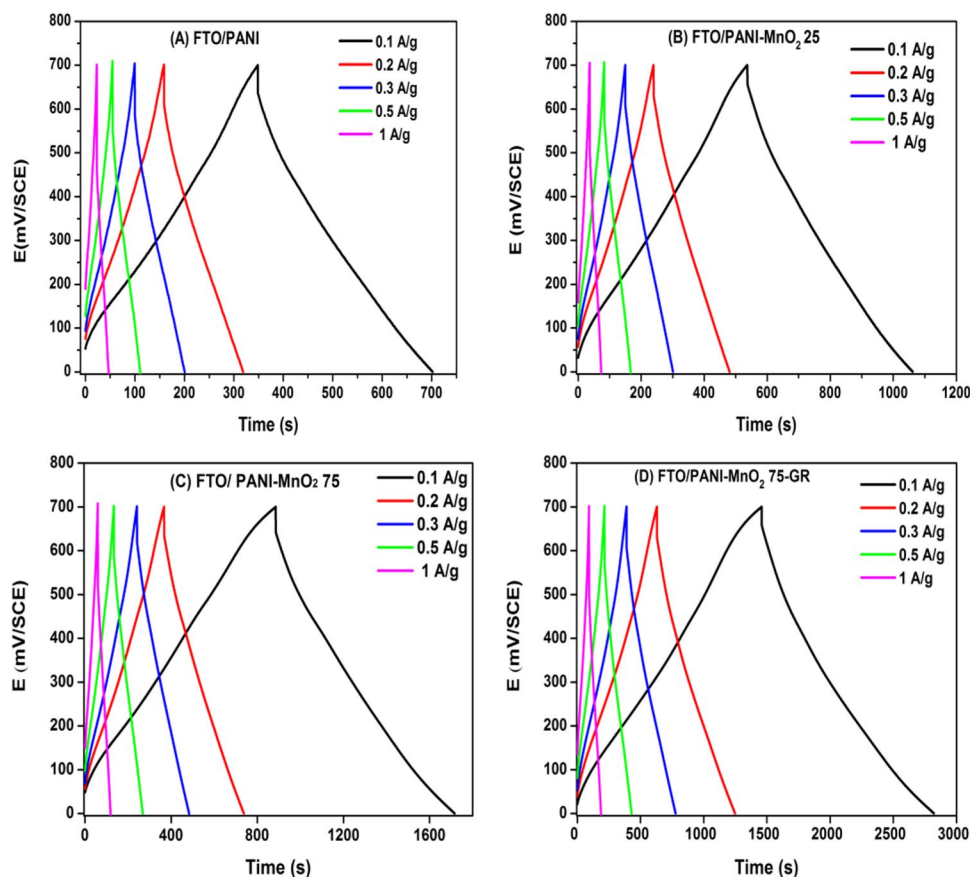


Fig. 9 Specific capacitance variation of the samples as a function of current density

an important decrease in a specific capacitance at higher current densities, which is understood as electrolyte ion withdrawal in the surroundings of the composite material at higher current densities, which is caused by increasing the current density.

For supercapacitors, cycle stability is an important factor that determines their potential applications. As depicted in Fig. 9(A), the first twenty charge–discharge cycles of FTO/PANI-MnO₂ 75-GR obviously showed symmetrical curves. The cycle stability of FTO/PANI-MnO₂ 75-GR was tested at the current density of 1 A g⁻¹ for 450 cycles and corresponding result is depicted in Fig. 9(B). After 450 cycles, the capacitance of FTO/PANI-MnO₂ 75-GR was down to 99.35 F g⁻¹, around 70% of the initial value, indicating that the film FTO/PANI-MnO₂ 75-GR exhibited excellent cycle stability (Fig 10).

Figure 11 has had shown the Nyquist diagrams of FTO/PANI (A), FTO/PANI-MnO₂ 25 (B), FTO/PANI-MnO₂ 75 (C), and FTO/PANI-MnO₂ 75-GR (D) films. All curves were carried out at open circuit voltage (OCV) in 0.5 M H₂SO₄ as support electrolyte. The frequency band range was between 100 kHz to 10 mHz, and the alternative current voltage 10 mV.

