

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1**

**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**

**THESE**

**Présentée au Département de Génie des Procédés**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Option : Génie Electrochimique**

**Par**

**BOUDISSA Nouredine**

**THÈME**

**Contribution à la synthèse d'oxydes de manganèse par  
complexation dans les films de polymère : Application  
dans les générateurs électrochimiques**

**Soutenue le 19 / 09 / 2020 devant le Jury :**

<b>DOUADI Tahar</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Président</b>
<b>ZOUAOUI Ahmed</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>FITAS Rachid</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Examineur</b>
<b>SAIDANI Boualem</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Bejaia</b>	<b>Examineur</b>
<b>MAKHLOUFI Laid</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Bejaia</b>	<b>Examineur</b>
<b>MOKRANI Cheikh</b>	<b>MCA</b>	<b>Univ. M'sila</b>	<b>Examineur</b>
<b>ZERROUAL Larbi</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif 1</b>	<b>Invité</b>



# Résumé

---



Cette thèse est consacrée à l'étude électrochimique, la synthèse et la caractérisation d'un nouveau matériau composite poly [acide 4-(pyrrol-1-yl) benzoïque]-MnO<sub>2</sub> déposé sur la surface d'une électrode de carbone vitreux. Le film de polymère est déposé par oxydation électrochimique du monomère acide 4-(pyrrol-1-yl) benzoïque en milieu acétonitrile. Les particules de MnO<sub>2</sub> sont insérées par complexation des ions Mn<sup>2+</sup> par le film de polymère grâce au groupement carboxylique COOH présent dans la structure du polymère suivi de leurs oxydation électrochimique pour former les particules de MnO<sub>2</sub> dispersées dans le film de polymère. La caractérisation du matériau composite a été effectuée par la spectroscopie d'impédance, la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X.

**Mots-Clés :** Polypyrrole fonctionnalisé ; Bioxyde de manganèse ; Matériaux composites.

# Abstract

---



This thesis is devoted to the electrochemical study, the synthesis and the characterization of a new poly [4- (pyrrol-1-yl) benzoic acid]-MnO<sub>2</sub> composite material that has been deposited on the surface of an electrode of vitreous carbon. The polymer film has been deposited by electrochemical oxidation of the 4- (pyrrol-1-yl) benzoic acid monomer in acetonitrile medium. The MnO<sub>2</sub> particles were inserted by complexation of the Mn<sup>2+</sup> ions by the polymer film thanks to the COOH carboxylic group present in the structure of the polymer followed by their electrochemical oxidation to form the MnO<sub>2</sub> particles dispersed in the polymer film. The characterization of the composite material was carried out by impedance spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction.

**Keywords:** Functionalized polypyrrole; Manganese dioxide; Composite materials.



## ملخص

تم تكريس هذه الأطروحة للدراسة الكهروكيميائية، تحضير وتشخيص المادة المركبة مبلمبر بيرول البنزويك – ثاني أكسيد المنغنيز مترسبة على سطح قطب كربون زجاجي. تم ترسب فيلم البوليمر عن طريق الأكسدة الكهروكيميائية لمونومر حمض بيرول البنزويك في وسط أسيتونيتريل. تم إدخال جزيئات – ثاني أكسيد المنغنيز بواسطة تعقيد أيونات المنغنيز بواسطة غشاء المبلمبر بفضل مجموعة COOH الكربوكسيلية الموجودة في هيكل المبلمبر متبوعة بأكسدها الكهروكيميائية لتشكيل جسيمات ثاني أكسيد المنغنيز المشتتة في غشاء البوليمر. تم إجراء توصيف المواد المركبة من خلال التحليل الطيفي للمقاومة، المسح المجهرى للإلكترون والأشعة السينية.

**الكلمات المفتاحية:** البوليبيرول الوظيفي؛ ثاني أكسيد المنغنيز؛ مواد مركبة.



# Remerciements

*Allah merci de m'avoir donné l'énergie, la patience et le courage nécessaire à l'aboutissement de ce travail.*

*Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été menés dans le laboratoire de recherche :*

*Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs (LCCNS) - Université Ferhat Abbas – Sétif 1.*

*Ma gratitude profonde et mes vifs remerciements au Prof. ZOUAOUI Ahmed de l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1, en sa qualité de directeur de thèse, pour sa disponibilité ainsi de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, et pour avoir dirigé ce travail dans un esprit de confiance et d'amitié.*

*Je tiens à remercier Prof. ZERROUAL Larbi, qui m'a fait don de ses compétences, de ses connaissances et de son temps avec chaleur tout au long de ce travail.*

*Je remercie Prof. ZEGADI Ameer du département d'Electronique de l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1 pour toute l'aide et à la supervision qu'il m'a prodigué le long de la réalisation de ce travail.*

*Je suis honoré que Monsieur DOUADI Tahar, Prof. à l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1, ait accepté de présider le jury de ma thèse. Je le remercie chaleureusement. Je remercie aussi Monsieur FITAS Rachid, Prof. à l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1, Monsieur SAIDANI Boualem, Prof. et Recteur à l'Université de Bejaia, Monsieur, MAKHLOUFI Laid, Prof. à l'Université de Bejaia, et Monsieur MOKRANI Cheikh, Maître de Conférences A à l'Université de M'sila, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'examineurs. Que leurs remarques et leurs critiques soient les bienvenues.*

*Par ailleurs je veux exprimer mes remerciements à tous les membres du laboratoire, en particulier F. CHAREF et I. CHIKOUCHE, pour leur bon esprit de travail d'équipe, avec qui j'ai été emmené à travailler.*

*Enfin, ma reconnaissance, à tous mes collègues de la Faculté de Technologie et aux personnes que je n'ai pas cité et que je voudrai remercier pour leur contribution à la réalisation de ce travail.*



# Liste des Figures

Figure	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
1	Principales voix de préparation des nanoparticules métalliques.	7
2	Synthèse de nanoparticules métalliques par la voie électrochimique.	9
3	Courbes de voltammétrie cyclique tracées sur une électrode de Pt (diam. 1 mm) dans CH <sub>3</sub> CN 0.1 M en TBAP, $v = 0.1$ V/s ; (A—) solution de pyrrole-viologène (V <sup>2+</sup> ) $5 \times 10^{-4}$ M ; (B - - -) EM obtenue par électrolyse à 0.85 V du monomère [48].	13
4	Voltammogramme cyclique (a) PPy, (b) MnO <sub>2</sub> hydraté et (c) MnO <sub>2</sub> /PPy électrode nanocomposite à 50 mVs <sup>-1</sup> dans 0.5 M en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	18
5	Micrographes des films : (a) PPy, (b) MnO <sub>2</sub> , (c) nanocomposite MnO <sub>2</sub> /PPy et (d) composite MnO <sub>2</sub> incorporé dans PPy après agrandissement.	18
6	Voltammétrie cyclique d'une solution de manganèse à différentes concentrations (0.018–0.73 M) en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 M sur une électrode de travail Pt, $T=35$ °C, $v= 1$ mV/s.	27
7	Voltammétrie cyclique sur une électrode Pt dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5–6 M), $C(\text{Mn}^{2+})= 0.18$ M, $T = 35$ °C et une vitesse de balayage 1 mV/s.	27
<b>Chapitre II</b>		
1	Voltampérogramme cyclique du solvant et de l'électrolyte sur électrode de carbone vitreux ( $S = 0.07$ cm <sup>2</sup> ) dans Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , à $v = 100$ mV/s.	30
2	Voltampérogrammes cycliques d'oxydo-réduction du Mn (II) tracés sur électrode de carbone vitreux ( $S = 0.07$ cm <sup>2</sup> ) dans une solution aqueuse $10^{-2}$ M en MnSO <sub>4</sub> et $10^{-1}$ M en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , à $v = 100$ mV/s. (A) premier cycle ; (B) balayages successifs (10 cycles).	31
3	Voltampérogramme cyclique d'oxydo-réduction du Mn (II) tracé sur électrode de carbone vitreux ( $S=0.07$ cm <sup>2</sup> ) dans une solution aqueuse $10^{-2}$ M en MnSO <sub>4</sub> et $10^{-1}$ M en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , à $v = 100$ mV/s.	32

## Liste des Figures

4	Voltampérogramme cyclique d'oxydo-réduction du Mn (II) tracé sur électrode de carbone vitreux ( $S=0.07 \text{ cm}^2$ ) dans une solution aqueuse $10^{-2} \text{ M}$ en $\text{MnSO}_4$ et $10^{-1} \text{ M}$ en $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , à $v=100 \text{ mV/s}$ .	33
5	Courbes de voltampérométrie cyclique du Mn (II) sur électrode de carbone vitreux ( $S=0.07 \text{ cm}^2$ ) dans une solution aqueuse $10^{-1} \text{ M}$ en $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $10^{-2} \text{ M}$ en $\text{MnSO}_4$ à différentes vitesses.	33
6	Courbe représentant la variation de l'intensité de courant anodique ( $I_{pa}$ ) en fonction de la racine de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ).	34
7	Courbe représentant la variation du potentiel anodique ( $E_{pa}$ ) en fonction de $\text{Log}(v)$ .	34
8	Courbes de voltampérométrie cyclique d'une solution de sulfate de manganèse $0.1 \text{ M}$ en $\text{Na}_2\text{SO}_4$ sur une électrode de carbone vitreux ( $S=0.07 \text{ cm}^2$ ), à $v=100 \text{ mV/s}$ , avec différentes concentrations.	35
9	Courbes de voltampérométrie cyclique du Manganèse (II) sur électrode de carbone vitreux ( $S=0.07 \text{ cm}^2$ ) dans une solution aqueuse $10^{-1} \text{ M}$ en $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $10^{-2} \text{ M}$ en $\text{MnSO}_4$ , à différents pH à $v=100 \text{ mV/s}$ .	36
10	Courbes de dissolutions cathodiques du $\text{MnO}_2$ déposé à $900 \text{ mV}$ sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse $10^{-2} \text{ M}$ en $\text{MnSO}_4$ et $10^{-1} \text{ M}$ en $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; après passage des charges pour le dépôt de $\text{MnO}_2$ , à $v=10 \text{ mV/s}$ .	37
11	Courbe de dissolution cathodique du Mn déposé à $-1 \text{ V}$ sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse $10^{-2} \text{ M}$ en $\text{MnSO}_4$ et $10^{-1} \text{ M}$ en $\text{Na}_2\text{SO}_4$ à $v=10 \text{ mV/s}$ , après réduction du manganèse (à $-1 \text{ V}$ , $Q = 10 \text{ mC}$ ).	38
12(a)	Evolution des voltampérogrammes cycliques sur électrodes de platine pour l'électrolyte E1 en fonction de la vitesse de balayage	39
12(b)	Evolution de voltampérogramme cyclique sur électrodes de platine à disque tournant, vitesse de rotation $V_r=2000 \text{ tr/minute}$ .	39
13(a)	Evolution des voltammogrammes cycliques sur électrodes de platine pour l'électrolyte E2 en fonction de la vitesse de balayage.	40
13(b)	Evolution de voltampérogramme cyclique sur électrodes de platine à disque tournant, vitesse de rotation $V_r = 2000 \text{ tr/minute}$ .	41
14(a)	Evolution des voltammogrammes cycliques sur électrodes de platine pour l'électrolyte E3 en fonction de la vitesse de balayage.	41
14(b)	Evolution de Voltampérogramme cyclique sur électrodes de platine à disque tournant avec la vitesse de rotation $V_r=2000 \text{ tr/minute}$ .	42

---

## Chapitre III

1	Courbe de voltampérométrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux ( $S=0.07 \text{ cm}^2$ ) dans une solution d'acétonitrile $10^{-1} \text{ M}$ en $\text{LiClO}_4$ et à $v = 100 \text{ mV/s}$ .	45
2	Courbe de voltammétrie cyclique du monomère sur électrode de carbone vitreux dans $\text{CH}_3\text{CN}$ $0.1\text{M}$ en $\text{LiClO}_4$ et $4 \times 10^{-3}\text{M}$ en 3-méthyl thiophène; $v=100\text{mV/s}$ .	46
3	Courbe de voltammétrie cyclique de l'électropolymérisation du monomère par des balayages successifs sur une électrode de carbone vitreux ( $S=0.07 \text{ cm}^2$ ) dans $\text{CH}_3\text{CN}$ $0.1\text{M}$ en $\text{LiClO}_4$ et $4 \times 10^{-3}\text{M}$ en monomère; $v = 100\text{mV/s}$ .	46
4	Courbe de voltammétrie cyclique de l'électrode modifiée après dépôt d'un film de polymère à potentiel imposé ( $E=1500 \text{ mV}$ ) dans $\text{CH}_3\text{CN}$ $0.1\text{M}$ en $\text{LiClO}_4$ ; $v=10\text{mV/s}$ .	47
5	Voltammogrammes cycliques à $v = 10 \text{ mV/s}$ relatifs au film poly [3-méthyl thiophène], obtenus sur une électrode de carbone vitreux, après passage : (a) $5 \text{ mC}$ , (b) $15 \text{ mC}$ et (c) $20\text{mC}$ dans une solution $\text{CH}_3\text{CN}$ $0.1\text{M}$ en $\text{LiClO}_4$ à $E=1500 \text{ mV}$ .	48
6	Courbe de voltammétrie cyclique des ions de manganèse sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly [3-méthyl thiophène] dans une solution aqueuse $10^{-1} \text{ M}$ en $\text{Na}_2\text{SO}_4$ et $10^{-2} \text{ M}$ en $\text{MnSO}_4$ à $v=10 \text{ mV/s}$ avant désactivation du polymère.	50
7	Courbe de voltammétrie cyclique de la suroxydation du polymère sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse $10^{-1} \text{ M}$ en $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , à $v=100\text{mV/s}$ .	51
8	Courbe de voltampérométrie cyclique du Manganèse (II) sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère suroxydé, dans une solution aqueuse $10^{-1} \text{ M}$ en $\text{Na}_2\text{SO}_4$ et $10^{-2}\text{M}$ en $\text{MnSO}_4$ , à $v=10\text{mV/s}$ .	51
9	Courbe de voltammétrie cyclique de l'oxydation des ions de $\text{Mn}^{2+}$ sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse $10^{-1}\text{M}$ en $\text{Na}_2\text{SO}_4$ après immersion pendant 10 minutes de l'électrode modifiée dans une solution contenant $\text{MnSO}_4$ $10^{-2}\text{M}$ , à $v=10\text{mV/s}$ .	52

