

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS DE SETIF

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE

Présenté par

M^{elle} Charef Fahima

Pour l'Obtention du Diplôme de

MAGISTER

Option : **GENIE ELECTROCHIMIQUE**

Thème

***Matériau d'électrode à base du carbone modifié par un film
de polymère et contenant du bioxyde de Manganèse***

Soutenu le 19/06/2011

Devant la commission d'examen

Pr Douadi Tahar	Université Ferhat Abbas, Sétif	Président
Pr Zouaoui Ahmed	Université Ferhat Abbas, Sétif	Rapporteur
Pr Fitas Rachid	Université Ferhat Abbas, Sétif	Examineur
Dr Benghanem Fatiha	Université Ferhat Abbas, Sétif	Examinatrice

DEDICACES

*A mes très chers parents Bachir et Manouba pour votre amour,
vos sacrifices, votre dévouement et votre patience Inconditionnels.*

Que dieu vous garde, Je vous aime de tout mon cœur.

A mes très chères sœurs et à mes très chers frères.

A mon époux pour son soutien et ses encouragements.

A toute ma famille.

A ma belle famille.

A tous mes amis.

A tous ceux qui j'aime.

Je dédie ce mémoire.

F.Charef

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de croissance et caractérisation de nouveaux semi conducteurs, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas de Sétif, que dirige le professeur Ameer ZEGADI, Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Mes remerciements les plus sincères vont au Professeur Ahmed ZOUAOUI qui a initié et dirigé ma recherche avec beaucoup de patience et une compétence professionnelle remarquable. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir permis de terminer ce mémoire dans de bonnes conditions.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Tahar DOUADI Professeur à l'Université de Sétif, qui m'a fait l'honneur de participer et de présider le jury de ce mémoire.

Je suis très honoré par la présence, dans le jury, de Monsieur Rachid FITAS, Professeur à l'Université de Sétif et Madame Fatiha BENGHANEM, Docteur à l'Université de Sétif, je les remercie d'avoir accepté de participer et de juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens aussi à présenter mes sincères remerciements à Messieurs N. BOUDISSA, T.MELKI, K. NEHAOUA et H. BENAMRANI pour leurs précieux conseils et leurs aides dans la réalisation de ce travail.

Par ailleurs je veux exprimer mes remerciements à tous les membres de l'équipe du laboratoire de croissance et caractérisation de nouveaux semi-conducteurs particulièrement madame N. HAKIMI, M^{elle} F. NESARK et monsieur B. KHANICHE pour leur bon esprit de travail d'équipe, avec qui j'ai été emmené à travailler, pour toute l'aide et les conseils qu'ils m'ont prodigués le long de la réalisation de ce travail.

Enfin, nombreuses sont les personnes que je n'ai pas citées et que je voudrais remercier pour leur contribution à la réalisation de ce travail.

TABLE DE MATIERE

INTRODUCTION.....	01
-------------------	----

CHAPITRE I

GENERALITE SUR LES POLYMERES CONDUCTEURS ET LES ELECTRODES MODIFIEES

I- GENERALITES SUR LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS

I-1- Historique.....	02
I-2- Applications des polymères organiques conducteurs.....	04
I-3- Type de polymère conducteur	05
I-3-1- Polymère conducteur électronique	05
I-3-1- a- Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)	05
I-3-1- b- Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	05
I-3-2- Polymères conducteurs ioniques	06
I-4- Le polypyrrole (PPy).....	06
I-4-1- Synthèse du polypyrrole.....	07
I-4-1-1- Synthèse électrochimique du polypyrrole.....	07
I-4-2- Structure chimique du polypyrrole.....	09
I-4-3- Applications des polymères.....	09

II- GENERALITES SUR LES METAUX DE TRANSITION

II-1- Définition	10
II-2- Principe de l'électrodéposition.....	11

III- LE MANGANESE

III-1- Généralités sur le manganèse.....	11
III-2- LES OXYDES DE MANGANESE.....	12
III-2-1- Introduction.....	12
III-2-2- Bioxyde de manganèse MnO_2	12
III-2-3- Différentes structures de MnO_2	13
III-2-3-1- Préparation de la pyrolusite (βMnO_2)	13
III-2-3-2 Préparation de la cryptomelane (αMnO_2).....	14
III-2-3-3- Préparation de la N'SUTITE (γMnO_2).....	14

III-3- Les Propriétés de bioxydes de Manganèse.....	14
III-3-1- Propriétés chimiques.....	14
III-3-2- Propriétés physiques	15
III-3-3- Propriétés dépolarisantes, catalytiques du bioxyde de manganèses.....	15
III-3-3-a Action dépolarisante.....	15
III-3-3-b Action catalytique.....	15
III-4- POTENTIELS DE RÉDUCTION.....	16
IV- LES ELECTRODES MODIFIEES	
IV-1- Définition et historique	18
IV-2- TYPES D'ELECTRODES MODIFIEES.....	18
IV-2- 1- électrodes modifiées par un film métallique	18
IV-2-2- Electrode modifiées par des films de polymère.....	19
IV-2- 2- a- Dépôt d'un film de polymère préformé.....	19
IV-2- 2-b-Polymérisation sous plasma	19
IV-2- 2-c- Electropolymérisation	20
V- ELECTRODE MODIFIEE PAR INCLUSION DES PARTICULES METALLIQUE DANS DES FILMS DE POLYMERE	
Méthode A: Réduction électrochimique directe.....	20
Méthode B : Réduction après une étape d'échange d'ions.....	20
VI- APPLICATIONS DES ELECTRODES MODIFIEES	
VI-1- Electrocatalyse.....	22
VII- MATERIAUX COMPOSITES A BASE DU BIOXYDE DE MANGANESE ET D'UN FILM DE POLYMERE.....	
REFERANCE.....	26

CHAPITRE II

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I- PRODUITS CHIMIQUES

I-1- Solvants et électrolytes support.....	31
I-2- Réactifs utilisés	31

II- CELLULES DE MESURE ET ELECTRODES

III- TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

III-1- TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES.....	32
III-1-1- Voltampérometrie cyclique	32
1- Définition.....	32
2- Principes.....	32
3- Avantages de la voltampérométrie	34
III-1-2- La chronocoulometrie	34
III-1-2-1- Principe de la chronocoulométrie	34
III-1-2-2- Avantages de la chronocoulométrie	35
III-2- TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES.....	36
III-2-1- Spectroscopie d'impédance	36
1-Définitions et principe.....	36
2-Diagramme d'impédance totale.....	37
3-Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte.....	38
4-Avantages de la méthode	41
REFERANCE.....	42

CHAPITRE III

ETUDE ELECTROCHIMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE DU MATERIAU COMPOSITE

I-TECHNIQUE DE PREPARATION D'UNE ELECTRODE MODIFIEE PAR UN FILM DE POLYMERE COMPLEXANT CONTENANT DES MICROS PARTICULES DE METAUX	
II- ETUDE PRELIMINAIRE DU MANGANESE	
II-1- Etude du comportement électrochimique du manganèse (II) sur carbone vitreux.....	44
II-2- Etude de l'effet de la charge passée en oxydation sur la quantité formée en MnO ₂ ...	45
III- INCORPORATION DU BIOXYDE DE MANGANESE DANS LE POLY [ACIDE 4-(PYRROL-1-YL METHYL) BENZOIQUE]	
III-1- Electropolymérisation de l'acide 4-(pyrrol -1-yl méthyl) benzoïque.....	46
III-2- Effet de la quantité de charge passée sur l'épaisseur du film de polymère.....	49
III-3- Etude électrochimique du Manganèse (II) sur une électrode modifiée par le film de polymère.....	50

III-4- Etude de la complexation du Manganèse (II) dans le film du polymère.....	51
IV-EFFET DE CERTAINS PARAMETRES SUR LA COMPLEXATION DU MANGANESE	
IV-1- Influence de l'épaisseur du film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]...	52
IV-2- Influence de la durée de trempage.....	53
IV-3- Influence de la concentration du milieu complexant.....	54
IV-4-Influence du pH de la solution de complexation.....	55
V- CARACTERISATION DU MATERIAU COMPOSITE PAR PECTROSCOPIE D'IMPEDANCE	
V- 1- Complexation du Manganèse dans le film de polymère	57
V- 2- Electroxydation directe du Manganèse dans le film de polymère.....	58
V- 3- Comparaison entre les deux méthodes.....	59
V-4- Effet de l'épaisseur du film de polymère et du manganèse sur les propriétés électriques.....	60
V-5- Effet de la durée de trempage sur les propriétés électriques du matériau.....	62
V-4- Effet du nombre d'incorporation sur les propriétés électriques du matériau.....	63
REFERANCE.....	65
CONCLUSION.....	66

Introduction

La structure de l'interface électrolyte/électrode où se s'effectue la réaction électrochimique à une grande importance dans l'orientation de la réaction qui se produit à l'électrode. Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de cette interface permet d'améliorer la réactivité d'une réaction électrochimique. Au cours de ces dernières décennies, de nombreux travaux ont été effectués pour la mise au point de nouveaux matériaux d'électrodes par incorporation de particules métalliques dans des films de polymères pour des applications en électrocatalyse en électroanalyse et dans les générateurs électrochimiques.

Le bioxyde de manganèse joue un rôle important comme dépolarisant cathodique dans les piles Leclanché. C'est donc dans ce cadre que nous allons apporter notre contribution en s'intéressant dans un premier temps à l'étude et l'élaboration des électrodes modifiées par inclusion de particules de bioxyde de manganèse dans un film de poly acide 4-pyrrole (1-yl-méthyle) benzoïque par complexation des ions métalliques de manganèse dans le film de polymère suivi de son électroxydation pour précipiter le bioxyde de manganèse et dans un deuxième temps, à la détermination des meilleures conditions expérimentales.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré essentiellement à un aperçu bibliographique sur les polymères conducteurs conjugués notamment le polypyrrole et ses dérivés, les semi-conducteurs, le bioxyde de manganèse les électrodes modifiées et leurs applications.

Le deuxième chapitre est une description des techniques expérimentales telles que la voltammétrie cyclique, la coulométrie, la chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance. Les produits chimiques, les électrodes, la cellule électrochimique et les techniques utilisées sont décrits aussi dans ce chapitre.

Dans le chapitre III, sont présentés les résultats expérimentaux concernant l'étude de l'incorporation de particules du bioxyde de manganèse dans le film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] par voltammétrie cyclique et par spectroscopie d'impédance. L'effet de certains paramètres tels que le pH du milieu de complexation, la durée de trempage et l'épaisseur du film ont été étudiés.

Chapitre I

Généralités sur les polymères, le manganèse et les électrodes modifiées.

Dans ce chapitre, nous présentons des notions générales sur les polymères organiques conducteurs, les métaux de transition, les électrodes modifiées et leurs applications.

I-GENERALITES SUR LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS

I-1- Historique

Depuis longtemps de nouveaux matériaux classés parmi les polymères organiques conducteurs conjugués ont été connus. Les premières synthèses électrochimiques et leurs caractérisations comme systèmes insolubles ont pris une place de plus en plus importante dans notre quotidien.

L'apparition des matériaux plastiques ou polymères obtenus par l'enchaînement d'un grand nombre d'unités (ou monomères) structurellement identiques a constitué l'une des révolutions industrielles les plus importantes du XXème siècle. Tout en offrant une résistance et une plasticité souvent comparables à celles des métaux, les polymères présentent de très importants avantages : ils sont plus légers, plus faciles à mettre en œuvre et leurs prix de revient est nettement moins élevé.

Aujourd'hui, les polymères ont envahi notre vie quotidienne, des biens de consommations les plus courants jusqu'aux applications de pointe dans les secteurs de l'espace et de l'aéronautique.

En 1862 Letheby [1,2] a reporté que l'oxydation anodique de l'aniline dans une solution diluée d'acide sulfurique conduit à la formation d'une poudre brillante de couleur bleu nuit déposée sur l'électrode de platine. Celle-ci est insoluble dans l'eau, l'alcool et les autres solvants organiques. Des expériences antérieures, portant sur des études analytiques ont été réalisées par Goppelsroeder [3] conduit cet auteur en 1876, a postulé que des oligomères ont été formés par oxydation de l'aniline. Le premier rapport sur une électrosynthèse analogue, effectuée dans d'autres systèmes a été publié en 1968 par Dell Olio et ses collaborateurs [4]. Ils ont remarqué la formation d'un film blanc de pyrrole sur l'électrode de platine durant l'oxydation anodique du pyrrole, dans l'acide sulfurique dilué. La mesure de la conductivité réalisée sur les isolants à l'état des solides donne une valeur de 8 S/cm.

En 1979 Diaz et ses collaborateurs [5] ont produit le premier film flexible et stable, le polypyrrole (PPY) ayant une grande conductivité (100 s.cm^{-1}). Le réactif se polymérise sur l'électrode de platine lors de l'oxydation anodique dans l'acétonitrile. Trois années après,

Tourillon et Garnier [6] ont montré que l'oxydation anodique des hétérocycles pentagonaux conduit à la formation de films de polythiophène (PTh), de polyfuranne (PFU) ou de polypyrrole (PPY).

Le dopage par l'iode donne un polymère ayant des propriétés métalliques, conduit ainsi à une augmentation de la conductivité d'un ordre de grandeur de dix (10) [7, 8]. Le succès du dopage de la polyaniline (PANI) équivalent dans la terminologie électrochimique à une oxydation ou une réduction a encouragé les mêmes auteurs à tester la polyaniline comme électrode active dans les batteries rechargeables.

Les polymères organiques conducteurs représentent une famille nombreuse de structures différentes. A titre d'exemple, on peut citer le polyacétylène (PA), le polyparaphénylène (PPP), le polypyrrole (PPy) et le polythiophène (PT) (figure I).

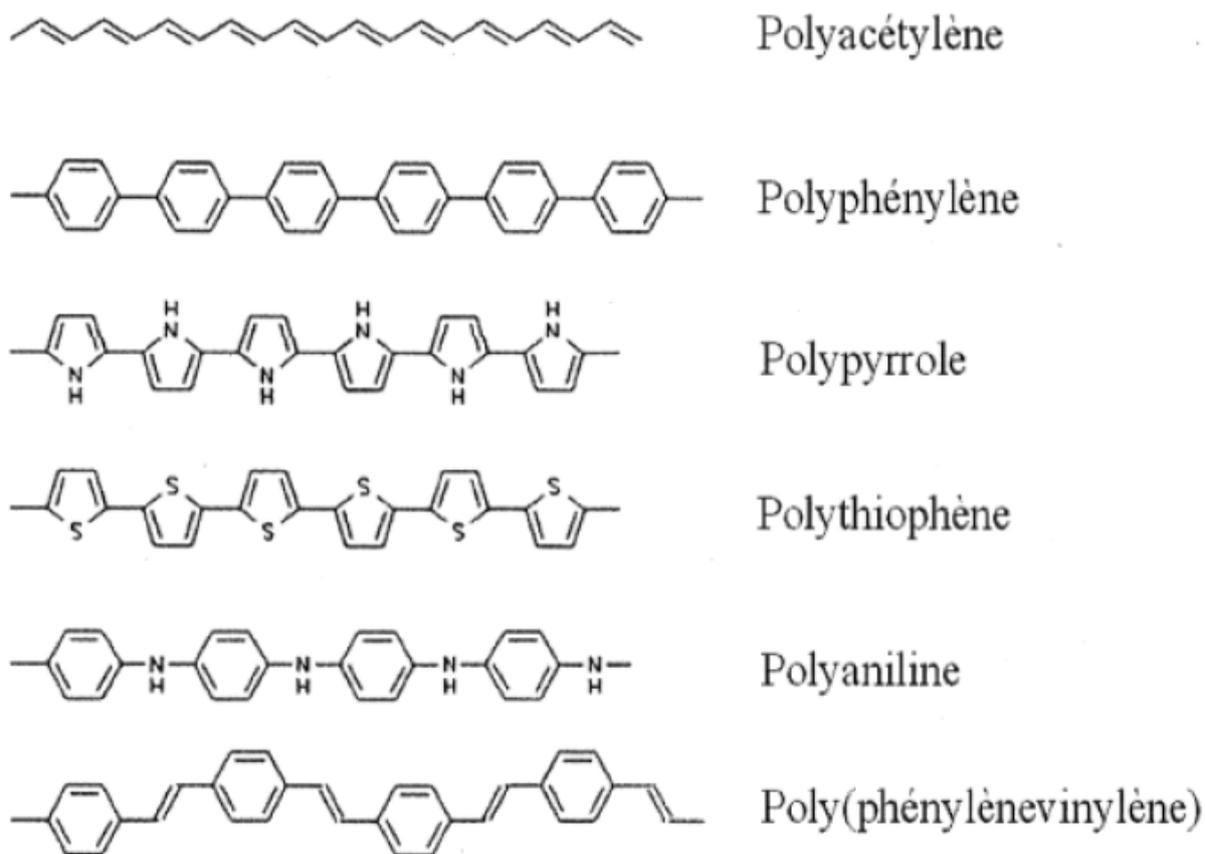


Figure 1 : Structure chimique de quelques polymères conducteurs, [9].

I-2- Applications des polymères organiques conducteurs

Les polymères conducteurs pouvant être des matériaux de base pour un grand nombre de nanocomposants, leurs applications potentielles sont nombreuses et concernent en particulier la micro-électronique et l'optique non linéaire comme schématisé dans la figure ci-dessous.

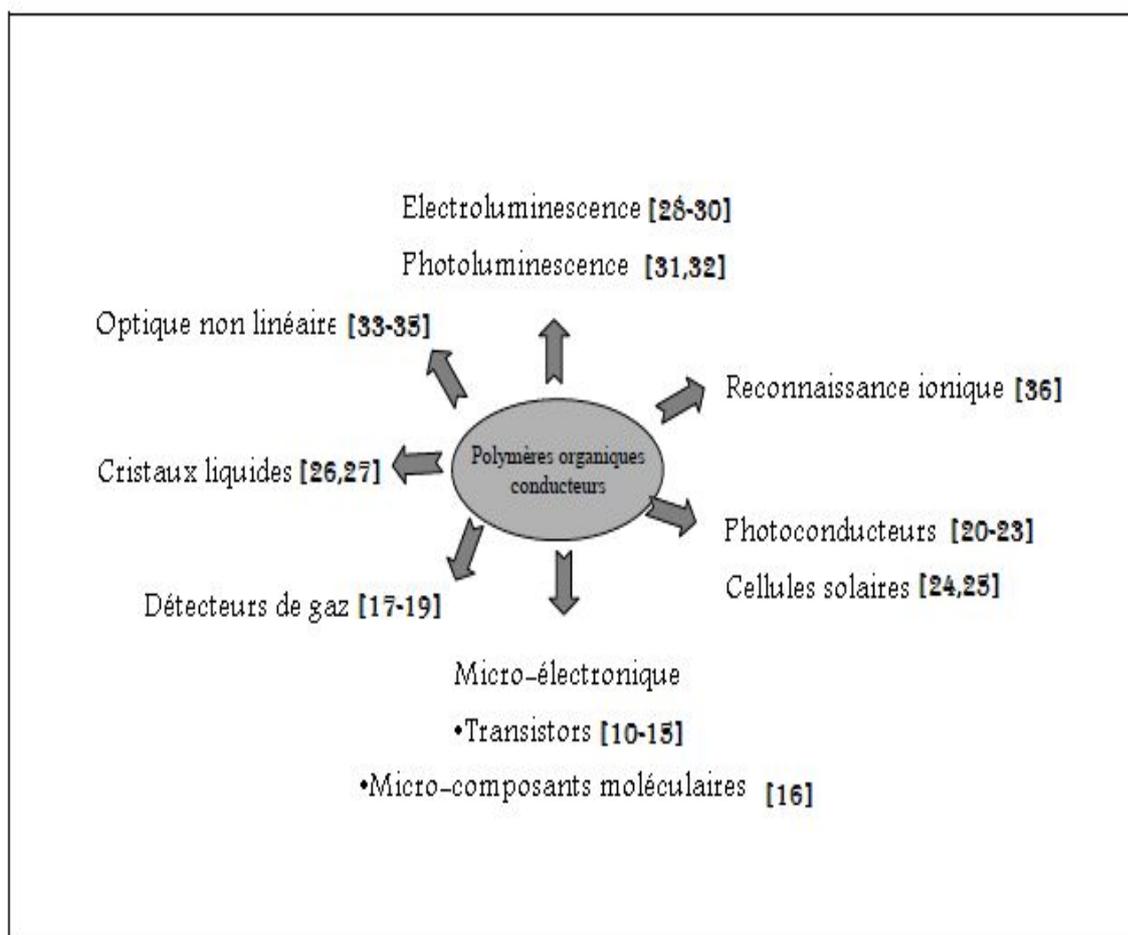


Figure 2 : *Applications des polymères organiques conducteurs*

Leurs avantages potentiels sont les suivants :

- une conductivité modulable par le contrôle du degré d'oxydation (ou de réduction)
- la possibilité de choisir la nature de la majorité des porteurs de charge (trous, électrons,...)
- une réversibilité entre l'état conducteur et l'état isolant

I-3- Types de polymères conducteurs

Suivant la nature et de la conductivité, il existe deux types de polymères conducteurs :

- Polymère conducteur électronique.
- Polymère conducteur ionique.

I-3-1- polymère conducteur électronique

La grande majorité des polymères sont connus pour être de très bons isolants électriques (10^{-13} et $10^{-16}(\Omega.m)^{-1}$) et sont notamment utilisés pour cette propriété dans diverses applications (isolation de câbles, tableaux et armoires électriques, ...). Ils peuvent cependant être intéressants en associant les propriétés des polymères à une conduction électrique dans divers domaines tels que la protection antistatique des circuits, la protection contre la corrosion, la métallisation des plastiques, la réalisation de nouveaux capteurs ou encore la fabrication d'éléments chauffants.

Il existe deux grands types de polymères conducteurs : les conducteurs intrinsèques (qui, en réalité, ne le sont pas et doivent être dopés) et les conducteurs extrinsèques, encore dénommés composites conducteurs [37].

I-3-1-a- polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Lorsque le polymère ne possède pas les propriétés nécessaires pour permettre la conduction de l'électricité, celle-ci peut être obtenue en incorporant des charges conductrices dans une matrice isolante. On obtient alors des polymères conducteurs extrinsèques. La conductivité est assurée par un phénomène de percolation des particules conductrices lorsque leur concentration atteint un certain seuil. Ces conducteurs sont couramment utilisés dans l'industrie sous forme de plastiques chargés avec du noir de carbone ou des particules métalliques. Le noir de carbone est l'adjuvant le plus utilisé notamment dans la fabrication d'emballages antistatiques en polyéthylène. Ces matériaux peuvent également devenir conducteurs sous l'effet d'une pression permettant la percolation des charges et trouvent notamment des applications dans des produits électroniques [37].

I-3-1-b- Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Pour qu'un polymère puisse avoir une propriété de conduction électronique, il faut que ses chaînes macromoléculaires soient constituées d'une alternance de simple et double liaisons. Les principaux polymères de ce type sont les polyacéthylènes, les polyanilines, les polypyrroles et les polythiophènes. Dans leurs formes conductrices, ils sont dopés : présence

d'anions dans le polymère entraînant la circulation d'électrons le long des chaînes macromoléculaires.