A high-frequency semicircle followed by a straight line higher than 80° at low frequency has been observed in all EIS curves that may indicate a good capacitive performance of the prepared films [1]. The fitting of the a.c. impedance spectra were performed with electrochemical software (Z-Fit) in opting for an equivalent electric circuit made up of a constant phase element (CPE₁) in parallel with charge

Fig. 10 20 first GCD cycles of FTO/PANI-MnO₂ 75-GR at 1 A/g (A) and cycle stability of FTO/PANI-MnO₂ 75-GR at the current density of 1 A/g (B)

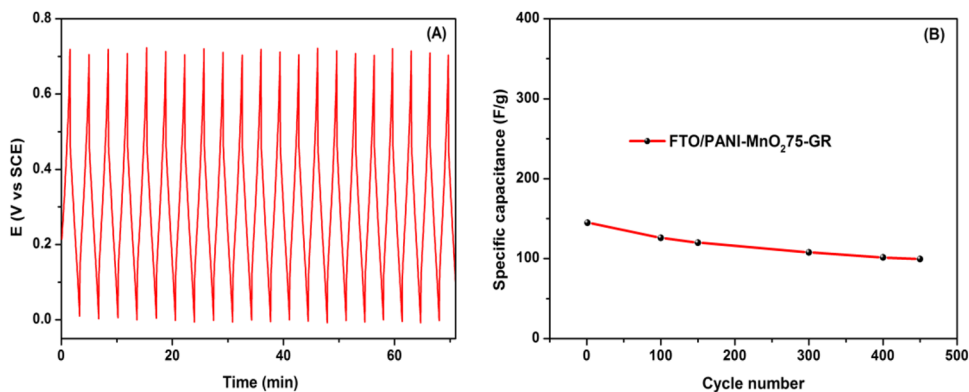
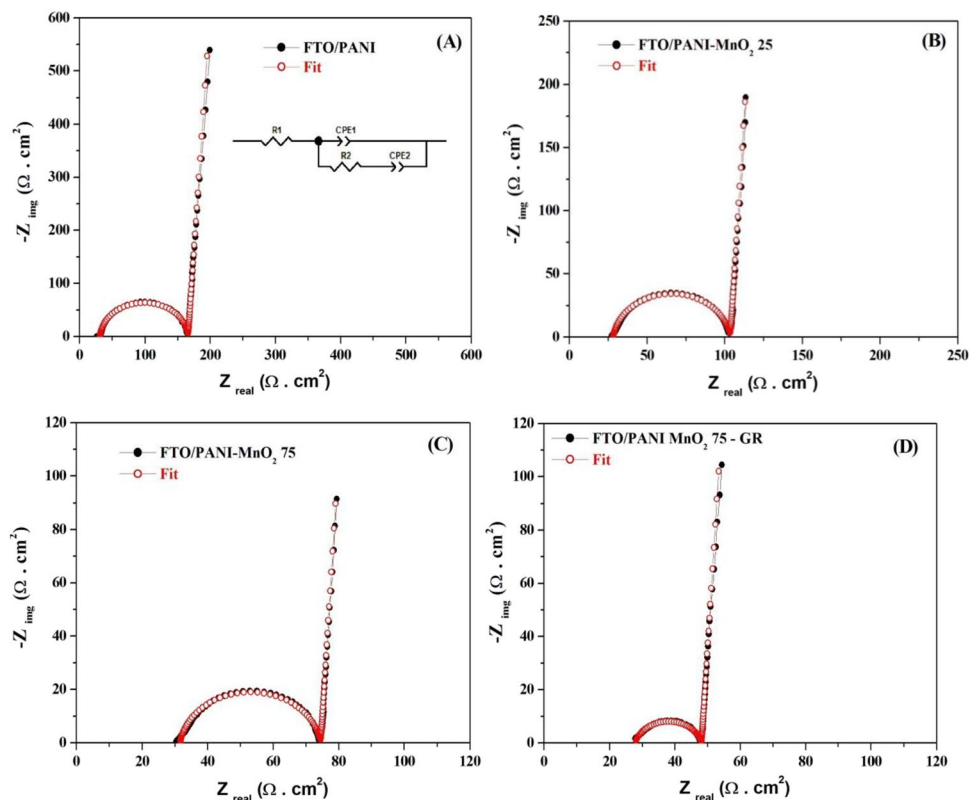


Fig. 11 Nyquist plots of FTO/PANI (A), FTO/PANI-MnO₂ 25 (B), FTO/PANI-MnO₂ 75 (C), and FTO/PANI-MnO₂ 75-GR (D) in 0.5 M H₂SO₄ electrolyte at open circuit voltage (OCV)



transfer resistance (R_{ct}) a constant phase element (CPE_2); this circuit is preceded by an electrolyte resistance (R_s).

The impedance parameters listed in Table 1 show that calculated charge transfer resistance (R_{ct}) from the diameter of semi-circle are respectively about 134.9 $\Omega \text{ cm}^2$ for FTO/PANI, 75.58 $\Omega \text{ cm}^2$ for FTO/PANI-MnO₂ 25, 42.96 $\Omega \text{ cm}^2$ for FTO/PANI-MnO₂ 75, and 20.32 $\Omega \text{ cm}^2$ for FTO/PANI-MnO₂ 75-GR, which indicate that incorporation of MnO₂ particles in PANI matrix improve the charge transfer performance of PANI, and particularly in the presence of MnO₂ and graphene, which can increase the charge transfer performance of PANI more than six times; this is attributed to the high conductivity property of graphene nano-sheets [1].