## Liste des Figures

10	Courbes d'oxydations anodiques des ions $Mn^{2+}$ incorporés dans le film de polymère dans $Na_2SO_4$ $10^{-1}$ M après immersion des électrodes modifiées pendant 10 minutes à différentes concentrations, à $v = 10$ mV/s.	53
11	Courbes d'oxydations anodiques des ions $Mn^{2+}$ incorporés dans le film de polymère, dans $Na_2SO_4$ 0.1M à $Q=10$ mC, après immersion des électrodes modifiées dans une solution de $MnSO_4$ $10^{-2}$ M, pendant 10 minutes dans une solution de $MnSO_4$ $10^{-2}$ M à différents pH ; à $v = 10$ mV/s.	54
12	Courbes d'oxydation anodique dans $Na_2SO_4$ $10^{-1}$ M des ions $Mn^{2+}$ incorporés dans le film de polymère après immersion des électrodes modifiées pendant 10 minutes dans une solution $MnSO_4$ $10^{-2}$ M (pH = 5.8), à différentes épaisseurs et à $v=10$ mV/s.	55
13	Courbes d'oxydations anodiques dans $Na_2SO_4$ $10^{-1}$ M des ions $Mn^{2+}$ incorporés dans le film de polymère après immersion des électrodes modifiées pour différentes durées de trempage dans une solution $MnSO_4$ $10^{-2}$ M (pH = 5.6), à $v = 10$ mV/s.	56
14	Courbes de voltammétrie cyclique du monomère $3 \times 10^{-2}$ M dans $CH_3CN$ 0.1 M en TEAP ; $v = 100$ mV/s ; premier balayage vers les potentiels positifs sur (A) électrode de platine (diam. 5 mm) et (B) carbone vitreux (diam. 2.5 mm) ; (C) balayage vers les potentiels négatifs sur électrode de platine.	58
15	Electropolymérisation par des balayages répétitifs sur électrode (A) de platine (diam. 5 mm) et (B) sur électrode de carbone vitreux (diam. 2.5 mm) du monomère $3 \times 10^{-2}$ M dans $CH_3CN$ 0.1 M en TEAP ; $v = 100$ mVs <sup>-1</sup> .	59
16	Courbes de voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux (diam. 3 mm), tracées après transfert de l'électrode modifiée dans un électrolyte ne contenant pas le monomère ; $v = 100$ mVs <sup>-1</sup> ; (A) électrode modifiée par des balayages successifs (15 cycles ; figure 2B), $\Gamma_{N^+} = 6.8 \times 10^{-8}$ mole cm <sup>-2</sup> ; (B) électrode modifiée par oxydation à 0.85 V (charge passée 6 mC), $\Gamma_{N^+} = 9 \times 10^{-8}$ mole cm <sup>-2</sup> .	60
17	Courbe de voltammétrie cyclique des ions $Mn^{2+}$ sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse $10^{-1}$ M en $Na_2SO_4$ et $10^{-2}$ M en $MnSO_4$ , à $v=100$ mV/s.	61

## Liste des Figures

- 18 Courbe de voltammétrie cyclique des ions  $Mn^{2+}$  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  $v=100$  mV/s. 62
- 19 Courbes d'oxydation anodique de  $Mn^{2+}$  incorporée dans le film de polymère dans  $Na_2SO_4$  0.1M; après immersion de l'électrode modifiée pendant 30 minutes dans  $MnSO_4$   $10^{-2}$  M, à différentes charges,  $v = 10$  mVs<sup>-1</sup>. (A)  $Q = 2$  ; (B)  $Q = 5$  ; (C)  $Q = 10$  mC. 63
- 20 Courbes d'oxydation anodique des ions  $Mn^{2+}$  incorporée dans le film de polymère avec une charge passée ( $Q=5$  mC), 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. 64
- 21 Courbes d'oxydation anodique des ions  $Mn^{2+}$  sur l'électrode modifiée dans  $Na_2SO_4$  0.1 M après immersion pendant 30 minutes de l'électrode dans une solution de  $MnSO_4$   $10^{-2}$  M (pH = 4.2) à différentes concentrations,  $v = 10$  mVs<sup>-1</sup>. (A)  $10^{-3}$ ; (B)  $5 \times 10^{-2}$  ; (C)  $10^{-2}$  ; (D)  $10^{-1}$ . 65
- 22 Courbes d'oxydation anodique des ions  $Mn^{2+}$  dans une solution aqueuse de  $Na_2SO_4$ , après immersion des électrodes modifiées, pendant 30 minutes dans une solution de  $MnSO_4$   $10^{-2}$  M à différents pH, à  $v = 10$  mV/s. (A) 1.54 ; (B) 2.82 ; (C) 4.20 (D) 5.55 ; (E) 6.34. 66
- 23 (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. 68
- 24 (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 film de polymère seul, (c) électrode de 69

## Liste des Figures

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, (d) 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. **(C)** Circuit équivalent pour spectres C et D.

25	Micrographies MEB du composite polymère- $MnO_2$ : <b>a)</b> après une première immersion de l'électrode modifiée par le film de polymère pendant 30 minutes dans une solution de $MnSO_4$ 0.01 M et oxydation à 0.86 V dans 0.1 M $Na_2SO_4$ ; <b>b)</b> après la deuxième immersion.	71
26	Spectres EDX du composite polymère- $MnO_2$ : a) Première insertion ; b) après deux insertions.	72
27	Spectre RX du polymère poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque].	72

---



	Page
Résumé	<i>i</i>
Abstract	<i>ii</i>
ملخص	<i>iii</i>
Remerciements	<i>iv</i>
Liste des Figures	<i>v</i>
<b>Sommaire</b>	
<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I</b> <b>Matériaux composites polymère-métal</b>	<b>5</b>
I-1    LES PARTICULES METALLIQUES	6
I-1-1    Généralités sur les particules métalliques	6
I-1-2    Synthèse des particules métalliques	8
I-1-3    Synthèse par réduction chimique de sels métalliques	9
I-1-4    Synthèse par réduction électrochimique	9
I-2    ELECTROSYNTHESE DE COMPOSITES POLYMERE-PARTICULES METALLIQUES	10
I-2-1    Synthèse de matériaux d'électrode par électro-polymérisation du pyrrole et des pyrroles substitués	10
I-2-2    Polypyrrole contenant des sites complexants	14
I-3    MATERIAUX D'ELECTRODES COMPOSITES POLYMERE-BIOXYDE DE MANGANESE	15
I-4    MATERIAUX D'ELECTRODES COMPOSITES POLYPYRROLE-BIOXYDE DE MANGANESE	17
I-4-1    Synthèse électrochimique des composites	17
I-4-2    Synthèse chimique hydrothermale	21
I-4-3    Synthèse chimique	22
I-5    COMPORTEMENT DU BIOXYDE DE MANGANESE	25
<b>Chapitre II</b> <b>Etude Préliminaire sur le Bioxyde de Manganèse</b>	<b>29</b>
II-1    COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES IONS Mn <sup>2+</sup> SUR CARBONE VITREUX	30
II-1-1    Domaine de stabilité du milieu aqueux	30
II-1-2    Etude électrochimique des ions de manganèse Mn <sup>2+</sup> sur carbone vitreux	31

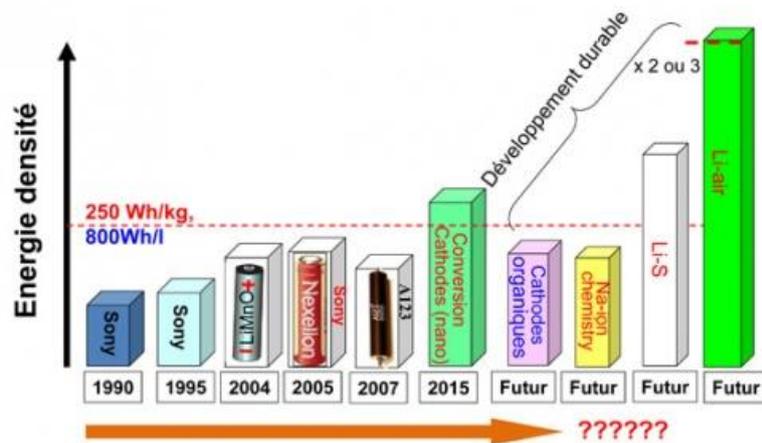


II-1-3	Effet de la vitesse de balayage	33
II-1-4	Influence de la concentration de la solution	35
II-1-5	Influence du pH	35
II-1-6	Effet de la quantité de charge passée sur la quantité de bioxyde de manganèse déposée	36
II-2	ELECTRODEPOSITION DU MANGANESE ET DISSOLUTION	37
II-3	ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU MANGANESE EN MILIEU AMMONIUM	38
II-3-1	Etude électrochimique à pH 3	38
II-3-2	Etude électrochimique à pH 5.5	40
II-3-3	Etude électrochimique à pH 8	41
II-4	CONCLUSION	42
<b>Chapitre III</b>	<b>Synthèse et Caractérisation du Composite Polymère-MnO<sub>2</sub></b>	<b>43</b>
III-1	COMPOSITE POLY[3-METHYL THIOPHENE]-MnO <sub>2</sub>	44
III-1-1	Dépôt du film de poly[3-méthyl thiophène]	44
III-1-1-1	Domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte	44
III-1-1-2	Electropolymérisation du monomère (3- méthyl thiophène)	45
III-1-1-3	Electrodéposition du polymère à potentiel imposé	47
III-1-1-4	Effet de la quantité d'électricité sur l'épaisseur du film de polymère	47
III-1-2	Insertion du bioxyde de manganèse dans le film de polymère	48
III-1-2-1	Etude électrochimique des ions Mn <sup>2+</sup>	49
III-1-2-2	Insertion de MnO <sub>2</sub> dans le film du polymère par immersion-réduction	52
III-1-2-3	Effet de la concentration du milieu sur la quantité de MnO <sub>2</sub> incorporée	53
III-1-2-4	Influence du pH du milieu	54
III-1-2-5	Effet de l'épaisseur du film de poly [3-méthyl thiophène]	55
III-1-2-6	Influence de la durée de trempage	56
III-2	COMPOSITE POLY [ACIDE 4-(PYRROL-1-YL METHYL) BENZOIQUE] - MnO <sub>2</sub>	57
III-2-1	Dépôt du film poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]	57
III-2-2	Insertion du MnO <sub>2</sub> dans le film de polymère	60
III-2-2-1	Etude électrochimique des ions Mn <sup>2+</sup> sur une électrode modifiée par le film de polymère	60
III-2-2-2	Etude de l'insertion du MnO <sub>2</sub> dans le film de polymère	61
III-2-3	Effet des paramètres sur l'insertion de MnO <sub>2</sub>	62
III-2-3-1	Influence de l'épaisseur du film de polymère	62
III-2-3-2	Influence de la durée de trempage	63
III-2-3-3	Influence de la concentration du milieu complexant	64
III-2-3-4	Influence du pH	66



III-3	CARACTERISATION DU MATERIAU COMPOSITE	67
III-3-1	Spectroscopie d'impédance électrochimique	67
III-3-2	Microscopie électronique à balayage	70
III-3-3	Diffraction des rayons X	72
	<b>Conclusion Générale</b>	73
	<b>Bibliographie</b>	76
	<b>Annexes</b>	84
	<b>Annexe 1</b> Procédure Expérimentale	85
	<b>Annexe 2</b> Article	88

# Introduction Générale



La demande croissante pour les systèmes et les appareils qui nécessitent des sources d'énergie de hautes performances ont stimulé les domaines de recherche liés au stockage de l'énergie. En outre, l'impact environnemental et économique croissant de la production et l'utilisation des combustibles fossiles ont stimulé la recherche de sources d'énergie alternatives, comme l'énergie électrochimique. Les batteries, les piles à combustible, et plus récemment les condensateurs électrochimiques ont été largement étudiés ces dernières décennies.

Les condensateurs électrochimiques sont des matériaux uniques, car ils combinent les caractéristiques des condensateurs diélectriques et des batteries rechargeables, telles que la densité de puissance élevée pour une faible densité d'énergie, le haut cycle de vie pour la charge-décharge, et la haute efficacité de décharge. L'intérêt dans les condensateurs électrochimiques est principalement lié au développement des systèmes hybrides pour les véhicules électriques afin de compléter les batteries et les afficheurs électroniques portables qui ont besoin des sources d'alimentation de puissance compactes à haute énergie.

Il existe deux mécanismes électrochimiques de stockage de charge. La première est appelée capacité à double couche et se produit à l'interface solide/électrolyte par l'accumulation de charge à la surface de l'électrode solide. Le second mécanisme est dû à des processus réversibles faradiques à la surface et dans la masse de l'électrode ; il est nommé pseudo-capacité. Les condensateurs à double couche sont, en général, faits à base de composés de carbone, tandis que les pseudo-capacités peuvent être produites en utilisant certains oxydes de métaux de transition, comme  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , et les polymères conducteurs, comme la polyaniline, le polypyrrole et les polythiophènes. Les valeurs de capacité peuvent être 100 fois plus élevées pour les électrodes pseudo-capacitives que pour les électrodes de carbone, car les réactions redox se produisent à la fois à la surface et dans la masse de l'électrode. Le  $\text{MnO}_2$  peut être une alternative prometteuse pour une application commerciale en raison de ses avantages, tels que la non-toxicité et, surtout, le faible coût.