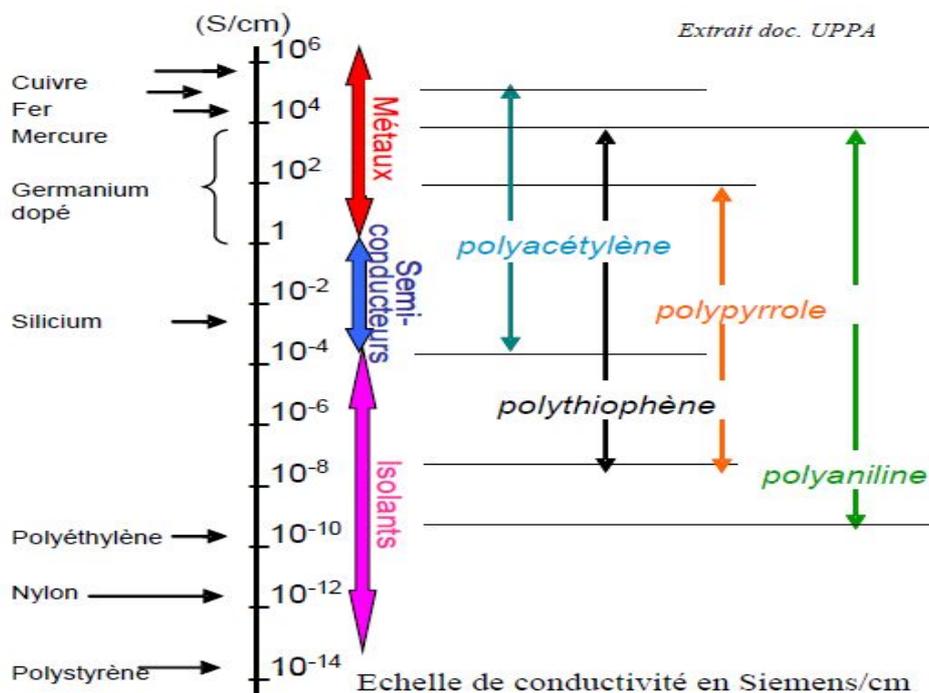


Figure 3 : Conductivités électriques de polymères conducteurs intrinsèques comparées à celles de polymères isolants et de quelques conducteurs non polymères.

I-3-2- polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes polymères/sels, la conduction électrique est assurée par des ions. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvatation du sel et une bonne mobilité des macromolécules [38].

I-4-Le polypyrrole (PPy)

Parmi les polymères conducteurs connus, le polypyrrole est le plus étudié grâce aux multiples applications dues à la stabilité de sa conductivité et de sa capacité de former des homopolymères ou des composites avec des propriétés mécaniques optimales [39].

I-4-1-Synthèse du polypyrrole

La synthèse du polypyrrole peut être effectuée par polymérisation du monomère selon deux méthodes essentielles, la méthode chimique ou électrochimique. La méthode chimique donne l'avantage et la possibilité d'une production de masse à des coûts très faibles [40]. En revanche, les méthodes électrochimiques produisent des matériaux dotés d'une meilleure conductivité.

I-4-1-1-Synthèse électrochimique du polypyrrole

Cette technique est largement utilisée pour former des films de polymère uniforme à la surface de l'électrode. L'oxydation électrochimique du monomère en milieu organique ou aqueux en présence d'un électrolyte conduit à la formation d'un film électroactif déposé à la surface de l'électrode.

Les films de polymères obtenus sont très adhérents à la surface de l'électrode, stables dans les différents milieux (aqueux ou organiques) et présente une forte conductivité. En revanche, l'électropolymérisation anodique est considérablement affectée par de nombreux facteurs tels que la nature et la composition de l'électrolyte, la taille et la forme des électrodes, la géométrie de la cellule de réaction. Ainsi, Il est difficile d'établir une relation claire entre les conditions de synthèse et les propriétés du polymère obtenu. De plus, la polymérisation in situ est limitée par la taille des électrodes ce qui présente un inconvénient pour une production de masse [39].

Plusieurs mécanismes ont été proposés, ils diffèrent essentiellement par l'étape d'initiation qui peut être un transfert d'électrons, de protons ou la formation d'un radical [41].

Le mécanisme le plus souvent rencontré dans la littérature est celui proposé par A. F. Diaz et collaborateurs [43]. Il commence par un transfert d'électrons (E) suivi d'une série de réactions chimiques (C) et de transferts d'électrons (E). La première étape correspond à la formation d'un radical cation à la surface de l'électrode par oxydation du pyrrole (figure 4). Le couplage radicalaire entre deux radicaux cations du pyrrole est suivi par l'élimination de deux protons pour conduire au dimère. Ce dernier s'oxyde à son tour pour former un radical cation qui va réagir avec un radical cation issu d'un nouveau monomère de pyrrole de façon à former le trimère.

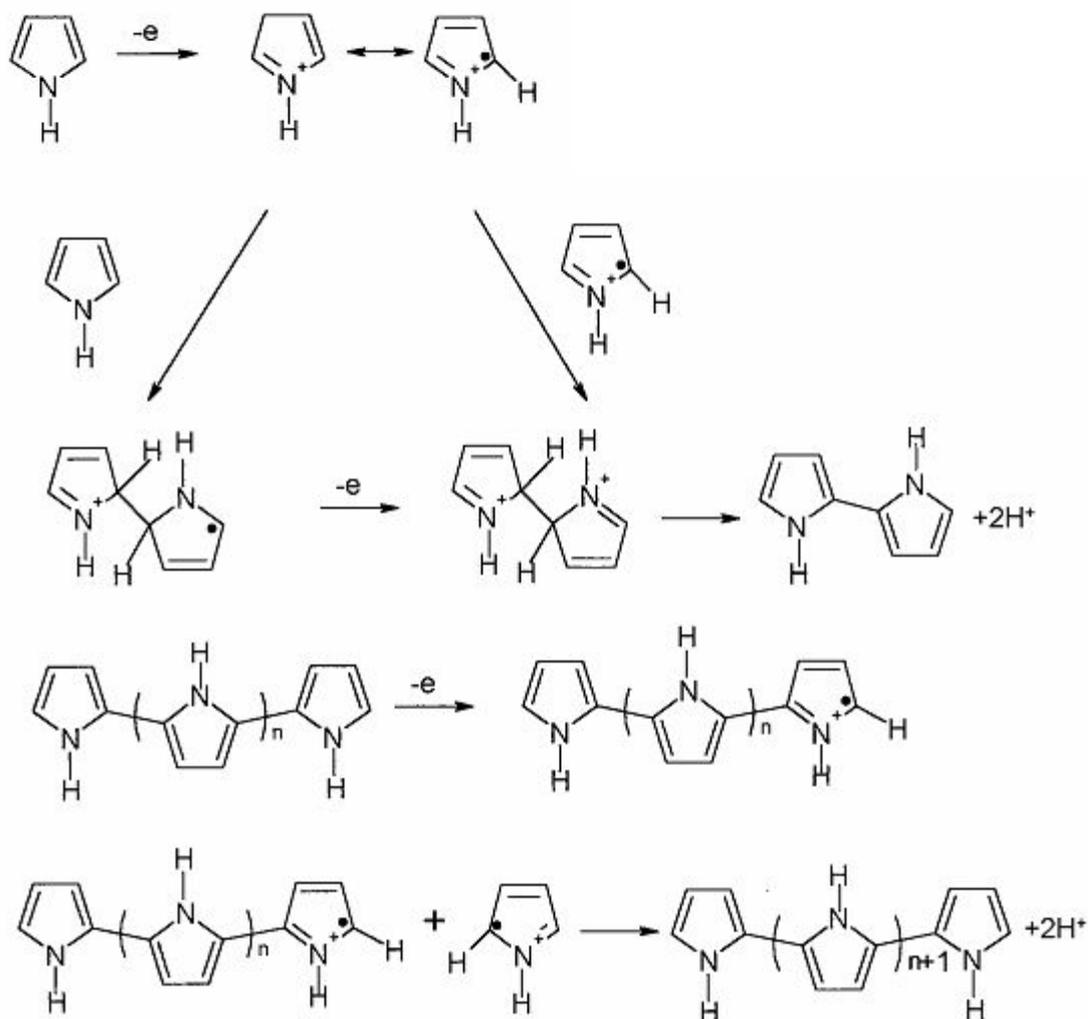


Figure 4 : Mécanisme de l'électropolymérisation du pyrrole [42]

Des cycles de polymérisation s'enchaînent suivant le même principe entraînant ainsi l'élongation de la chaîne oligomérique de polypyrrole, elle atteint alors une longueur critique où elle devient insoluble et précipite alors à la surface de l'électrode en formant un film. Il est important de signaler que l'électropolymérisation ne conduit pas à la forme neutre non conductrice du pyrrole mais sa forme conductrice oxydée. En effet, la chaîne finale porte une charge positive toutes les 3 à 4 unités pyrrole, qui est équilibrée par un anion [41]. Cependant, le polymère peut être facilement réduit pour obtenir sa forme neutre.

I-4-2-Structure chimique du polypyrrole

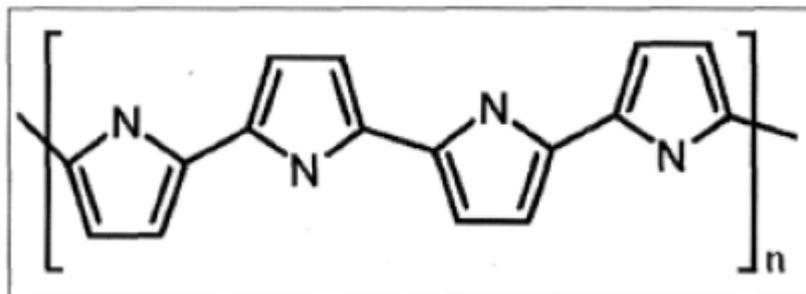


Figure 5 : Structure du polypyrrole

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

I-4-3-Applications des polypyrroles

Le polypyrrole a trouvé son application dans différents champs industriels grâce à sa stabilité typique, sa synthèse simple et non coûteuse, sa capacité de se combiner à des substrats variés et sa conductivité relativement élevée. Kajiya et ses collaborateurs puis Cosnier et ses collaborateurs ont utilisé le polypyrrole dans la fabrication et le développement des biocapteurs [44]. Le polypyrrole est également utilisé dans les piles rechargeables [45], des films d'emballage antistatiques [46], des écrans électromagnétiques [47], des textiles et des tissus conducteurs [48], le plaquage électrique [49], et la catalyse [50]. De plus le polypyrrole trouve d'importants potentiels pour des applications dans les domaines de la médecine et spécialement dans la fabrication de biomatériaux électriquement conducteurs, représentant ainsi un substrat pour la culture cellulaire avec lequel on a la possibilité de moduler les activités cellulaires par stimulation électrique. En effet, plusieurs études utilisent le polypyrrole comme substrat pour la culture cellulaire couplé avec une stimulation

électrique stimulant ainsi le développement des neurites de cellules PC-12 [51]. Afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques du polypyrrole et d'améliorer son potentiel pour des applications en génie tissulaire, de l'acide hyaluronique [52] ou de l'héparine [53] ont été incorporés au polypyrrole.

D'autres études ont été réalisées sur des tissus de polyester recouverts de polypyrrole et démontrèrent les mêmes résultats avec des tissus de polyester non recouverts [54]. De plus, le polypyrrole a été mélangé avec un polymère biodégradable pour former des membranes à la fois électriquement conductrices et biodégradables supportant la culture cellulaire de fibroblastes [55] et de cellules neurales (PC-12) [54] et modulant l'activité cellulaire à la suite d'un stimulus électrique [55]. Les tests de biocompatibilité et de dégradation *in vivo* démontrèrent la non toxicité des implants et une biodégradation similaire à celle d'implants à base de poly(D, L-lactide) [56].

II- GENERALITES SUR LES MÉTAUX DE TRANSITIONS

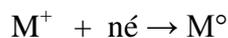
II-1-Définition

Les métaux de transition sont des éléments chimiques couvrant les groupes allant de IIIb à IIb dans la classification périodique. Tous ces éléments ont des configurations d'orbitales électroniques similaires, et donc des propriétés chimiques voisines. Ils possèdent des propriétés métalliques caractéristiques, comme la malléabilité, la ductibilité thermique et électrique, et un aspect métallique.

En général, les éléments de transition ont des densités et des températures de fusion élevées. En outre, ils présentent des propriétés magnétiques et peuvent former des liaisons ioniques et covalentes avec les anions, ces composés étant vivement colorés. Plusieurs éléments de transition et leurs dérivés sont des catalyseurs importants pour de nombreux procédés industriels, notamment pour la préparation des dérivés du pétrole et des matières plastiques, ou les composées organiques sont hydrogénés, oxydés ou polymérisés. Par exemple, le dépôt de ces métaux à la surface des électrodes permet d'obtenir des électrodes modifiées présentant une activité électrocatalytique dans les réactions électrochimiques.

II-2- Principe de l'électrodéposition

L'électrodéposition est un procédé électrochimique qui consiste à déposer une fine couche de métal (sous forme métallique M^0) à la surface d'une électrode par réduction des ions métalliques M^+ en solution.



Le dépôt des métaux peut être déposé soit à potentiel imposé correspondant au pic de réduction de l'ion, soit par balayage successif. Ce dépôt dépend essentiellement du matériau de l'électrode et du milieu réactionnel (solvant, pH, concentration).

III- LE MANGANESE

III-1- Généralités sur le manganèse

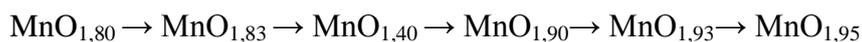
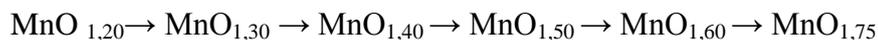
Le manganèse a été découvert par Johan Gottlieb Gahn en 1774. Étymologie du nom: vient du latin *magnesia nigra* signifiant magnésie noire (minerai d'oxyde de manganèse). Le manganèse est un métal gris-blanc teinté de rose, ses formes impures sont très réactives. Il rouille comme le fer dans l'air humide.

Le manganèse (symbole Mn) est le 12^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre et l'un des éléments chimiques les plus polyvalents. Le nom de "manganèse" proviendrait du fait que certains de ses dérivés chimiques présentent des propriétés magnétiques. Bien qu'il s'agisse d'un métal, il est rarement utilisé en tant que tel, mais constitue une matière première nécessaire à une multitude d'applications, en particulier sidérurgiques : plus de 90% du manganèse produit est utilisé sous forme de ferroalliages. C'est le 4^{ème} métal le plus utilisé dans le monde après le fer, l'aluminium et le cuivre et avant le zinc. Il est présent dans plus d'une centaine de composés de sels et de minéraux communs que l'on retrouve dans les roches, les sols et au fond des lacs et des océans. Le plus souvent, on trouve le manganèse sous forme de dioxyde, de carbonate ou de silicate de manganèse. On peut le trouver à l'état d'oxyde à des valences allant de -3 à +7, les états d'oxydation dits manganeux (Mn^{2+}) et manganique (Mn^{4+}) sont ceux qui touchent particulièrement les systèmes d'aqueduc [57].

III-2- LES OXYDES DE MANGANESE

III-2-1- Introduction

Les oxydes artificiels existant, tel l'oxyde de manganèse MnO est obtenu par décomposition thermique des sels manganeux ou par la réduction des oxydes supérieurs. L'oxyde salin Mn₃O₄ est préparé par voie sèche à l'état très pur. Le sesquioxyde Mn₂O₃ quand à lui est préparé par la décomposition thermique soit d'oxydes supérieures ou de sels manganeux. Dans le cas du bioxyde de manganèse MnO₂, les différentes méthodes de préparation ne donnent qu'un produit toujours impur. Il présente un déficit en oxygène et contient d'autres oxydes qui s'éliminent difficilement. La littérature foisonne d'articles sur l'existence d'oxydes voisins de MnO₂, mais avec un degré d'oxydation inférieur. P. DUBOIS [58] a estimé que le degré d'oxydation évolue continuellement de 1,20 à 1,95 selon:



Pour ce qui est de l'existence des oxydes cités plus haut, plusieurs hypothèses ont été données. Certains pensent que ces oxydes existent en tant qu'espèces chimiques bien définies et qu'il leur faut attribuer des formules chimiques [59, 60]. Ainsi comme exemple, l'oxyde MnO_{1,83} qui est préparé à partir de la réduction de permanganate par un sel manganeux aurait la formule suivante Mn₂O₇, 4 MnO.

Selon J. P. Brenet [61, 62] les variétés allotropiques du bioxyde de manganèse ont des structures très variables. La variété β répond à la formule MnO₂. Les structures des autres variétés telles que la cryptomelane α MnO₂ et la nsutite γ MnO₂ présentent dans leurs réseaux des groupements OH- et des molécules d'eau. Ces groupements ou molécules compensent les lacunes en ions Mn⁴⁺ et cela pour respecter l'électroneutralité de la molécule. Le seul oxyde mis en évidence entre le MnO₂ et le Mn₂O₃ est le MnO_{1,55}. Il est détecté par analyse thermique différentielle, et par thermogravimétrie à l'air [63].

III-2-2- Bioxyde de manganèse MnO₂

Jusqu'à 1935, la préparation des bioxydes de manganèse ne tenait pas compte des variétés allotropiques. Depuis cette date, J. Brenet [63] a étudié les variétés dont les structures sont bien établies ainsi que les variétés males cristallisées. En général, le bioxyde de manganèse peut être préparé par voie sèche ou par voie humide. Par voie sèche, il peut être

obtenu anhydre en calcinant le nitrate de manganèse à l'air, ou en chauffant des oxydes inférieures en présence des substances oxydantes tel que le chlorate de potassium. Par voie humide, le MnO_2 peut être obtenu facilement soit:

- Par oxydation des sels manganeux
- Par réduction des manganates ou permanganates
- par décomposition des sels manganiques
- par hydrolyse des sels de manganèse tétravalents

III-2- 3 Différentes structures de MnO_2

Les multiples méthodes permettent ainsi de préparer le MnO_2 . Cependant elles donnent une trentaine de phases naturelles ou synthétiques [65]. La différence entre ces variétés réside dans le rapport oxygène manganèse, la présence des cations et la présence d'hydroxydes et de molécules d'eau. Ces caractéristiques rendent une classification systématique presque impossible. Les résultats des méthodes physiques d'analyse ont permis à Glemser et ses collaborateurs [66] de faire une classification réparties en quatre groupes suivant : Pyrolusite ; Cryptomelane ; birnessite ; ramsdellite.

La grande confusion est surtout faite sur la variété gamma et en particulier sur les critères d'appartenances à ce groupe. La variété gamma autre fois était utilisée pour décrire la matrice ramsdellite, mais depuis le premier symposium de 1975 sur le MnO_2 , la variété gamma a été attribuée à toutes les modifications isomorphes de la N'SUTITE [67]. IL semble maintenant que la classification adoptée est comme suit:

- MnO_2 vrai (pyrolusite et ramsdellite)
- MnO_2 (N'sutite)
- MnO_2 (Birnessite)
- MnO_2 (Hollandite et Cryptomelane)

III-2-3-1- Préparation de la pyrolusite (β MnO_2)

La seule variété ayant la constitution stœchiométrique est préparé anhydre par P. DUBOIS [58] par la décomposition thermique de nitrate de manganèse vers 300 °C. Cette méthode fournie du bioxyde impure de formule $MnO_{1,95}$. La purification se fait par des

traitements répétés à l'aide d'acide nitrique bouillant suivi de lavage électrolytique à l'eau et puis par un séchage vers 100 °C.

III-2-3-2 Préparation de la cryptomelane (αMnO_2)

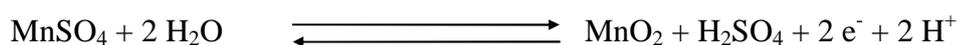
Cette variété a été mise en évidence pour la première fois par P. DUBOIS [58]. Cet oxyde qui est préparé par voie humide est caractérisé soit par un déficit en oxygène ou par la présence des oxydes métalliques étrangers difficile à éliminer par des lavages. Il est préparé par la décomposition spontanée de la solution d'acide permanganique HMnO_4 . Le produit obtenu impur répond à la formule $\text{MnO}_{1,95} \times \text{H}_2\text{O}$ est assez mal cristallisé. Sa purification par l'acide nitrique concentré, donne après lavages à l'eau et séchage pendant deux jours à 100 °C, un oxyde de formule $\text{MnO}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$.

Par addition à l'acide permanganique de l'acide nitrique concentré et après lavage électrolytique et séchage à la température ambiante, on prépare directement du bioxyde pur, sa formule est $\text{MnO}_2 \cdot 1,66 \text{H}_2\text{O}$. Ces deux oxydes de manganèse sont identiques.

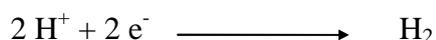
III-2-3-3- Préparation de la N'SUTITE (γMnO_2)

En général, γMnO_2 est préparé par la voie électrochimique. Le MnO_2 est déposé sur des anodes en plomb, en graphite ou en titane et cela par l'oxydation des sels de manganèse MnSO_4 en milieu H_2SO_4 à une température avoisinante 90 °C. La densité de courant appliquée est de 0,7 à 1,2 A/dm² [68]. Les réactions principales ayant lieu sont les suivantes:

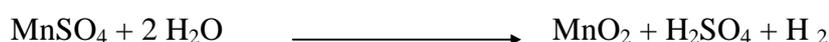
Réaction anodique :



Réaction cathodique :



La réaction globale:



III-3- Les Propriétés de bioxydes de Manganèse

III-3-1- Propriétés chimiques

Les propriétés du bioxyde de manganèse résultant des fonctions chimiques qu'il possède. C'est un oxyde amphotère, il se comporte comme oxydant dans beaucoup de réactions [69] et il peut, quelque fois, agir comme réducteur [70].

III-3-2- Propriétés physiques

État ordinaire solide

Point de fusion 1 246 °C

Point d'ébullition 2 061 °C

Énergie de fusion 12,05 kJ·mol⁻¹

Énergie de vaporisation 226 kJ·mol⁻¹

Masse moléculaire : 86,94 g/mol [71].

Densité : 5,026 g/cm³ [72]

III-3-3- Propriétés dépolarisantes, catalytiques du bioxyde de manganèses

Ce sont des propriétés assez spéciales de ce corps où il se révèle d'une utilité pratique et scientifique incontestable, ce qui a suscité un grand nombre de travaux. Cependant, les connaissances fondamentales sont encore insuffisamment développées et les recherches en pleine évolution. Il est important de signaler que le mode de préparation et par conséquent de la structure des bioxydes ont une influence remarquable sur leurs propriétés.

III-3-3-a Action dépolarisante

On sait que le bioxyde de manganèse est employé comme dépolarisant au pôle positif de la pile Leclanché ou des piles sèches, l'électrolyte étant une solution de chlorure d'ammonium dans le premier cas, de la sciure de bois imprégnée dans cette solution dans le second cas. La valeur expérimentale de la force électromotrice de la pile est égale à 1.63V.

