

Sommaire

Chapitre : I

Etude des propriétés physiques des électrodes

A- préparation de polypyrrole

- 1- la synthèse chimique
- 2- constitution des électrodes
- 3- influence des paramètres

B- propriétés physiques des électrodes

- 1- mesure de la conductivité électronique
- 2- étude de la conductivité
 - a- différent type de conductivité
 - b- influence du pourcentage de matière active

C- capacité de rétention électrolytique

- 1- la morphologique
- 2- généralité
- 3- méthode expérimentale de la mesure

D -préparation de l'électrode de travail

- 1- description de l'électrode de travail

ChapitreII

Etude des propriétés énergétiques et électrochimiques

Des électrodes

Généralité sur les méthodes expérimentales

A- dispositif expérimental

B- caractéristiques énergétiques des électrodes

- 1- détermination de la réversibilité apparente
- 2- capacité faradique

D- études des propriétés énergétiques et électrochimiques des électrodes

-1- la voltammetrie

-2- la chronopotentiometrie

-a- mesure des capacités apparentes

-b- influence du pourcentage de matière active

Sur la capacité décharge

E- étude de la reproductibilité des performances

Des électrodes

Conclusion

Glossaire

V : vitesse

I : intensité

mV : millivolt

mA : milliampère

s : second

E^0 : potentiel normal

ECS : électrode de calomel saturé

E_p : électrode de pic

Gr : graphite

MA : matière active

Q : capacité faradique :

R : résistance électrique

μ : porosité

η : surtension

λ : conductivité

INTRODCUTION

Le développement industriel a connu un essor tel que de nos jours les sources actuelles d'énergie semblent insuffisantes pour subvenir aux besoins énergétiques du monde.

La principale source d'énergie tant exploitée jusqu'à présent est le pétrole menace de s'épuiser dans un proche avenir .A cela s'ajoutent les coûts élevés de son utilisation lies au dictat économique des pays producteurs et des grandes multinationales.

Le souci permanent du chercheur a été de trouver des sources d'énergie pouvant conserver cette énergie pendant une longue durée et de manière tout à fait autonome notamment dans certains domaines comme celui des télécommunications, dans le système industriel, la traction électrique.

Les recherches effectuées ces dernières années dans le domaine énergétique tiennent comptes de nouveaux facteurs d'appréciations tels que le caractère non polluant et la garantie d'un approvisionnement durable des sources d'énergies. Ceci étant, la recherche portant sur les polymères organiques devient logique et opportune surtout en électrochimie.

Certes, l'énergie solaire semble être notre plus grande source énergétique répondant à ces critères, mais le couplage de l'énergie solaire avec une batterie devrait être encore totalement intégrée dans le processus de développement du système de stockages.

Tous ces facteurs expliquent l'orientation vers les systèmes de conversion et de stockage de l'énergie électrique dans les générateurs électrochimiques.

Les investigations en électrochimie ont permis de mettre au point des systèmes d'accumulation et de conservations d'énergie (chimique ou électrique) ; système communément appelé cellules galvaniques constituées de deux électrodes séparées par un milieu électrolytique, dont le principe est basé sur la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique.

Ce n'est que récemment qu'il est apparu que bon nombre de composés organiques présentant des propriétés oxydo-reductrice à priori compatibles avec une mise en œuvre au sein des dispositifs de conservation électrochimique [1,2] .

Nous rappelons que ces cellules galvaniques se subdivisent en deux grandes familles :

- les générateurs électrochimiques primaires
- les générateurs électrochimiques secondaires

Les générateurs primaires connu sous le nom de "pile" se limitent à la simple transformation de l'énergie chimique en énergie électrique sans, en général, pouvoir être réutilisés, tandis que les générateurs secondaires (batteries ou accumulateurs) peuvent stocker, transformer l'énergie chimique en énergie électrique et être rechargés de manières répétées .

Nous nous sommes intéressés au deuxième type de cellule car ayant un caractère durable et renouvelable. Les investigations ont été dirigés par la suite vers la détermination des caractéristiques chimiques et électrochimiques des polymères conducteurs qui ont été décrites par autant d'auteurs [3,4] .

Ce polymère conducteur possède une capacité spécifique théorique comparable à celle des oxydes métalliques; mais inférieure à celle des métaux [3] .

Dans ce travail nous nous intéressons à un polymère conducteur en l'occurrence le polypyrrole (PPY), en vue de son utilisation comme matière active dans un générateur électrochimique secondaire (batterie) ou pseudo capacitance.

Ayant une grande stabilité dans l'air et dans beaucoup des solvants ;il présente une grande réversibilité [5,6] .

En effet plusieurs travaux relatifs aux poly pyrrole électrosynthetisé ont été décrites dans la littérature [7,8] .

Ce pendant peu de travaux sur l'utilisation de poly pyrrole chimiquement synthétisé comme matière active d'électrode ont été effectués [9,10] .

Le présent travail a pour but principal l'étude de la synthèse et la caractérisation du poly pyrrole comme matière active d'électrode de générateurs électrochimiques.

Nous ferons dans le premier chapitre une étude des propriétés physiques et électrochimiques des électrodes avec quelques applications des poly pyrroles, à la suite du chapitre nous exposerons une étude des propriétés énergétiques des électrodes, pour en finir par une conclusion.

Chapitre : I

Etudes des Propriétés physiques des électrodes

A –préparation de polypyrrole

1-La synthèse chimique

On dissout dans une fiole de 100ml contenant de l'eau distillée, une masse de 24,78g de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, jusqu'à dissolution complète, dans l'autre fiole de 100ml où se trouve 2,21 ml soit 2 microlitres de pyrrole d'une proportion de 0,3M après avoir complété avec de l'eau distillée jusqu'à 100ml ;procède décrit par Mermilliod et al [11] .

Un montage qui nécessite un ballon à fond rond, un agitateur magnétique, un barreau magnétique, une ampoule à décanter, des morceaux de glace et un couvercle dans laquelle se trouve le ballon à fond rond contenant le Polypyrrole (PPY) et le milieu réactionnel est maintenu à froid tout au long de la manipulation.

Le montage une fois fait, on laisse tomber gouttes à gouttes l'oxydant ,après quatre heures d'agitation des précipités noir formé longuement, puis essoré et lavé successivement à l'eau.

On obtient enfin un produit noir sous forme de poudre très fine (PPy). Le Poly pyrrole ainsi synthétisé sera utilisé dans la préparation des électrodes de 100mg de masse théorique.

2- Constitution des électrodes

Nous avons préparé des pastilles de différentes proportions en vue de l'optimisation des propriétés physiques.