Table 1 Calculated electrochemical impedance parameters of different prepared films

	FTO/PANI	FTO/PANI-MnO ₂ 25	FTO/PANI-MnO ₂ 75	FTO/PANI-MnO ₂ 75-Graphene
R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	27.87	31.61	28.08	31.45
R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	134.9	75.58	42.96	20.32
Q_{CPE1} ($\mu\text{F cm}^2$)	16.06	23.6	21.34	80.05
n_1	0.96	0.93	0.92	0.85
Q_{CPE2} (F cm^2)	0.024	0.03986	0.07441	0.1422
n_2	0.96	0.96	0.96	0.96

Table 2 Electrical conductivity of different prepared films

	FTO/PANI	FTO/PANI-MnO ₂ 25	FTO/PANI-MnO ₂ 75	FTO/PANI-MnO ₂ 75-Graphene
Electrical conductivity (S/cm)	0.33	0.70	1.15	3.60

The exponents n_1 and n_2 of the CPE1 and CPE2 respectively are lower than one, reflecting a pore effect known to be responsible for both resistive and capacitive effects. The physical meaning of the broad distribution of relaxation times revealed by the double-layer capacitance CPE1 term, however, is not clear, because the pores may not be the sole cause.

Surface roughness also leads to CPE1 behavior, with an exponent n_1 that depends on films roughness [64]. The parameters of the constant phase element CPE1 terms have shown an important change with the incorporation of MnO₂ in PANI film, an increase of the capacity (Q_{CPE1}) from 16.06 $\mu\text{F cm}^2$ for FTO/PANI until 80.05 $\mu\text{F cm}^2$ for FTO/PANI-MnO₂ 75-GR, which indicates an increasing in surface roughness. The decrease of n_1 from 0.96 to 0.85 suggests an increasing in the charge transfer performance, as expected in R_{ct} results.

The EIS is a good tool to estimate the specific capacitance of different films by combining electrical double-layer capacitance (Q_{CPE1}) producing on the surface of the film and pseudocapacitance (Q_{CPE2}) of the film. The value of Q_{CPE1} is much less than that of Q_{CPE2} , so the specific capacitances of films are regarded to be the value of Q_{CPE2} approximately. The estimated specific capacitance is 0.024 F cm² for FTO/PANI, 0.03986 F cm² for FTO/PANI-MnO₂ 25, 0.07441 F cm² for FTO/PANI-MnO₂ 75, and 0.1422 F cm² for FTO/PANI-MnO₂ 75-GR, which indicates that the specific capacitance was increased more than five times.

The electric conductivity of FTO/PANI, FTO/PANI-MnO₂ 25, FTO/PANI-MnO₂ 75, and FTO/PANI-MnO₂ 75-GR films composite measured are reported in Table 2. The relation cause-effect drawn obviously stands for electric conductivity of composite films increase as the increase of the MnO₂ and graphene amount in polymer films. In fact, the FTO/PANI-MnO₂ 75-GR film conductivity maximum value is 3.6 S/cm compared to the FTO/PANI-MnO₂ 75, FTO/PANI-MnO₂ 25, and FTO/PANI ones, i.e., 1.15 S/cm, 0.70 S/cm, and 0.33 S/cm respectively. The noticed electric conductivity increase is likely due to the MnO₂ and dispersion graphene nano-sheets in the PANI matrix with formation of conducting network. The result at hand is ascertained through electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Conclusion

The current work was devoted to the investigation of the one-step electro-synthesis of FTO/PANI-MnO₂ 75-GR as ternary material composite. The cyclic voltammetry measurements show that at 5 mV s⁻¹, the capacitance of FTO/PANI-MnO₂ 75-GR composite film is about 243.03 F g⁻¹ compared to 107.29 F g⁻¹ for FTO/PANI film and 174.65 F g⁻¹ for the FTO/PANI-MnO₂ 75 binary composite film. Furthermore, The EIS measurements show a good capacitive performance of all synthesized films. Besides, it is proved that the incorporation of the graphene in the composite film improves the charge transfer performance of PANI till six times with increase of the specific capacitances.

Due of the synergistic combination of all constituents of the composite film, the FTO/PANI-MnO₂ 75-GR has the lowest ohmic and charge transfer resistances, thus exhibits good capacitive behavior. As a result, because of its high pseudocapacitance, rate capability, reversibility, and appropriate energy, a FTO/PANI-MnO₂-GR ternary composite film is suitable for supercapacitor electrodes conception.