III-3-3-b Action catalytique

Le bioxyde de manganèse est souvent utilisé comme catalyseur d'oxydation. Son pouvoir activant dépend évidemment de son mode de préparation et de son degré de pureté. Un bon catalyseur, par exemple, est constitué par du bioxyde finement divisé et poreux obtenu en traitant à froid du sulfate de manganèse par l'acide nitrique. On doit à Wadsley et Walkley [73] une importante étude sur la réactivité catalytique des oxydes du manganèse [74].

II-4- POTENTIELS DE RÉDUCTION

Le diagramme d'équilibre tension-pH de système manganèse-eau, à 25°C, est représenté dans le schéma 1. Les potentiels des demi-réactions de réductions des différentes variétés de Manganèse sont regroupés dans le tableau suivant [74].

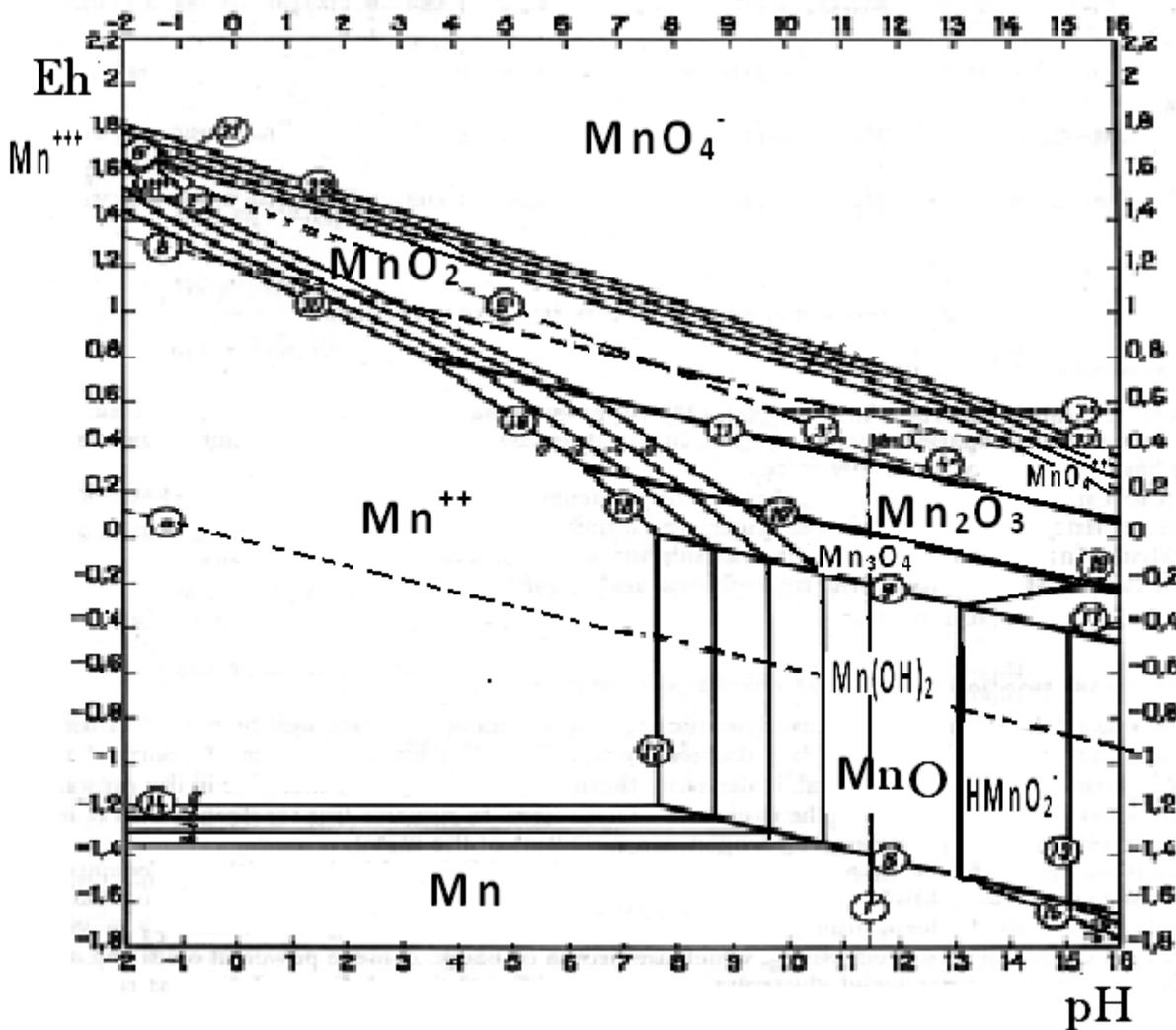


Schéma 1 : diagramme d'équilibre tension-pH de système Manganèse-eau, à 25°C [74].

Tableau : Les différents potentiels des demi-réactions de réductions du manganèse

Demi-réaction	E° / V	Annotation
$\text{Mn}^{\text{IV}} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{\text{III}}$	+1.65	14 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄
$\text{Mn}^{\text{III}} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{\text{II}}$	+1.59	14 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn(s)}$	- 1.180	
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0.564	
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-$	+0.588	
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{s}) (\text{alfa}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.695	
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{s}) (\text{beta}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.679	
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.506	
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51	
$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+2.257	
$\text{MnO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HMnO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.234	
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-$	+0.51	18 °C
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.948	
$\text{MnO}_2(\text{s}) (\text{alfa}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23	
$\text{MnO}_2(\text{s}) (\text{beta}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.22	
$\text{MnO}_2(\text{s}) (\text{gama}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.21	
$\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{OH}^-$	+0.1	
$\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn(s)} + 2\text{OH}^-$	- 1.55	

IV- LES ELECTRODES MODIFIEES

IV-1- Définition et historique

Les électrodes modifiées sont tout matériaux d'électrodes ayant subi un dépôt d'une substance à sa surface. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques (électrochimiques, catalytiques, photochimiques etc...) des espèces adsorbée ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée, dont le but de contrôler la réaction électrochimique qui se déroule à l'interface électrode-électrolyte.

La structure de l'interface électrolyte/électrode [75,76] où s'effectue la réaction électrochimique à une grande importance dans l'orientation de la réaction qui se produit à l'électrode. Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de cette interface permet d'améliorer la réactivité d'une électrochimique. Ceci est rendu possible grâce à la modification de la surface d'une électrode dont laquelle est fixée une espèce chimique.

Les premières électrodes modifiées ont été préparées en 1973 par Lane et Hubbard [77], par adsorption de dérivés éthyléniques sur une électrode de platine. Ces travaux ont été suivis par ceux de Miller [78] en 1975 qui a pu obtenir une introduction asymétrique de la réaction de réduction de cétones à l'aide d'électrodes de carbone modifiées par le greffage covalent de molécules optiquement actives. A la même époque Murray a développé un nouveau procédé (silanisation) permettant d'ancrer une monocouche de réactif sur une surface d'électrode par formation de liaisons covalentes entre les oxydes de surface et l'espèce à fixer [79]. Depuis 1980, les recherches se sont essentiellement orientées vers la préparation d'électrodes modifiées par des espèces déposées non plus sous forme de monocouches mais de multicouches, ce qui est réalisé par le dépôt de films de polymères à la surface des électrodes.

IV-2- TYPES D'ELECTRODES MODIFIEES

IV-2- 1- Electrodes modifiées par un film métallique

En 1986, un groupe de chercheurs dont D. PLETCHER [80-82], qui a utilisé une électrode de carbone vitreux sur laquelle est déposée du nickel métallique par voie électrochimique. Il faut prendre en considération que tout au long de la réaction d'hydrogénation, le renouvellement de la couche de nickel qui se déroule en même temps est constant, ainsi que la reproductibilité de la surface active de l'électrode qui se fait par un

dépôt uniforme du nickel. Cette nouvelle électrode présente un avantage considérable qui réside dans la reproductibilité de la surface active et qui se fait par dépôt uniforme du nickel.

IV-2- 2- Electrode modifiées par des films de polymère

La modification d'électrodes classiques (métaux nobles à titre d'exemple : le platine, le palladium, oxydes conducteurs et semi-conducteurs) par l'immobilisation irréversible d'espèces chimiques à leur surface permet de réaliser des électrodes modifiées (EM). Les espèces organiques utilisés pour la modification de l'électrode sont essentiellement des polymères qui sont soit préalablement formés ou sont formés in-situ par électropolymérisation d'un monomère par oxydation ou réduction.

La modification d'une électrode par un film de polymère peut être réalisée selon deux techniques principales à savoir : le dépôt d'un film de polymère préformé et l'électropolymérisation d'un monomère.

IV-2- 2- a- Dépôt d'un film de polymère préformé

Cette technique consiste à modifier la surface de l'électrode par un film de polymère préalablement synthétisé par voie chimique, soit par trempage de l'électrode dans une solution de polymère, soit par dépôt et séchage d'une goutte de solution de polymère à la surface de l'électrode. Ce dernier reste fixé par adsorption à la surface de l'électrode, à condition que le solvant d'étude ne le solubilise pas. Cette méthode a été par exemple utilisée pour ancrer à la surface d'une électrode de carbone le système quinone/hydroquinone, en plongeant une électrode de carbone dans une solution pyridinique diluée d'un polymétacrylate substitué par des groupes hydroquinones [83]. Le dépôt d'un film de polymère peut être également obtenu par électroprécipitation, lorsqu'une de ses formes (oxydée ou réduite) est insoluble, comme dans le cas du poly (vinyle-ferrocène) [84, 85].

IV-2- 2-b-Polymérisation sous plasma

L'introduction d'un dérivé vinylique dans un plasma d'argon au cours du décapage d'une électrode entraîne la formation d'un film de polymère extrêmement stable et concentré à la surface de cette électrode, cette méthode a été utilisée pour réaliser des dépôts de polyvinylferrocène [86]. Elle est cependant souvent trop destructrice et nécessite que le monomère soit volatil.

IV-2- 2-c-Electropolymérisation

Le dépôt d'un film de polymère à la surface d'une électrode par électropolymérisation d'un monomère est actuellement l'une des méthodes les plus développées. Elle consiste à polymériser un monomère soit par oxydation ou par réduction électrochimique, le polymère insoluble ainsi formé se dépose à la surface de l'électrode sous forme de multicouches de film. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt de nombreux films de polymères par oxydation anodique ou réduction cathodique des monomères contenant des fonctions électropolymérisables, comme le groupement vinylique, les hétérocycles comme le pyrrole le thiophène et en particulier, l'aniline, ou le phénol [84, 87, 88].

Notons que le principal intérêt de la méthode électrochimique est le contrôle direct de la quantité déposée en polymère par coulométrie conduisant également au contrôle de l'épaisseur du film déposé. A ce niveau, il nous paraît utile de signaler que les films de polymère obtenus sont stables, uniformes et fortement adhérents et insolubles dans les solvants organiques.

V- ELECTRODE MODIFIEE PAR INCLUSION DES PARTICULES METALLIQUE DANS DES FILMS DE POLYMERE

Après la déposition par électropolymérisation d'un film de polymère sur une électrode de carbone, l'incorporation des particules de métaux dans des films polymériques de type poly (pyrrole-alkylammunium) est essentiellement réalisée selon deux méthodes résumées dans le schéma 6 suivant :

Méthode A: Réduction électrochimique directe

C'est une réduction électrochimique directe à potentiel imposé $-0,2$ V/ECS de l'électrode modifiée dans une solution aqueuse de K_2PdCl_4 sans passer par l'étape intermédiaire d'échange d'ion pour précipiter le palladium sous forme de particules métalliques dans le film de polymère (schéma 6, méthode A).

Méthode B : Réduction après une étape d'échange d'ions

Cette méthode consiste à une simple immersion de l'électrode modifiée dans une solution aqueuse de K_2PdCl_4 . Les anions $PdCl_4^{2-}$ s'échangent alors avec les contre ions ClO_4^- présent initialement dans le film de polymère. Après lavage à l'eau pour éliminer l'excès des anions $PdCl_4^{2-}$ non retenus dans le film, cette dernière est ensuite réduite dans une solution aqueuse exempte de palladium pour précipiter les particules de palladium sous forme

métallique dans le film de polymère. Le processus d'incorporation peut être répété plusieurs fois pour augmenter la quantité de catalyseur.

Il est à noter que cette méthode conduit à une meilleure distribution des particules dans le film de polymère (schéma 6, méthode B).

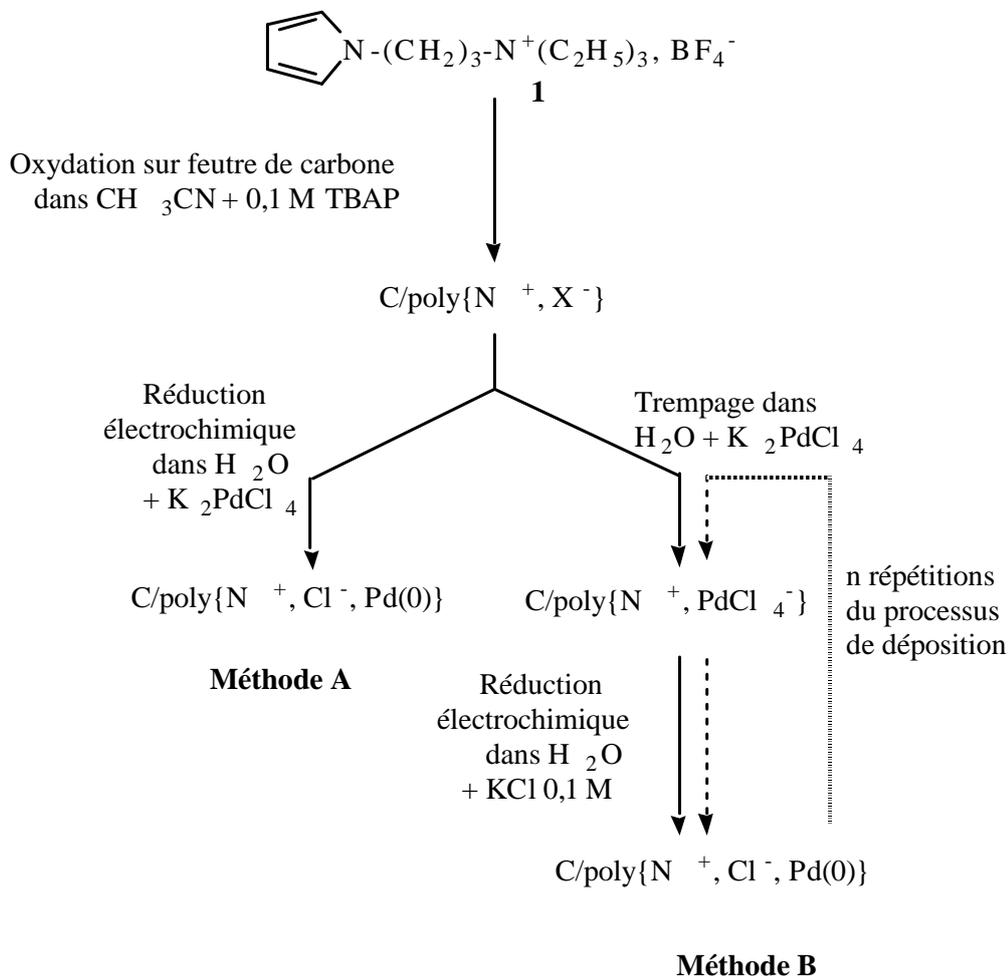


Schéma 2 : Les deux techniques de préparation d'une électrode $\text{C/poly N}^+ - \text{Pd}(0)$ [89,90] ;
 (A) réduction électrochimique directe ; (B) Réduction après une étape d'échange d'ions.

VI- APPLICATIONS DES ELECTRODES MODIFIEES

L'intérêt d'une électrode modifiée est lié au fait qu'elle acquerre les propriétés chimiques, électrochimiques et optiques des réactifs que l'on dépose à sa surface. De ce fait, les domaines d'application sont multiples [91] tels que l'électrosynthèse [92], l'électrocatalyse [93], et en particulier L'hydrogénation électrocatalytique, que nous illustrons dans le paragraphe suivant.

VI-1- Electrocatalyse

Les processus d’oxydation ou de réduction électrochimique par échange électronique direct entre une électrode métallique et un substrat en solution, dépendent principalement du potentiel d’oxydation ou de réduction de ce substrat à l’électrode. Cependant cette réaction peut être difficile ou même impossible pour des raisons cinétiques (encombrement stérique, passivation de l’électrode etc....) ou dans le cas où le potentiel d’oxydation ou de réduction se trouve hors du domaine de stabilité du solvant. La catalyse électrochimique apporte une solution à ce problème en faisant intervenir dans la réaction un médiateur redox M ou un catalyseur qui va jouer le rôle de transporteur d’électrons entre l’électrode et le substrat, il permettra d’accélérer la cinétique de diminuer le potentiel auquel s’effectue l’oxydation ou la réduction et de faciliter l’adsorption du substrat à la surface de l’électrode (schéma 7).

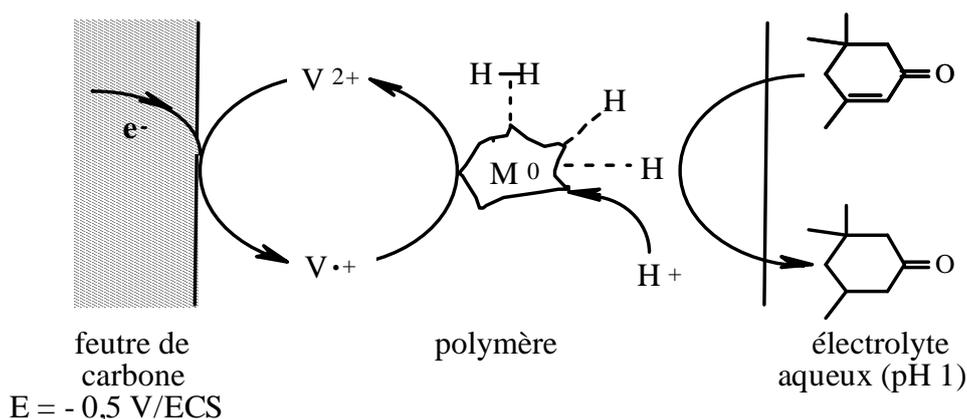


Schéma 3 : transfert électronique indirect entre une électrode et un substrat par l’intermédiaire d’un médiateur M (exemple d’une réduction)

VII- MATERIAUX COMPOSITES A BASE DU BIOXYDE DE MANGANESE ET D’UN FILM DE POLYMERE

De nos jours, la recherche de nouveaux matériaux composites à base de film de polymère et contenant du bioxyde de manganèse connaît un essor considérable. Parmi les travaux effectués on peut citer ceux réalisés par Hwang et ses collaborateurs [94] qui consistent en la fabrication et la caractérisation d’une cathode composite polyaniline et bioxyde de manganèse pour une nouvelle batterie rechargeable au lithium-polymère. Les propriétés électrochimiques, le coefficient de diffusion des ions lithium dans la cathode et

l'interface entre l'électrolyte solide polymère et la cathode ont été étudiées par voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance. Cette batterie a une capacité de projection plus élevée que la batterie Li/polyaniline et la batterie Li/MnO₂.

Wenbin et ses collaborateurs [95] ont fabriqué des électrodes nanocomposites par la distribution des nanoparticules de MnO₂ dans un film de polyaniline, pour des applications dans les condensateurs électrochimiques. L'analyse thermogravimétrique et la spectroscopie d'infra rouge (FTIR) ont révélé que la composition de polyaniline et du MnO₂ peut être contrôlée en modifiant le temps de polymérisation. Il a été démontré que ce matériau a une grande capacité spécifique et aussi une amélioration de la densité charge-décharge de courant par rapport à celle de polyaniline pure et du matériau MnO₂.

Le dépôt de films minces d'oxyde de manganèse et de polyaniline, par voie chimique sur une électrode de carbone poreux par oxydation d'un d'aniline et d'une solution de KMnO₄, conduit à une meilleure stabilité de la capacité. Cette stabilité de ces films a été étudiée par voltammétrie cyclique. L'étude des propriétés redox de la couche mince MnO₂-polyaniline a montré que cette dernière présente un comportement idéal et capacitif dans une solution de sulfate sodium [96].

L'électrodéposition de la polyaniline et du bioxyde de manganèse (MnO₂) sur le carbone a été menée par Li-Jie Sun et Xiao-Xia Liu [97], à partir d'une solution d'aniline et de sulfate de manganèse pour donner des films hybrides de la polyaniline (PANI) et du bioxyde de manganèse (PANI/MnO₂). La présence du bioxyde de manganèse modifie la morphologie et les propriétés de la polyaniline (PANI). Ils ont remarqué que la codéposition de la PANI avec le MnO₂ a eu des effets importants sur la morphologie des films obtenus (morphologie fibreuse au lieu d'un granulaire de PANI). Ces films ont montré une augmentation des capacités spécifiques, offrant la possibilité d'application de ces derniers dans des supercondensateurs.

En 2003, Zhang et ses collaborateurs [98], ont préparé des cellules de Zn/MnO₂ à l'état solide en utilisant un polymère électrolyte alcalin préparé à partir d'une solution aqueuse de poly[vinyl alcool] et d'hydroxyde de potassium. Des décharges galvanostatiques et des mesures d'impédance électrochimique ont été utilisées pour examiner les performances électrochimiques prototype des cellules. Les résultats ont démontré que la cellule Zn/MnO₂ présentait de bonnes caractéristiques de décharge et de stabilité.

En 2007, Emerson et ses collaborateurs [99] ont préparés des électrodes composites par électrodéposition d'oxyde de manganèse sur un substrat de titane modifié par un film de poly [3-méthyl thiophène] déposé par voie galvanostatique. L'étude comparative de ce matériau composite avec celle de titane modifiée par une couche de bioxyde de manganèse (Ti/MnO₂) par voltammétrie cyclique et par microscopie électronique à balayage a montré une amélioration très significative de la capacité spécifique de l'oxyde en raison de la présence du film de polymère. Les micrographies des échantillons montrent que le revêtement par le film conduit à des changements très importants dans la morphologie d'oxyde déposé. Ci qui conduit à une amélioration des propriétés de stockage de charge. A la même année, d'autres travaux ont été effectués, il s'agit de la préparation d'un composé de nanotube de carbone (CNT) / polypyrrole / MnO₂ hydraté par une méthode chimique [100].

Des électrodes composites MnO₂-polypyrrole ont été synthétisées par Hashmi et ses collaborateurs [101] pour la fabrication des supercondensateurs d'oxydo-réduction électrochimique avec d'électrolytes différents. Les condensateurs obtenus ont été caractérisés à l'aide des méthodes galvanostatiques (charge-décharge). Ils ont montré que tous les supercondensateurs à l'état solide basés sur les électrodes composites MnO₂-polypyrrole et le gel comme électrolyte donnent des valeurs stables de la capacité de décharge pour des densités de courant différentes.