Ainsi des pastilles de 100mg, constituées de la matière active(PPy),du graphite qui est un conducteur électronique,et du téflon en faible proportion (2%de la masse totale, soit 2mg) destinée à améliorer la tenue mécanique du système .

Nous avons utilisé des échantillons dont le pourcentage de matière active varie entre 0 et 50%.

Les quantités convenables des constituants de la pastille sont mélangées et homogénéisées au mortier, puis introduit dans un moule, la pression de pastillage est fixée arbitrairement à 2t/cm².

Les constituants des électrodes sont pesés à des proportions variables et homogénéisées dans un mortier avant d'être pressés sous forme de pastilles cylindriques de faible épaisseur dans un moule de type Beckmann pendant quelque temps

NOM	SYMBOLE	ORIGINE	ETAT
Poly pyrrole	PPY	Synthèse	Poudre
Graphite	Gr	Merck	Poudre
Téflon	Tf	Rhône Poulenc	Grains

Tableau : Etat et origine des matériaux utilisés pour la préparation des pastilles

3- Influence des paramètres de constitution

Les paramètres de constitutions des électrodes peuvent modifier de façon importante l'apport des électrons au sein de mélange réactionnel. Ils peuvent donc influencer sur la conductivité et la capacité de rétention électrolyte (ou porosité) et de même sur les propriétés énergétiques des électrodes.

Le déroulement correct des différents processus est conditionné par l'apport des électrons au sein de la masse de l'électrode .une conductivité relativement élevée est donc nécessaire pour assurer une diffusion de ces particules au voisinage des particules actives.

Une bonne homogénéisation du mélange est très souhaitable pour améliorer la conductivité électronique et ionique des matières actives.

La pression de pastillage confère aux électrodes leur compacité et leur forme, peut modifier les contacts inter granulaires d'où une modification conséquente de l'imprégnation électrolytique.

B- Propriétés physiques des électrodes

L'étude des propriétés physiques des électrodes consiste à optimiser les paramètres de constitution qui ont une influence sur les caractéristiques énergétiques, qui peuvent modifier sensiblement l'apport des électrons et de protons au sein du milieu réactionnel.

Il est donc nécessaire de pouvoir caractériser les électrodes préparées par leur aptitude à assurer cet apport au voisinage de la matière active.

Nous ne nous sommes pas spécialement intéressé à la mobilité électronique mais aussi d'obtenir des indications globales, comparables d'un échantillon à l'autre et aisément mesurables.

Les mesures de conductivité électronique ont été effectuées avant imprégnation et après imprégnations dans un électrolyte ou la capacité de rétention électrolytique, dans un matériau et la conductivité ionique ne peut être assurée que par la circulation de l'électrolyte par les pores.

1- Mesure de la conductivité électronique

Notre but a été, d'étudier l'influence de quelques paramètres de constitution sur la conductivité des électrodes .ces derniers sont la pression de pastillage, le pourcentage des matières avant leur conditionnement dans la solution électrolytique de NaClO₄. Leur conduction est donc uniquement électronique

2- Etude de la conductivité

a- Différent type de conductivité

Pour une électrode de générateur électrochimique donnée, la conductivité totale (λ_t) est la somme de deux termes [12,13]

La conductivité électronique (λ_e) et la conductivité ionique (λ_i).

$$\lambda_t = \lambda_i + \lambda_e$$

λ_t conductivité totale

λ_i conductivité ionique

λ_e conductivité électronique

Avant imprégnation de l'échantillon, on ne note pas de circulation d'ions ; ainsi la conductivité ionique est nulle et l'on définit ici la conductivité électronique qui devient la conductivité totale.

$$\lambda_t = \lambda_e$$

Le principe général des mesures consiste à appliquer une tension « U » aux bornes d'un échantillon et à mesurer l'intensité « I » qui la traverse la résistance de l'électrode peut être déterminée en courant alternatif.

A partir de la tension et l'intensité du courant nous pouvons calculer la résistance « R » par la relation :

$$R = U/I.$$

Connaissant l'épaisseur « e » et la section « s » de l'échantillon, la conductivité électronique est obtenue avec l'expression suivante :

$$\lambda_e = \frac{Ie}{Us}$$

b-Influence du pourcentage de matière active

Plus la proportion de la matière active est élevée, plus la capacité énergétique de l'électrode devrait être plus grande.

Mais compte tenu de la faible conductivité de la matière active, une augmentation de sa proportion entraînerait une insuffisance dans la propagation des transformations électrochimiques due à un apport électrolytique faible.

Les mesures de conductivité ont été faites en faisant varier le pourcentage de matière active de 0 à 50% nous constatons que la conductivité électronique décroît avec le pourcentage de matière active Ce qui est concordance avec les résultats déjà obtenus avec d'autres électrodes à base de matière active organique [12,14,15,16] .

Ce résultat peut être expliqué par la différence de conductivité entre le graphite et le polypyrrole. Une pastille contenant uniquement du polypyrrole à une conductivité de $0,028\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Cette valeur est acceptable à celles trouvées dans la littérature [17,18].

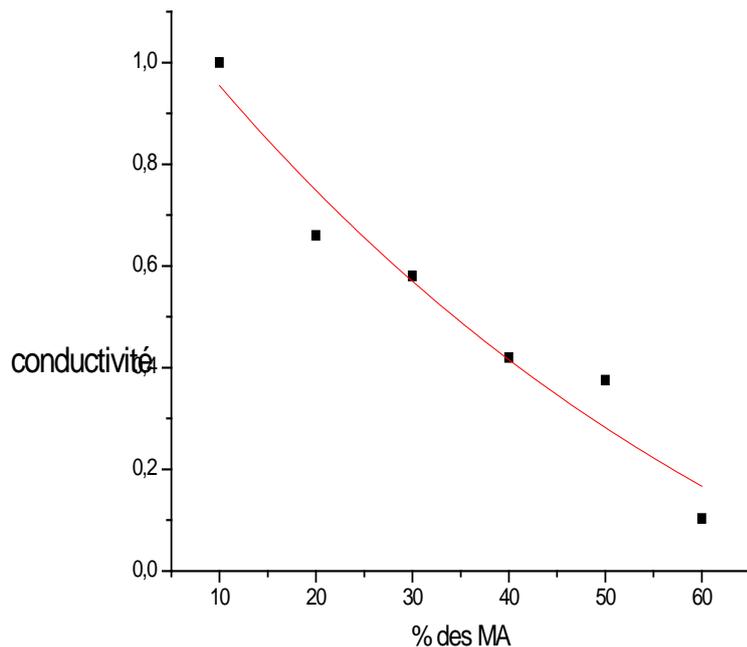
En effet la conductivité du graphite étant supérieure à celle du polypyrrole, toute augmentation de ce dernier dans l'échantillon diminue par conséquent la conduction globale de l'électrode