Les polymères conducteurs sont également une classe prometteuse de matériaux pour les condensateurs électrochimiques. La cinétique rapide pour les mécanismes de dopage/undopage et leur capacité à se soumettre au dopage n et p sont les principaux avantages. Ces matériaux ont été utilisés avec le carbone et les oxydes dans des électrodes pseudo-capacitives.

En raison de la demande toujours croissante d'énergie pour diverses applications, l'attention des chercheurs est attirée par les supercondensateurs en raison de sa puissance, de sa densité d'énergie et de sa durée de vie supérieures. Le matériau des électrodes détermine principalement ses performances.

Les polymères conducteurs, les oxydes métalliques et les matériaux à base de carbone sont principalement utilisés comme matériaux d'électrode efficaces dans les supercondensateurs. Parmi ces trois catégories de matériaux, les polymères conducteurs et les oxydes métalliques présentent une pseudo-capacité.

La recherche de nouveaux matériaux composites à base de film de polymère et contenant du bioxyde de manganèse pour des applications dans le domaine du stockage de l'énergie connaît un essor considérable.

C'est dans ce cadre que nous allons porter notre contribution à la synthèse de nouveau matériau composite par dépôt électrochimique du polymère poly[acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]-MnO<sub>2</sub> à la surface d'une électrode de carbone vitreux suivi de l'insertion de particules de bioxyde de manganèse dans ce film de polymère par complexation et oxydation électrochimique des ions de manganèse. Ce composite sera éventuellement testé dans le domaine de stockage de l'énergie.

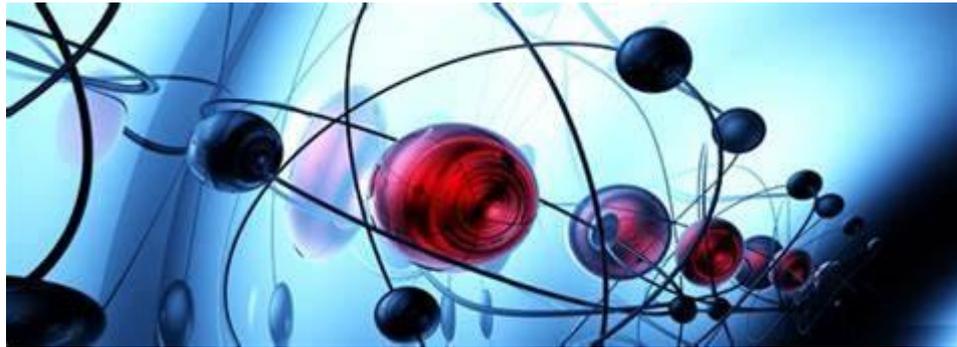
Le premier chapitre de ce mémoire est une mise au point bibliographique sur les matériaux composites et en particulier sur les composites du type polymère-bioxyde de manganèse.

Le second chapitre est une étude électrochimique des ions de manganèse en milieu aqueux. Différents paramètres ont été étudiés tels que le milieu réactionnel, le pH et la concentration de la solution, la durée d'immersion...

Le troisième chapitre est consacré dans un premier temps à l'étude électrochimique du composite poly[3-méthyl thiophène]-MnO<sub>2</sub> et dans un deuxième temps, à la synthèse et à la caractérisation d'un nouveau composite poly[acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]-MnO<sub>2</sub>.

Enfin, dans la partie annexe est présentée la procédure expérimentale de la synthèse des composites.

# Chapitre 1



## Matériaux Composites Polymère-Métal

Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de l'interface électrode/électrolyte permet de contrôler et d'orienter la réactivité et la sélectivité d'une réaction électrochimique. Ce contrôle est en particulier rendu possible par une modification de l'électrode de travail, en immobilisant irréversiblement à sa surface une espèce chimique aux propriétés spécifiques (groupe rédox, complexant, catalyseur, photosensibilisateur, ...). Le terme général d'électrode chimiquement modifiée (CME) désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique a été délibérément fixée. Une électrode ainsi modifiée présente les propriétés chimiques et électrochimiques du système immobilisé (molécule organique ou inorganique simple, assemblage moléculaire, polymère, matériau hybride organique-inorganique, composite, etc...), ce qui explique le grand intérêt qui est porté à ces CME pour des applications dans des domaines tels que l'électronique moléculaire, l'analyse et la catalyse [1].

Lane et Hubbard [2] ont été les premiers à avoir montré l'influence de la modification de la surface d'une électrode de platine par adsorption de dérivés éthyléniques sur la cinétique de réactions électrochimiques. A la suite de ces premiers travaux, les méthodes qui ont d'abord été développées pour préparer les CME ont concerné essentiellement la modification de la surface d'électrodes par une monocouche de réactif, en particulier par formation de liaisons covalentes entre le réactif et les oxydes de surface [3]. Cependant, la technique de modification d'électrodes qui a été le plus développée depuis la fin des années 70 est celle basée sur le dépôt de multicouches d'un réactif. Cette opération est généralement réalisée par l'adsorption d'un film de polymère à la surface de l'électrode et permet d'obtenir de véritables matériaux moléculaires d'électrode de structure tridimensionnelle. Ce type de modification d'électrode peut être en particulier réalisé soit par adsorption d'un polymère préalablement synthétisé par voie chimique, soit par électropolymérisation d'un monomère conduisant à la précipitation et l'adsorption d'un film de polymère à la surface de l'électrode de travail. Toutes ces méthodes de modification ont fait l'objet d'excellentes revues exhaustives [1, 4-6].

C'est dans ce contexte qu'ont été réalisés des travaux consacrés à des matériaux d'électrode, obtenus par la dispersion de micro ou nanoparticules métalliques dans des films de polymères [7, 8]. La principale raison pour le développement de ces matériaux composites est la dispersion d'un métal ou oxyde sous forme de particules de petite taille dans une matrice polymérique permettant d'augmenter de façon considérable sa surface active tout en utilisant une faible quantité de matériau.

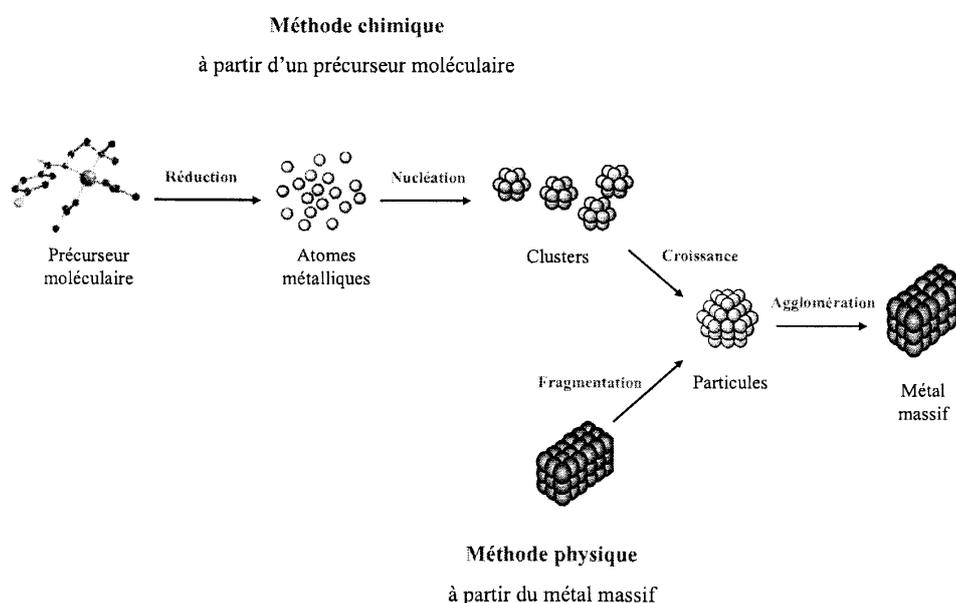
Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps des généralités sur la synthèse, les propriétés des nanoparticules métalliques. Puis nous ferons quelques rappels bibliographiques sur les matériaux composites à base d'un polymère conducteur et de particules métalliques et en particulier le bioxyde de manganèse.

### I-1 LES PARTICULES METALLIQUES

#### I-1-1 Généralités sur les particules métalliques

Les particules métalliques et semi-conductrices font l'objet d'un intérêt croissant dans divers domaines de sciences et de technologies. En raison de leur comportement quantique qui induit des propriétés optiques et électriques non-linéaires, ainsi que de leur très importante surface active, ces matériaux présentent de nombreuses applications dans des domaines aussi divers que le stockage de l'énergie, la catalyse, l'analyse biologique, le photovoltaïque et l'électronique du futur [9-14]. L'intérêt porté aux matériaux de taille nano ou micrométrique s'est particulièrement accru au cours des vingt dernières années dans les domaines tels que la chimie [12,15-16] la physique et l'électronique [17-18], l'optique [19], le magnétisme [20], ou encore la biologie [21]. Cependant, les particules sont uniquement stables d'un point de vue cinétique et tendent à s'agglomérer vers la formation de métal massif. Afin d'éviter cette agrégation l'utilisation d'un agent stabilisant s'impose. Le choix de ces stabilisants, présents à la surface métallique, permet d'une part de contrôler la taille, la forme, la composition de surface et d'autre part de moduler la sélectivité chimique de ces nanoparticules dans les réactions catalytiques.

Concernant la formation des nanoparticules métalliques, il existe deux approches de synthèse (figure 1). D'une part, la méthode physique de dissociation dite « top-down » consiste à fragmenter un métal massif en espèces de taille nanométrique. D'autre part, la méthode chimique d'association dénommée « bottom-up » est une réduction chimique de précurseur moléculaire aboutissant à la formation d'atomes métalliques. Ces derniers subissent alors deux étapes successives de nucléation et de croissance donnant ainsi des agrégats de quelques nanomètres.



**Figure 1** : Principales voies de préparation des nanoparticules métalliques.

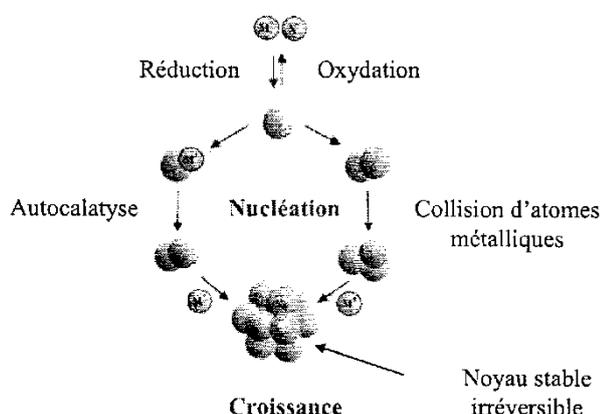
Les principaux inconvénients de l'approche physique pour des applications en catalyse sont :

1. la distribution de taille relativement large et
2. l'absence de contrôle de la composition chimique des clusters.

Par contre, la préparation chimique permet un contrôle de la taille, de la composition et de la forme des particules métalliques [22-23].

En ce qui concerne la méthode « bottom-up », différentes études ont été réalisées dans l'objectif de comprendre les mécanismes moléculaires impliqués dans la synthèse de ces matériaux de taille nanométrique. Les premiers résultats ont été reportés par le groupe de Turkevitch proposant un mode de formation reproductible de colloïdes métalliques par réduction de sels de tétrachloroaurate par le citrate de sodium [23-25]. Le mécanisme proposé pour l'obtention des particules comporte trois étapes, la nucléation, la croissance et enfin l'agglomération.

Par la suite, des études thermodynamiques et cinétiques ont permis de compléter cette première hypothèse [26-27]. Le mécanisme est illustré dans le schéma 1. Le sel métallique est réduit pour donner des atomes métalliques de valence zéro qui entrent en collision en solution. avec des ions, atomes ou clusters afin de former de façon irréversible un noyau stable. Le diamètre de ce noyau dépend de la force des liaisons métal-métal et de la différence entre les potentiels d'oxydo-réduction du sel métallique et de l'agent réducteur utilisé [28]. Au cours de cette étape de nucléation, aucun contrôle chimique n'est exercé. Il s'agit d'un phénomène purement cinétique. Par contre, l'étape de croissance est influencée par la présence d'agents stabilisants.



**Schéma 1** : Mécanisme de formation des colloïdes par réduction d'un sel métallique.

### I-1-2 Synthèse des particules métalliques

La synthèse des particules métalliques a connu un essor considérable depuis les années quatre-vingt-dix (1990). Elles peuvent être préparées par différentes voies. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons uniquement à leur synthèse par réductions chimique et électrochimique. Cette technique permet un meilleur contrôle de la taille, de la forme et de la composition chimique de la surface des clusters par rapport à la voie physique. Les colloïdes synthétisés en phase liquide par la méthode chimique peuvent être dispersés en milieu liquide ou immobilisés sur un support solide.

## I-1-3 Synthèse par réduction chimique de sels métalliques

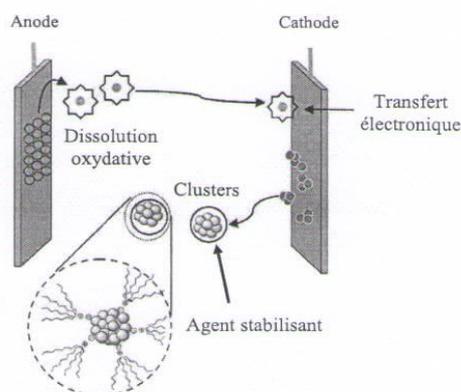
Cette technique est la plus utilisée pour synthétiser des particules de métaux de transition. Les principaux agents réducteurs employés sont les hydrures, le borohydrure de sodium, les citrates, les alcools, l'hydrogène moléculaire et le monoxyde de carbone. Les agents stabilisants classiques sont les polymères (PVA, PVP ou PVE) [29] et plus récemment les dendrimères (PAMAM) [30].

Helmut Bonnemann et al. ont synthétisé et caractérisé des nanoclusters de métaux de transition (appartenant au groupe 6-11) par réduction de sels métalliques en milieu tétrahydrofurane par le tétraalkylammonium hydrotriorgano-noborates, leurs tailles sont comprises entre 10 et 100 Å [31-32].