En 2008, Sharma et rastogi [102] ont préparé des nanocomposites à base de polypyrrole et de bioxyde de manganèse (MnO₂/ PPy) comme un matériau d'électrode par la synthèse électrochimique de MnO₂ dans les films de polypyrrole. Ils ont démontré que la Co-déposition de MnO₂ et du polypyrrole (PPy) conduit à une matrice poreuse de polypyrrole permettant d'avoir des surfaces spécifiques très élevées et une activité remarquable du matériau, en raison des nanoparticules MnO₂ formées. Le bioxyde de manganèse nucléé sur les chaînes contribue à l'amélioration de la conductivité et de la stabilité du matériau nanocomposite, grâce aux interactions entre les chaînes de polymère. L'étude de spectroscopie des photoélectrons a montré l'existence de deux états d'oxydation de manganèse le Mn (II) et le Mn (IV). Ils ont aussi montré que le MnO₂/PPy comme matériau d'électrode nanocomposite améliore la capacité spécifique, la stabilité de charge et décharge et également les propriétés d'oxydo-réduction pour des applications dans les hautes densités d'énergie supercondensateurs.

Une autre méthode de préparation du matériau composite a été effectuée par Ali ses collaborateurs [103]. Il s'agit d'un composite formé à base de bioxyde de manganèse sous

différentes variantes (αMnO_2 , βMnO_2 et LiMn_2O_4) et d'un film de polypyrrole obtenu par l'injection de pyrrole liquide dans une solution acide contenant une poudre de bioxyde de manganèse comme un agent oxydant. La teneur en bioxyde de manganèse dans les composites augmente avec la quantité de bioxyde de manganèse en suspension dans le bain de polymérisation. Ce type de matériaux a été utilisé comme cathode active pour les batteries rechargeables au lithium.

REFERENCES

- [1]- H. Lethy; *J. Chem. Soc*; 15 (1962) 161.
- [2]- J. Heinze, *Topics in current chemistry*.152 (1990) 1.
- [3]- F. Goppelsroeder, *compt. Rend*; 82, 331 (1976) 1392.
- [4]- A. Dall'olio, Y. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi et C. R. Hebd. *Séances. Acad. Sci. Ser* ; 267 (1968) 433.
- [5] - A. F. Diaz, K. K. Nanazawa et G. P. Gardini. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1979) 635.
- [6] - G. Tourillon, F. Garnier. *J. Electroanal.Chem.* 135 (1982) 173.
- [7] - H. Shirahawa, E.J. Louis, A G .Mac Diarmid, CK. Chiang et A. F. Heeger. *J. Chem. Soc. Chem. Commun* (1977) 578.
- [8]- C. K. Chiang, A. F. Heeger, Y. W. Park, H. Shirekawa, E. J Louis et A.G. Mac. Diarmid. *J. Chem .Phys*; 69 (1977) 5098.
- [9]- S. Roth, D. Carroll, Wiley VCH. Berlin. Germany. 1995.
- [10]- A. R.Brown, C. P.Jarrett, D. M. Leeuw, d. Matters et M. Synth. *Met*; 37 (1997) 88.
- [11] - F. Garnier, G. Horowitz, X. Peng et D. Fichou, *Adv. Mater*; 2, 592 (1990) 594.
- [12] - F. Garnier. *Chem. Phys*;227, 253 (1998) 262.
- [13] - H. Katz, *E. J. Mater. Chem*; 7, 369 (1997) 376.
- [14] - A. J. Salih, J. M. Marshall et J. M. Maud, *J. Non-crystalline Solids*, 227 (1998) 1244.
- [15] - Z. Bao, A. Dodabalapur, A. Lovinger, *J. Appl. Phys. Lett*; 69, 4108 (1996) 4110.
- [16] - M. J. Sailor, C. L. Curtis, *Adv. Mater*, 6, 688 (1994) 692.
- [17] - F. Blockhuys, C. Peten, M. D. Wit et H. Geise, *J. Synth. Met* ; 84, 347 (1997) 348.et A.G. Mac. Diarmid ; *J. Chem. Phys.*, 69, 5098.
- [18]- Mc. Quade, D. T. Pullen et A. E. Swager, *T. M. Chem. Rev*; 100, 2537 (2000) 2574.
- [19]- M. D. Wit, E. Vanneste, H. Geise et J. Nagels, *L. J. Sensors Actuators*, B 50,164 (1998) 172.
- [20]- D. Mühlbacher, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, B. V. Kotov, V. I. Berendyaev, I. Rumyantsev et B. M. Hummelen, *J. C. Synth. Met*; 121, 1609 (2001) 1610.
- [21]- E. Peeters, P.A. v. Hal, J.Knol, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen et R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. B*, 104, 10174 (2000) 10190.
- [22]- C. J. Brabec, N. S. Saricifti, *Materials today*. 3, 5 (2001) 8.
- [23]- J.-F. Nierengarten, *Materials today*. 4, 16 (2001) 18.

- [24]- T. Mikayama, H. Matsuoka, M. Ara, K. Uehara, A. Sugimoto et K. Mizuno. *Solar Energy Materials & Solar cells*, 65, 133 (2001) 139.
- [25]- A. O. Kodolbas, A. Eray et Ö. Öktü, *Solar Energy & Solar Cells*. 325 (2001) 337.
- [26]- G. Kobmehl, F. D. Hppe. *Liq. Cryst*; 22, 137 (1997) 144.
- [27]- T. Miteva, L. Palmer, L. Kloppenburg, D. Neher et U.H.F. Bunz, *Macromolecules*, 33, 656 (2000) 654.
- [28]- A. Kraft, A. C. Grimsdale et A. B. Holmes. *Angew. Chem. Int. Ed*; 37, 402 (1998) 428.
- [29]- P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown et R. H. Friend. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 32 (1992) 33.
- [30]- R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos et J. L. Brédas. *Nature*, 121 (1999) 128.
- [31]- J. D. McNeill, D. B. O'Connor, D. M. Adams, P. F. Barbara et S. B. Kämmer, *J. Phys. Chem. B*, 105, 76 (2001) 82.
- [32]- Y. H. Kim, S. C. Jeoung, D. Kim. *Chem. Mater*; 12, 1067 (2000) 1070.
- [33]- J.-M. Raimundo, P. Blanchard, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, L. Michaux et J. Roncali. *Chem. Commun*, 1597 (2000) 1598.
- [34]- Ng KM, L. Wang, L. M. Yu. *Chem. Mater*; 12, 2988 (2000) 2995.
- [35]- M. Mladenova, L. Ventelon, Blanchard-Desce et M. Tetrahedon. *Lett*, 40, 6923 (1999) 6926.
- [36]- B. Wang, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc*, 119, 12 (1997) 21.
- [37]- Laboratoire d'Electronique Moléculaire Organique & Hybride **MAG'MAT** | N°18 / AVRIL (2006) JUIN.
- [38]- S. Etienne, L. David ; *Introduction à la physique des polymères*, Dunod, Paris, (2002).
- [39]- J. Rodriguez, H. J. Grande, T.F. Otero, Polypyrroles: from basic research to technological applications. In: Nalwa HS (ed) *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, Vol. 2, Chapitre 10. John Wiley and sons, Toronto, Canada, p. 415 (1997) 168.
- [40]- J. R. Reynolds, P. A. Poropatic, R. L. Toyooka, *Synth. Met.* 18, 95 (1987) 100.
- [41]- S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie et G. Sabouraud. *Chemical Society Reviews*, 29, (2000) 283.
- [42]- J. Heinze, *Electronically conducting polymers, topics in current chemistry, Electrochemistry IV*. 15, 21 (1990) 47.
- [43]- E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 149, (1983) 101.

- [44]- Y. Kajiya, R. Tsuda et H. Yoneyama. *J. Electroanal. Chem*; 301, 155 (1991) 164.
- [45]- R. Bittihn, G. Ely, F. Woefltler, H. Munstedt, Naarmann et H. Naegele. *Makromol. Chem. Makromol. Symp*; 8, 51 (1987) 59.
- [46]- N. V. Bhat, V. B. Shaikh. *J. Appl. Pol. Sel*; 53, 187 (1994) 191.
- [47]- A. Kaynak, J. Unsowrth, R. Clout, A S. Mohan et G. E. Bears, *J. Appl. Polym. Sci*; 54, 269 (1994) 278.
- [48]- R. V. Gregory, W. C. Kimbrell et H. H. Kuhn. *Synth. Met*; 28, 823 (1989) 835.
- [49]- K. Beator, B. Bressel, H.-J. Grapentin. *Metallobenflache*, 46, 384 (1992) 389.
- [50]- P. Audebert, G. Bidan, M. Lapkowski. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 887 (1986) 889.
- [51]- H. Mao, P. Pickup. *J. Electrocutai. Chem.* 265, 127 (1989) 142.
- [52]- H. S. Nalwa, L. R. Dalton, W. F. Schmidt, J. G. Rabe., *Polym. Commun.* 27 (1985) 240.
- [53]- J. H. Collier, J. P. Camp, T. W. Hudson et C. E. Schmidt. *J. Biomed. Mater. Res.* 50, 574 (1999) 584.
- [54]- B. Garner, A. Georgevich, AL, Liu, L. Hodgson et G.G. Wallace. *Biomed. Mater. Res.* 44, 121 (1999) 129.
- [55]- S. Meng, M. Rouabhia, G. Shi et Z. Zhang. *J. Biomed. Mater. Res.* Epub ahead of print. (2008)
- [56]- G. Shi, M. Rouabhia, Z. Wang, L. H. Dao et Z. Zhang. *Biomaterials.* 25, 2477 (2004) 88
- [57]- Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement (CCMRE).
Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada. Préparé par le groupe de travail sur les recommandations pour la qualité de l'eau, mars (1987).
- [58]- Goldsztaub.-*Thèse* Paris (1934). Tables annuelles des constantes et données numériques, Gauthier-Villars, éditeur, Paris (1932).
- [59]- G. R. Carnot. *Bull. Soc. Chim*; [3], 17,753 (1897) 786.
- [60]- G. R. Carnot. *Bull. Soc. Chim*; 107, 999 (1888) 1150.
- [61]- G. R. Carnot. *Bull. Soc. Chim*; 1 (1889) 279.
- [62]- G. R. Carnot. *Bull. Soc. Chim*; [3], 3 (1890) 674.
- [63]- Gorgeu. *Bull. Soc. Chim*; 1 (1890) 781.
- [64]- G. R. Carnot. *Bull. Soc. Chim*; [3], 9(1893), 214.
- [65]- G. R. Carnot. *Bull. Soc. Chim*; (1893) 613.
- [66]- P. Pascal. *Traité de chimie minérale*, 9, 460.
- [67]- P. Pascal. *Traité de chimie minérale*, 9, 507.
- [68]- Z. Cocosinschi, *Anorg. Chem*; 186 (1930) 176.

- [69]- B. Botiger. *Chem.Centm*; (1880) 351.
- [70]- Berthier. *Ann.Ch.Ph.* [2], 20 (1822)187.
- [71]- R. Lide . David, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc*, 90e éd. Relié, 2804 p. (ISBN 978-1-420-09084-0) (2009).
- [72]- Dioxyde de manganèse, Récupérée de [wikipedia.org/wiki/Dioxyde de manganèse](http://wikipedia.org/wiki/Dioxyde_de_manganèse).
- [73]- Wadsley et Walkley. Rev. Pure et appl. *Chem.* (Australia).1 n° 3 (1951) 203.
- [74]- M. Pourbaix, *atlas d'équilibre électrochimique à 25°*, Ed.G.Villars, PARIS (1963).
- [75]- A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakaw, *Chemica. Scripta*; 17,115 (1981) 120.
- [76]- J. Prejza, I. Lundstrom, T. Skotheim, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1685 (1982) 1689.
- [77]- R.F. Lane et A.T. Hubbard ; *J. Phys Chem.*, 77 (1973) 1411.
- [78]- B.F. Watkins, J.R. Behling, E. Kariv et L.L. Miller ; *J. Amer.Chem.Soc.*, 97 (1975) 3549.
- [79]- R. Moses, L. Wier et R.W. Murray ; *Anal. Chem.*, 47 (1975) 1882.
- [80]- A. Zouaoui ; *Thèse de magister*, Université de Sétif (1991).
- [81]- L. Troost ; *Elementaire de chimie*, Paris.
- [82]- F. Revrchon ; *Techniques d'ingénieur*, Génie chimique des matériaux usines Parie, J5.
- [83]- C. Degrand et L. L. Miller; *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5728.
- [84]- A. Merz, A. J.Bard, *J. Am. Chem. Soc*; 100 (1978) 3222.
- [85]- A. Merz, *Electrochemistry, IV, Topics in Current Chemistry*, Editeur E. Steckhan, Springer Verlag, Berlin, 152 (1990) 90.
- [86]- J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, F. T. Van, P. Angibeaud, J. P. Utile, *Adv. Mater*; 511 (1992) 513.
- [87]- M. Kaneko, D. Wörhle, *Electrochemistry IV, Advances in Polymer Sciences*, 84, Springer, Berlin (1988) 141.
- [88]- H. D. Abruna, Coord. *Chem. Rev*; 86 (1988) 135.
- [89]- I.M. F.DE.Oliviera;J.C.Moutet, S.Hamar.Thibault; *J.Mater.Chem*; 2 (1992) 167.
- [90]- M. J. Lain,D. Pletcher ; *electrochimica. Acta*; 32 (1987) 109.
- [91]- L. Coche. *Thèse: Université Joseph Fourier Grenoble*, I (1987) 131.
- [92]- G. Bellot, S. Desjarsins et J. Lessad. *Tetrahedrom; Lett*, 25 (1984) 5347.
- [93]- C. P. Andrieux, J. M. Dumas Bouchiat et J. M. Saveant ; *J. electroanal. Chem.*, 87 (1978) 39.
- [94]- K.S. Hwang, C.W. Lee, T.H. Yoon, Y.S. Son. *Journal of Power Sources*, 79,225 (1999) 230.

- [95]- Ni. Wenbin, Dengchao Wang, Zhongjie Huang, Jianwei Zhao, Guoeng Cui. **Materials Chemistry and Physics**, 124, 1151 (2010) 1154.
- [96]- Zhanghua Zhou, Naicai Cai et Yunhong Zhou. **Materials chemistry and Physics**, 94, 371 (2005) 375.
- [97]- Li-Jie Sun, Xiao-Xia Liu. **European Polymer Journal**, 44, 219 (2008) 224.
- [98]- G.Q. Zhang, X.G. Zhang. **Solid State Ionics**, 160, 155 (2003) 159.
- [99]- C. Rios. Emerson, V. Rosario. Adriane, M.Q. Mello .Regina et Liliana Micaroni. **Journal of Power Sources**, 163, 1137 (2007) 1142.
- [100]- S.R. Sivakkumar, Jang Myoun Ko, Dong Young Kim, B.C. Kim, G.G. Wallace. **Electrochimica Acta** , 52, 7377 (2007) 7385.
- [101]- S.A. Hashmi et H.M. Upadhyaya. **Ionics** 8, 272 (2002) 276.
- [103]- R.K. Sharma, A.C. Rastogi, S.B. Desu. **Electrochimica Acta**, 53, 7690 (2008) 7695.
- [103]- Ali H. Gemeay, Hiroshi Nishiyama, Susumu Kuwabata et Hiroshi Yoneyama. **J. Electrchem. Soc**; 142, 4190 (1995) 4195.

Chapitre II

METHODES ET TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

Ce chapitre est consacré à la description des produits chimiques, les cellules de mesures et les électrodes ainsi que les réactifs chimiques utilisés et les techniques électrochimiques et spectroscopiques utilisées pour préparer des électrodes modifiées par des films des polymères contenant de particules de MnO_2 .

I- PRODUITS CHIMIQUES

I-1- Solvants et électrolytes support

En milieu aqueux, le solvant utilisé est l'eau bi-distillée et l'électrolyte support est le sulfate de sodium (Na_2SO_4). C'est un produit Prolabo (R.P).

En milieu organique, le solvant utilisé est l'acétonitrile (CH_3CN , Prolabo) et l'électrolyte support est le perchlorate de lithium (LiClO_4 , Fluka).

I-2- Réactifs utilisés

Le monomère utilisé pour déposer les films à la surface de l'électrode est l'acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque (symbolisé dans le texte sous PAB) est synthétisé au laboratoire Electrochimiques Organique et de Photochimie Redox, Université Joseph Fourier de Grenoble dont la structure est représentée dans la figure 1 avec une concentration de $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Pour l'incorporation du bioxyde de manganèse dans les films de polymère, nous avons utilisé le sel de manganèse (sulfate de manganèse mono hydraté $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

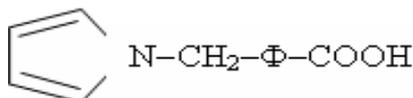


Figure 1: Structures de l'acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque

II- CELLULES DE MESURE ET ELECTRODES

Les expériences ont été effectuées dans une cellule de volume de 50ml pour le milieu aqueux et 10 ml pour le milieu organique. L'électrode de travail est un disque de carbone vitreux de $0,07 \text{ cm}^2$ de surface (3mm de diamètre). Elle est polie avec une préparation diamantée ($1\mu\text{m}$), puis elle est rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier joseph, avant chaque manipulation.

L'électrode de référence pour le milieu organique est le système Ag/Ag^+ (10^{-2}M) constitué d'un fil d'argent plongé dans une solution de nitrate d'argent (10^{-2}M) dans l'acétonitrile 0,1M en électrolyte support. En milieu aqueux, nous avons utilisé l'électrode au

calomel saturée (ECS). Pour toutes les expériences, l'électrode Auxiliaire (contre électrode) est un fil de platine.

L'appareillage utilisé pour la voltampérométrie cyclique, la coulométrie et la spectroscopie d'impédance est le Voltalab 40 (PGZ 301) piloté par un logiciel voltamastère de marque Radiomètre.

III- TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

III-1- TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

III-1-1- Voltampérométrie cyclique

1- Définition

La voltamétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, anions) et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [1].

2-Principe

La voltampérométrie cyclique permet de connaître le comportement redox d'un système, en particulier dans le cas des composés de coordination. Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_i (potentiel initial) et E_f (potentiel final). Avec une vitesse de balayage v , nous avons, dans le cas de l'oxydation, $E(t)=E_i +vt$ (balayage aller) et $E(t)=E_i-vt$ (balayage retour), le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction.

D'après le voltampérogramme obtenu dans le cas d'un système réversible (Figure 2), on déduit les paramètres i_{pc} et i_{pa} correspondant respectivement au courant de pic cathodique et au courant de pic anodique ainsi que les deux potentiels associés E_{pc} et E_{pa} . Le rapport $[Ox]/[Red]$ à la surface de l'électrode obéit à tout moment à l'équation de Nernst :



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{(Red)} \quad (2)$$

R : constante des gaz parfaits, F : constante de Faraday, T : température absolue et E^0 : potentiel standard, (Ox) et (Red), ils sont respectivement les activités relatives des espèces oxydante et réductrice.

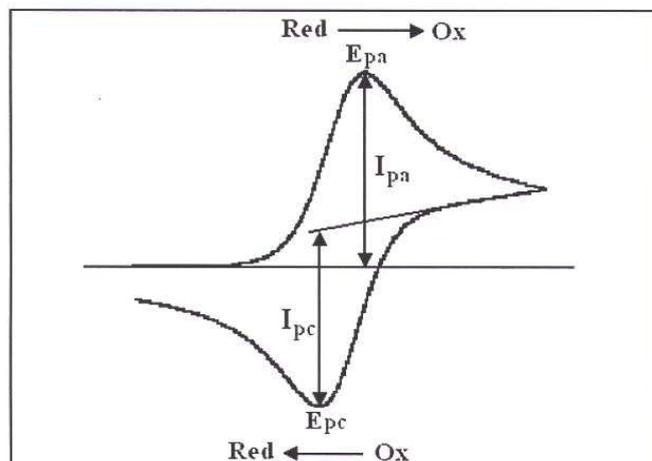


Figure 2 : Voltampérogramme cyclique pour un couple Ox-Red réversible

Au départ, seule l'espèce Red est en solution, le potentiel initial est choisi pour qu'aucune conversion électrochimique n'ait lieu. Lorsque le potentiel augmente, l'équation de Nernst impose l'augmentation de la concentration en espèce Ox et on observe donc une augmentation du courant anodique au fur et à mesure que la conversion Red /Ox se fait. Le courant augmente jusqu'à ce que le potentiel devienne suffisamment positif pour que la concentration en Red soit négligeable à la surface de l'électrode. A ce moment, l'intensité diminue car la concentration en Red est uniquement maintenue par la diffusion depuis la solution.

La comparaison de l'allure des courbes cathodiques et anodiques permet de déterminer si l'échange électronique à l'électrode correspond à un processus réversible ou non. Ainsi, lorsque l'échange électronique à l'électrode de travail est suffisamment rapide et que les coefficients de diffusion des formes oxydante et réductrice sont voisins, le couple est électrochimiquement réversible. Dans ce cas, le potentiel standard apparent E'^0 est égal à $(E_{pa} + E_{pc})/2$. La séparation entre les deux pics permet de déterminer le nombre n d'électrons échangés au cours de la réaction. En effet, lors de balayages en potentiels successifs, i_{pc} décroît et i_{pa} croît jusqu'à l'obtention d'un régime stationnaire. Dans ces conditions, à 25 °C, nous avons : $DE_p = E_{pa} - E_{pc} = 0,059/n$. De plus, si les produits et réactifs sont stables, on doit avoir $i_{pa}/i_{pc} = 1$.

Dans le cas d'un système irréversible, DE_p est supérieure à $0,059/n$ et le rapport i_{pa}/i_{pc} est différent de 1. En effet, d'autres facteurs sont responsables de l'augmentation de DE_p tels que la vitesse de balayage, le potentiel d'inversion et la chute ohmique qui n'est pas toujours négligeable dans les milieux non aqueux. Néanmoins, la valeur $(E_{pa} + E_{pc})/2$ permet de donner une valeur approximative réaliste du potentiel du système redox étudié [2], permettant de montrer l'influence des différents substituants et la nature des atomes coordonnés sur le pouvoir oxydo-réducteur de ces composés.

3-Avantages de la voltampérométrie

Parmi les principaux avantages de la voltammétrie cyclique on peut citer :

- La rapidité des mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur l'étendue de potentiel balayé.
- L'étude de la réoxydation des produits formés aux électrodes.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses.

III-1-2- La chronocoulometrie

Cette technique consiste à intégrer le courant pour obtenir la charge échangée en fonction du temps, $S(t)$. Elle a été développée par Anson et ses collaborateurs et elle est largement utilisée à la place de la chronoampérométrie car elle présente des avantages expérimentaux importants [3].

III-1-2- 1- Principe de la chronocoulométrie

La chronocoulométrie est basée sur la loi de Faraday et sa mise en oeuvre si la réaction électrochimique satisfait aux trois conditions suivantes :

- sa stoechiométrie doit être connue ;
- elle doit être une réaction simple ou du moins elle ne doit pas donner lieu à des réactions parallèles de stoechiométrie différente ;
- elle doit s'effectuer dans le cas où la totalité de l'électricité est dépensée pour la réaction d'électrode considérée, c'est-à-dire lorsque le rendement en courant de cette réaction est égale à 100% [4].