Pastilles (%)	10	20	30	40	50	60
Epaisseur (mm)	1,4	1,2	1,4	1,4	1,5	1,4
Résistance (Ω)	1,4	1,8	2,4	3,3	4	13,6
Conductivité ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	1	0,66	0,58	0,42	0,375	0,103

Tableau 1: variation de la conductivité électronique de PPy en fonction du pourcentage de matière active

Nous avons aussi déterminé la capacité de rétention électrolytique de l'électrode

Figure 1: conductivité électronique en fonction du pourcentage de matière active



C-Capacité de rétention électrolytique

1-La morphologie

Cette morphologie dépend essentiellement des conditions opératoires :
Nature et concentration du sel de fond, du solvant, substrat concentration du monomère et de l'épaisseur du film

2-Généralité

La porosité est une caractéristique très importante pour une électrode à pâte de carbone .Elle mesure le degré d'imprégnation de l'électrode par l'électrolyte et se définit comme la quantité d'électrolyte retenue par gramme d'électrode sèche.

3-Méthode expérimentale de la mesure

La masse M_a de l'électrode sèche est déterminée puis l'électrode est plongée pendant 48 heures dans une solution de NaClO_4 de concentration donnée. Elle est ensuite retirée, essuyée sur les deux faces et pesée de nouveau ; et si M_b est la masse de l'électrode imprégnée, la porosité est obtenue par l'expression suivante :

$$\mu = \frac{1000(M_b - M_a)}{M_a}$$

Elle s'exprime ainsi en milligrammes d'électrolyte retenu par grammes d'électrode sèche.

La porosité est un paramètre essentiel dans l'étude des propriétés d'une électrode à pâte de carbone, les résultats ont été obtenus sur les échantillons dans les quels le pourcentage de matière active varie de 0 à 50%, comprimées sous 2t/cm^2 et la masse théorique globale de l'échantillon est d'environ 100mg.

Les résultats obtenus montrent que la capacité de rétention (porosité) est un paramètre essentiel dans l'étude des propriétés d'une électrode à pâte de carbone.

Il apparaît d'autre part que la capacité de rétention électrolytique augmente progressivement avec le pourcentage de matière active. Ce qui montre une bonne accessibilité de l'électrolyte au sein de l'électrode.

Les valeurs élevées, obtenues pour les matières actives supérieures à 50% montrent que le poly pyrrole pris sous sa forme oxydée à une texture

Spongieuse. Cette observation a été faite par d'autres auteurs [19] sur le poly pyrrole synthétisé électrochimiquement.

En effet plusieurs études ont montrés que les propriétés mécaniques et électrochimiques du poly pyrrole dépendent fortement des conditions de synthèses [18].

Tableau 2: variation de la porosité en fonction du pourcentage de matière active.

Masse(%)	0	10	20	30	40	50
m_a	94	93	96	97	98	99
m_b	101	100	107	114	134	137
μ	74,4	75	114,5	213	367	383,8

m_a : masse de la pastille sèche
 m_b : masse de la pastille humide

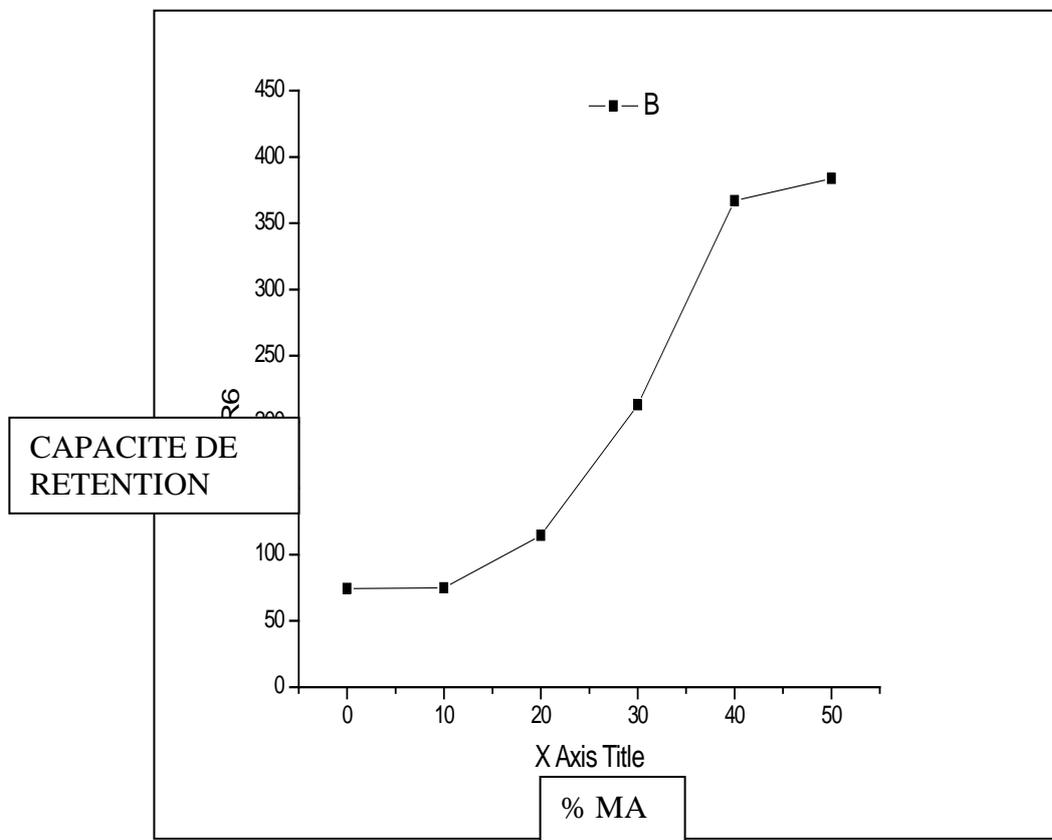


Figure2 : effet du pourcentage de matière active sur la capacité de rétention

D- Préparation de l'électrode de travail

Les électrodes à base de carbone se subdivisent en deux parties

[1,2,12,14,20]

Les électrodes de poudre (sous forme de boue)

Les électrodes rigides (sous forme de pastilles cylindriques comprimées)

Les électrodes de poudres sont constituées d'un mélange de carbone et de matière active, le tout mélangé avec un peu d'électrolyte donne à l'ensemble l'aspect de boue. Cette technique permet d'obtenir des échantillons qui retiennent facilement l'électrolyte.