References

- Sayah A, Habelhames F, Bahloul A, Nessark B, Tendelier D, El Jouad M (2018) Electrochemical synthesis of polyaniline-exfoliated graphene composite films and their capacitance properties. *J Electroanal Chem* 818:26–34. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.04.016>
- Sayah A, Habelhames F, Bahloul A, Ghalmi Y (2019) Capacitance properties of electrochemically synthesised polybithiophene-graphene exfoliated composite films. *J Iran J Chem Chem Eng* 38:201–210. <https://doi.org/10.30492/IJCC.2019.31317>
- Bahloul A, Nessark B, Briot E, Groult H, Mauger A, Zaghbi K, Julien CM (2013) Polypyrrole-covered MnO₂ as electrode material for supercapacitor. *J Power Sources* 240:267–272. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.013>
- Snook GA, Kao P, Best AS (2011) Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *J Power Sources* 196:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.084>
- El Aggadi S, Loudiyi N, Chadil A, Zoubida A, El Hourch A (2020) Electropolymerization of aniline monomer and effects of synthesis conditions on the characteristics of synthesized polyaniline thin films. *Mediterr J Chem* 10:138–145. <https://doi.org/10.13171/mjc102020021114sea>
- Bahloul A, Nessark B, Chelalia N-E, Groult H, Mauger A, Julien CM (2011) New composite cathode material for Zn//MnO₂ cells obtained by electro-deposition of polybithiophene on manganese dioxide particles. *J Solid State Ion* 204–205:53–60. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.10.010>
- Bahloul A, Nessark B, Habelhames F, Julien MC (2011) Preparation and characterization of polybithiophene/ β -MnO₂ composite electrode for oxygen reduction. *J Ionics* 17:239–246. <https://doi.org/10.1007/s11581-010-0501-7>
- Zouaoui H, Abdi D, Bahloul A, Nessark B, Briot E, Groult H (2016) Electro-synthesis, characterization and photoconducting performance of ITO/polybithiophene-MnO₂ composite. *J Mater*