## I-1-4 Synthèse par réduction électrochimique

Manfred Reetz et al. [33-34] ont été les premiers à développer une méthode de synthèse des nano clusters de métaux de transition en utilisant une anode sacrificielle et un électrolyte support du type halogénure d'alkylammonium comme agent stabilisant (figure 2). La synthèse s'effectue selon les étapes suivantes :

- ✓ dissolution de l'anode métallique sacrificielle par oxydation,
- ✓ migration des ions métalliques vers la cathode suivie d'une réduction du métal à l'état zéro et formation de particules métalliques par nucléation,
- ✓ stabilisation des particules par des agents protecteur colloïdal tel que les ions tétraalkylammonium et précipitation des colloïdes métalliques nanostructurés.



**Figure 2** : Synthèse de nanoparticules métalliques par la voie électrochimique.

Des nanoclusters de palladium de taille 1.4 – 4.8 nm stabilisé par  $(C_8H_{17})_4N^+Br^-$  dans une solution de  $CH_3CN/THF$  ont été obtenus. Il est à noter que la taille des particules peut être contrôlée par la variation de la densité de courant [28]. L'utilisation de l'électrolyte  $NaCl$  dans l'éthanol comme agent stabilisant a permis de préparer des nanoclusters de palladium dans du carbonate de propylène de taille comprise entre 8 et 10 nm [28].

Les nanoparticules de platine ont été aussi produites par He et al. [35], qui ont modifié une électrode de graphite par dépôt de nanotubes de carbone (dépôt chimique par vaporisation), suivi d'une électrodéposition à potentiel imposé (-0.25 V/ECS) de nanoparticules de platine à partir d'une solution d'acide hexachloroplatinique ( $H_2PtCl_6$ ). Ce matériau présente une activité électrocatalytique vis-à-vis à l'oxydation du méthanol et du monoxyde de carbone.

### **I-2 ELECTROSYNTHESE DE COMPOSITES POLYMERE-PARTICULES METALLIQUES**

Pour pouvoir pleinement utiliser les particules dans divers domaines d'application, il est indispensable de les assembler sous forme de matériaux dans lesquels les particules sont réparties de façon homogène. Ces matériaux peuvent être mis en forme et élaborés par encapsulation de particules dans des polymères [36-38]. L'utilisation comme matrice de polymères fonctionnalisés permet en particulier de contrôler la taille et la répartition des particules métalliques dans les matériaux composites, ainsi que de moduler leurs propriétés grâce à des interactions spécifiques entre les groupes fonctionnels et les particules.

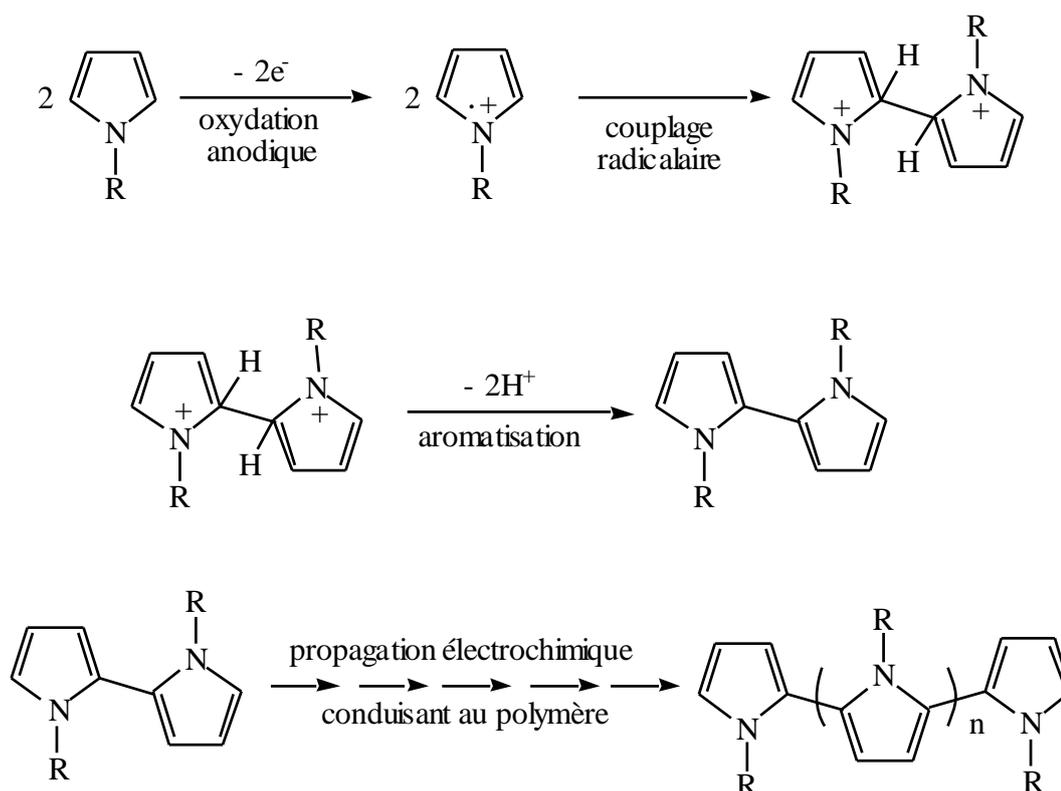
Dans ce contexte, la synthèse électrochimique de composites par dispersion de micro et nanoparticules dans des films de polymères électrogénérés, en particulier des polymères conducteurs, a permis de développer des matériaux d'électrodes très intéressants pour différentes applications [38-41].

#### **I-2-1 Synthèse de matériaux d'électrode par électro-polymérisation du pyrrole et des pyrroles substitués**

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 utilisées pour élaborer des électrodes modifiées. Elle consiste à polymériser un monomère par oxydation ou réduction

électrochimique, le polymère insoluble ainsi formé précipitant et d'adsorbant irréversiblement à la surface de l'électrode sous forme d'un film multicouche. Cette méthode est utilisée pour le dépôt de nombreux films de polymères par oxydation ou réduction de monomères contenant des fonctions polymérisables, comme le groupement vinylique, des hétérocycles (pyrrole et thiophène en particulier), l'aniline, ou le phénol [1, 5-6].

Parmi les différentes fonctions chimiques électropolymérisables, le pyrrole est particulièrement bien adapté pour permettre l'accumulation de films de polymères comportant des centres rédox ou catalytiques à la surface d'une électrode. Les films de polypyrrole sont aisément obtenus par électropolymérisation anodique en milieu organique ou aqueux du pyrrole et de ses dérivés au potentiel de 1 à 1.2 V/ECS. Il a été montré que cette polymérisation se fait selon le mécanisme décrit dans le schéma 2A [42].

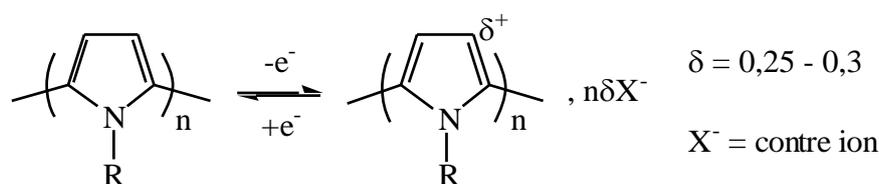


**Schéma 2A:** Mécanisme d'électropolymérisation de pyrrole N-substitués.

L'oxydation du pyrrole est suivie de la dimérisation du radical cation, puis d'une aromatisation par perte de deux protons qui conduit au dimère. Ce dernier s'oxyde à son tour et la réaction électrochimique se poursuit jusqu'à la formation d'un polymère. Cette réaction de

polycondensation permet de déposer des films de polymères uniformes, stables, d'épaisseur variable et contrôlable par la maîtrise de la charge passée pour l'électropolymérisation [42].

Le squelette polypyrrolique obtenu possède de plus sa propre électroactivité et s'oxyde réversiblement à un potentiel (0.3 – 0.4 V dans l'acétonitrile) inférieur à celui du monomère pyrrolique de départ (schéma 2B) [42]. Il est conducteur sous sa forme oxydée et isolant sous sa forme réduite.



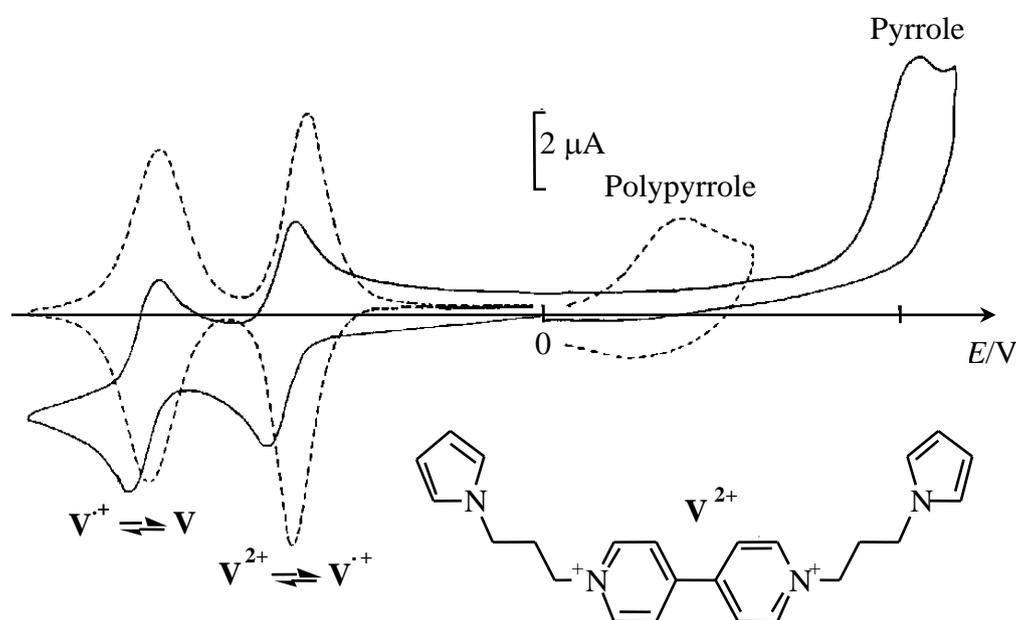
**Schéma 2B** : Mécanisme rédox du polypyrrole.

L'électropolymérisation du pyrrole et de ses dérivés substitués peut être effectuée sur différentes surfaces telles que les métaux, les oxydes conducteurs ou le carbone. Cette technique permet de modifier des surfaces d'électrodes par une grande variété de films de polymères fonctionnalisés, tout en utilisant de faibles concentrations (mM) de monomères en solution [43-45].

Depuis la première modification d'une électrode par un film de polypyrrole obtenu par électropolymérisation du pyrrole [46], un grand nombre d'exemples d'électrodes modifiées par des films de polypyrroles fonctionnalisés par des fonctions organiques, organométalliques et des complexes métalliques, ont été obtenues par oxydation de pyrroles substitués en position 1 ou 3 par de tels groupes fonctionnels [43-45].

Il est important de noter que, bien que la substitution du pyrrole induise une importante diminution de la conductivité du film par rapport à celle du polypyrrole non substitué [47], la conductivité résiduelle reste suffisante pour permettre l'électro-polymérisation du monomère au potentiel d'oxydation du pyrrole, indépendamment de la valeur du potentiel rédox de l'espèce fonctionnalisant le polymère. Citons par exemple le cas d'un polypyrrole viologène représenté dans la figure 3 [48].

Une deuxième approche pour la fonctionnalisation du polypyrrole consiste à utiliser ses propriétés d'échangeur d'anions dans son état oxydé. Des espèces électroactives anioniques peuvent être incorporées dans le film comme contre ions pendant l'électropolymérisation (l'espèce active étant l'anion de l'électrolyte support), ou après son électropolymérisation par une procédure d'échange d'anions. Cette technique de fonctionnalisation a permis, par exemple, l'incorporation d'ions ferri ou ferrocyanure [49-50], de porphyrines anioniques de cobalt, de fer ou de manganèse [51-52], de complexes ou sels anioniques du cobalt [53] et du platine [54] dans des films de polypyrrole. Cependant, ces électrodes modifiées présentent une stabilité inférieure à celle des électrodes modifiées dans lesquelles les sites électroactifs sont immobilisés par des liaisons covalentes. En effet, l'incorporation des anions est réversible car ils peuvent s'échanger avec ceux de l'électrolyte, conduisant à une fuite partielle des espèces immobilisées hors du film. De plus, le taux d'incorporation est faible dans la mesure où la capacité d'échange d'anions du polypyrrole est restreinte à environ une charge négative pour trois motifs pyrrole [55-56]. Enfin, cette propriété d'échange d'anions disparaît lorsque le film est sous sa forme réduite [50-51].



**Figure 3** : Courbes de voltammétrie cyclique tracées sur une électrode de Pt (diam. 1 mm) dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  0.1 M en TBAP,  $\nu = 0.1$  V/s ; (A—) solution de pyrrole-viologène ( $\text{V}^{2+}$ )  $5 \times 10^{-4}$  M ; (B - - -) EM obtenue par électrolyse à 0.85 V du monomère [48].

La fonctionnalisation du pyrrole par des substituants ioniques permet d'améliorer fortement les propriétés d'échange d'ions du polypyrrole, qui peut être rendu soit anionique comme dans le cas de films de poly(3-méthylpyrrole-4-acide carboxylique) [57] et de poly(4-(pyrrol-1-yl)méthyl benzoïque) [58], soit cationique comme dans le cas des films de poly(pyrrole alkylammonium ou pyridinium) [59-62]. De plus, les propriétés d'échange d'ions de ces films de polypyrroles fonctionnalisés sont permanentes, quelque soit le potentiel appliqué à l'électrode.