Son inconvénient est lié leur conductivité qui est moins bonne que celle des pastilles compactées ; ceci est dû à la faible compacité de la poudre imprégnée. Sans oublier sa dispersion facile dans le milieu électrolytique.

Ce phénomène peut être lié à la faible compacité du mélange réactionnel

L'utilisation d'une électrode rigide ou compacte peu entraîner inévitablement une augmentation sensible du poids et du volume de l'accumulateur.

Et cela contribue à un abaissement du rendement massique. Les électrodes rigides sont constituées de matières actives, d'un conducteur électronique (le graphite) et généralement d'un liant (le téflon) assurant une bonne tenue mécanique. Le tout est comprimé à une pression de 2 tonnes/cm², avec une presse de moule de type Beckmann.

Elles se présentent sous des dimensions et formes facilitant leur étude et leur exploitation.

Ces électrodes permettent à la fois de contrôler la conductivité et l'imprégnation électrolytique [1,12,21]

Le passage du courant est assuré grâce au contact de l'une de faces de l'électrode avec un collecteur constitué d'un platine ; tandis que l'imprégnation est rendue possible par le contact de l'autre face de l'électrode et de l'électrolyte.

A la suite de plusieurs tests effectués en laboratoire avec le poly pyrrole, nous avons adopté pour notre part le second type d'électrode nous rappelons que Les échantillons sont préparés à partir d'un mélange de matière active (PPy), de graphite, d'une faible quantité de téflon pour la tenue mécanique du système.

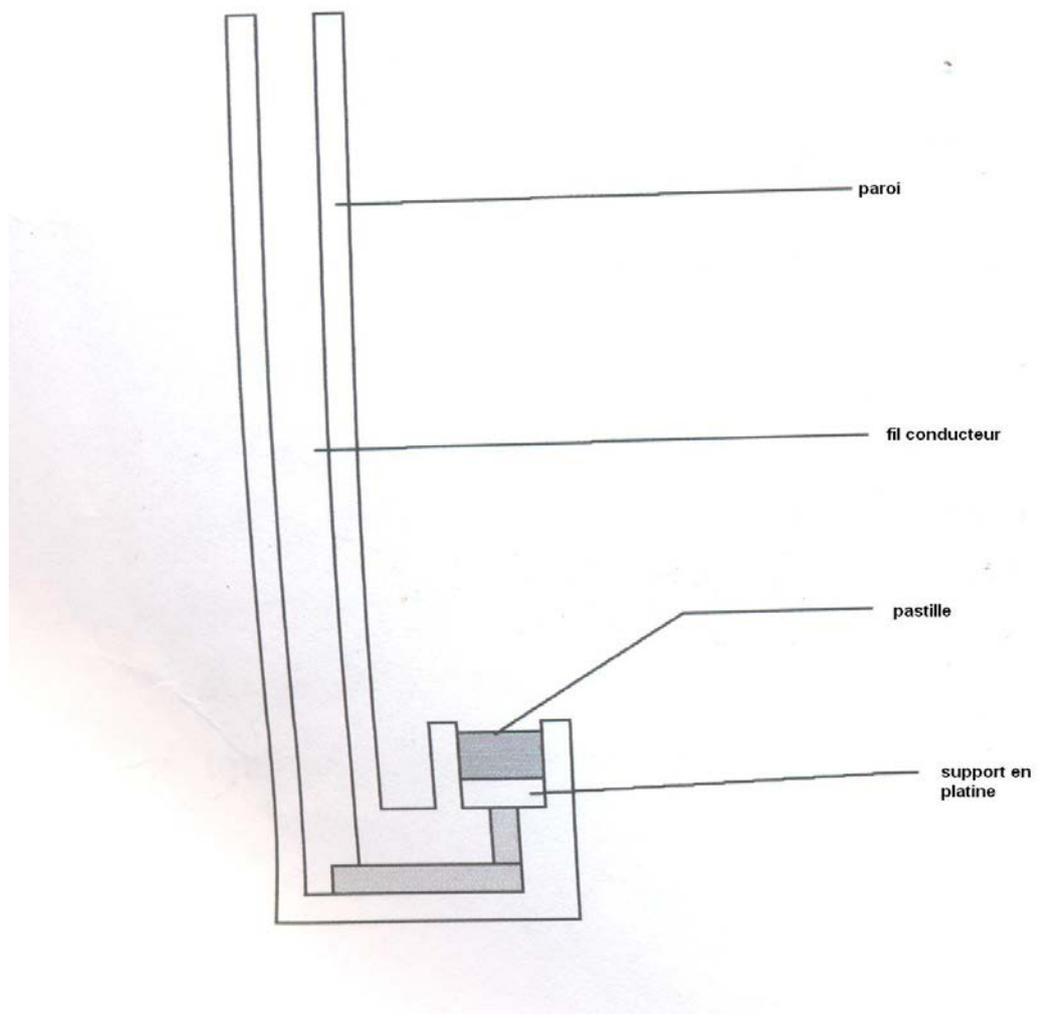
Les électrodes une fois préparées sont insérées dans une cellule (électrode de travail) décrites à la figure (1)

1-Description de l'électrode de travail

Cette cellule de mesure qui se présente sous forme de T constituée d'un support en platine ou est inséré l'échantillon ;jouant le rôle de collecteur d'électron et ions ;reliant avec un fil conducteur qui sert de contact avec l'extérieur,le tout est plongé dans la solution d'électrolyte.

Sa constitution est inspirée de celle proposée par L.T.YU et collaborateur [2].

Figure 3: électrode de travail et la cellule de mesure



Chapitre :II

Etude propriétés énergétiques et électrochimiques des électrodes

Les électrodes à pâte de carbone sont généralement utilisées pour l'étude des caractéristiques électrochimiques et énergétiques des composés électroactifs insolubles ou peu solubles dans un électrolyte donné.

La voltammetrie cyclique et la chronopotentiometrie peuvent être utilisées pour la détermination des grandeurs électrochimiques et les caractères énergétiques des composés d'origine minérale à l'état solide ou organique.[21,22]

Les composés organiques solides contenus dans nos électrodes ne peuvent diffuser ni au sein de l'électrode ni dans l'électrolyte. Cependant, tous les sites réactionnels définis par la matière active doivent être accessibles aux protons et aux électrons, espèces nécessaires pour que la réaction électrochimique ait lieu.