- Sci Eng: B 208:29–38. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.02.007>
9. Ghalmi Y, Habelhames F, Sayah A, Bahloul A, Nessark B, Derbal-Habak H, Bonnassieux Y, Nunzi J-M (2019) Enhancement of the capacitance properties and the photoelectrochemical performances of P3HT film by incorporation of nickel oxide nanoparticles. *J Ionics* 25:2903–2912. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2781-2>
 10. Moulai F, Cherchour N, Messaoudi B, Zerroual L (2017) Electro-synthesis and characterization of nanostructured MnO₂ deposited on stainless steel electrode: a comparative study with commercial EMD. *J Ionics* 23:453–460. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1842-7>
 11. Liu T, Shao G, Ji M, Wang G (2015) Polyaniline/MnO₂ composite with high performance as supercapacitor electrode via pulse electrodeposition. *J Polym Compos* 36:113–120. <https://doi.org/10.1002/polb.22919>
 12. Shah AHA, Khan MO, Bilal S, Rahman G HHV (2018) Electrochemical co-deposition and characterization of polyaniline and manganese oxide nanofibrous composites for energy storage properties. *J Adv Polym Technol* 37:2230–2237. <https://doi.org/10.1002/adv.21881>
 13. Ahmed S, Khan ZH, Rafat M (2017) Studies on MnO₂ nanorods and their application for supercapacitor. *J Curr Nanomater* 2:45–52. <https://doi.org/10.2174/2405461502666170405170331>
 14. Rajamanickam N, Ganesan P, Rajashabala S, Ramachandran K (2014) Structural and optical properties of MnO₂ nanowires and MnO₂ nanorods. *AIP Conf Proc* 1591:267–269. <https://doi.org/10.1063/1.4872568>
 15. Moulai F, Fellahi O, Messaoudi B, Hadjersi T, Zerroual L (2018) Electrodeposition of nanostructured γ -MnO₂ film for photodegradation of Rhodamine B. *J Ionics* 24:2099–2109. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2440-7>
 16. Zhang G, Ren L, Hu D, Gu H, Zhang S (2018) Sulfuric acid etching for fabrication of porous MnO₂ for high-performance supercapacitor. *J Colloid Interface Sci* 518:84–91. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.023>
 17. Akbari S, Mehdi M, Foroughi M (2018) Solvent-free synthesis and characterization of MnO₂ nanostructures and investigation of optical properties. *J Nanomed Nanotechnol* 36:946–950. <https://doi.org/10.30684/etj.36.9A.1>
 18. Kim KJ, Park YR (2004) Sol–gel growth and structural and optical investigation of manganese-oxide thin films: structural transformation by Zn doping. *J Cryst Growth* 270:162–167. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.06.019>
 19. Dubala DP, Dhawalea DS, Gujarb TP, Lokhandea CD (2011) Effect of different modes of electrodeposition on supercapacitive properties of MnO₂ thin films. *J Appl Surf Sci* 257:3378–3382. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.028>
 20. Liu F-J (2008) Electrodeposition of manganese dioxide in three-dimensional poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonic acid)-polyaniline for supercapacitor. *J Power Sources* 182:383–388. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.04.008>
 21. Rodrigues S, Munichandraiah N, Shukla AK (1998) A cyclic voltammetric study of the kinetics and mechanism of electrodeposition of manganese dioxide. *J Appl Electrochem* 28:1235–1241. <https://doi.org/10.1023/A:1003472901760>
 22. Kakroo S, Surana K, Bhattacharya B (2020) Electrodeposited MnO₂-NiO composites as a Pt free counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J Electron Mater* 49:2197–2202. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07925-w>
 23. Sahay P, Kushwaha AK (2017) Electrochemical supercapacitive performance of potentiostatically cathodic electrodeposited nanostructured MnO₂ films. *J Solid State Electrochem* 21:2393–2405. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3574-7>
 24. Huang M, Li F, Dong F, Zhang YX, Zhang LL (2015) MnO₂-based nanostructures for high-performance supercapacitors. *J Mater Chem A* 3:21380–21423. <https://doi.org/10.1039/C5TA05523G>
 25. Huang M, Zhang Y, Li F, Zhang L, Wen Z, Liu Q (2014) Facile synthesis of hierarchical Co₃O₄@ MnO₂ core-shell arrays on Ni foam for asymmetric supercapacitors. *J Power Sources* 252:98–106. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.030>
 26. Le QJ, Huang M, Wang T, Liu XY, Sun L, Guo XL, Zhang YX (2019) Bio template derived three dimensional nitrogen doped graphene@MnO₂ as bifunctional material for supercapacitor and oxygen reduction reaction catalyst. *J Colloid Interface Sci* 544:155–163. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.089>
 27. Lemine AS, Zagho MM, Altahtamouni TM, Bensalah N (2018) Graphene a promising electrode material for supercapacitors A review. *J ENERGY RES* 42:4284–4300. <https://doi.org/10.1002/er.4170>
 28. Balasubramaniam S, Mohanty A, Balasingam SK, Kim SJ, Ramadoss A (2020) Comprehensive insight into the mechanism, material selection and performance evaluation of supercapacitors. *Nano-Micro Lett* 12:1–46. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-0413-7>
 29. Maity CK, Hatui G, Sahoo S, Saren P, Nayak GC (2019) Boron nitride based ternary nanocomposites with different carbonaceous materials decorated by polyaniline for supercapacitor application. *Chemistry Select* 4:3672–3680. <https://doi.org/10.1002/slct.201803560>
 30. Sahoo S, Shim JJ (2017) facile synthesis of three-dimensional ternary ZnCo₂O₄/reduced graphene oxide/NiO composite film on nickel foam for next generation supercapacitor electrodes. *ACS Sustain Chem Eng* 5:241–251. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01367>
 31. Sahoo S, Zhang S, Shim JJ (2016) Porous ternary high performance supercapacitor electrode based on reduced graphene oxide, NiMn₂O₄, and polyaniline. *Electrochim Acta* 216:386–396. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.030>
 32. Hussain I, Ali A, Lamiel C, Mohamed SG, Sahoo S, Shim JJ (2019) A 3D walking palm-like core-shell CoMoO₄@NiCo₂S₄@nickel foam composite for high-performance supercapacitors. *Dalton Trans* 48:3853–3861. <https://doi.org/10.1039/C8DT04045A>
 33. Dirican M, Anilmaz MY, Asiri AM, Zhang X (2020) Polyaniline/MnO₂/porous carbon nanofiber electrodes for supercapacitors. *J Electroanal Chem* 861:113995. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113995>
 34. Kim O, Ju H, Inamdar AI, Jo Y, Han J, Kim H, Im H (2014) Synthesis and enhanced electrochemical supercapacitor properties of Ag-MnO₂-polyaniline nanocomposite electrodes. *J Energy* 70:473–477. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.04.018>
 35. Liu Z, Chen W, Fan X, Yu J, Zhao Y (2016) Preparation of 3D MnO₂/polyaniline/graphene hybrid material via interfacial polymerization as high-performance supercapacitor electrode. *Chin J Chem* 34:839–846. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201600217>
 36. Kumar R, Sahoo S, Joanni E et al (2019) A review on synthesis of graphene, h-BN and MoS₂ for energy storage applications: recent progress and perspectives. *Nano Res* 12:2655–2694. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2467-8>
 37. Kumar R, Sahoo S, Joanni E, Singh RK, Tan WK, Kar KK, Matsuda A (2019) Recent progress in the synthesis of graphene and derived materials for next generation electrodes of high performance lithium ion batteries. *Prog Energy Combust Sci* 75:100786. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.100786>
 38. George D, Jamesa G, Manjally JK, Thomasa J, Kuriakose MS, Aryamol KS, Benny A, George DSC (2020) Graphene/PANI electrode material characterization for supercapacitor. *Appl Mater Today Proc* 24:1734–1741. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.597>