La quantité d'électricité mise en jeu dans l'électrolyse est déterminée par la relation :

$$Q_t = Q_e + Q_r \quad (3)$$

où

Q_e : Quantité d'électricité dépensée pour la réaction

Q_r : quantité d'électricité résiduelle.

La quantité de substance électrolysée est déduite de la mesure du nombre de coulombs consommé au cours de l'électrolyse, l'électrode de travail est maintenue à un potentiel constant par rapport au potentiel de l'électrode de référence. Puisque le potentiel de l'électrode de travail est la variable fondamentale qui régit, dans la plupart des cas, le cours d'un processus électrolytique. Les méthodes à potentiel contrôlé sont les mieux adaptées aux macroélectrolyses [5]. La variation du courant instantané i_t obéit alors à une loi, en fonction du temps t , de la forme [4] :

$$i_t = i_o \exp(-at) \quad (4)$$

où

i_o valeur de l'intensité du courant au temps initial $t = 0$

La constante de vitesse a , homogène à l'inverse d'un temps, est égale à :

$$a = k_D (S/V) \quad (5)$$

où

S : surface de l'électrode de travail,

V : volume de la solution,

k_D : constante de diffusion.

L'intégration, relativement au temps, de i_t , conduit à la quantité d'électricité Q_t :

$$Q_t = \int i_t dt = \int i_o \exp(-at) dt = (i_o/a) [1 - \exp(-at)] = (i_o - i_t)/a \quad (6)$$

où

$$t = i_o - a Q_t \quad (7)$$

III-1-2- 2 Avantage de la chronocoulométrie

Le signal mesuré augmente souvent avec le temps et par suite, les mesures effectuées plus tard sur le courant sont beaucoup plus accessibles expérimentalement, elle conduit à de meilleurs rapports signal/bruit.

L'intégration amène à une diminution d'un bruit aléatoire sur les transitoires de courant et les enregistrements en chronocoulométrie sont plus nets. On peut distinguer, parmi les composantes de $Q(t)$, celle dues à la charge de la double couche, des réactions à l'électrode d'espèces adsorbées et de celles résultantes des réactions électrochimiques d'espèces transportées par diffusion [3].

III-2- TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

III-2-1- Spectroscopie d'impédance

1- Définitions et principe

La spectroscopie d'impédance vise à obtenir l'impédance électrique d'un dispositif sur une large gamme de fréquence tout au long de la caractéristique de polarisation [6]. Cette impédance n'a de sens que pour une alimentation sinusoïdale, elle est égale à :

$$z(\omega) = \frac{V}{I} e^{j\varphi} \quad (8)$$

où V et I sont les amplitudes (ou les valeurs efficaces) de la tension aux bornes du système et du courant qui le traverse, ω est la pulsation et φ est le déphasage (positif si le courant est en retard sur la tension) entre les ondes sinusoïdales de tension et de courant.

La relation (8) n'a de sens que si le système a un comportement linéaire, ce qui n'est généralement pas le cas pour de nombreux systèmes. Dans un système non linéaire, si l'entrée imposée (v ou i) est effectivement sinusoïdale, l'autre grandeur ne l'est pas. Pour continuer à parler d'impédance, il faut que la grandeur résultante (i ou v) puisse être considérée comme sinusoïdale. On est ainsi amené à définir une impédance autour d'un point de fonctionnement en considérant des perturbations sinusoïdales de petites amplitudes. On parle alors d'analyse petits signaux (figure 3). Si on applique une perturbation sinusoïdale sur la composante continue de la tension, l'expression totale de celle-ci devient :

$$V(\omega t) = V_0 + \Delta V \cdot \sin(\omega t) \quad (9)$$

L'intensité du courant mesuré sera déphasée de φ , son expression sera de la forme suivante :

$$I(\omega t) = I_0 + \Delta I \cdot \sin(\omega t - \varphi) \quad (10)$$

L'impédance autour du point de fonctionnement (I_0, V_0) a alors pour valeur:

$$z(\omega) = \frac{\Delta V}{\Delta I} e^{j\varphi} \quad (11)$$

où ΔV et ΔI sont respectivement les amplitudes de l'ondulation de la tension superposée sur la composante continue et du courant qui la traverse et φ est le déphasage entre les ondes sinusoïdales de tension et de courant. Cette impédance peut s'écrire sous la forme d'un nombre complexe où apparaissent les parties réelle et imaginaire :

$$Z(\omega) = R_e(Z(\omega)) + j.Im(Z(\omega)) \quad (12)$$

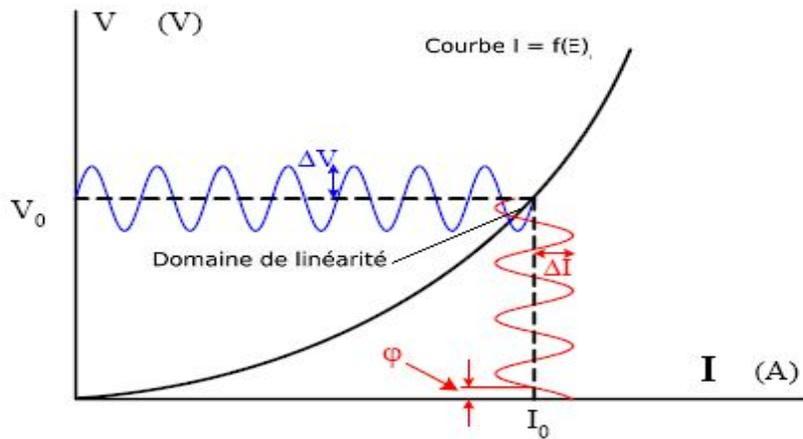


Figure 3 : Principe de la linéarisation autour d'un point de fonctionnement.

2- Diagramme d'impédance totale

Compte tenu de l'intervention, à l'interface électrode/électrolyte, d'un courant capacitif et d'une résistance R_S , la grandeur mesurable est l'impédance totale exprimée par la relation :

$$Z = R_i + \frac{Z_F}{1+j\omega C_{dl}Z_F} = R_S + Z_F \frac{1-j\omega C_{dl}Z_F}{1+(\omega C_{dl}Z_F)^2} \quad (13)$$

Or Z_F tend vers R_{tc} lorsque la fréquence est élevée. Alors l'équation :

$$Z = \frac{\Delta \bar{E}}{\Delta \bar{I}} = \frac{\Delta \bar{E}_1 + \Delta \bar{E}_2}{\Delta \bar{I}} = Z_1 + Z_2 \quad (14)$$

Devient :

$$Z = R_S + R_{tc} \frac{1-j\omega C_{dl}R_{tc}}{1+(\omega C_{dl}R_{tc})^2} \quad (15)$$

Ou les composantes réelle, Z_{re} , et imaginaire, Z_{Im} , de l'impédance peuvent s'exprime par:

$$Z_{re} = R_S + \frac{R_{tc}}{1+(\omega C_{dl}R_{tc})^2} \quad (16)$$

$$Z_{Im} = \frac{\omega C_{dl}R_{tc}^2}{1+(\omega C_{dl}R_{tc})^2} \quad (17)$$

L'équation de l'impédance, équation :

$$Z(\omega) = Z_R(\omega) + Z_C(\omega) = R + \frac{j}{C\omega} \quad (18)$$

Est l'équation d'un demi-cercle de diamètre R_{tc} dont les extrémités, sur l'axe des réels, sont les points d'abscisse R_s et $R_s + R_{tc}$. La fréquence à laquelle correspond le sommet du demi cercle a pour valeur

$$f_c = \frac{1}{2\pi C_{dl} R_{tc}} \quad (19)$$

Comme illustre le (figure 4), le diagramme de Nyquist du circuit de Randles comprend un demi cercle dû à la résistance de transfert de charge R_{tc} et à la capacité de la double couche C_{dl} . Aux basses fréquences, l'impédance de Warburg est prédominante et le diagramme devient linéaire avec une pente égale à l'unité.

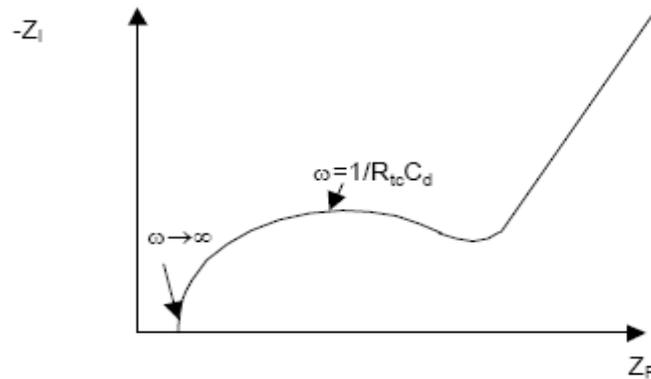


Figure 4 : Diagramme de Nyquist de l'impédance pour un circuit de Randels [7].

3- Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique. Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution. Du côté de l'électrode, le potentiel est constant en tout point de la surface. Par contre, dans la solution, il est donné par la résolution de l'équation de Laplace :

$$\nabla^2 \Phi = 0 \quad (20)$$

où Φ représente le potentiel. Ceci a pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. En SIE, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. A haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut donc être négligée, à l'exception de certains cas particuliers discuté par Huang et al. [8]. La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte R_e [9]. L'impédance de la chute ohmique est :

$$Z_{R_e}(\omega) = R_e \quad (21)$$

Un autre phénomène observe a l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions [10] (figure 5). L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère d'un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation. Ce type de processus peut être généralise a tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique. L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par l'équation :

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \quad \text{Avec} \quad C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{e} \quad (22)$$

ou C est la capacité, ϵ la permittivité relative du diélectrique, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, A l'aire de réaction et e l'épaisseur du diélectrique.

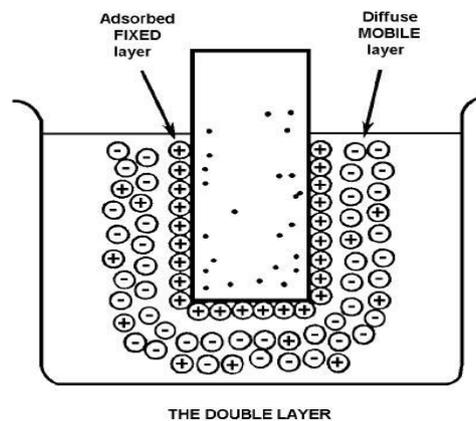


Figure 5 : Représentation schématique de la double couche par Kauffman (les points dans l'électrode représentent des charges négatives) [11].

Il peut aussi se produire des processus faradiques, c'est-à-dire des réactions d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode. En considérant l'équation suivante :



Deux cas sont à prendre en considération, soit la cinétique de réaction est strictement contrôlée par le transfert de charge, soit la cinétique est de type activation-diffusion avec un contrôle diffusionnel. Dans le cas où la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge, la contribution faradique I_f au courant mesuré est indépendante de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. En faisant l'hypothèse que le transfert de charge suit une loi exponentielle (loi de Tafel), l'impédance mesurée est donc :

$$Z_{R_{tc}}(\omega) = R_{tc} \quad \text{Avec} \quad R_{tc} = \frac{RT}{nF I_0} \quad (24)$$

Quand le système est à l'équilibre, ou dans un cadre plus général.

$$\frac{1}{R_{tc}} = \frac{n^2 F^2 A}{RT} \left[-\alpha K_f \overline{C_{ox}} \exp\left(\frac{-\alpha n F V}{RT}\right) - (1 - \alpha) K_b \overline{C_{red}} \exp\left(\frac{(1 - \alpha) n F V}{RT}\right) \right] \quad (25)$$

Dans les équations précédentes, R représente la constante molaire des gaz, T la température, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, F la constante de Faraday, I_0 le courant d'échange à l'équilibre, α le coefficient de transfert, k_f et k_b les constantes de réaction, A l'aire de la surface sur laquelle se produisent les réactions, C_{ox} et C_{red} les concentrations à l'état stationnaire des espèces oxydées et réduites et $V = (E - E_0)$, E étant le potentiel auquel est effectuée la mesure d'impédance et E_0 le potentiel standard du système étudié. Si la cinétique est contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion, il faut prendre en compte le courant lié au phénomène de relaxation des éléments actifs dans la couche de diffusion en fonction de la fréquence de perturbation en plus du courant faradique. L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg. Selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion, l'impédance de Warburg peut avoir plusieurs expressions différentes. Par exemple, si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, l'impédance de Warburg prend la forme suivante [12].

$$Z_W(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad \text{Avec} \quad \sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[\frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} \right] \quad (26)$$

C_{red} et C_{ox} sont les concentrations en solution des espèces appartenant au couple redox et D_{red} et D_{ox} sont leurs coefficients de diffusion respectifs. La couche de diffusion peut aussi avoir une

épaisseur finie. Ceci se produit quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst. L'impédance de Warburg est alors donnée par l'équation suivante :

$$Z_W(\omega) = R_d \frac{\tanh\left(\sqrt{j\omega} \frac{\delta^2}{D}\right)}{\sqrt{j\omega} \frac{\delta^2}{D}} \quad (27)$$

Dans cette équation, R_d est une résistance de diffusion, et δ l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst. D'un point de vue pratique, l'épaisseur de cette couche de diffusion peut être contrôlée en ajustant la vitesse de rotation d'une électrode tournante.

- Quand $\omega \rightarrow 0$, l'impédance prend alors une valeur particulière appelée résistance de polarisation ou R_p . Ce paramètre peut aussi être obtenu à partir de la courbe courant-tension $I = f(E)$ du système. En effet, le calcul de la pente dE/dI autour de potentiel de corrosion E_0 donne R_p .

- Quand la résistance de polarisation est obtenue, le diagramme d'impédance est complet en basse fréquence.

4- Avantages de la méthode

Parmi les avantages de cette méthode d'analyse on peut citer:

- La possibilité d'effectuer des mesures expérimentales de grande précision car la réponse peut être stable et être moyenne sur une longue période du temps.
- Au moyen de cette méthode, on peut aussi identifier aisément à partir de la réponse du système, les contributions liées à l'électrolyte et celle liées à l'électrode.

Ces avantages ouvre un champ d'application vaste tel que:

- ✓ La mesure de la conductivité des électrolytes, dans les liquides ou dans des matériaux solides (polymères organiques conducteurs conjugués).
- ✓ L'étude de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes, (application à la corrosion, accumulateurs....) où les mécanismes réactionnels sont composés d'une séquence d'étapes, chimiques et électrochimiques et chacune caractérisée par ses propres paramètres électriques.

REFERENCES

- [1] -D. Devilliers, É. Mahé ; *Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques*. Janvier (2003).
- [2] - A. Bard, L.R.Faulkner. *Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications*. Ed. Masson, Paris (1983).
- [3] - ENI. Genralic. Copyright © cobalt. Tableau périodique des éléments. htm (1998-2003).
- [4] - R. Molina ; *Technique de l'ingénieur*, P2. 185.
- [5] –A.J.Bard, L.R.Faulkner ; *Electrochimie : Pricipes, Methodes et Applications*, Paris., (1983).
- [6] - S. Manov, A.M. Lamazouère et L. Ariès. *Electrochemical study of the corrosion behaviour of zinc treated with a new organic chelating inhibitor, Corrosion Science*,42 (2000) 1235.
- [7]- Mlle Saloua Helali, *Thèse Doctorat*, école Centrale de Lyon (2005).
- [8] - V. M.-W. Huang, V. Vivier, M. E. Orazem, N. Pebere et B. Tribollet. *J.Electrochem, Soc*; 154 (2), C81 (2007) C88.
- [9]- J. Newman. *J. Electrochem. Soc*, 117 (2), 198 (1970) 203.
- [10]- S. Amokrane, J. P. Badiali: *Modern aspects of electrochemistry*, Numero 22, 1 (1992) 91.
- [11] - A. M. Kauffman : *Understanding Electrochemical Cells*. Rapport technique 17, Solar-tron, (1997).
- [12] - C. Gabrielli : *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis*.Rapport technique 004/83, Solartron, (1998).

Chapitre III

Etude électrochimique et spectroscopique du matériau composé

Dans ce chapitre, nous allons décrire une méthode originale et plus simple pour l'élaboration d'un nouveau matériau composite à base d'une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère du type poly (pyrrole-acide benzoïque) et contenant des ions de manganèse. L'oxydation électrochimique du complexe formé (polymère-manganèse) conduira à la formation et la précipitation du bioxyde de manganèse dans le film de polymère. On peut attendre de cette procédure une meilleure dispersion du métal dans le film de polymère et la formation de particules de plus petites tailles.

I- TECHNIQUE DE PREPARATION D'UNE ELECTRODE MODIFIEE PAR UN FILM DE POLYMERE COMPLEXANT CONTENANT DES MICROPARTICULES DE METAUX

Pour préparer une électrode modifiée par un film polymérique contenant du bioxyde de manganèse, on suit deux méthodes. La première concerne l'électrodéposition directe du MnO_2 sur une électrode de carbone vitreux modifié par une couche de film de polymère. La deuxième méthode est l'immersion de l'électrode modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 10^{-1} M en $MnSO_4$ suivi d'une oxydation électrochimique.

Après le dépôt de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] sur une électrode de carbone vitreux obtenu par oxydation électrochimique à potentiel contrôlé du monomère dans une solution d'acétonitrile 10^{-1} M en $LiClO_4$ comme électrolyte, l'électrode modifiée est soit oxydée dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 et contenant 10^{-2} M en $MnSO_4$, soit elle est immergée dans une solution aqueuse en sel métallique de $MnSO_4$ 10^{-2} M pendant quelques minutes, pour complexer les ions de manganèse par le film de polymère grâce aux protons H^+ présent dans le groupement carboxylique du polypyrrole. L'électrode est ensuite lavée à l'eau distillée plusieurs fois pour éliminer l'excès de cations métalliques non-associé au polymère, puis plongé dans une solution aqueuse de 10^{-1} M en Na_2SO_4 pour oxyder les ions de manganèse complexés en bioxyde de manganèse. Ce processus peut être répété plusieurs fois.

Les deux techniques de déposition du bioxyde de manganèse à la surface de l'électrode modifiée sont représentées dans le schéma 1.

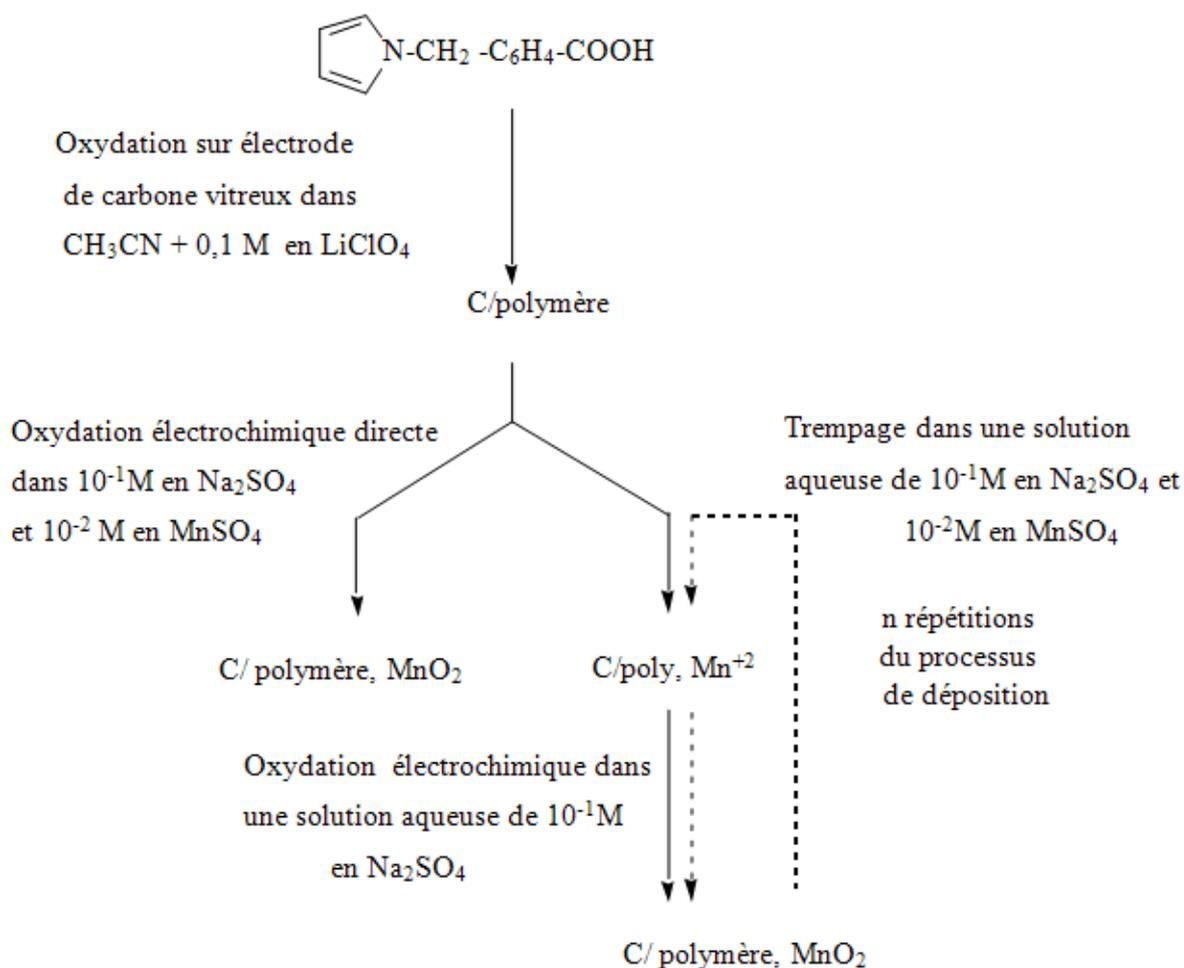


Schéma 1 : techniques de préparations d'une électrode de carbone vitreux modifiée par des particules du MnO₂.