Les paramètres à déterminer sont le potentiel électrochimique, la capacité d'oxydoréduction et la réversibilité.

A- Généralité sur les méthodes expérimentales

La voltammetrie cyclique ou la chronopotentiometrie consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel mesuré par rapport à une électrode de référence (dans ce travail nous avons choisi l'électrode au calomel saturé E.C.S), potentiel variant avec le temps suivant une loi définie de l'avance.

On peut suivre les variations concomitantes de l'intensité et du potentiel, qui sont traduites par des courbes intensité potentielle :

$$I=f(E).$$

Nous nous sommes intéressés à la voltammetrie cyclique linéaire ou la loi de variation du potentiel est donnée par l'expression suivante :

$$E = E_i + V.t$$

Avec

E , (mV), potentiel de l'électrode à l'instant t (s)

E_i , (mV), potentiel initial

V , (mV /s), vitesse d'exploration des surfaces des électrodes.

Nous avons effectué les balayages à faibles vitesses suivant les données dans le souci de minimiser l'importance des courants résiduels et d'obtenir des résultats reproductibles [15,16,20].

B-Dispositif expérimental

Le dispositif est composé d'une cellule de mesure expérimentale en téflon contenant l'électrolyte (NaClO_4).

Cette cellule est conçue pour recevoir le système électrochimique composé de trois électrodes suivantes

- l'électrode de travail ayant une surface de 1cm^2 (voir schéma)
- l'électrode de référence au calomel saturé de KCl
- une contre électrode constituée d'une grille de platine

C- Caractéristiques énergétiques des électrodes

Les caractéristiques qui suivent, suffisent pour caractériser les électrodes à pâte de carbone ; ce sont généralement :

- Les capacités effectives d'oxydoréduction recueillies lorsque l'électrode est traversée par un courant constant et qui traduisent la capacité réelle de l'électrode (généralement inférieure à la capacité théorique).

- La réversibilité apparente de l'électrode qui se traduit, par un régime de charge ou de décharge, ou par un écart plus ou moins important entre les potentiels redox.

1- Détermination de la réversibilité apparente des électrodes

L'étude des rendements successifs des transformations (charge sur décharge) ou la différence existant entre les potentiels obtenus lors d'un cycle de réduction oxydation donne une appréciation de la réversibilité apparente des électrodes. Le rendement est défini comme étant le rapport des capacités effectives mises en jeu lors des transformations consécutives.

Plus l'écart de potentiel est faible et les rendements comparables, plus le système est réversible.

2- Capacité faradique

La capacité faradique représente la quantité d'électricité que peut délivrer l'électrode pendant la charge (capacité d'oxydation) et celle que l'on peut obtenir à la décharge (capacité de réduction). On distinguera la capacité faradique théorique de celle pratique ; car en régime de fonctionnement du générateur (décharge), l'énergie restituée est plus petite que celle théoriquement escomptée. L'expression de cette capacité théorique (Q_{th}) peut être calculée par la formule :

$$Q_{th} = \frac{m.N.F.\alpha}{M}$$

$$Q_{th} = n.N.F.\alpha$$

Avec :

M : masse molaire de la matière active

m : masse de la matière active

n : étant le nombre d'électron mise en jeu par une espèce moléculaire

F : faraday

α : taux de dopage du PPy

En pratique les taux de conversion de la matière active sont inférieurs à 100%. Et la capacité qui peut être effectivement recueillie (Q) est inférieure à la capacité théorique Q_{th}

Le rendement faradique aura comme expression, le rapport des capacités faradiques expérimentale et théorique

$$\eta = Q/Q_{th}$$

D-Etude des propriétés énergétiques et électrochimiques de l'électrode

Nous rappelons que les grandeurs électrochimiques et énergétiques des composés organiques à l'état solide sont respectivement :

Le potentiel électrochimique, la capacité oxydo-reductrice et la réversibilité.

Cette étude des propriétés électrochimiques a été faite par la voltamétrie cyclique et la chronopotentiométrie.

1- La voltamétrie

Nous avons effectué des balayages cycliques sur l'ensemble du domaine (-1000 et 450 mV/Ecs), les vitesses de balayages ont été choisies les plus basses possibles de sorte à minimiser l'importance des courants résiduels et d'obtenir des résultats reproductibles avec des vitesses de balayages variant entre 0,25 et 1mv/s .

Les courbes obtenues traduisent la réactivité du système électrochimique dans l'électrode.

L'allure générale se présente sous forme de pic croissant de réduction dans un premier temps et d'oxydation dans un deuxième temps.

On constate une bonne symétrie des pics d'oxydation et de réduction et des intensités des pics augmentant avec la vitesse de balayage, le tracé des courbes (figure 4) $I_p=f(v)$ nous renseignera sur le processus qui contrôle la cinétique du dopage ainsi que la réversibilité du système électrochimique .

Nous avons effectué nos investigations sur la totalité du domaine d'électroactivité du système PPY/ ClO_4^- .

Les courbes ont été réalisées sur des échantillons de 100mg contenant 10%de matière active (pastille de 10%) ,2%de téflon et 88% de graphite, composition de l'électrode.

Les vitesses de balayages sont comprises entre 0,25 et 1mv/s l'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de $NaClO_4$ (0,3M).

V (mV/s)	V ^{0,5}	I _p ^{ox} (mA)	I _p ^{red} (mA)	E _p ^{ox} (mV/ECS)	E _p ^{red} (mV/ECS)	$\frac{E_p^{ox} - E_p^{red}}{V}$	$\frac{E_p^{ox} + E_p^{red}}{2}$ (mV/ECS)
1	1	5,6	-5,7	-0,3	-2,5	2,2	-1,4
0,5	0,707	3,4	-3,2	-0,4	-1,6	2,4	-1
0,25	0,5	1,7	-1,5	-0,7	-1	1,6	-0,8

Tableau : variation des intensités des pics d'oxydation et de réduction, du rapport $(\frac{E_p^{ox} - E_p^{red}}{V})$ et du potentiel $(\frac{E_p^{ox} + E_p^{red}}{2})$ en fonction de la vitesse de balayage

De l'examen des courbes nous constatons que :

Le facteur $(\frac{E_p^{ox} - E_p^{red}}{V})$ qui est l'écart de potentiels de pic redox à la vitesse de balayage n'est pas proportionnel à la vitesse de balayage

- Le facteur $(\frac{E_p^{ox} + E_p^{red}}{2})$ est pratiquement constant et peut être assimilée au potentiel d'équilibre du système électrochimique. les pics d'oxydation et de réduction sont plus ou moins réguliers.
- les intensités du courant au sommet des pics varient linéairement en fonction de la racine carrée de la vitesse (v) de balayage, selon une loi du type [12,13,15,23].

$$I_p = k \cdot v^{0,5}$$

En traçant les fonctions $I_p = F(v^{0,5})$ et $I_p = F(v)$ nous concluons que les réactions électrochimiques au sein de l'électrode sont contrôlées par une cinétique de

diffusion des ions ClO_4^- au sein de l'électrode, dans ce cas $i_p = F(v^{0,5})$ est une droite comme on peut le remarquer sur la figure (5) le phénomène le plus intéressant observé sur ses voltammogrammes est la présence d'un courant fort capacitif qui demeure au delà de la réaction de charge .