Enfin, la synthèse de polypyrroles fonctionnalisés peut être simplement réalisée par incorporation d'espèces actives au cours de la formation du polymère, par électropolymérisation du pyrrole dans un électrolyte contenant un composé en solution ou en suspension. Cette technique a en particulier été développée pour élaborer des électrodes modifiées par électropolymérisation du pyrrole dans un milieu contenant un catalyseur sous forme de poudre ou de colloïde. Des composites contenant des particules de divers métaux et oxydes métalliques ont été synthétisés par cette technique. A titre d'exemple, des particules de platine [63-64], ainsi que de divers oxydes comme  $\text{MnO}_2$  et  $\text{ZnO}$  [65] ont été incorporées dans des films de polypyrrole. Bien que très simple, cette technique permet d'immobiliser et de répartir de façon relativement homogène des particules dans une matrice polymérique. Cependant la quantité de particules métalliques immobilisées est très difficile à déterminer et à contrôler.

Cette approche a aussi permis de synthétiser des "biofilms" pour réaliser biocapteurs, grâce à la modification d'électrodes par des enzymes et autres espèces biologiques par électropolymérisation du pyrrole dans une solution de ces biomolécules, comme l'on démontré Foulds et Lowe dès 1986 [66].

### **I-2-2 Polypyrrole contenant des sites complexants**

Une méthode simple et directe pour obtenir des films de polypyrrole fonctionnalisés par des complexes métalliques liés de façon covalente à la matrice polymérique est l'électropolymérisation d'un ligand libre substitué par le pyrrole, suivie de la complexation du film polymérique de ligand par un cation métallique. La littérature contient quelques exemples de ce procédé. Il s'agit en particulier de la polymérisation de ligands du type 2,2'-bipyridine substitués par le pyrrole. Les films de ligands ainsi obtenus ont été appliqués à l'élaboration de

films de complexes polypyridiniques du nickel [67], du manganèse, du rhodium et de l'iridium [68], du cuivre [69] et plomb [70] dans des films de polypyrrole-acide malonique.

Une autre technique pour la préparation de films complexants consiste à incorporer des ligands anioniques dans le polypyrrole au cours de sa synthèse par électropolymérisation. De cette façon ont été préparés des films dopés par les ligands bathophénanthroline [71], dihydroxyanthraquinone sulfonate [72] ou calcichrome [73], qui ont été ensuite appliqués à la détection de cations métalliques. Cependant cette technique de préparation est moins performante que la polymérisation de pyrroles fonctionnalisés, dans la mesure où la concentration en sites complexants dans le polymère est plus faible et difficile à contrôler. D'autre part, elle nécessite l'utilisation d'une grande quantité de ligand, qui est utilisé comme électrolyte support au cours de l'électrosynthèse du polypyrrole.

### **I-3 MATERIAUX D'ELECTRODES COMPOSITES POLYMERE-BIOXYDE DE MANGANESE**

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 al. [74] 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/MnO<sub>2</sub>.

Wenbin et al. [75] ont fabriqué des électrodes nanocomposites par la distribution des nanoparticules de MnO<sub>2</sub> dans un film de polyaniline, pour des applications dans les condensateurs électrochimiques. L'analyse thermogravimétrique et la spectroscopie d'infrarouge (FTIR) ont révélé que la composition de polyaniline et du MnO<sub>2</sub> 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 MnO<sub>2</sub>.

Le dépôt de films minces d'oxyde de manganèse et de polyaniline, par voie chimique sur une électrode de carbone poreux par oxydation d'aniline et d'une solution de  $\text{KMnO}_4$ , 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  $\text{MnO}_2$ -polyaniline a montré que cette dernière présente un comportement idéal et capacitif dans une solution de sulfate sodium [76].

L'électrodéposition de la polyaniline et du bioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) sur le carbone a été menée par Li-Jie Sun et Xiao-Xia Liu [77] 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 ( $\text{PANI/MnO}_2$ ). La présence du bioxyde de manganèse a modifié la morphologie et les propriétés de la polyaniline (PANI). Ils ont remarqué que la co-déposition de la PANI avec le  $\text{MnO}_2$  a eu des effets importants sur la morphologie des films obtenus (morphologie fibreuse au lieu de 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 al. [78], ont préparé des cellules de  $\text{Zn/MnO}_2$  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 utilisés pour examiner les performances électrochimiques prototype des cellules. Les résultats ont démontré que la cellule  $\text{Zn/MnO}_2$  présentait de bonnes caractéristiques de décharge et de stabilité.

En 2007, Emerson et al. [79] 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 modifié par une couche de bioxyde de manganèse ( $\text{Ti/MnO}_2$ ) 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.

### I-4 MATERIAUX D'ELECTRODES COMPOSITES POLYPYRROLE- BIOXYDE DE MANGANESE

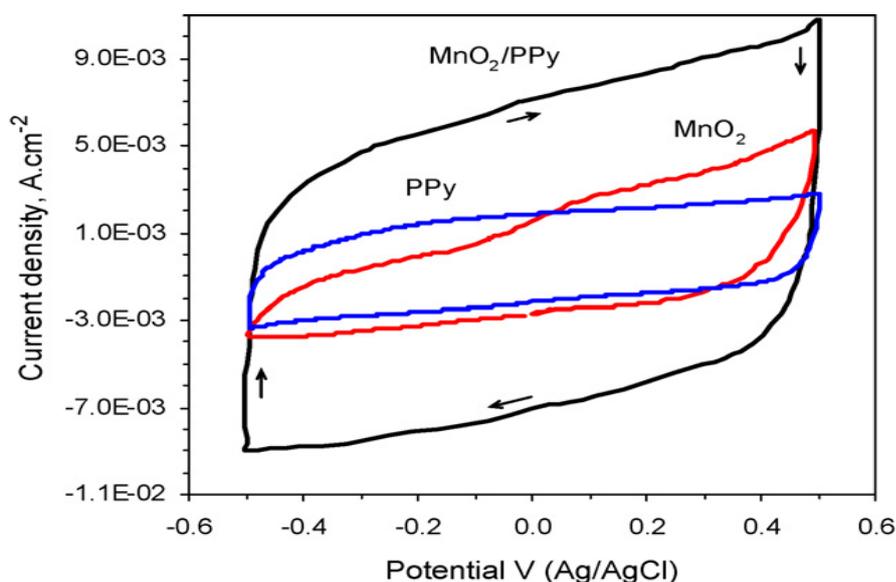
Selon les domaines d'application et les techniques de préparation, différentes méthodes sont décrites dans la littérature.

#### I-4-1 Synthèse électrochimique des composites

Des électrodes en couches minces de  $\text{MnO}_2$  incorporées dans des nanocomposites PPy ( $\text{MnO}_2/\text{PPy}$ ) ont été synthétisées par voie électrochimique sur des électrodes de carbone modifiées par un film de polypyrrole [80].

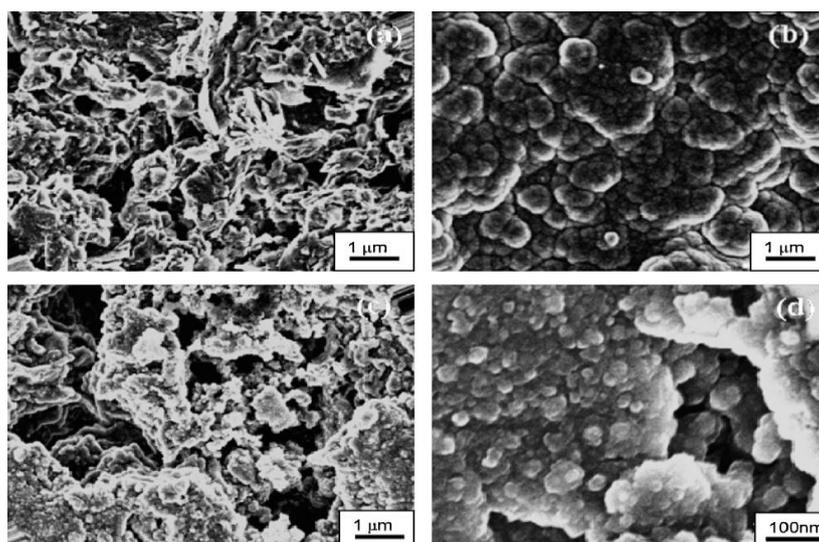
Le dépôt d'un film de polymère à la surface de l'électrode permet d'incorporer des nanoparticules de bioxyde de manganèse au sein de la matrice polymérique. La co-déposition du  $\text{MnO}_2$  et du polypyrrole à une action complémentaire dans laquelle la matrice PPy poreuse offre une surface spécifique active pour les nanoparticules  $\text{MnO}_2$  et, d'autre part, les nanoparticules  $\text{MnO}_2$  nucléées sur des chaînes de polymère contribuent à améliorer la conductivité et la stabilité du matériau nanocomposite par l'interconnexion des chaînes de polymère. La capacité spécifique du nanocomposite est remarquablement élevée ( $\sim 620 \text{ Fg}^{-1}$ ) par comparaison au  $\text{MnO}_2$  ( $\sim 225 \text{ Fg}^{-1}$ ) et polypyrrole ( $\sim 250 \text{ Fg}^{-1}$ ). Les structures chimiques des constituants  $\text{MnO}_2$  et PPy dans le nanocomposite ne sont pas influencées par le processus de co-déposition. Cependant, le matériau nanocomposite  $\text{MnO}_2/\text{PPy}$  montre une capacité spécifique nettement améliorée pour son application dans les supercondensateurs à haute densité d'énergie.

La capacité spécifique des matériaux déposés a été évaluée par voltammétrie cyclique dans une solution 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (figure 4). La mise en valeur de la capacité de stockage de charge du matériau composite est attribuée aux modifications structurelles des constituants  $\text{MnO}_2$  et PPy. L'allure des voltammogrammes (absence de pics nets) des nanocomposites  $\text{MnO}_2/\text{PPy}$  est due à la résistance de polarisation.



**Figure 4 :** Voltammogramme cyclique (a) PPy, (b) MnO<sub>2</sub> hydraté et (c) MnO<sub>2</sub>/PPy électrode nanocomposite à 50 mVs<sup>-1</sup> dans 0.5 M en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La porosité de l'électrode est un paramètre qui permet d'améliorer la densité de charge. L'analyse microscopique donne des informations importantes sur l'état de surface du matériau. Les micrographes (figure 5) de : (a) polymère, (b) dioxyde de manganèse hydraté et (c) du nanocomposite MnO<sub>2</sub>/PPy ont été obtenus dans les mêmes conditions expérimentales (densité de courant et temps de croissance).



**Figure 5 :** Micrographes des films : (a) PPy, (b) MnO<sub>2</sub>, (c) nanocomposite MnO<sub>2</sub>/PPy et (d) composite MnO<sub>2</sub> incorporé dans PPy après agrandissement.

Le film de polymère électro-polymérisé présente une morphologie poreuse (figure 5-a). Celle de l'oxyde de manganèse est relativement dense avec un chou-fleur comme amas agglomérés de particules  $\text{MnO}_2$ . L'agrandissement (figure 5-d) montre clairement les nanoparticules du  $\text{MnO}_2$  encastrés dans le polymère. La présence de  $\text{MnO}_2$  dans PPy améliore la conductivité des composites par interconnexion des chaînes PPy. Ceci réduit significativement les défauts de la chaîne responsables de la conduction par sauts. De plus, les amas de particules  $\text{MnO}_2$  dans la matrice polymère assurent essentiellement un support rigide pour la stabilité des chaînes PPy au cours du cycle redox. La capacité de  $\text{MnO}_2$  dépend significativement des atomes de surface et du nanocomposite  $\text{MnO}_2/\text{PPy}$ .

La propriété de transport de masse de l'électrode dépend de la morphologie du dépôt électrode, les conditions de préparation du film, la nature du contre-ion, etc. La capacité d'électrode dépend principalement de la structure cristalline du matériau et sa morphologie, en particulier de la taille des pores [80].

Des matériaux composites contenant du dioxyde de manganèse et du polypyrrole ont été fabriqués avec succès sur un substrat en graphite par la technique de voltampérométrie cyclique. La croissance des chaînes de polymère polypyrrole fournit une grande surface qui permet au  $\text{MnO}_2$  de se former sous forme de nanoparticules intégrées dans la matrice polymérique. Les nanoparticules de  $\text{MnO}_2$  nucléées sur des chaînes de polymère contribuent à améliorer la conductivité et la stabilité du matériau nanocomposite par interconnexion les chaînes du polymère. Les électrodes en couches minces nanocomposites  $\text{MnO}_2/\text{PPy}$  montrent une amélioration significative des performances redox comme l'ont montré les études voltampérométriques cycliques. Les résultats obtenus à partir des courbes charge-décharge ont démontré que ce matériau composite peut être utilisé comme un matériau de supercapacité satisfaisante en raison de son excellente capacité de stockage de charge et de la réversibilité de la charge-décharge. La capacité spécifique du nanocomposite est remarquablement élevée (620 F/g) par rapport à ses constituants  $\text{MnO}_2$  [81-82].

Mingping He a préparé un composite a capacité spécifique élevée, qui peut être attribuée au fait que le GF poreux est une bonne matrice conductrice pour la dispersion du composite polypyrrole/ $\text{MnO}_2$  et facilite l'accès facile des électrolytes à l'électrode, ce qui se traduit par une amélioration des performances électrochimiques dans le composite. En outre, le composite

présentait une capacité spécifique améliorée par rapport à  $\text{MnO}_2/\text{GF}$  (MGF) et  $\text{PPy}/\text{GF}$ , qui peut être attribuée à l'effet synergique de  $\text{PPy}$  et  $\text{MnO}_2$  [83].