II- ETUDE PRELIMINAIRE DU MANGANESE

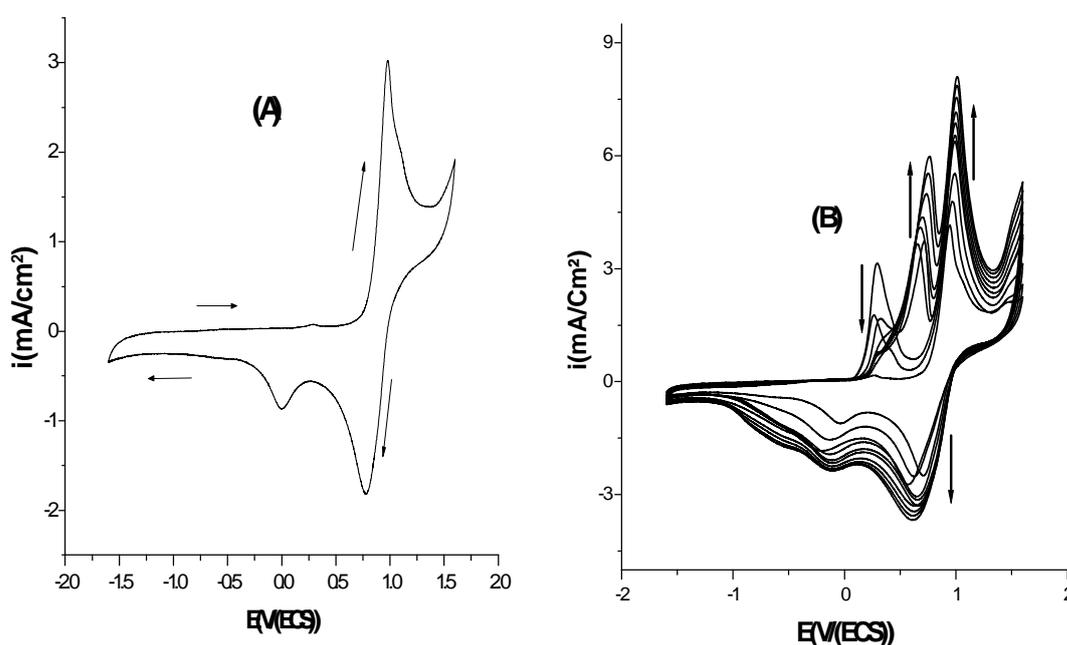
II-1- Etude du comportement électrochimique du manganèse (II) sur carbone vitreux

Le comportement électrochimique du manganèse (II) a été étudié sur une électrode de carbone vitreux de 0.07 cm² ($\phi = 3$ mm) de surface par voltampérométrie cyclique numérique, dans une solution aqueuse contenant 10⁻² M en MnSO₄ et 10⁻¹ M en Na₂SO₄ (figure 1).

La courbe (figure 1A), obtenue sur une gamme de potentiel comprise entre [-1.6 et 1.6 V/ECS] est caractérisée par la présence d'un pic d'oxydation au voisinage de 0.97V/ECS correspondant à l'oxydation des ions de manganèse (II) en Manganèse (IV)[1]. Au balayage retour on observe deux pics au voisinage de 0.75 V/ECS et -0.01V/ECS correspondant à la

réduction de manganèse (IV) en manganèse (III) sous forme de MnOOH [2] et manganèse (III) en manganèse II respectivement.

Le balayage successif montre une augmentation de l'intensité des pics de réduction et d'oxydation avec le nombre de cycles. On observe aussi l'apparition de deux pics d'oxydation, le premier vers 0.3 V/ECS correspondant à l'oxydation du manganèse métallique en manganèse II déposé en réduction qui diminue d'intensité dès le troisième cycle et un second pic au voisinage de 0.7 V/ECS attribué à l'oxydation de manganèse (II) en manganèse (III) qui évolue avec le nombre de cycles. L'augmentation des pics d'oxydation est probablement due à la modification de l'état de surface de l'électrode au cours des balayages (figure 1B).



Figur

re 1 : Courbes de voltampérométrie cyclique d'oxydo-réduction du Manganèse(II) tracées sur électrode de carbone vitreux ($s=0.07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 10^{-2} M en MnSO_4 et 10^{-1} M en Na_2SO_4 , à $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$

(A) premier cycle ; (B) balayages successifs (10 cycles).

II-2- Etude de l'effet de la charge passée en oxydation sur la quantité formée en MnO_2

Dans le but de voir l'effet de la charge passée en oxydation sur la quantité du bioxyde de manganèse, nous avons effectué des oxydations par coulométrie en faisant passer des quantités de charge allant de 2 à 10 mC à potentiel imposé à 0.86V/ECS. La réduction par voltammétrie cyclique du bioxyde de manganèse formé dans une solution de 10^{-1} M en Na_2SO_4 et l'intégration des pics de réduction permet de nous donner des informations sur la

quantité du bioxyde de manganèse obtenu, Les courbes de voltammétrie cyclique de réduction montrent clairement que la quantité du bioxyde formée augmente avec la charge passée pour l'oxydation. En effet, les intensités des pics de réduction sont plus intenses pour une charge passée de 10 mC, figure 2 courbe C, par rapport à 2 mC de charge (figure 2 courbe A).

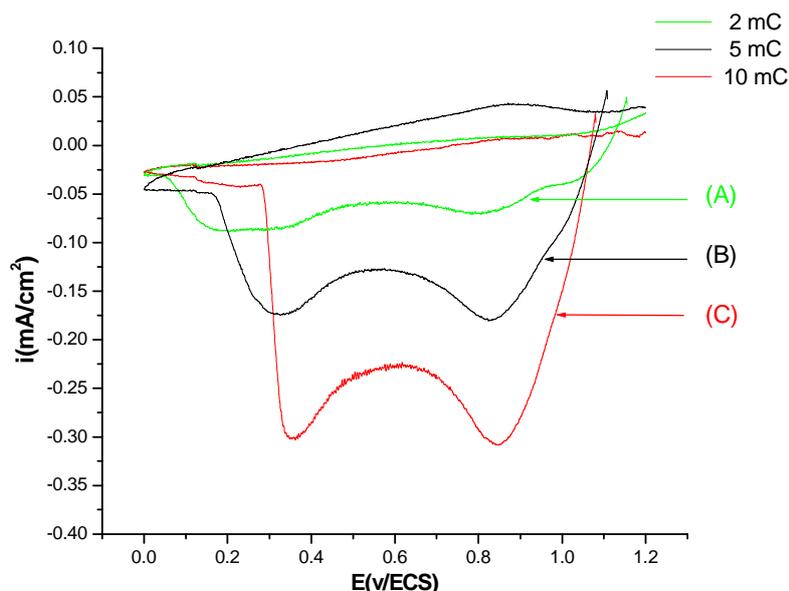


Figure 2 : Courbes de réduction cathodique du MnO_2 déposé à 0.86 V/ECS sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 , après passage des différentes charges pour le dépôt du bioxyde de manganèse, à $v = 10 mVs^{-1}$.

(A) : 2mC ; (B) : 5mC ; (C) : 10mC

Cette étude préliminaire nous a permis de donner des informations sur le comportement électrochimique du manganèse et en particulier sur les pics d'oxydation du manganèse en bioxyde de manganèse.

III- INCORPORATION DU BIOXYDE DE MANGANESE DANS LE POLY [ACIDE 4-(PYRROL-1-YL METHYL) BENZOIQUE]

III-1- ELECTROPOLYMERISATION DE L'ACIDE 4-(PYRROL-1-YL METHYL) BENZOIQUE

Le comportement électrochimique du monomère a été étudié par voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux ($\Phi=3$ mm) en milieu acétonitrile (CH_3CN), 10^{-1} M en

perchlorate de lithium (LiClO_4) et 4×10^{-3} M en acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque. Les courbes de voltammétrie cyclique obtenus sont représentées dans les figures 3, 4 et 5.

La courbe voltampérométrie cyclique tracée entre $[-0,2$ et $1 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{Ag}^+)]$, à une vitesse de balayage de 100 mV/s est caractérisée par la présence d'un pic d'oxydation irréversible vers $0,95 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ correspondant à l'oxydation de monomère (polymérisation) et par conséquent à la formation du poly acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque déposé à la surface de l'électrode (figure 3). Le dépôt des films de polymère à la surface de l'électrode peut être effectué soit par des balayages répétitifs de potentiel, soit par oxydation électrochimique à potentiel imposé.

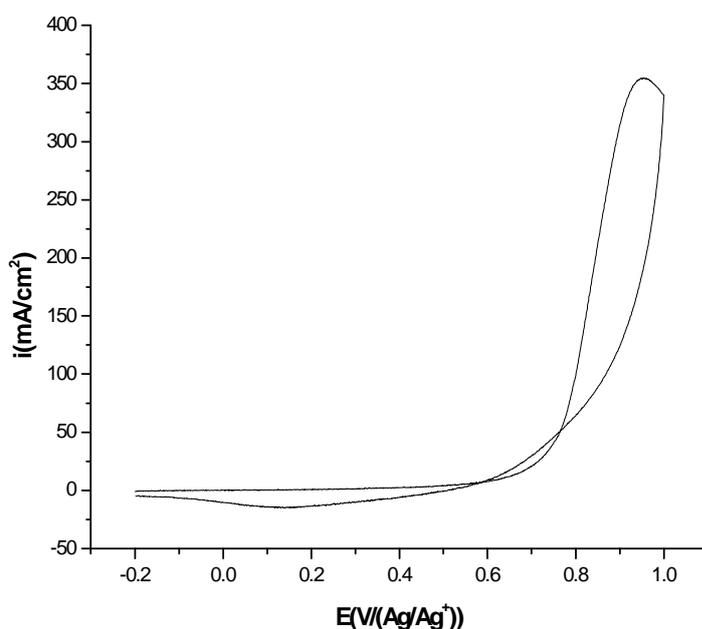


Figure 3: Courbe de voltampérométrie cyclique de monomère sur électrode de carbone vitreux ($s=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution d'acétonitrile contenant $0,1 \text{ M}$ en LiClO_4 et $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en l'acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque, à $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$

La figure 4 représente l'enregistrement successif de la voltampérométrie du monomère dans les mêmes conditions précédentes avec une vitesse de balayage de 100 mV/s . Nous remarquons lors du balayage de potentiel positif un pic anodique aux environs de $0,40 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ et lors de balayage de potentiel négatif un pic cathodique à $0,35 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$.

Le potentiel du pic d'oxydation se déplace vers des valeurs plus positives, un écart à la réversibilité est ainsi remarqué au fur et mesure qu'un film se développe sur l'électrode. L'augmentation de courant des vagues d'oxydation et des pics de réduction, indiquant qu'un polymère est entrain de se former et de se déposer à la surface de l'électrode. L'intensité du courant des pics stabilise après plusieurs cycles.

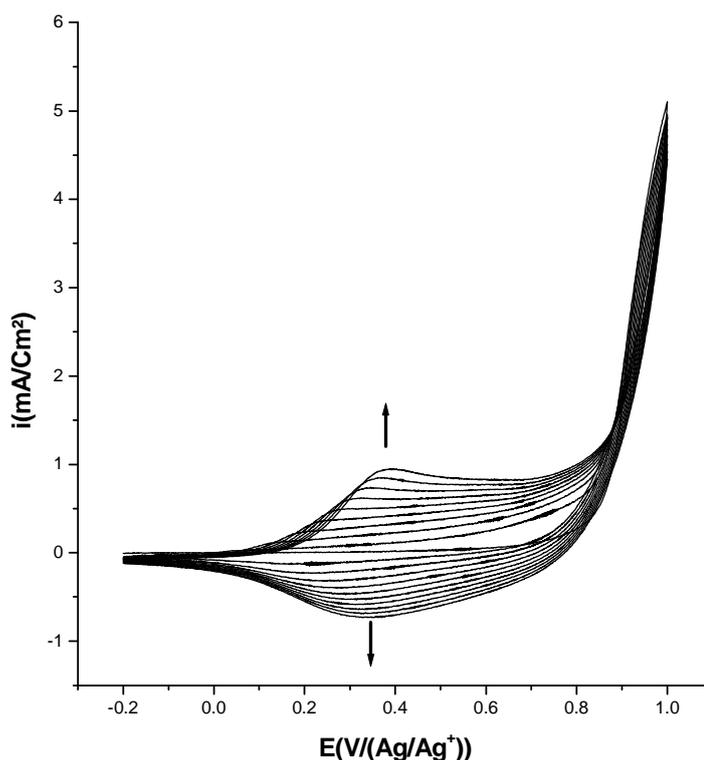


Figure 4 : Electropolymérisation de monomère par des balayages successif sur une électrode de carbone vitreux ($s = 0.07\text{cm}^2$) dans CH_3CN 0,1M en LiClO_4 et $4 \cdot 10^{-3}$ M en monomère,

$$v = 100\text{mVs}^{-1}.$$

Le dépôt du film de polymère a été obtenu aussi à potentiel imposé à (0,86V/ (Ag/Ag⁺)) par le passage d'une quantité de charge égale à 5mC. La réponse électrochimique de l'électrode ainsi modifiée, dans un électrolyte exempte de monomère montre la présence d'une vague réversible entre -0,3 et 0.70 V/ (Ag/Ag⁺), caractéristique d'un dépôt irréversible d'un film de polypyrrole fonctionnalisé à sa surface (figure 5).

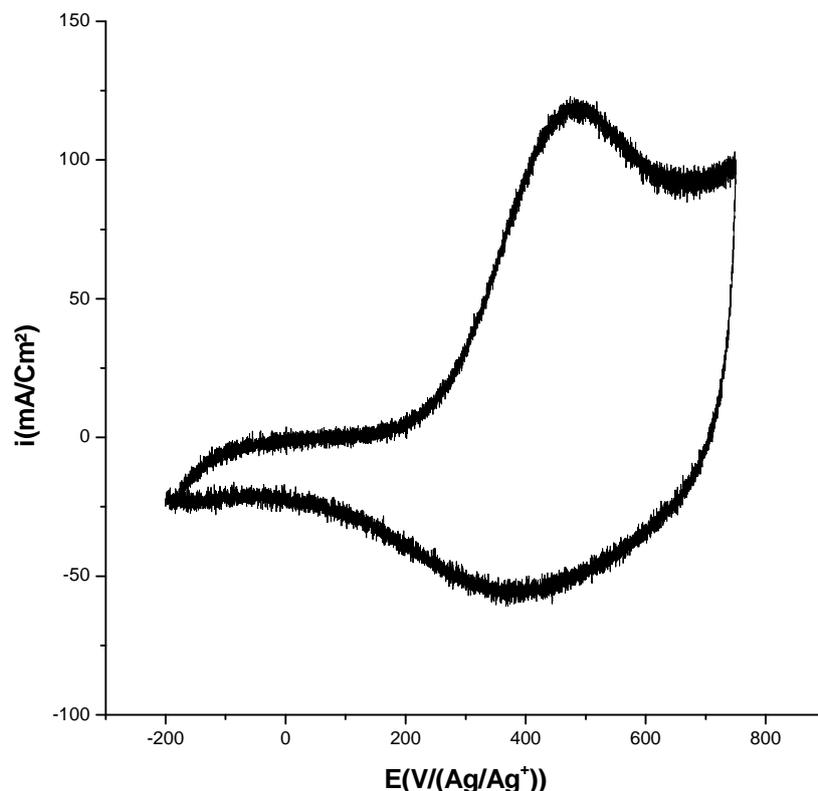


Figure 5 : Courbe de voltampérométrie cyclique de l'électrode modifiée après dépôt d'un film de polymère à potentiel imposé ($E=0.86V/(Ag/Ag^+)$) dans CH_3CN 0,1M en $LiClO_4$, $v = 10mVs^{-1}$.

III-2- Effet de la quantité de charge passée sur l'épaisseur du film de polymère

Nous avons effectué une étude par chronocoulométrie de différentes quantités de charge de (a)=2 mC, (b)=5 mC et (c)=10 mC, avec un potentiel imposé de 0.9V/ (Ag/Ag^+). Les courbes voltampérométriques (figure 6) ont été ensuite tracées dans une solution contenant CH_3CN 0,1 M en $LiClO_4$ comme électrolyte support et ne contenant pas le monomère. Ces courbes montrent d'une part, la présence d'une vague d'oxydation réversible caractéristique d'un film de polypyrrole déposé à la surface de l'électrode et d'autre part, une augmentation de la quantité de polymère déposée avec la quantité de charge passée.

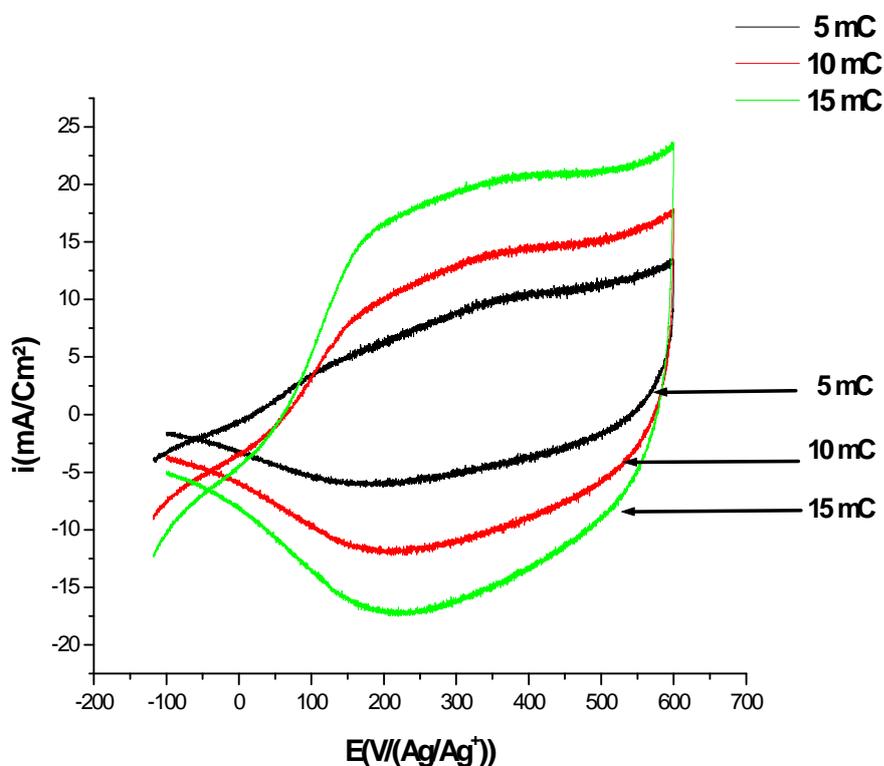


Figure 6 : Courbes de voltampérométrie cyclique de l'électrode modifiée après dépôt d'un film de polymère à potentiel imposé ($E=0.9V/ (Ag/Ag^+)$) à différentes quantité de charge, à $v = 10mVs^{-1}$.

(A) : 2mc ; (B) : 5mc ; (C) : 10mc.

III-3- Etude électrochimique du Manganèse (II) sur une électrode modifiée par le film de polymère

Le comportement électrochimique du Manganèse (II) sur une électrode modifiée par un film de poly acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque dans une solution $10^{-1}M$ en Na_2SO_4 comme électrolyte support et $10^{-2}M$ en $MnSO_4$, a été effectué par voltampérométrie cyclique numérique avec une vitesse de balayage $100 mV/s$ (figure 7).

La courbe obtenue se caractérise par un pic d'oxydation intense au voisinage $1,02V/ ECS$ et par l'absence de pic de réduction du Manganèse (IV). Ceci est probablement du à la formation d'une variété du bioxyde de manganèse non active qui peut être la variété beta.

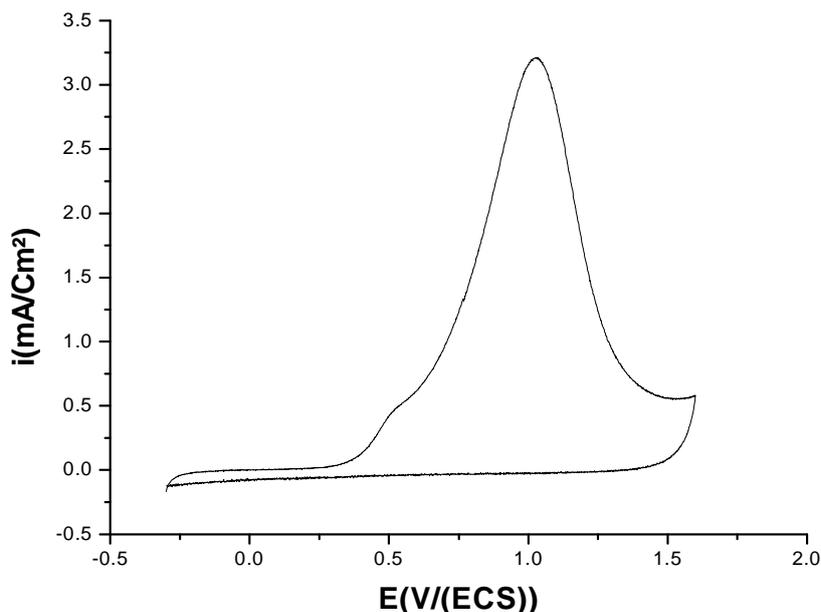


Figure 7 : Courbe de voltampérométrie cyclique du manganèse(II) sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère direct dans une solution aqueuse $10^{-1} M$ en Na_2SO_4 et $10^{-2} M$ en $MnSO_4$ à $v=100mV/s$.

III-4- Etude de la complexation du manganèse (II) dans le film du polymère

Dans le but d'étudier la complexation du Manganèse (II), nous avons d'abord déposé un film de poly acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque à la surface d'une électrode de carbone vitreux ($\Phi = 3 \text{ mm}$) puis trempée cette électrode modifiée dans une solution de $10^{-2} M$ en $MnSO_4$ pendant 5 minutes pour permettre la complexation du Mn(II) par le film de polymère grâce au groupements carboxyliques présents dans la structure du polymère. Le site complexant de l'acide carboxylique permet d'interchanger les protons H^+ par les ions Mn^{+2} . Ensuite, l'électrode est lavée plusieurs fois à l'eau distillée pour l'élimination de l'excès du Manganèse (II) non associés au polymère. Une voltampérométrie cyclique a été ensuite effectuée dans une solution précédente dans une gamme de potentiel comprise entre -0.3 et 1.6 V/ECS. La courbe obtenue présente un pic intense correspondant à l'oxydation du Mn (II) complexé en Mn (IV) à la surface de l'électrode modifiée à un potentiel 0.87 V/ECS (figure 8).

L'absence du pic de réduction de Mn^{+4} observé à 0.74 V/ECS lors de l'étude sur une électrode de carbone vitreux est peut être dû à la dispersion du MnO_2 dans la solution,

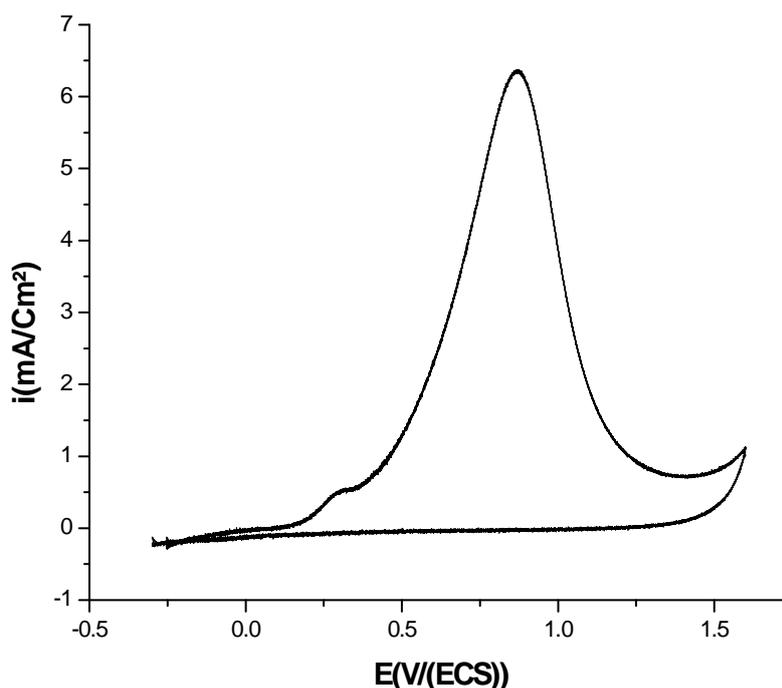


Figure 8 : Courbe de voltampérométrie cyclique du Manganèse(II) sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 après immersion pendant 5 minutes dans une solution de 10^{-2} M en MnSO_4 à $v=100\text{mV/s}$.