Le polypyrrole dopé se comporte donc comme un condensateur et peut être chargé et déchargé [25]. D'où le nom de supercondensateur donné à ces types d'électrode.

En effet il y a stockage de deux types d'énergie dans l'électrode. Une énergie liée à l'attraction électrostatique, et une autre due à la réaction faradique.

Le terme pseudo vient du fait que la double couche (capacité) provient de la réaction faradique de transfert de charge et non seulement des charges électrostatiques.

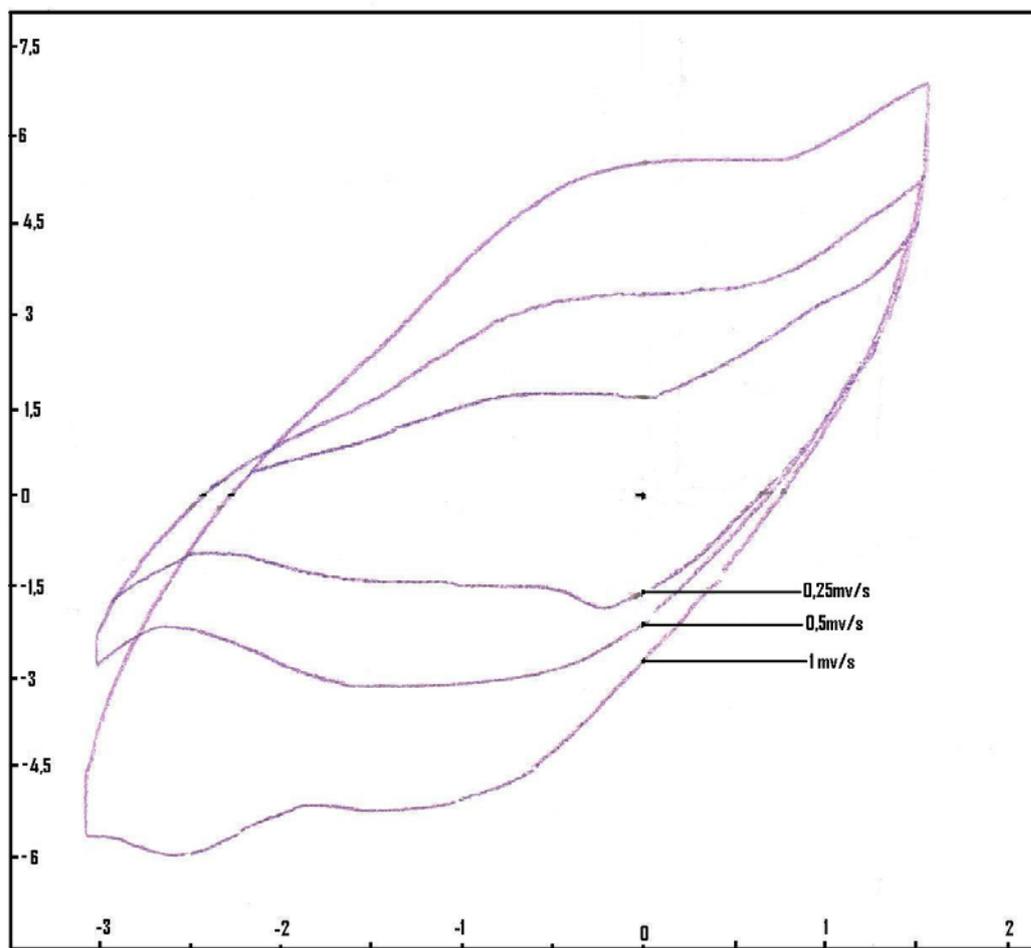
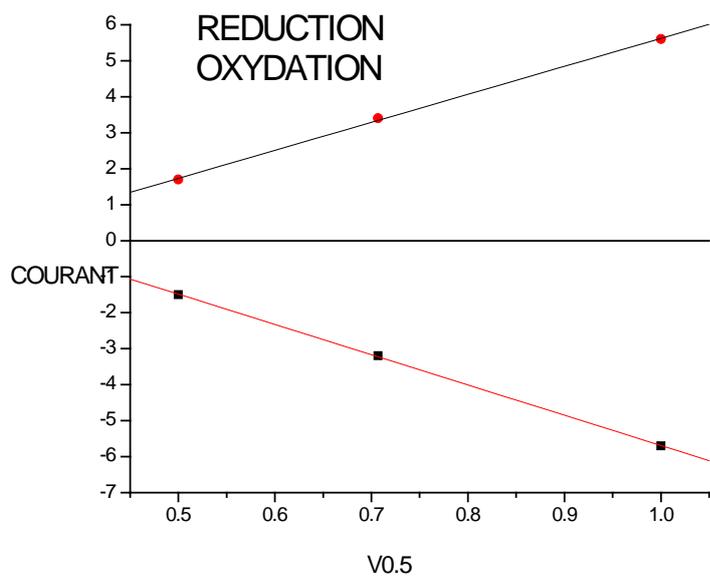


Figure 4 : variation du courant de pic avec le pourcentage de matière active

Figure 5: courbe représentant la variation de I_p avec la racine carrée de la vitesse de balayage



2- La chronopotentiometrie

Un courant électrique est imposé à l'électrode de travail et on suit l'évolution du potentiel pris par cette électrode en fonction du temps.

a- Mesures des capacités apparentes des électrodes

Les capacités apparentes des électrodes peuvent être déterminées à partir des courbes chronopotentiométriques.

Cependant, la détermination des capacités à partir des courbes potentiométriques est la plus aisée et la plus précise ; connaissant la durée (t) d'expérimentation, nous pouvons évaluer les capacités en chronopotentiometrie.