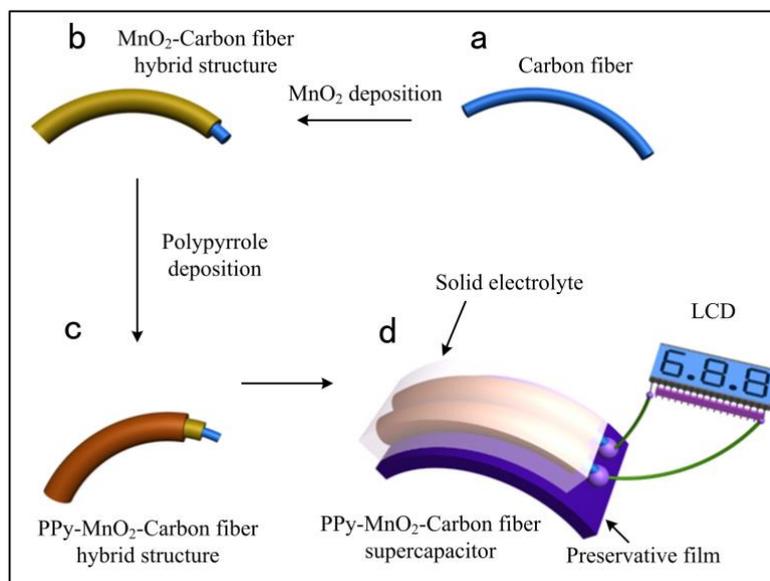
Les performances électrochimiques supérieures de ces composites sont principalement dues à l'électrode unique avec des voies de transport ionique et électronique améliorées ainsi qu'à l'utilisation efficace des matériaux actifs et à la robustesse de l'électrode. Les excellentes performances électrochimiques et la propriété à faible coût confèrent à cette électrode nanocomposite flexible une grande promesse dans les applications des supercondensateurs flexibles [84].

Récemment, Phonsa et al. [85] ont développé des piles à combustible microbiennes (MFC) pour la production de bioélectricité et le traitement des eaux usées. Pour obtenir une puissance de sortie élevée dans les MFC, il faut prendre en considération la modification et la caractérisation des électrodes. Le treillis métallique en acier inoxydable a été utilisé comme matériau d'électrode alternatif dans les MFC. Du polypyrrole ( $\text{PPy}$ ) a été appliqué sur la surface pour améliorer sa résistance à la corrosion, sa surface active électrochimique (EAS) et son activité électrochimique. Après dépôt d'un film de polypyrrole par technique d'électropolymérisation en utilisant la voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage dans une solution de pyrrole. Des couches minces ou épaisses de films ont été obtenues par cyclage (50 cycles ou 100 cycles). L'électrodéposition du  $\text{MnO}_2$  conduit à un matériau d'électrode plus prometteur pour des applications dans le domaine de traitement des eaux usées et à la production d'électricité dans les MFC.

D'autre part Hashmi [86] a réalisé des supercondensateurs redox en utilisant des électrodes composites  $\text{MnO}_2$ -polypyrrole synthétisées électrochimiquement avec différents électrolytes. Il a utilisé un film d'électrolyte polymère (alcool polyvinylique, mélange aqueux  $\text{PVA-H}_3\text{PO}_4$ ), un électrolyte liquide aprotique ( $\text{LiClO}_4$ -carbonate de propylène, PC) et un électrolyte en gel polymère [poly méthyl méthacrylate, (PMMA) -carbonate d'éthylène (EC) -carbonate de propylène (PC) - $\text{NaClO}_4$ ].

Un autre procédé de fabrication du composite polypyrrole/ $\text{MnO}_2$  sur des fibres de carbone a été donné par Tao [87]. La procédure de fabrication est présentée dans le schéma 3. Avec une capacité spécifique élevée, le matériau actif composite organique-inorganique a un grand potentiel dans la gestion de l'énergie. La méthode pourrait être généralisée pour ouvrir de

nouvelles stratégies pour la conception de dispositifs de stockage d'énergie de prochaine génération.



**Schéma 3** : Processus de fabrication de polypyrrole-MnO<sub>2</sub>-fibre de carbone.

Des électrodes hautement compressibles qui sont très demandées dans les dispositifs de stockage d'énergie à volume limité sont développées par Peng [88]. Un aérogel ternaire a été préparé par électrodéposition successive de polypyrrole et de MnO<sub>2</sub> dans l'aérogel d'oxyde de graphène réduit (rGO). Le MnO<sub>2</sub> est principalement responsable des pseudo-réactions, la couche PPy intermédiaire réduit non seulement la résistance d'interface entre rGO et MnO<sub>2</sub>, mais a également elle améliore la résistance mécanique du squelette rGO. L'effet synergique des trois composants conduit à d'excellentes performances, notamment une capacité spécifique élevée, une compressibilité réversible et une durabilité extrême. Ces travaux ouvriront la voie à des applications avancées dans le domaine des dispositifs de stockage d'énergie compressibles répondant à l'exigence de limiter l'espace.

### I-4-2 Synthèse chimique hydrothermale

Des nanotubes hiérarchiques à parois multiples MnO<sub>2</sub>/polypyrrole/MnO<sub>2</sub> (NT-MPM) ont été synthétisés par la méthode hydrothermale et décorés sur une anode en tissu de carbone pour favoriser la production d'énergie par les piles à combustible microbiennes (MFC). La clé de la fabrication des NT-MPM à parois multiples était d'introduire une couche intermédiaire de

polypyrrole conducteur (PPy) pour améliorer la conductivité électrique des nanotubes de  $\text{MnO}_2$ . Une pile à combustible microbienne (MFC) équipée de la cathode NT-MPM présentait une densité de puissance maximale de  $721 \pm 20 \text{ mWm}^{-2}$ , comparable à celle d'une cathode Pt/C. De plus, la cathode NT-MPM avait une plus grande stabilité à long terme que la cathode Pt/C. Les performances exceptionnelles des NT-MPM en font une alternative potentielle au Pt/C dans les MFC pour une production d'énergie durable [89].

Le mélange formé par la polymérisation électrochimique du pyrrole déposé sur des particules de  $\gamma\text{-MnO}_2$  conduit au matériau composite (PPy/ $\text{MnO}_2$ ). Le supercondensateur asymétrique (PPy/ $\text{MnO}_2$ ) a une capacité spécifique élevée par rapport à  $\gamma\text{-MnO}_2$  sans PPy. Notons aussi une amélioration de la conductivité électronique du polymère, et de la surface BET qui devient plus importante après dépôt de film de polymère [90]. En revanche, le matériau synthétisé par Haoran Yuan avec une anode décorée NT présente une densité de puissance maximale d'environ 1.3 fois plus élevée que celle du carbone nu, et il présente une excellente durabilité. Cette méthode peut être prometteuse pour la fabrication d'anodes à hautes performances à partir de matériaux simples et peu coûteux [91].

### I-4-3 Synthèse chimique

Des nanocomposites à base de polypyrrole et du bioxyde de manganèse ont été synthétisés par la polymérisation oxydante chimique in situ et testés comme électrodes dans les supercondensateurs. La quantité relative réelle de  $\text{MnO}_2$  dans les composites était supérieure à la quantité ajoutée. L'effet de la quantité de  $\text{MnO}_2$  dans les composites, la concentration d'ammoniac et la température de travail ont été variées pour tester la sensibilité des matériaux. Le composite avec 10% en poids de  $\text{MnO}_2$  s'est avéré être le plus performant avec une plage de travail de 1 à 30 ppm et une limite de détection de 0.4 ppm. De même, ce matériau a montré une excellente réponse dynamique, sensibilité et sélectivité envers le gaz ammoniac avec un temps de réponse et de récupération de 32 et 40 s, respectivement [92].

Il a été démontré aussi que ces composites PPy/ $\text{MnO}_2$  ont un comportement capacitif idéal et une excellente cyclabilité. Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et de charge-décharge galvanostatique (GCD) ont prouvé que l'électrode nanocomposite avec une composition de 10% de  $\text{MnO}_2$  présentait la plus faible résistance au transfert de charge et la capacité spécifique la plus élevée par rapport aux autres compositions [93].

La méthode de polymérisation par oxydation chimique modifiée a été aussi utilisée par Hamayun Khan [94] pour fabriquer des composites à base de polypyrrole-bioxyde de manganèse (PPy/MnO<sub>2</sub>). La polymérisation a été réalisée en milieu aqueux en utilisant du FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O comme oxydant. Les composites PPy/MnO<sub>2</sub> se sont révélés thermiquement plus stables avec une grande surface par rapport au PPy. Cependant, une plus grande quantité de MnO<sub>2</sub> a été observée que la quantité ajoutée avec une influence efficace sur le niveau de dopage de PPy. Les matériaux synthétisés ont montré une nature semiconductrice et leur résistance s'est avérée dépendre de la température et de la teneur en MnO<sub>2</sub> dans les composites. Le processus de synthèse du composite est représenté dans le schéma 4.



**Schéma 4** : Procédure de synthèse chimique du composite.

Quand a Lili Feng Lui [95], il a préparé le composite MnO<sub>2</sub>/PPy par la polymérisation chimique du pyrrole à la surface du MnO<sub>2</sub>. Le polypyrrole (PPy) est formé comme une coque organique homogène à la surface du MnO<sub>2</sub>. L'amélioration de la stabilité cyclique au stockage du lithium des échantillons MnO<sub>2</sub>/PPy est attribuable à la structure hybride cœur-coquille qui peut amortir l'expansion et la contraction structurelles de MnO<sub>2</sub> causées par l'incorporation et le désengagement répétés des ions Li et peut empêcher la pulvérisation de MnO<sub>2</sub>.

Les composites décrites par Jin [96] ont été préparés in situ par la polymérisation chimique en utilisant le mélange de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{MnO}_2$  adsorbé sur PPF comme oxydant dans l'atmosphère de vapeur de pyrrole. Les condensateurs assemblés par PPy/ $\text{MnO}_2$ /PPF présentent la propriété de charge/décharge rapide, et la capacité spécifique la plus élevée, elle est obtenue lorsque la teneur en PPy/ $\text{MnO}_2$  dans le composite est d'environ 17.4%.

Des poudres de composites polypyrrole/ $\text{MnO}_2$  ont été préparées chimiquement par Gemeay [97] avec succès en injectant du pyrrole liquide dans un milieu acide contenant de la poudre de dioxyde de manganèse en suspension comme agent oxydant. Des tests ont révélé que le polypyrrole fonctionnait bien à la fois comme matière active et comme réseau de conduite pour le dioxyde de manganèse. L'utilisation de dioxyde de manganèse était plus élevée lorsque le polypyrrole était utilisé comme matrice conductrice que lorsque la poudre de carbone était utilisée.

Les travaux [98] concernant les mesures électrochimiques ont montré que l'électrode nanocomposite ternaire  $\text{MnO}_2$ /PPy/TSA préparé par polymérisation chimique présentait une capacité spécifique très élevée et une meilleure stabilité de cyclage. De longues mesures cycliques ont montré que la capacité spécifique du composite ternaire peut conserver 90% de sa valeur initiale sur 500 cycles charge-décharge. Néanmoins, le  $\text{MnO}_2$  dispersé pourrait réduire la capacité de la vitesse et la conductivité du composite ternaire.

Un autre composite nanostructuré bioxyde de manganèse/polypyrrole ( $\text{MnO}_2$ /PPy) a été préparé par Li [99]. Les propriétés électrochimiques du composite ont démontré que le matériau présentait une bonne réversibilité électrochimique. Le nanocomposite en forme de tube a une application potentielle dans les condensateurs électrochimiques.

De nouveaux nanotubes coaxiaux  $\text{MnO}_2$ /PPy ont été préparés par Yao [100] via une approche simple sans aucun tensioactif et oxydant supplémentaire. En raison de l'effet synergique entre le noyau  $\text{MnO}_2$  et la coque PPy, les nanotubes coaxiaux  $\text{MnO}_2$ /PPy possèdent une meilleure capacité de débit, une plus grande capacité spécifique doublant la capacité spécifique des nanotubes  $\text{MnO}_2$  et une bonne rétention de capacité de 90% pour leur capacité initiale.

Une préparation facile par la polymérisation chimique in situ d'un nouveau matériau via un modèle réactif de  $\text{MnO}_2$  a été reportée par Wang [101]. Les nanotubes de  $\text{MnO}_2$  s'avèrent

être à la fois des oxydants et des échafaudages appropriés pour polymériser des nanorevêtements PPy conducteurs à la surface, construisant ainsi une configuration coaxiale unique. Les nanocomposites MnO<sub>2</sub>/PPy préparés à partir d'un rapport initial MnO<sub>2</sub>/pyrrole (3:1) fournissent une capacité spécifique maximale avec une bonne capacité de débit et une stabilité de cycle à long terme, démontrant leurs applications prometteuses dans des supercondensateurs à hautes performances.

Un autre composite ternaire CNT/polypyrrole/MnO<sub>2</sub> hydraté a été préparé par une méthode chimique in situ. La stabilité électrochimique de l'électrode composite ternaire étudiée présente une bonne stabilité au cycle, conservant jusqu'à 88% de sa charge initiale [102].

Une nouvelle conception d'électrodes composites a été fabriquée avec succès sur la base de mousses de graphène flexibles 3D (GF) avec des macropores interconnectés comme substrat autoportant et un composite de nanoparticules de MnO<sub>2</sub> et de polypyrrole (PPy) comme électrode intégrée [103]. La présence du polypyrrole oriente la morphologie microscopique de MnO<sub>2</sub> vers une structure des nanoparticules. Cette électrode composite nanostructurée bien conçue pourrait être un matériau d'électrode prometteur pour les supercondensateurs à haute performance.