IV-EFFET DE CERTAINS PARAMETRES SUR LA COMPLEXATION DU MANGANESE

V-1- Influence de l'épaisseur du film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]

La figure 9 représente les voltampérogrammes cycliques correspondant à l'oxydation du manganèse (II) incorporé dans le film de poly (acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque par complexation, obtenu respectivement après passage d'une charge: (a) 2 mC, (b) 5 mC, (c) 10 mC. Ces courbes ont été obtenues après trempage des électrodes modifiées par le film de polymère pendant 30 minutes dans une solution de MnSO_4 10^{-2} M pour permettre l'incorporation du manganèse (II) dans le film de polymère, suivi d'une oxydation dans une solution aqueuse contenant Na_2SO_4 10^{-1} M exempte de manganèse à $v = 10\text{mV/s}$.

L'intégration du courant sous les pics d'oxydations anodiques permet de déterminer la quantité de complexe incorporé dans le film de polymère. On remarque que la hauteur du pic d'oxydation est plus importante dans le cas des films obtenus en utilisant les fortes charges,

qui probablement ont conduit à la formation des films plus épais. La quantité du manganèse incorporée est par conséquent plus importante.

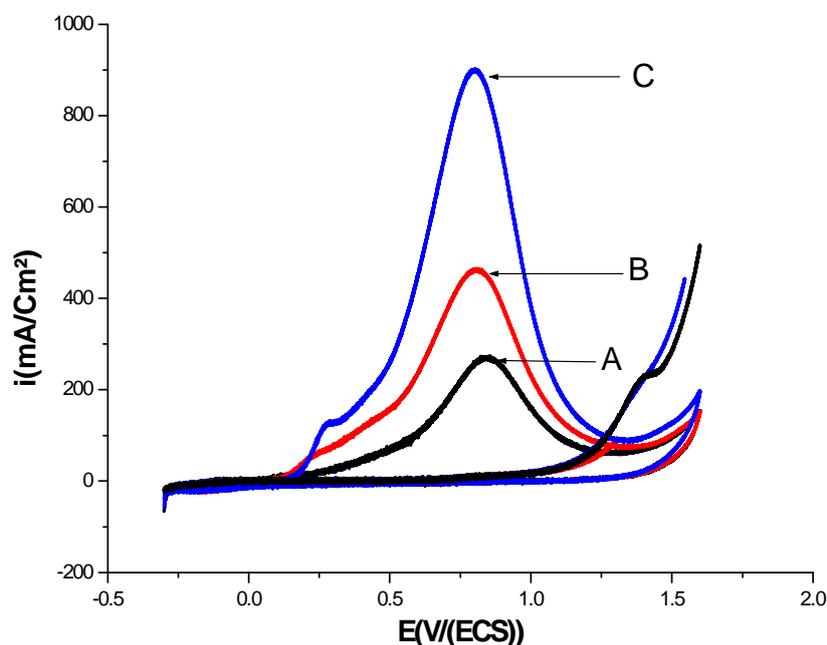


Figure 9 : Courbe d'oxydation anodique du Manganèse(II) incorporée dans le film de polymère dans Na_2SO_4 0,1M; après immersion de l'électrode modifiée pendant 30 minutes dans une MnSO_4 10^{-2} M, à différentes charge de courant, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$.

(A) : $Q = 2$; (B) : $Q = 5$; (C) : $Q = 10 \text{ mC}$

IV-2- Influence de la durée de trempage

Une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly (acide-4 pyrrol-1yl) benzoïque a été émergée dans une solution de 10^{-2} M en MnSO_4 pendant différentes durée de trempage comprise entre 5 minutes et 1heure à $v = 10 \text{ mV/s}$. pour complexer le Manganèse (II) dans le film polymérique, puis oxydé dans une solution aqueuse de sulfate de sodium 0,1 M.

Les courbes voltampérométrique de l'oxydation du Manganèse (II) dans le film de poly acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque montrent bien que les pics d'oxydations croissent avec l'augmentation de la durée du trempage de l'électrode dans la solution de complexation. La quantité de Mn (II) incorporée est proportionnelle à la durée de trempage, figure 11 courbes A, B et C, puis elle chute pour une durée d'une heure (figure 11 courbe D), ceci peut s'expliquer probablement par l'expulsion des cations en solution.

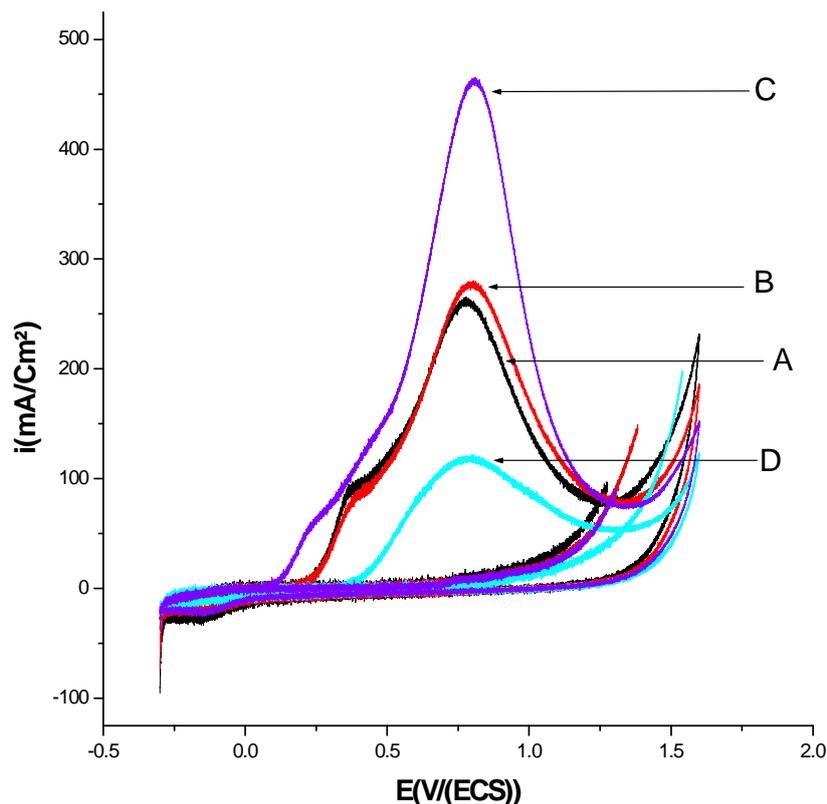


Figure 10 : Courbes d'oxydation anodique du Manganèse(II) incorporée dans le film de polymère à ($Q=5mC$), dans Na_2SO_4 0,1 M, après immersion des électrodes modifiées pendant différentes durées de trempage dans $MnSO_4$ 10^{-2} M, $v=10$ mV/s.

(A) : 5 minutes ; (B) : 15 minutes ; (C) : 30 minutes ; (D) : 1 heure

IV-3- Influence de la concentration du milieu complexant

Afin de voir l'influence de la concentration de la solution électrolytique sur la quantité du Manganèse (II) incorporé dans l'électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly (acide-4 pyrrol-1yl) benzoïque, nous avons préparé différentes solutions de sulfate de manganèse. Ensuite, on a immergé l'électrode modifiée pendant 30 minutes dans ces solutions pour complexer le Manganèse (II) dans le film polymérique et oxydé dans Na_2SO_4 $10^{-1}M$, puis étudiées par voltammétrie cyclique l'oxydation du manganèse incorporé.

L'évolution de la quantité du manganèse incorporée en fonction de la concentration de la solution est représentée sur la figure 11. On constate, d'après les courbes de voltammétrie

cyclique que la quantité maximale a été obtenue pour une concentration de 10^{-2} M (figure 11 courbe D).

Cette figure montre également que le film de polymère possède des propriétés complexantes importantes même à des concentrations faibles (figure 11 courbe A).

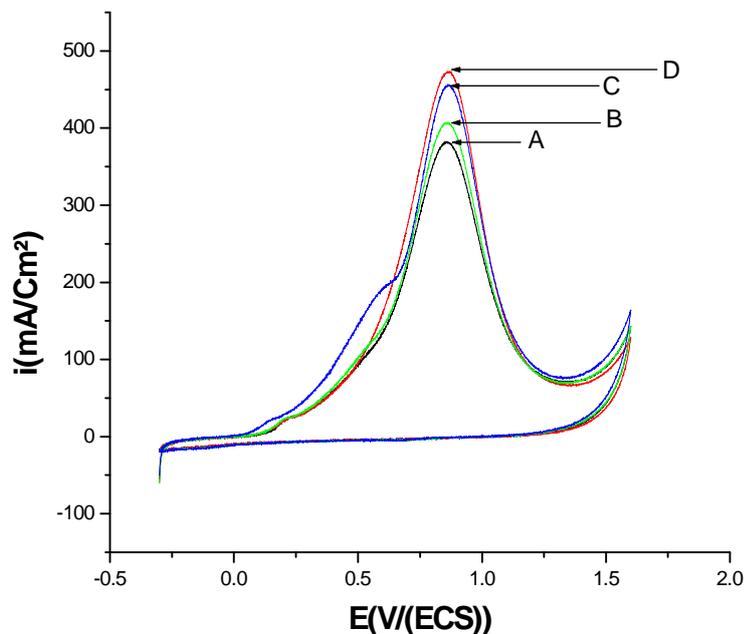


Figure 11 : Courbes d'oxydation anodique du Manganèse(II) déposé à 0.9V sur électrode de carbone vitreux dans Na_2SO_4 0,1 M après immersion pendant 30 minutes dans une solution de MnSO_4 10^{-2} M (pH = 4.2) à différentes concentrations, $\nu = 10 \text{ m Vs}^{-1}$.

(A) : 10^{-3} ; (B) : $5 \cdot 10^{-2}$; (C) : 10^{-2} ; (D) : 10^{-1}

IV-4-Influence du pH de la solution de complexation

Pour voir l'influence de pH de la solution sur la complexation du Manganèse (II) dans le film de polymère, nous avons varié le pH de la solution de complexation. On immerge l'électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère dans une solution de 10^{-2} M en MnSO_4 à différents pH, (A) : 1.54, (B) : 2.82, (C) : 5.55, (D) : 6.34 et (E) : 4.20, pour complexer les ions de manganèse (II) par les groupements carboxyliques présents dans les films de polymères. Puis on rince l'électrode avec l'eau distillée pour éliminer les ions en excès du manganèse (II) non retenus par le film de polymère. L'oxydation du complexe manganèse-polymère a été étudiée par voltammétrie cyclique en milieu Na_2SO_4 0,1 M.

D'après la figure 12 où sont regroupés les voltamogrammes d'oxydations obtenues à différents pH avec une vitesse de balayage 10 mV/s, on remarque que l'intensité de courant des pics d'oxydation de manganèse varie avec le pH du milieu. En effet, la quantité incorporée (complexée) du manganèse est maximale à pH de 4.2 (figure 12 courbe C). A pH 6,34 la quantité du manganèse complexé diminue sensiblement. Puisque d'après le diagramme de Pourbaix, les ions Mn^{2+} ne sont pas prédominants dans ce milieu.

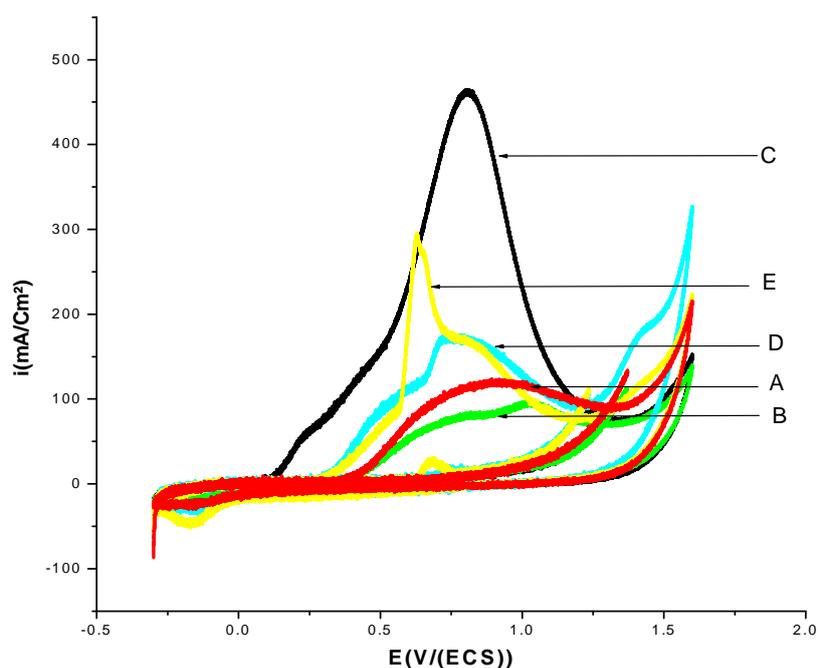


Figure 12 : Courbes d'oxydation anodique du Manganèse(II) dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 0,1M, après immersion des électrodes modifiées, pendant 30 minutes dans une solution de $MnSO_4$ 10^{-2} M à différents pH, à $v = 10$ mVs^{-1} .

(A) : 1.54 ; (B) : 2.82 ; (C) : 4.20 (D) : 5.55 ; (E) : 6.34 ;

CARACTERISATION DU MATERIAU COMPOSITE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

Dans le but d'avoir des informations sur les propriétés électriques du matériau composite carbone/polymère-bioxyde de manganèse, nous avons fait appel à la technique de spectroscopie d'impédance. La gamme de fréquence d'étude est comprise entre 100 KHz et 10 mHz. Le potentiel d'étude choisi est le potentiel à l'abondant.

V- 1- Complexation et électrooxydation du Manganèse dans le film de polymère

Dans la figure 13 sont représentés les diagrammes d'impédances correspondant respectivement à, (a) : électrode de carbone vitreux non recouvert, (b) : électrode recouvert par une couche de manganèse obtenue à un potentiel imposé de 0.86 V/ECS, (c) électrode modifiée par un film de polymère déposé (charge passée = 5mC), (d) électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] (charge passée = 5mC) puis trempée dans une solution 10^{-2} M de $MnSO_4$ pendant 30 minutes, (e) électrode de carbone vitreux modifiée par le même film de polymère puis trempée dans une solution de $MnSO_4$ 10^{-2} M pendant 30 minutes et oxydé à 0,86 V/ECS. Les mesures d'impédance ont été réalisées dans une solution H_2O/Na_2SO_4 10^{-1} M pour les différentes électrodes.

D'après les courbes obtenues, on remarque que les diagrammes d'impédance se composent d'un arc de cercle aux hautes fréquences correspondant à un processus de transfert de charge et d'une droite aux basses fréquences correspondante à un régime diffusionnel (figure 13 A, diagramme b, c, d, e), à l'exception du diagramme de l'électrode nue qui présente une droite dans toute la gamme de caractéristique d'un processus diffusionnel (figure 13 A, diagramme a). Après agrandissement du domaine de fréquence compris entre 0 et $7\text{ K } \Omega \text{ cm}^2$, on constate que l'électrode de carbone vitreux présente les meilleures propriétés électriques figure 13 B, diagramme a). Le diagramme d'impédance de l'électrode après dépôt du manganèse métallique présente un arc puis une droite de pente très abrupte correspondant à un système bloquant. Bien que les propriétés électriques du matériau diminuent après dépôt d'un film de polymère (figure 13 B, diagramme c) et complexation du manganèse (figure 13 B, diagramme d), cette dernière devient plus importante après oxydation du manganèse dans le film de polymère (figure 13 B, diagramme e).

Notons aussi que l'ensemble des diagrammes présente des droites presque parallèles entre elles suggérant par ce fait que le système est régi par un même processus cinétique. Pour les électrodes modifiées par incorporation de cations métalliques dans le film de polymère (figure 13 B, diagramme d), le demi-cercle est plus large et la droite de diffusion qui est constatée aux valeurs intermédiaires est plus longue. Ce diagramme présente les caractéristiques d'un polymère organique conducteur. En effet, la conductivité du polymère est nettement inférieure à celle de l'électrode métallique du carbone vitreux nue.

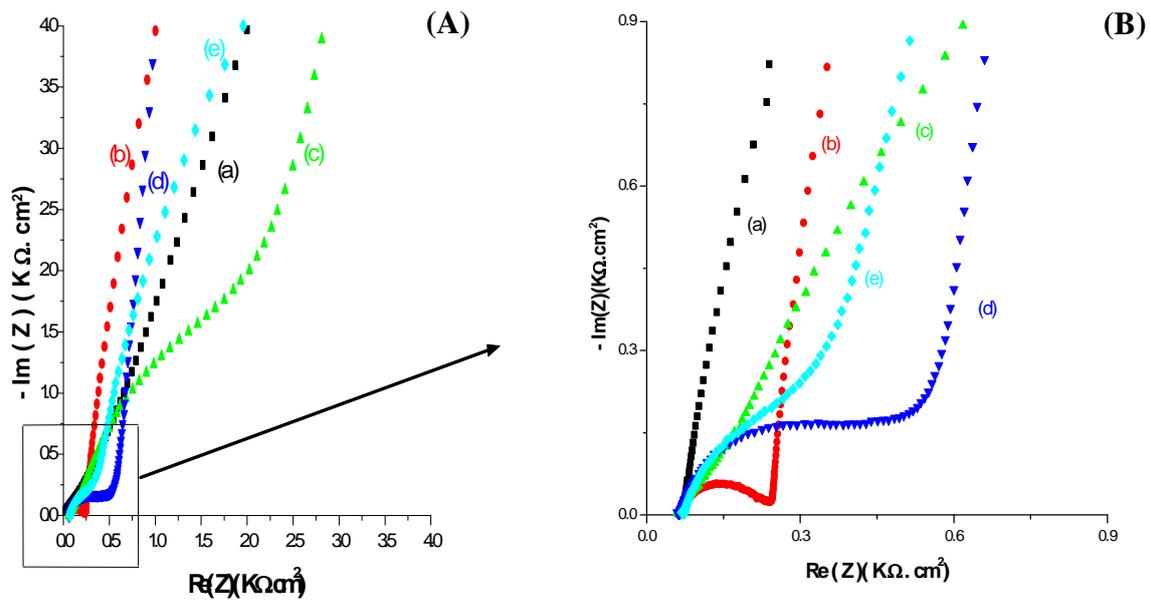


Figure 13 : (A) - Diagrammes d'impédances d'une solution aqueuse 0,1 M en Na_2SO_4 sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz relatifs à une électrode, (a) électrode de carbone vitreux nue ,(b) électrode recouvert par une couche de manganèse à un potentiel imposé à 0.86 V/ECS,(c) film de polymère seul, (d) électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] puis trempée dans une solution 10^{-2} M de MnSO_4 pendant 30 minutes, (e) électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère puis trempée dans une solution 10^{-2} M de MnSO_4 pendant 30 minutes et oxydé à potentiel de 0,86 V/ECS en absence de MnSO_4 . (B) : après agrandissement.

V- 2- Electroxydation directe du manganèse dans le film de polymère

Pour le dépôt du bioxyde de manganèse dans le film de polymère, nous avons d'abord déposé un film de polymère à la surface de l'électrode de carbone vitreux (charge passée 5mC). L'électrode modifiée ainsi obtenue est oxydée dans une solution de sulfate de manganèse 0,1 M en sulfate de sodium à 0.86 V/ECS pour former et déposer le bioxyde de manganèse. Dans la figure 14 sont regroupés les diagrammes d'impédances relatifs à une électrode de carbone vitreux, électrode modifiée par un film de polymère et après dépôt du bioxyde de manganèse respectivement tracés dans une solution de sulfate de sodium 0,1 M..

On constate d'après ces diagrammes d'impédances qu'après dépôt du bioxyde de manganèse, le matériau ainsi obtenu présente des propriétés électriques meilleures par rapport à l'électrode modifiée par le film de polymère (figure 14, diagramme c).

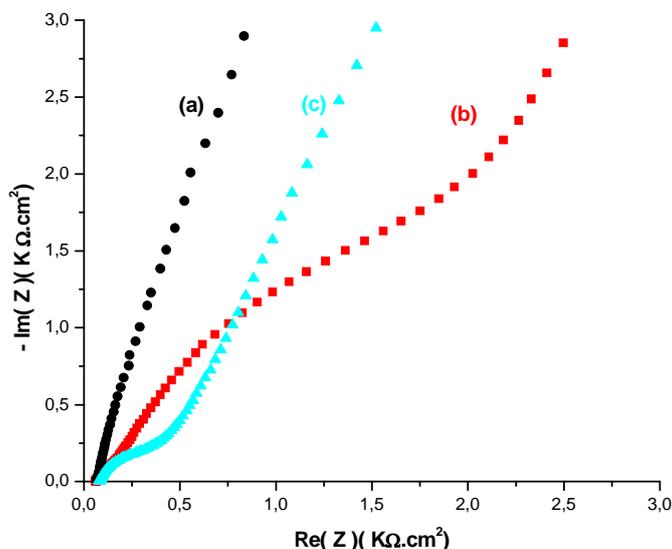


Figure 14 : Diagrammes d'impédances sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz relatifs à une électrode, (a) : électrode non couverte de carbone vitreux (b) : électrode recouvert par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque], (c) électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère puis oxyde directement dans une solution 10^{-2} M de $MnSO_4$.

V- 3- Comparaison entre les deux méthodes

Les deux diagrammes de nyquist (figure 15) correspond à l'électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère puis trempée dans une solution 10^{-2} M de $MnSO_4$ pendant 30 minutes et oxydé à 0,86V/ECS en absence de sulfate de manganèse (figure 15, diagramme a) et à l'électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère puis oxydé directement dans une solution 10^{-2} M de $MnSO_4$ (figure 15, diagramme b).

On remarque que ces diagrammes se composent d'un arc de cercle aux hautes fréquences et d'une droite aux basses fréquences qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'un autre de diffusion.

La comparaison des spectres d'impédances montre clairement que le matériau obtenu par complexation et oxydation présente les meilleures propriétés électriques qui deviennent encore plus importante dans le domaine de basses fréquences (figure 15 B). Ceci est probablement du à la taille des particules du bioxyde de manganèse qui sont plus petite par rapport au dépôt direct qui conduit à une couche massif.