39. Wang K PJ, Li L, Zhou S, Li Y, Zhang T (2018) Synthesis of hydrophobic carbon nanotubes/reduced graphene oxide composite films by flash light irradiation. *Frontiers Chem Sci Eng* 12:376–382. <https://doi.org/10.1007/s11705-018-1705-z>
40. Chauhan N.P.S, Solanki M.S (2018) Approaches and challenges of polyaniline–graphene nanocomposite for energy application. *J Carbon-Based Polymer Nanocomposites Envir Energy Appl* 415–436. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813574-7.00017-4>.
41. Gao Y (2017) Graphene and polymer composites for supercapacitor applications: a Review. *Nanoscale Res Lett* 12:387. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2150-5>
42. Ke Q, Wang J (2016) Graphene-based materials for supercapacitor electrodes—a review. *J Materiomics* 2:37–54. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.01.001>
43. Kumar R, Sahoo S, Joanni E, Singh RK, Maegawa K, Tan WK, Matsuda A (2020) Heteroatom doped graphene engineering for energy storage and conversion. *Mater Today* 39:47–65. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.04.010>
44. Tiwari SK, Sahoo S, Wang N, Huczko A (2020) Graphene research and their outputs: Status and prospect. *J Sci Adv Mater Dev* 5:10–29. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.01.006>
45. Huang M, Wang C, Quan L, Nguyen THY, Zhang H, Jiang Y, Ruoff RS (2020) CVD growth of porous graphene foam in film form. *Matter* 3:487–497. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.06.012>
46. Li F, Qu J, Li Y, Wang J, Zhu M, Liu L, Schmidt OG (2020) Stamping fabrication of flexible planar micro-supercapacitors using porous graphene inks. *Adv Sci* 7:2001561. <https://doi.org/10.1002/adv.202001561>
47. Wu J, Xu L, Zhou W, Jiang F, Liu P, Zhang H, Xu J (2020) Fishnet-like, nitrogen-doped carbon films directly anchored on carbon cloths as binder-free electrodes for high-performance supercapacitor. *Global Chall* 4:1900086. <https://doi.org/10.1002/gch.2.201900086>
48. Xu L, Wu J, Zhou W, Jiang F, Zhang H, Wang R, Duan X (2020) Using nitroaromatic fused-heterocycle molecules as nitrogen source to hugely boost the capacitance performance of graphene. *Electrochim Acta* 354:136703. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136703>
49. Xu L, Zhang Y, Zhou W, Jiang F, Zhang H, Jiang Q, Duan X (2020) Fused heterocyclic molecule-functionalized N-doped reduced graphene oxide by non-covalent bonds for high-performance supercapacitors. *ACS Appl Mater Interfaces* 12:45202–45213. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c13377>
50. Maheshkumar KV, Krishnamurthy K, Sathishkumar P, Sahoo S, Uddin E, Pal SK, Rajasekar R (2014) Research updates on graphene oxide-based polymeric nanocomposites. *Polym Compos* 35:2297–2310. <https://doi.org/10.1002/pc.22899>
51. Yano J, Yoshikawa K, Kitani A (1997) Kinetic study of the electropolymerization of aniline using chronoamperometric techniques. *Anal Sci* 13:741–746. <https://doi.org/10.2116/analsci.13.741>
52. Mohd Y, Ibrahim R, Zainal MF (2012) Electrodeposition and characterization of polyaniline films, *IEEE Symp. Humanit Sci Eng Res* 12:1301–1306. <https://doi.org/10.1109/SHUSER.2012.6268811>
53. Yuan C, Gao B, Su L, Zhang X (2008) Interface synthesis of mesoporous MnO₂ and its electrochemical capacitive behaviors. *J Colloid Interface Sci* 322:545–550. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.02.055>
54. Muthuchudarkodi RR, Vedhi C (2015) Preparation and electrochemical characterization of manganese dioxide-zirconia nanorods. *Appl Nanosci* 5:481–491. <https://doi.org/10.1007/s13204-014-0340-3>
55. Julien C, Massot M, Rangan S, Lemal M, Guyomard D (2002) Study of structural defects in MnO₂ by Raman spectroscopy. *J Raman Spectrosc* 33:223–228. <https://doi.org/10.1002/jrs.838>
56. Aghazadeh M, Maragheh MG, Ganjali MR, Norouzi P, Faridbod F (2016) Electrochemical preparation of MnO₂ nano belts through pulse base-electrogeneration and evaluation of their electrochemical performance. *Appl. Surf Sci* 364:141–147. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.146>
57. Ghalmi Y, Habelhames F, Sayah A, Bahloul A, Nessark B, Shalabi M, Nunzi JM (2019) Capacitance performance of NiO thin films synthesized by direct and pulse potentiostatic methods. *J Ionics* 25:6025–6033. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03159-2>
58. Kumar E, Velladurai SC, Guru Prasad L, Muthuraj D, BenaJothy V (2017) Preparation and investigation on structural, spectral and electrical properties of polyaniline/manganese dioxide nanocomposites. *J Mater Environ Sci* 8:3490–3495
59. Palsaniya S, Nemade HB, Dasmahapatra AK (2019) Graphene based PANI/MnO₂ nanocomposites with enhanced dielectric properties for high energy density materials. *J Carbon* 150:179–190. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.006>
60. Sayah A, Habelhames F, Bahloul A, Boudjadi A (2021) The effect of electrodeposition applied potential on the electrochemical performance of polyaniline films. *J Mater Sci Mater Electron* 32:10692–10701. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05725-9>
61. Misnon II, Jose R (2017) Synthesis and electrochemical evaluation of PANI/δ-MnO₂ electrode for high performing asymmetric supercapacitors. *New J Chem* 41:6574–6584. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00679A>
62. Yan Y, Cheng Q, Pavlinek V, Saha P, Li C (2012) Fabrication of polyaniline/mesoporous carbon/MnO₂ ternary nanocomposites and their enhanced electrochemical performance for supercapacitors. *J Electrochimica Acta* 71:27–32. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.101>
63. Kazemi SH, Aghdam SA (2019) High-performance asymmetric supercapacitor based on ternary MnO₂-polyaniline-reduced graphene oxide quantum dots nanocomposite electrode. *J Electron Mater* 48:5088–5098. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07318-z>
64. Nyikos L, Pajkossy T (1985) dimension and fractional power frequency-dependent impedance of blocking electrodes. *Electrochim Acta* 30:1533–1540. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(85\)80016-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(85)80016-5)