### I-5 COMPORTEMENT DU BIOXYDE DE MANGANESE

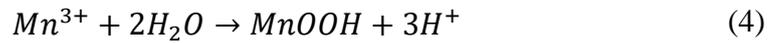
Beaucoup de travaux ont été effectués pour caractériser le dépôt électrolytique et la réduction de la  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> dans la recherche relative à la batterie [103]. Le composé  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> est déposé par électrolyse à partir de 0.5 à 0.7 M MnSO<sub>4</sub> dissous dans 0.2 à 0.7 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à des températures élevées (90 - 98 °C) à des densités de courant de 2-12 mA/cm<sup>2</sup> sur des substrats d'anode inerte tels que Ti ou le graphite/carbone. Bodoardo et al. [104] ont déposé du MnO<sub>2</sub> à la température ambiante et ont observé que la variété obtenue est  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>. La réaction globale pour le dépôt de MnO<sub>2</sub> est donnée par la réaction :



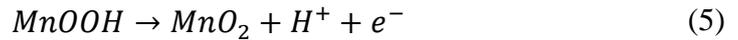
Il est peu probable que la réaction (1) se produit en une seule étape, car une étape intermédiaire a été suggérée [80, 103] :



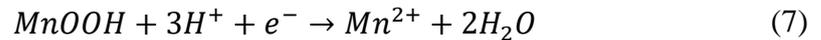
$Mn^{3+}$  peut soit disproportionner par rapport à  $Mn^{2+}$  et  $Mn^{4+}$  à des faibles concentrations d'acide (réaction 3), ou il peut hydrolyser pour former un intermédiaire de  $MnOOH$  isolant (réaction 4) :



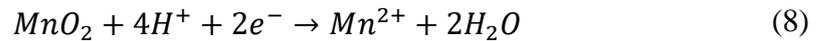
Par la suite, le produit intermédiaire est oxydé en  $MnO_2$ .



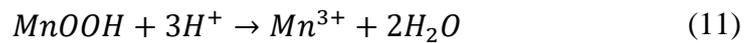
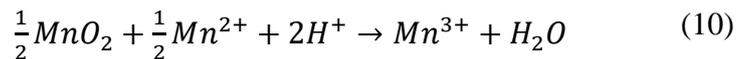
La réduction du  $MnO_2$  déposé s'effectue en deux étapes électrochimiques (réaction 6 et 7).



La réaction de réduction globale est donnée par :

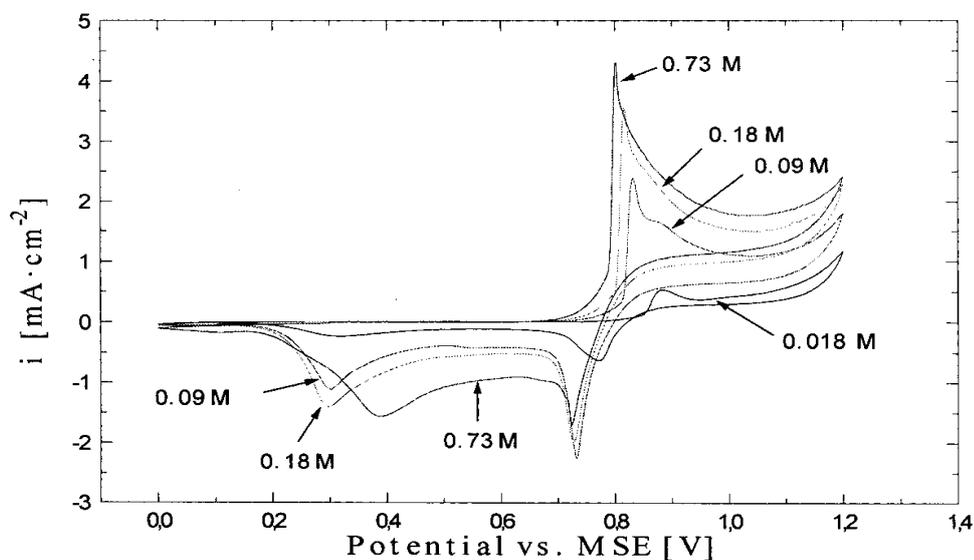


En plus de la réduction électrochimique du  $MnO_2$ , des réactions chimiques peuvent avoir lieu et en particulier en milieu acide [103].

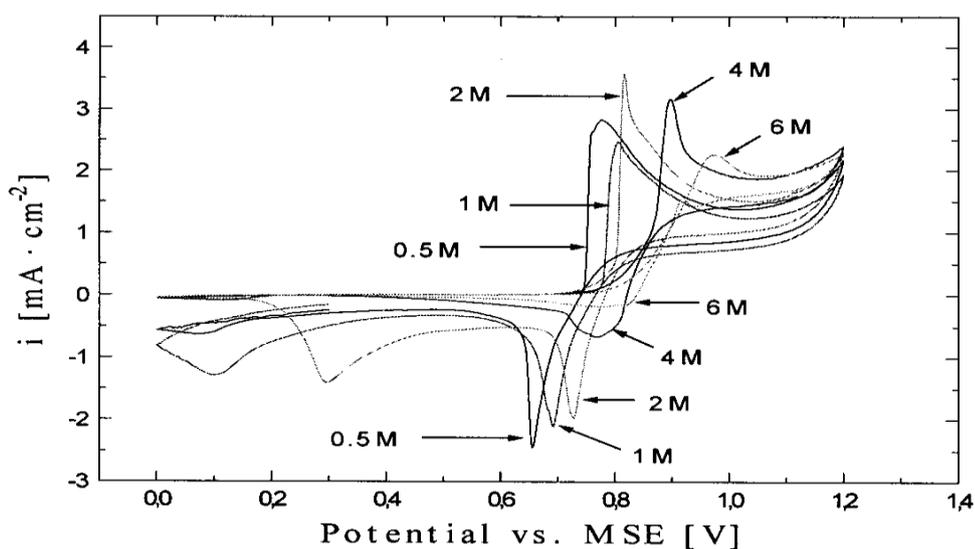


La figure 6 montre les voltammogrammes cycliques enregistrés dans une solution aqueuse d'acide sulfurique 2 M avec des concentrations de  $Mn^{2+}$  variables.

En 2000, Nijjer et al. [103] ont étudié l'effet de la concentration de  $Mn^{2+}$ , la concentration en acide, la vitesse de balayage et la température sur l'oxydation des ions de  $Mn^{2+}$  en  $MnO_2$  et sa réduction sur l'électrode de platine dans l'acide sulfurique par voltampérométrie cyclique (figure 7).



**Figure 6 :** Voltammétrie cyclique d'une solution de manganèse à différentes concentrations (0.018–0.73 M) en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M sur une électrode de travail Pt,  $T=35^\circ\text{C}$ ,  $\nu=1\text{ mV/s}$ .



**Figure 7 :** Voltammétrie cyclique sur une électrode Pt dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5–6 M),  $C(\text{Mn}^{2+})=0.18\text{ M}$ ,  $T=35^\circ\text{C}$  et une vitesse de balayage 1 mV/s.

Cette étude a montré que la cinétique d'oxydation de Mn (II) en Mn (IV) est contrôlée par transfert de masse. La température et l'agitation amélioreraient le taux d'oxydation de Mn (II)

à Mn (IV). En revanche, la diminution de la concentration en acide favorise le dépôt  $\text{MnO}_2$  alors que les fortes concentrations d'acide inhibent la formation de  $\text{MnO}_2$ . Le mécanisme de déposition de  $\text{MnO}_2$  à partir de Mn (II) est proposé comme une séquence ECE avec la formation d'un ( $\text{MnOOH}$ ) intermédiaire et isolant. De petites quantités de  $\text{MnO}_2$  déposées peuvent être réduites électrochimiquement à la surface de l'électrode.

C'est dans ce contexte que notre travail va apporter une contribution par l'étude, la synthèse et à la caractérisation du composite polymère-bioxyde de manganèse pour des applications éventuelles dans le domaine du stockage de l'énergie et de l'électrocatalyse.

# Chapitre II



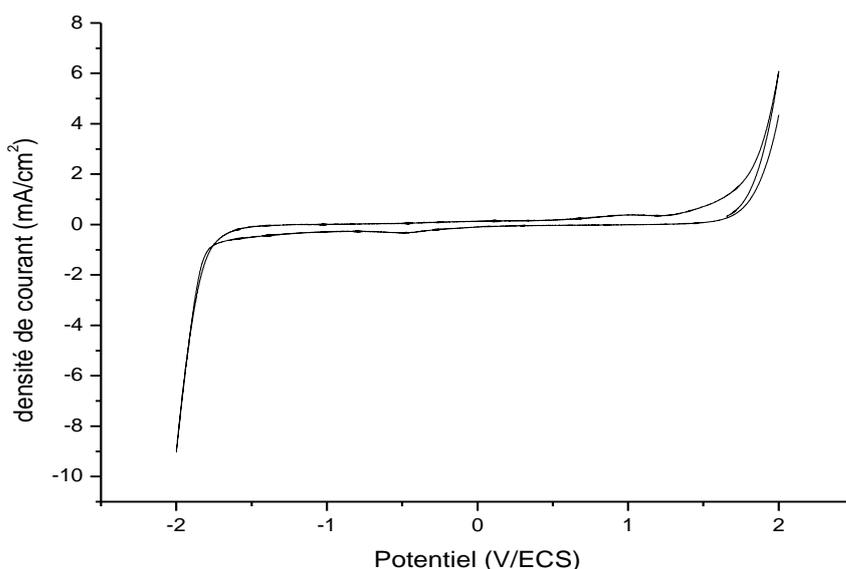
## Etude Préliminaire sur le Bioxyde de Manganèse

Ce chapitre est consacré essentiellement à une étude électrochimique en milieu aqueux des ions de manganèse à partir d'un sel de sulfate de manganèse sur une électrode de carbone vitreux et sur une électrode de platine en milieu ammonium. Différents paramètres ont été étudiés pour déterminer les meilleures conditions opératoires pour la synthèse du bioxyde de manganèse tels que la vitesse de balayage, la concentration et le pH du milieu. Des tests sur une électrode tournante ont été aussi effectués.

### II-1 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES IONS $Mn^{2+}$ SUR CARBONE VITREUX

#### II-1-1 Domaine de stabilité du milieu aqueux

Avant d'étudier électrochimiquement le manganèse en milieu aqueux, nous avons déterminé le domaine de stabilité de l'électrode de carbone vitreux ( $0.07\text{cm}^2$ ) par voltampérométrie cyclique dans une solution aqueuse 0.1 M en sulfate de sodium ( $Na_2SO_4$ ) comme électrolyte. La courbe obtenue montre que le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte est situé dans l'intervalle -1.6 à 1.6 V/ECS (figure 1).

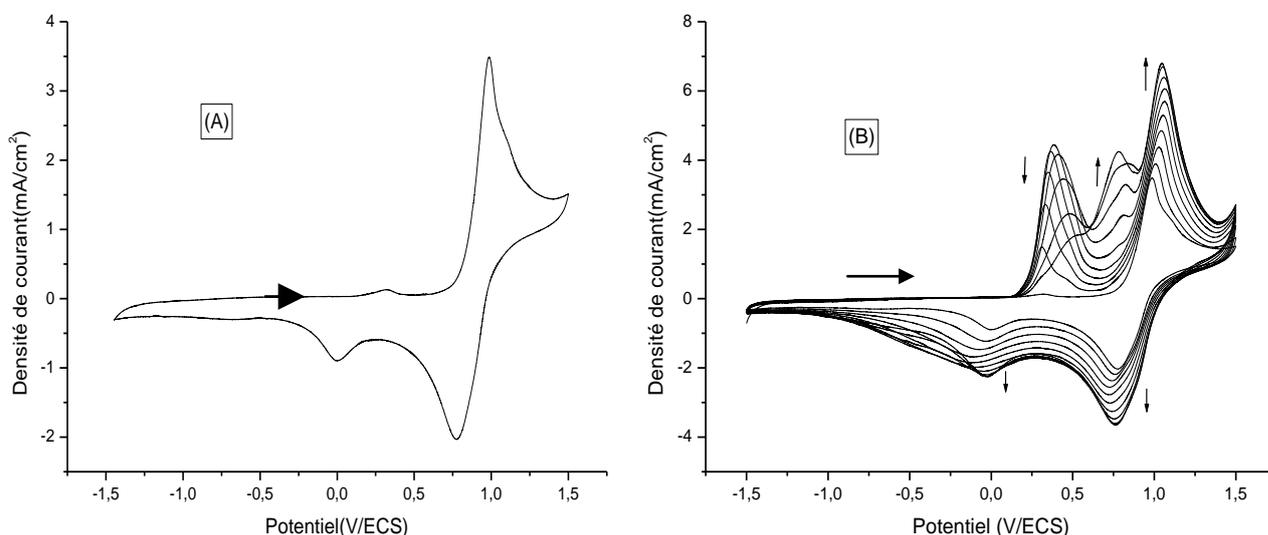


**Figure 1 :** Voltampérométrie cyclique du solvant et de l'électrolyte sur électrode de carbone vitreux ( $S = 0.07\text{ cm}^2$ ) dans  $Na_2SO_4$ , à  $v = 100\text{ mV/s}$ .

### II-1-2 Etude électrochimique des ions de manganèse $Mn^{2+}$ sur carbone vitreux

L'étude électrochimique du manganèse a été étudiée sur une électrode de carbone vitreux de  $0.07 \text{ cm}^2$  de surface par voltampérométrie cyclique numérique, dans une solution de sulfate de manganèse ( $MnSO_4$ )  $10^{-2} \text{ M}$  et  $10^{-1} \text{ M}$  en  $Na_2SO_4$ . La courbe obtenue sur une gamme de potentiels comprise entre  $[-1.6 \text{ et } 1.6 \text{ V/ECS}]$  est caractérisée par la présence d'un pic intense à  $1 \text{ V}$  attribué à l'oxydation des ions de manganèse II en manganèse IV. Au balayage retour nous observons deux pics au voisinage de  $0.780$  et  $0.005 \text{ V/ECS}$  correspondant à la réduction des espèces  $Mn^{4+}$  en  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{3+}$  en  $Mn^{2+}$ , respectivement (figure 2A).

Les balayages successifs montrent une augmentation de l'intensité des pics de réduction et d'oxydation. L'augmentation des pics d'oxydation est probablement due à la modification de l'état de surface de l'électrode au cours des balayages. Ce résultat confirme sans ambiguïté que le prépic observé à  $0.31 \text{ V}$  correspond bien à la réoxydation du manganèse métallique en manganèse bivalent. L'apparition du pic d'oxydation au voisinage de  $0.8 \text{ V}$  à partir du sixième cycle, correspond peut-être à l'oxydation de  $Mn^{2+}$  en  $Mn^{3+}$  (figure 2B).