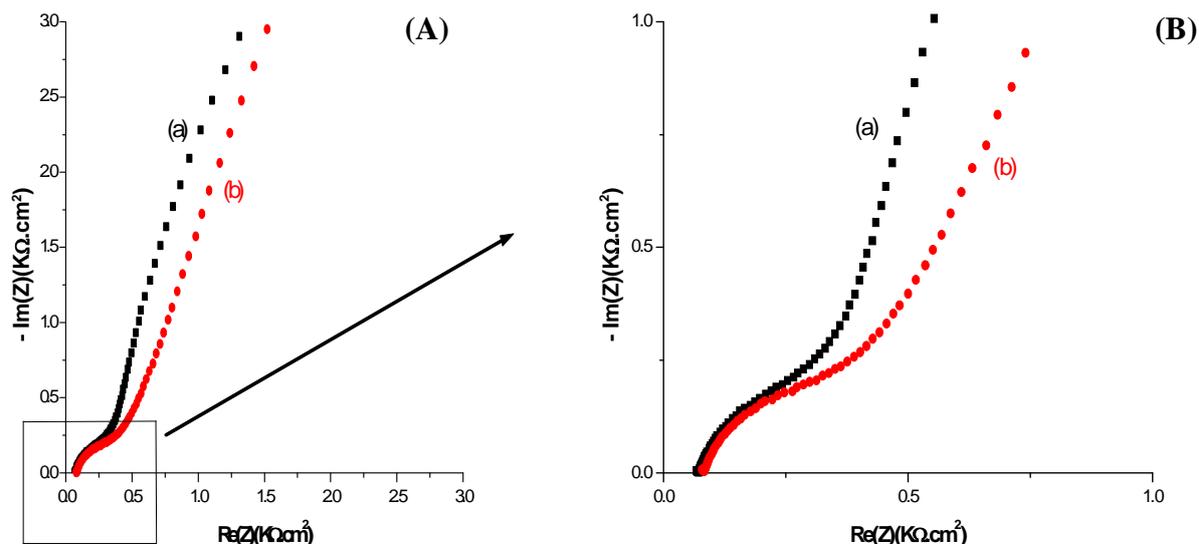


Figure 15 : (A) : Diagrammes d'impédances sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz relatifs à une électrode, (a) électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère puis trempée dans une solution 10^{-2} M de $MnSO_4$ pendant 30 minutes et oxyde à potentiel de 0,86 V/ECS, (b) électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère puis oxyde directement dans une solution 10^{-2} M de $MnSO_4$, (B) : après agrandissement.

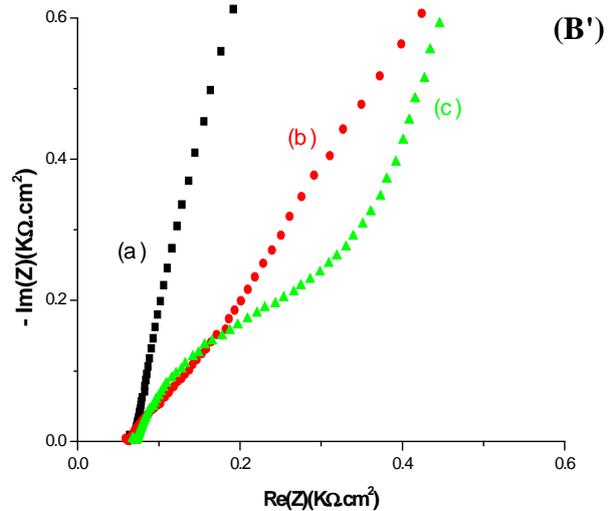
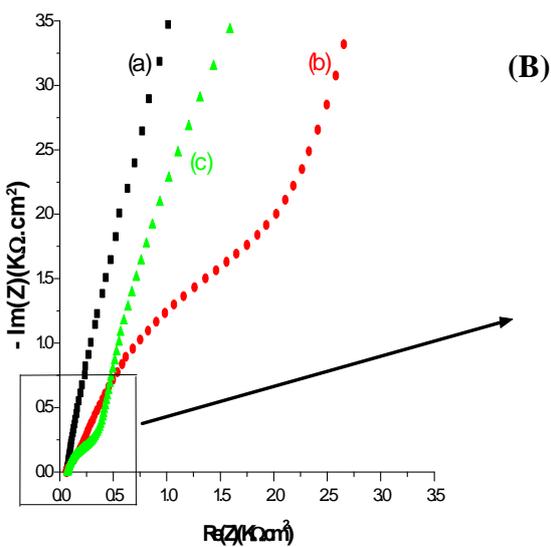
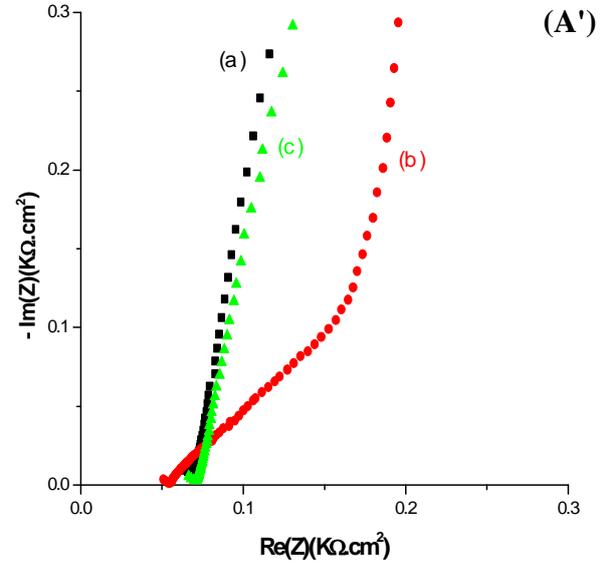
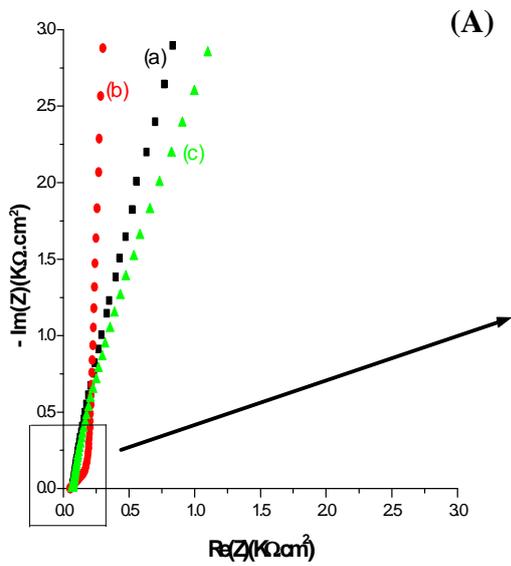
V-4- Effet de l'épaisseur du film de polymère et du manganèse sur les propriétés électriques

La figure 16 représente diagrammes d'impédances relatifs aux électrodes modifiées par un film de polymère déposé à la surface de l'électrode de carbone vitreux par oxydation électrochimique du monomère (passage de 2 mC, 5 mC et 10mC) et contenant du bioxyde de manganèse incorporé dans le film par complexation dans une solution 10^{-2} M de $MnSO_4$ pendant 30 minutes et électrooxydation à 0,86 V/ECS dans une solution exempte de manganèse. Tous les diagrammes ont été enregistrés dans une solution H_2O/Na_2SO_4 0.1 M.

Comme dans les cas précédents, les diagrammes obtenus se composent d'un arc de cercle aux hautes fréquences et d'une droite aux basses fréquences qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'un autre de diffusion.

Les trois séries de courbes montre clairement que l'épaisseur du film a un effet important sur les propriétés électrique du matériau. Pour les électrodes modifiées par un film de polymère seul (figure 16 (A', B', C'), diagrammes b), la conductivité du matériau diminue

avec l'augmentation de la charge passée pour le dépôt du film de polymère. Le demi-cercle à un grand rayon suggérant par ce fait que le phénomène devient plus capacitif et la partie diffusifionnel se caractérise par une droite de pente forte conduisant ainsi à un processus bloquant. Car, la conductivité du polymère (semi conducteur) est nettement inférieure à celle de l'électrode de carbone vitreux (métal). En revanche, La conductivité du matériau s'améliore après incorporation du bioxyde de manganèse sous forme de particules dans le film de polymère et qui augmente aussi avec l'épaisseur de film (figure 16 (A', B', C'), diagrammes c).



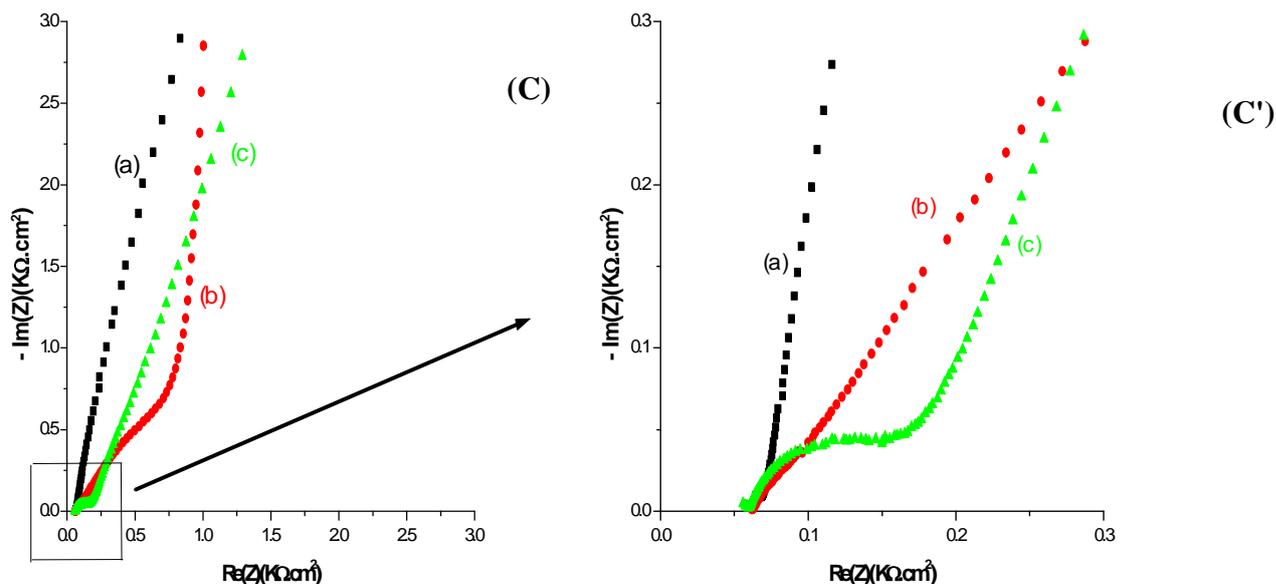


Figure 16: (A, B, C) : Diagrammes d'impédances relatifs d'une solution aqueuse 0,1 M en Na_2SO_4 à un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque] obtenus après passage de (A) 2 mC, (B) 5 mC et (C) 10 mC, sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz : (a) électrode nu, (b) film de polymère seul, (c) électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère puis trempée dans une solution 10^{-2} M de MnSO_4 pendant 30 minutes et oxyde à potentiel de 0,86 V/ECS, (A', B', C') : après agrandissement.

V-5- Effet de la durée de trempage sur les propriétés électriques du matériau

Afin de voir l'effet de la durée de trempage dans la solution de complexation sur les propriétés électriques du matériau, nous avons déposé un film de poly [acide (4-pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque] sur l'électrode de carbone vitreux par passage d'une charge de 5 mC, puis immergé l'électrode modifiée dans une solution de sulfate de manganèse 10^{-2} M pour des durées de 5, 30 et 60 minutes respectivement pour complexer les ions du manganèse dans le films de polymère et oxydée à potentiel imposé à 0.86 V pour précipiter le bioxyde de manganèse dans le film de polymère. Une étude spectroscopique par impédance a été ensuite effectuée. Dans la figure 17 sont regroupés les diagrammes d'impédances obtenus pour les différentes durées de trempages. D'après les diagrammes obtenus après les différentes durées de trempage et électrooxydation (figure 17 B, diagrammes c, d, e,) ces derniers se caractérisent par un quart de cercle vers les hautes valeurs de fréquences et une droite de pente abrupte vers les faibles valeurs de fréquences qui sont caractéristiques respectivement d'un processus de

transfert suivi d'un autre de système bloquant. On constate aussi que la durée de trempage de l'électrode modifiée dans la solution de complexation a un effet remarquable sur les propriétés électrique du matériau.

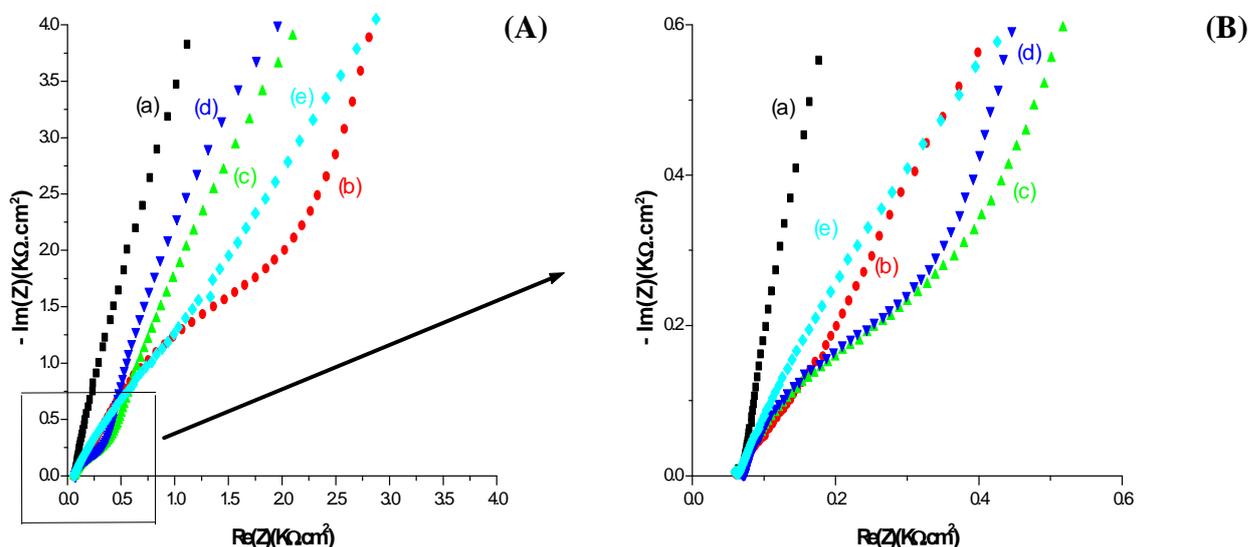


Figure 17 : (A) : Diagrammes d'impédances correspondant respectivement à: (a) : 'électrode de carbone immergée dans une solution $H_2O/Na_2SO_4 10^{-1} M$ (électrode nue), (b) : film de poly[acide (4-pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque] seul obtenu après passage de $5mC$, (c) : après trempage dans une solution de $MnSO_4 10^{-2} M$, pendant 15 minutes, (d) : 30 minutes, (e) : 1 heure puis oxydée sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10mHz, (B) : après agrandissement.

V-4- Effet du nombre d'incorporation sur les propriétés électriques du matériau

La figure 18 représente La variation de la valeur imaginaire en fonction de la partie réelle pour les différentes électrodes étudiées à savoir : (a) électrode de carbone vitreux nue, (b) électrode modifiée par un film de polymère, (c) première incorporation de l'électrode modifiée obtenue par trempage de cette dernière dans une solution de $10^{-2} M$ de $MnSO_4$ pendant 30 minutes suivi d'une oxydation du manganèse complexé à 0.86V/ECS, (d) deuxième incorporation, (e) troisième incorporation et (f) quatrième incorporation. L'analyse a été effectuée dans un système $H_2O/Na_2SO_4 0.1 M$

Les courbes obtenues après les différentes incorporations (figure 18 B, diagrammes c, d, e) sont caractérisées par un arc de cercle vers les fortes fréquences, suggérant un système

de transfert de charge suivi, vers les basses fréquences, par une ou droites qui sont caractéristiques de processus diffusionnel, Lorsque l'électrode est modifiée par un film de polymère, le diagramme montre un arc cercle vers les hautes valeurs de fréquences et une droite forte vers les faibles valeurs de fréquences qui sont caractéristiques respectivement d'un processus de transfert suivi d'un autre de système bloquant.

Il est important de noter que les diamètres des l'arc des cercles diminuent avec le nombre de l'incorporation, la boucle devient moins capacitive. Aussi, ceci suggère que la quantité du manganèse incorporé augmente avec le nombre d'incorporation, améliorant ainsi la conductivité du matériau composite.

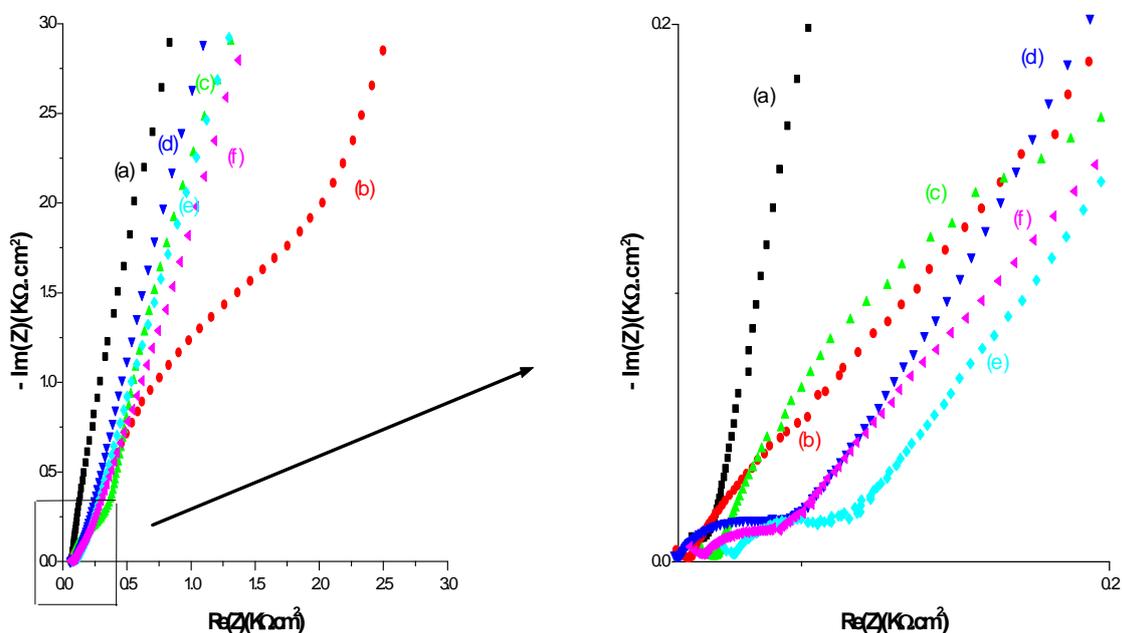


Figure 18 : (A) : Diagrammes de Nyquist relatifs au film de poly[acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] obtenu après passage de 5 mC, sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz: (a) : électrode nu, (b) : film de polymère seul, du film trempée dans une solution de 10^{-2} M de $MnSO_4$ pendant 30 minutes et oxydée à potentiel imposé à 0.86V/ECS: (c) : 1^{ère} incorporation, (d) : 2^{ème} incorporation, (e) : 3^{ème} incorporation et (f) : 4^{ème} incorporation, (B) : après agrandissement.

REFERENCE

[1]- S. Nijjer, J. Thonstad, G.M. Haarberg. *Electrochimica Acta*, 46, 395 (2000) 399.

[2]-J. Ph. Petitpierre, Ch. Comninellis, E. Plattner. *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 281.

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de préparer une électrode de carbone vitreux modifié par un film de poly (l'acide 4-pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque et contenant des particules métallique de bioxyde de manganèse.

Le dépôt des films de polypyrrole fonctionnalisés par un groupement carboxylique acide à la surface de l'électrode de carbone vitreux est réalisé par l'oxydation électrochimique du monomère en milieu acétonitrile.

La complexation des ions de manganèse est effectuée par trempage de l'électrode modifiée par un film de polymères présentant des propriétés complexantes dans une solution aqueuse de sel de manganèse bivalent, grâce au groupement carboxylique COOH du monomère. La présence du manganèse complexé est confirmée par la présence d'un pic d'oxydation au cours de l'étude par voltammétrie cyclique.

L'oxydation du manganèse complexé nous permet de synthétiser et de précipiter le bioxyde de manganèse électrolytique dans le film de polymère.

Plusieurs paramètres influençant sur la complexation du manganèse dans le film de polymère tels que le pH du milieu complexant, la concentration de la solution de complexation, l'épaisseur du film de polymère ainsi que la durée de trempage ont été étudiés. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des concentrations en sulfate de manganèse de l'ordre 10^{-2} M, avec une durée de trempage 30 minutes et un pH légèrement basique. La caractérisation du processus a été étudiée par des méthodes électrochimiques et spectroscopie d'impédance.

Les diagrammes de Nyquist correspondants à ces électrodes modifiées montrent un arc de cercle suivi d'une droite, qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'un régime diffusionnel. L'étude a montré aussi que l'allure des diagrammes d'impédance dépend des conditions d'incorporation du métal. Il est à noter aussi une augmentation des propriétés électriques après incorporation du bioxyde de manganèse.

L'application de ce matériau d'électrode dans les générateurs électrochimiques et en particulier dans les piles à combustibles est à envisager.

Enfin recommandons que cette première étude sera suivie d'une préparation quantitative de ces oxydes de manganèse ainsi que leurs caractérisations par les méthodes physico-chimique telles que MEB et RX.

Résumé

Ce travail consiste à la réalisation d'une électrode modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl) benzoïque suivi d'une incorporation du bioxyde de manganèse dans le film. Le dépôt du film de polymère à la surface de l'électrode de carbone vitreux est obtenu par oxydation électrochimique du monomère en milieu organique. La technique d'inclusion du manganèse est basée sur la complexation des cations de manganèse par le film de polymère conducteur possédant des propriétés complexantes en raison de la fonction carboxylique fixée sur la chaîne pyrrolique. L'oxydation électrochimique de l'électrode modifiée en milieu aqueux permettra de déposer le bioxyde de manganèse sous forme de particules de très petites tailles dans le film de polymère.

Mots clés : polymère conducteurs ; électrodes modifiées ; bioxyde de manganese.

Abstract

This work consist to the realization of a modified electrode by a conductive polymer film the poly [acid 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoic], then the deposition of manganese dioxide in the film.

The deposition of polymer film on the surface of the glass carbon electrode was obtained by electrochemical oxidation of the monomer in organic solution. The technique is based inclusion of manganese cations on complexation of manganese by the conductive polymer film having complexing properties due to the carboxylic group attached to the pyrrole chain. The electrochemical oxidation of the modified electrode in aqueous solution to dispersed metallic particles in the polymer film.

Key-words: conducting polymer; modified electrodes; manganese dioxide.

ملخص

هذا العمل يحتوي على كيفية تحضير قطب I من قبل فيلم البوليمرات الموصلة ، ثم إيداع ثاني أكسيد المنغنيز في الفيلم. تم الحصول على ترسب فيلم البوليمر على سطح القطب الكربون بواسطة الأوكسدة الكهروكيميائية للمنمير في محلول عضوي.

وتستند هذه التقنية علي تكوين معقدات من أيونات المنغنيز والمبلمر بيرول حمض البنزوك الذي لديه خصائص مركبة نظرا للمجموعة الكربوكسيلية التي تعلق على سلسلة بيرول. الأوكسدة الكهروكيميائية لتعديل القطب الكهربائي في المحلول المائي يسمح لنا بترسيب ثاني أكسيد المنغنيز في شكل ذرات داخل فيلم البوليمر.

كلمات مفتاحية: قطب كهربائي ؛ تعديل الأقطاب؛ ثاني أكسيد المنغنيز.