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Terms and Conditions

Springer Nature journal content, brought to you courtesy of Springer Nature Customer Service Center GmbH (“Springer Nature”).

Springer Nature supports a reasonable amount of sharing of research papers by authors, subscribers and authorised users (“Users”), for small-scale personal, non-commercial use provided that all copyright, trade and service marks and other proprietary notices are maintained. By accessing, sharing, receiving or otherwise using the Springer Nature journal content you agree to these terms of use (“Terms”). For these purposes, Springer Nature considers academic use (by researchers and students) to be non-commercial.

These Terms are supplementary and will apply in addition to any applicable website terms and conditions, a relevant site licence or a personal subscription. These Terms will prevail over any conflict or ambiguity with regards to the relevant terms, a site licence or a personal subscription (to the extent of the conflict or ambiguity only). For Creative Commons-licensed articles, the terms of the Creative Commons license used will apply.

We collect and use personal data to provide access to the Springer Nature journal content. We may also use these personal data internally within ResearchGate and Springer Nature and as agreed share it, in an anonymised way, for purposes of tracking, analysis and reporting. We will not otherwise disclose your personal data outside the ResearchGate or the Springer Nature group of companies unless we have your permission as detailed in the Privacy Policy.

While Users may use the Springer Nature journal content for small scale, personal non-commercial use, it is important to note that Users may not:

1. use such content for the purpose of providing other users with access on a regular or large scale basis or as a means to circumvent access control;
2. use such content where to do so would be considered a criminal or statutory offence in any jurisdiction, or gives rise to civil liability, or is otherwise unlawful;
3. falsely or misleadingly imply or suggest endorsement, approval, sponsorship, or association unless explicitly agreed to by Springer Nature in writing;
4. use bots or other automated methods to access the content or redirect messages
5. override any security feature or exclusionary protocol; or
6. share the content in order to create substitute for Springer Nature products or services or a systematic database of Springer Nature journal content.

In line with the restriction against commercial use, Springer Nature does not permit the creation of a product or service that creates revenue, royalties, rent or income from our content or its inclusion as part of a paid for service or for other commercial gain. Springer Nature journal content cannot be used for inter-library loans and librarians may not upload Springer Nature journal content on a large scale into their, or any other, institutional repository.

These terms of use are reviewed regularly and may be amended at any time. Springer Nature is not obligated to publish any information or content on this website and may remove it or features or functionality at our sole discretion, at any time with or without notice. Springer Nature may revoke this licence to you at any time and remove access to any copies of the Springer Nature journal content which have been saved.