En effet, ces transformations se déroulant à courant constant (i), les quantités de coulombs de conversion sont données par l'expression :

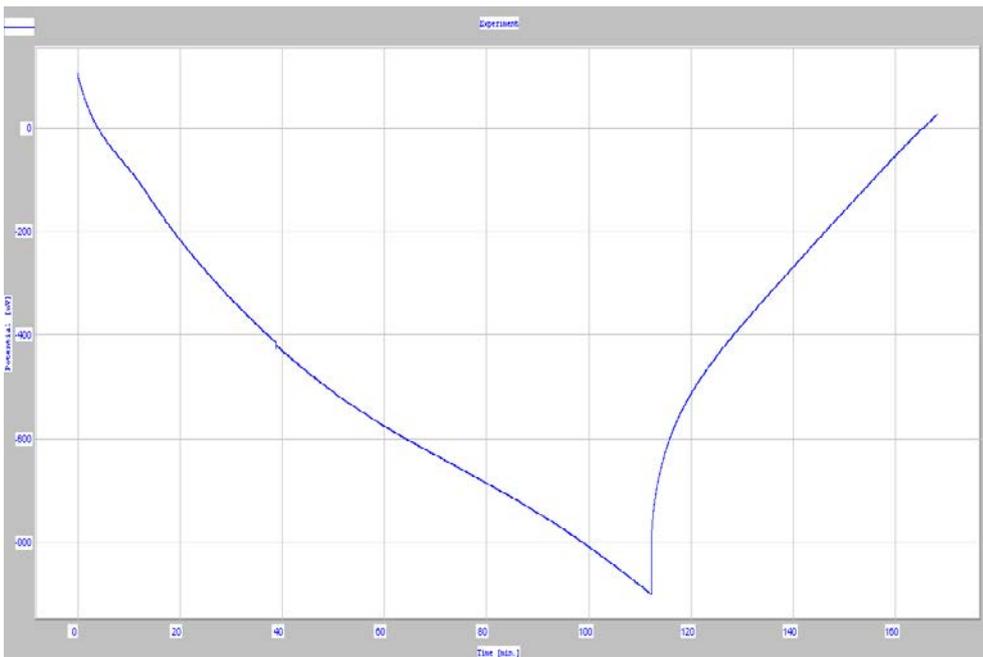
$$Q=i.t$$

Les capacités sont exprimées en coulombs par gramme de matière ou par gramme d'électrode, i est la densité de courant appliquée à l'électrode de travail et t le temps mis par la courbe pour atteindre son premier point d'inflexion, exprimé en seconde.

On remarque que le potentiel varie linéairement en fonction du temps ce qui confirme les observations faites sur les voltammogrammes, relatives au courant capacitifs très élevé. en multipliant le temps (t) par le courant (i=constant) on a la relation $Q=k.E$ tout se passe comme si l'ensemble de l'électrode se comporte comme une capacité.

A partir de la figure (6) on peut estimer la capacité en haute fréquence correspondant au régime transitoire et la capacité en régime permanent correspond au basse fréquence .

figure6 : courbe $E=f(i)$



Dans ce travail nous essayons d'optimiser notre électrode de poly pyrrole ce qui consiste surtout à trouver les meilleures conditions (proportion de poly pyrrole, concentration du milieu de l'électrolyte) pour l'obtention d'une bonne capacité de charge et de décharge.

Pour un courant de 1mA en oxydant et -1mA en réduction nous avons la meilleure densité de courant qu'il faut appliquer à l'électrode de travail tout au long du reste de travail.

b-Influence du pourcentage de matière active sur la capacité de charge

Nous avons réalisé cette étude sur des échantillons dont la teneur en matière active varie de 10 à 50 % de la masse totale de l'électrode.

Les électrodes ont été conditionnées en milieu de NaClO_4 (0,3M) la figure (7) montre l'influence du pourcentage de matière active sur la capacité.

Nous constatons que l'évolution de la capacité passe par un maximum aux environs de 20 % de matière active, ce constant est le même que la capacité de décharge exprimé en coulomb augmente en fonction du pourcentage.

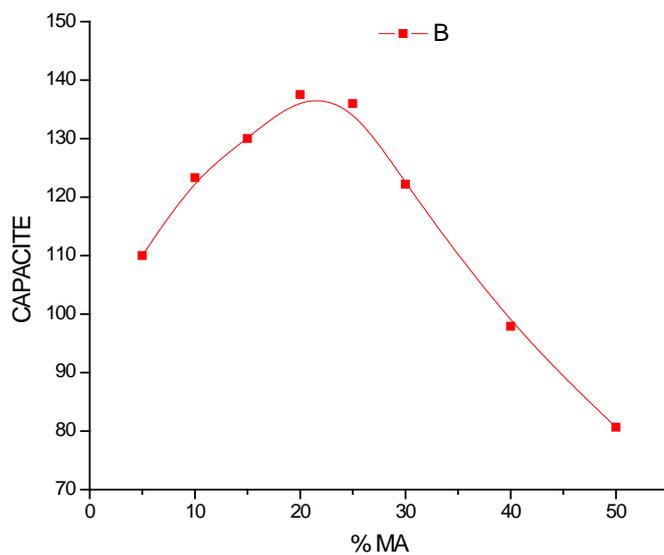
Mais au-delà de 20 % on voit que l'allure de la courbe change et on a presque un palier.

Cet effet traduit une limitation de la réaction électrochimique et peut être expliqué par la diminution de la conductivité électronique des pastilles avec l'augmentation de matière active.

Tableau : valeurs de la capacité de décharge en fonction du pourcentage de matière active (milieu NaClO_4).

% MA	10	15	20	25	30	40	50
Temps (min)	74	117	165	205	220	235	242
Q (mA/g)	123.3	130	137.5	136	122.2	97.9	80.66

Figure 7 : variation de la capacité de décharge en fonction du pourcentage de matière active en milieu de (0,3M) NaClO₄.



Nous avons étudié les réactions de charge et décharge pour chaque pourcentage de matière active. A partir de celles-ci on peut calculer le taux de transformation qui exprime le rapport entre la capacité de décharge expérimentale et la capacité de décharge théorique.

On constate que la capacité de décharge est presque proportionnelle au pourcentage de matière active jusqu'au environ 20%, de ce fait nous avons estimé le rendement de charge décharge η .

Avec $\eta = \frac{Q_{ox}}{Q_{red}}$, ou Q_{ox} et Q_{red} qui désignent respectivement les capacités de charge et de décharge.