To the fullest extent permitted by law, Springer Nature makes no warranties, representations or guarantees to Users, either express or implied with respect to the Springer nature journal content and all parties disclaim and waive any implied warranties or warranties imposed by law, including merchantability or fitness for any particular purpose.

Please note that these rights do not automatically extend to content, data or other material published by Springer Nature that may be licensed from third parties.

If you would like to use or distribute our Springer Nature journal content to a wider audience or on a regular basis or in any other manner not expressly permitted by these Terms, please contact Springer Nature at

onlineservice@springernature.com

Résumé:

Ce travail de recherche et porte sur l'élaboration et caractérisation des matériaux composites par le procédé d'électrodéposition en une seule étape. Le but de la première partie de la thèse était l'élaboration de films composites binaire FTO/MnO₂-GR et La deuxième partie a été consacrée à la préparation de matériaux ternaire FTO/PANI-MnO₂-GR, les deux pour application comme matériau d'électrode de supercondensateur. La morphologie et la structure des FTO/MnO₂-GR et FTO/PANI-MnO₂-GR ont été caractérisées par différentes techniques MEB, DRX, ATG, IRTF et spectroscopie UV-visible. La performance électrochimique a été évaluée par voltampérométrie cyclique, tests de charge-décharge galvanostatique et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). La capacité spécifique obtenue pour le film FTO/MnO₂ seul est d'environ 73,5 Fg⁻¹, cette valeur a été augmentée jusqu'à 192,3 Fg⁻¹ pour le film composite FTO/MnO₂-GR à 5 mV.s⁻¹. La capacité spécifique obtenue pour le matériau FTO/PANI seul est d'environ 107,29 Fg⁻¹, cette valeur a été augmentée jusqu'à 174,65 Fg⁻¹ pour le film composite FTO/PANI-MnO₂75 et pour le ternaire 243,03 F. g⁻¹.

Mots clés: Graphène, polyaniline, MnO₂, matériaux composites, capacité spécifique, supercondensateurs.

Abstract

This research work focuses on the development and characterization two conductive composite materials using the electroplating process in a single step. The purpose of the first part of the thesis was the development of binary composite films FTO/MnO₂-GR and the second part was devoted to the preparation of ternary materials FTO/PANI-MnO₂-GR, both for application as supercondensator electrode material. The morphology and structure of FTO/MnO₂-GR and FTO/PANI-MnO₂-GR were characterized by different techniques SEM, DRX, ATG, IRTF and UV-visible spectroscopy. Electrochemical performance was evaluated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The specific capacity obtained for the film FTO/MnO₂ alone is approximately 73,5 Fg⁻¹, this value has been increased to 192,3 Fg⁻¹ for the composite film FTO/MnO₂-GR to 5 mVs⁻¹. The specific capacity obtained for the FTO/PANI material alone is approximately 107,29 Fg⁻¹, this value has been increased to 174,65 Fg⁻¹ for the composite film FTO/PANI-MnO₂75 and for the ternary film 243,03 F. g⁻¹.

Keywords: Graphene, polyaniline, MnO₂, specific capacitance, composite materials supercapacitors.

ملخص

يركز هذا البحث على تطوير و توصيف مادتين مركبتين موصلتين بواسطة عملية الترسيب الكهربائي. كان الهدف من الجزء الأول من الأطروحة هو تطوير الأفلام المركبة الثنائية FTO / MnO₂-GR والجزء الثاني مخصص لإعداد المواد الثلاثية FTO / PANI-MnO₂-GR ، كلاهما للتطبيق كقطب كهربائي فائق المكثف. تميزت مورفولوجيا وهيكلا FTO / PANI-MnO₂-GR و FTO / MnO₂-GR بتقنيات مختلفة SEM و XRD و ATG و IRTF والتحليل كما تمت دراسة الخواص الكهروكيميائية بواسطة التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية و الشحنة الجهد الدوري تبلغ السعة المحددة التي تم الحصول عليها لفيلم FTO / MnO₂ وحده حوالي 73.5 Fg⁻¹ وقد تمت زيادة هذه القيمة إلى 192.3 Fg⁻¹ للفيلم المركب FTO / MnO₂-GR عند 5 mVs⁻¹ السعة المحددة التي تم الحصول عليها لمادة FTO / PANI وحدها حوالي 107.29 Fg⁻¹ ، وقد تمت زيادة هذه القيمة إلى 174.65 Fg⁻¹ للفيلم المركب FTO / PANI-MnO₂75 وللغشاء FTO / PANI-MnO₂75-GR 243.03 Fg⁻¹.

الكلمات المفتاحية: الجرافين، بوليأنيلين، ثاني أكسيد المغنيزيوم ، السعة المحددة، المواد المركبة ، المكثف الفائق