E- Etude de la reproductibilité des performances des électrodes

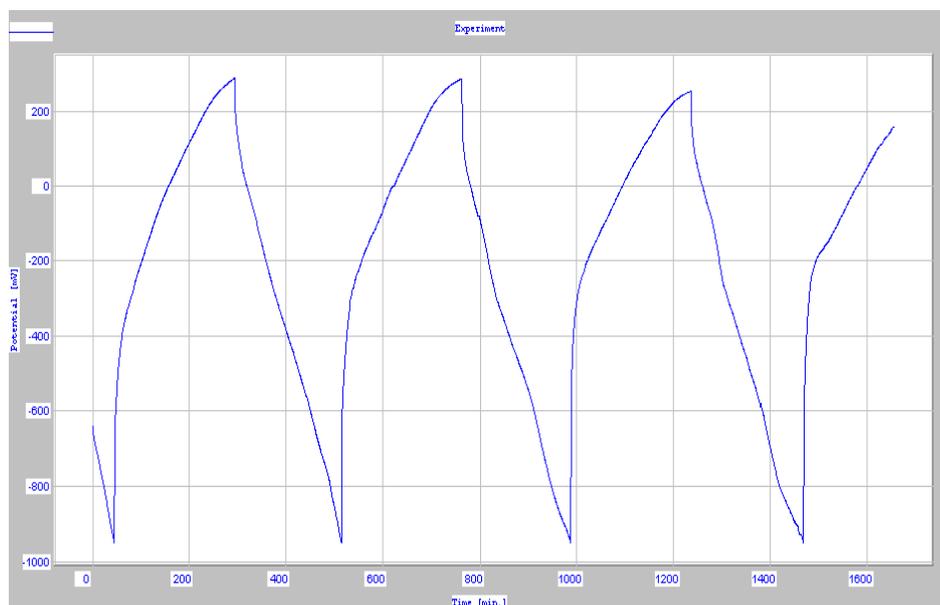
L'étude de la reproductibilité des performances se fait par une série de cycles successifs sur un même électrode (celle optimisée) à un régime de charge et de décharge bien déterminé, le résultat obtenu est illustré par la figure (8) .

On constate que les capacités de charge et décharge restent constant pour une dizaine de cycles puis chutent brutalement et demeurent presque constantes.

Cette diminution de la capacité semble être lié à une dégradation de la matière active au sein de l'électrode.

Figure : effet du nombre de cycle sur la capacité

Figure 8 : un exemple de courbe de reproductibilité



Conclusion :

Cette étude que nous venons de mener nous a permis d'optimisée l'électrode de polypyrrole comme matière active pour une pastille de 20 %.

L'analyse des grandeurs physiques a montré que nos pastilles sont très poreuses et ont une bonne conductivité électronique. Les grandeurs électrochimiques obtenues ; nous permettent d'envisager l'utilisation d'une telle électrode comme pôle négatif dans un accumulateur, la cathode du générateur sera constituée par une électrode similaire contenant de la chloranile.

Cette dernière ayant fait l'objet de travaux d'optimisation dans notre laboratoire [26].

L'utilisation de l'eau comme solvant ,du NaClO_4 comme sel de fond , et du polypyrrole chimiquement synthétisé offrent des avantages certains liés au caractère non polluant de l'eau au prix relativement modique du sel et à la synthèse relativement facile de la matière active .

Nous envisageons dans un futur très proche d'améliorer les propriétés physiques de l'électrode ; une étude d'optimisation de l'électrode à polypyrrole électrosynthétisé sera effectuée. Cette étude nous permettra de faire une bonne comparaison et par conséquent de faire un bon choix sur le mode de préparation de la matière active.

Références bibliographiques

- 1- R.Glicksman, C .K.Morehouse,J.of Electrochem soc 104 (1957) 464
- 2- L.T.Yu, Borredon,M.Jozefowicz,G.Delorgey et R.Buvet J.polymer sc 16 (1967), 2931
- 3- Novak P.,Klaus M.,Santhana K.S.V.,Hass O.chemical reviews,97(1997) 208
- 4- Heinze, J.Top.Curr.chem1521(1990)

- 5- Mohammadi A.Inganas O.,Lundstrom I.,J.Electrochem.soc .133 (1986) 947

- 6- Lee L.Y.,Ong L .H ,Chuah ,J.Applied Electrochem.22(1992) 738

- 7- Diaz A.F.and Kanazawa K.K.J.chem,soc.chem.comm (1979)635

- 8- Warren L.F.and Anderson D.P.,J.Power sources 20 (1987) 237

- 9- Woong Kim, Jac Yoon Lee,Hoosung Lee ,Synthetic metals 78

- 10- Wu A.M.,Shy H.J.and Ko H.W,J.Power sources 27(1989)59

- 11-Mermilliod N.,Tanguy J.,Petiot F.,J.Electrochem.soc 133 (1986) 1076

- 12-A.Kergreis ,these de docteur es sciences Univ ParisVI ,(1973)

- 13- G. Matricali , these de docteur es sciences univ ParisVI (1973)

- 14- M.M.Dieng ,these de doctorat d'ingenieur ,Université Paris XII (1978)

- 15- A.Koné , these de doctorat 3^e cycle ,UCAD (1991)

- 16- M .Fall ,these de doctorat ingenieur , UCAD (1992)

- 17-Kaynack A .et Al, materials research Bull . 35 (2000) 813-824

- 18- Soong K.T., Lu J.Y., Kim H.D., Kim S.Y., Kim C.Y., *synthetic metals* 110 (2000) 57-63
- 19- Feldman B.J., Burgmayer P. and Thurray, *J. Am. chem. soc.*, 107 (1985) 872-878
- 20- M. Magri El Oquadser, O. Vittori, *Electrochimica Acta* 31(1986) 1335
- 21- G. Milazzo, *Electrochimie T.2*, Dunod Paris, (1969), 282p
- 22- A. Ndiaye, R. Vallot, L. T. Y. U, *C. R. Acad. sc. Paris*, 287, 759, (1979)
- 23- E. Gileadi, E. Kirowa-Einsner, J. Penciner, <<Interfacial Electrochemistry>> AWPC inc, Massachussettes (1975)
- 24- J. Besson et Guiton, *Manipulation électrochimique. Induction à la théorie et à la cinétique électrochimique*, Masson Cie (1972)
- 25- O. Fall, M. Guene, and M. M. Dieng; *Bull. soc. Ethiop* 10(1) (1996), 53-56
- 26- Feldberg S.W., *J. Am. chem. soc* 106(1984) 4671-4674
- 27- A. Kone, M. M. Dieng, Aaron J. J., *Bull. soc. chim. Belg.* 102 (1993) 517.