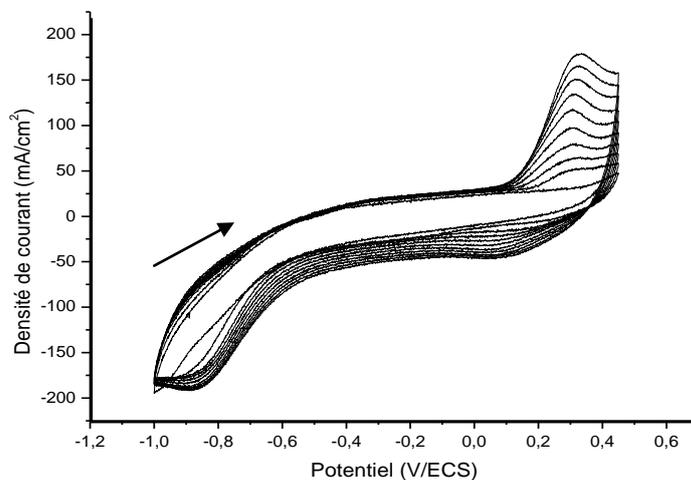


**Figure 2 :** Voltampérogrammes cycliques d'oxydo-réduction du  $Mn(II)$  tracés sur électrode de carbone vitreux ( $S = 0.07 \text{ cm}^2$ ) dans une solution aqueuse  $10^{-2} \text{ M}$  en  $MnSO_4$  et  $10^{-1} \text{ M}$  en  $Na_2SO_4$ , à  $v = 100 \text{ mV/s}$ . (A) premier cycle ; (B) balayages successifs (10 cycles).

Afin de voir l'influence du domaine de balayage de potentiel sur les pics observés nous avons limité les domaines de balayage.

### A. Domaine compris entre -1 et 0.4 V

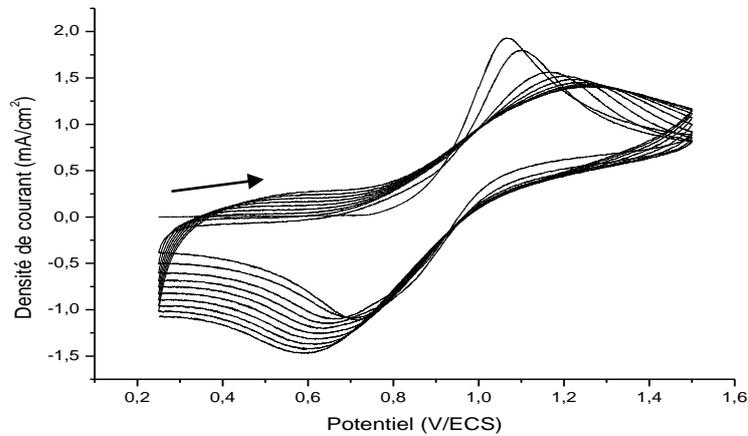
Le voltammogramme enregistré sur une électrode de carbone vitreux dans une solution de manganèse ( $\text{MnSO}_4$ )  $10^{-2}\text{M}$  et  $10^{-1}\text{M}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , montre l'apparition d'un pic de réduction au voisinage de  $-0.85\text{V}$  attribué à l'électrodéposition des ions de manganèse bivalent en manganèse métallique. Au balayage retour, nous remarquons l'apparition d'un pic d'oxydation vers  $0.3\text{V}$  correspondant à la réoxydation du  $\text{Mn}$  en  $\text{Mn}^{2+}$  (figure 3).



**Figure3 :** Voltampérogramme cyclique d'oxydo-réduction du  $\text{Mn(II)}$  tracé sur électrode de carbone vitreux ( $S=0.07\text{ cm}^2$ ) dans une solution aqueuse  $10^{-2}\text{ M}$  en  $\text{MnSO}_4$  et  $10^{-1}\text{M}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , à  $v = 100\text{mV/s}$ .

### B. Domaine compris entre 0.3 et 1.5 V

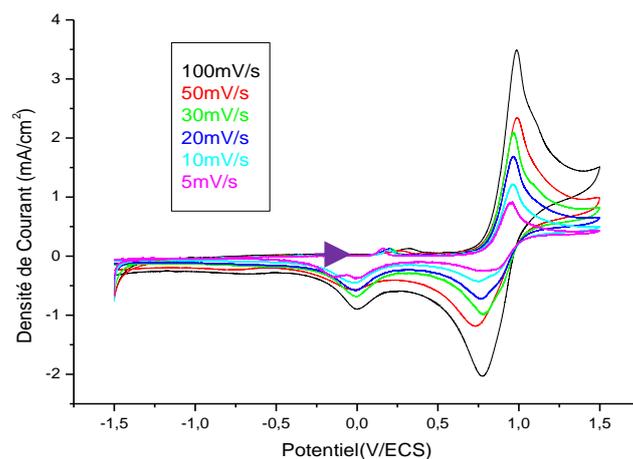
Le voltampérogramme enregistré dans les mêmes conditions précédentes se caractérise par un pic d'oxydation de  $\text{Mn}^{2+}$  directement en  $\text{Mn}^{4+}$  (sans passer par l'étape intermédiaire  $\text{Mn}^{3+}$ ) à  $1\text{V}$  et au balayage retour le pic de réduction des ions  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  est observé au voisinage de  $0.6\text{V}$  (figure 4).



**Figure 4 :** Voltampérogramme cyclique d'oxydo-réduction du Mn(II) tracé sur électrode de carbone vitreux ( $S=0.07 \text{ cm}^2$ ) dans une solution aqueuse  $10^{-2} \text{ M}$  en  $\text{MnSO}_4$  et  $10^{-1} \text{ M}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , à  $v = 100 \text{ mV/s}$ .

### II-1-3 Effet de la vitesse de balayage

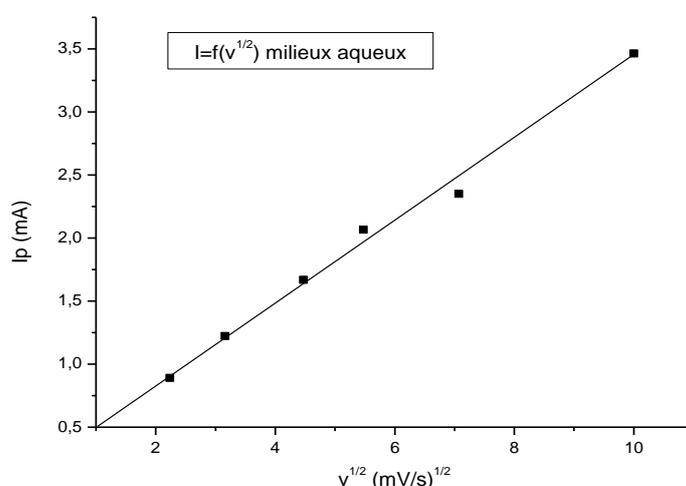
Les courbes voltampérométriques tracées sur une électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse  $10^{-2} \text{ M}$  en  $\text{MnSO}_4$  et  $10^{-1} \text{ M}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à différentes vitesses de balayage montrent que l'intensité des pics d'oxydation et de réduction augmentent avec la vitesse de balayage, sans déplacement des potentiels des pics (figure 5).



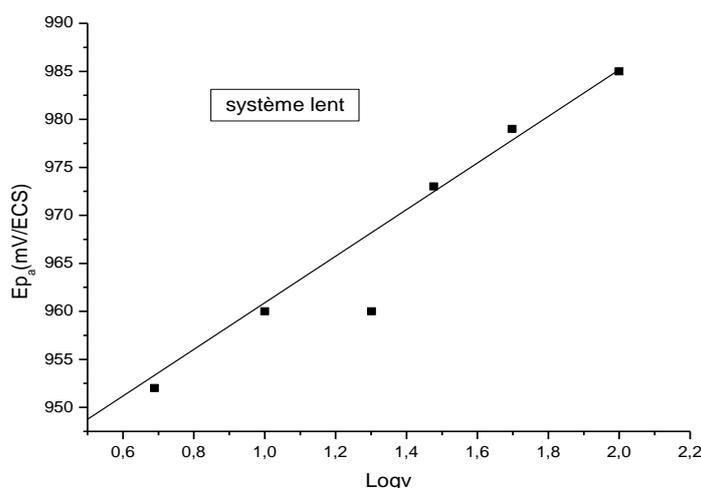
**Figure 5 :** Courbes de voltampérométrie cyclique du Mn(II) sur électrode de carbone vitreux ( $S=0.07 \text{ cm}^2$ ) dans une solution aqueuse  $10^{-1} \text{ M}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $10^{-2} \text{ M}$  en  $\text{MnSO}_4$  à différentes vitesses.

Pour déterminer la cinétique du processus réactionnel qui s'effectue à l'interface de l'électrode, nous avons tracé la courbe de l'intensité de courant anodique au potentiel 0,9V en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage, ce qui nous permet de connaître la nature de l'étape limitante. Nous constatons que la courbe de la figure 6 est une droite. Ce qui signifie que le régime de la réaction est purement diffusionnel.

Concernant la courbe représentante de la variation du potentiel en fonction de  $\text{Log}(v)$  (figure 7), c'est une droite de pente positive, impliquant un système lent.



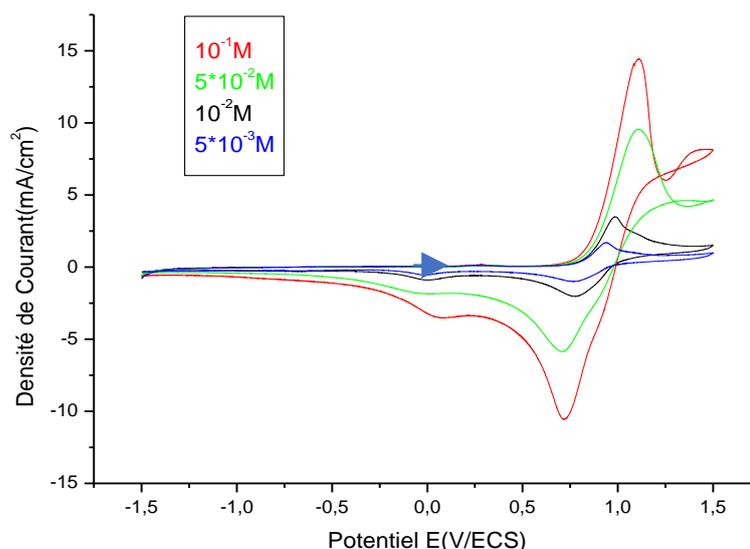
**Figure 6:** Courbe représentant la variation de l'intensité de courant anodique ( $I_{pa}$ ) en fonction de la racine de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ).



**Figure 7:** Courbe représentant la variation du potentiel anodique ( $E_{pa}$ ) en fonction de  $\text{Log}(v)$ .

### II-1-4 Influence de la concentration de la solution

Afin d'étudier l'influence de la concentration de la solution électrolytique sur le comportement électrochimique du manganèse(II) sur une électrode de carbone vitreux, nous avons préparé différentes solutions de sulfate de manganèse allant de  $5 \times 10^{-3}$  à  $10^{-1}$  M. Les courbes obtenues de voltammétrie cyclique des solutions sont regroupées dans la figure 8.



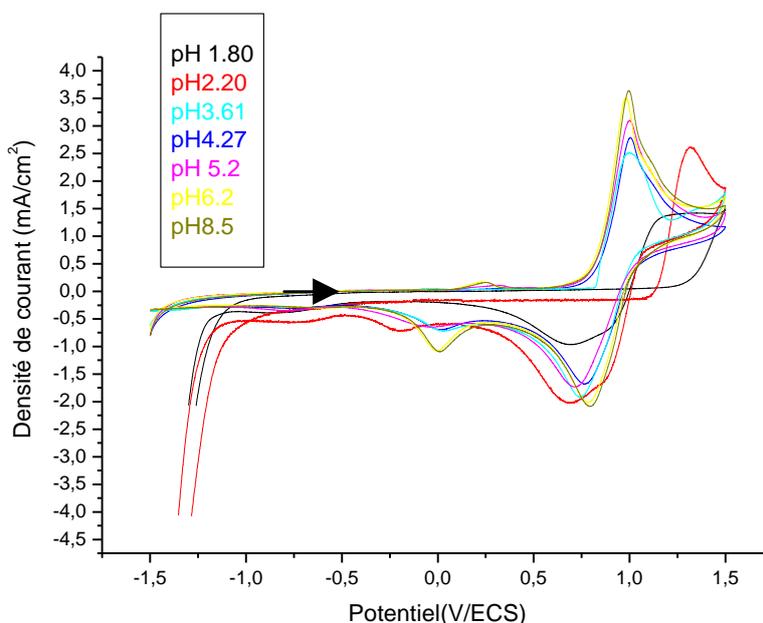
**Figure 8** : Courbes de voltampérométrie cyclique d'une solution de sulfate de manganèse  $0.1$  M en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sur une électrode de carbone vitreux ( $S = 0.07 \text{ cm}^2$ ), à  $v = 100 \text{ mV/s}$ , avec différentes concentrations.

Nous remarquons une augmentation de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction avec la concentration de la solution du manganèse. Nous constatons également un léger déplacement du potentiel d'oxydation. En effet, le potentiel d'oxydation du manganèse(II) passe de  $0.985$  V pour une concentration de  $10^{-2}$  M à  $1.105$  V pour  $10^{-1}$  M, cela est probablement dû à une variation de pH du milieu (figure 8).

### II-1-5 Influence du pH

Pour étudier l'influence du pH sur l'électrodéposition du bioxyde de manganèse, nous avons préparé des solutions de sulfate de manganèse  $10^{-2}$  M contenant  $10^{-1}$  M en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à différents pH par ajout de quelques gouttes de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou de la soude  $\text{NaOH}$ ,

puis nous avons tracé par voltampérométrie cyclique les courbes correspondantes pour chaque pH. Les courbes obtenues sont rassemblées dans la figure 9.



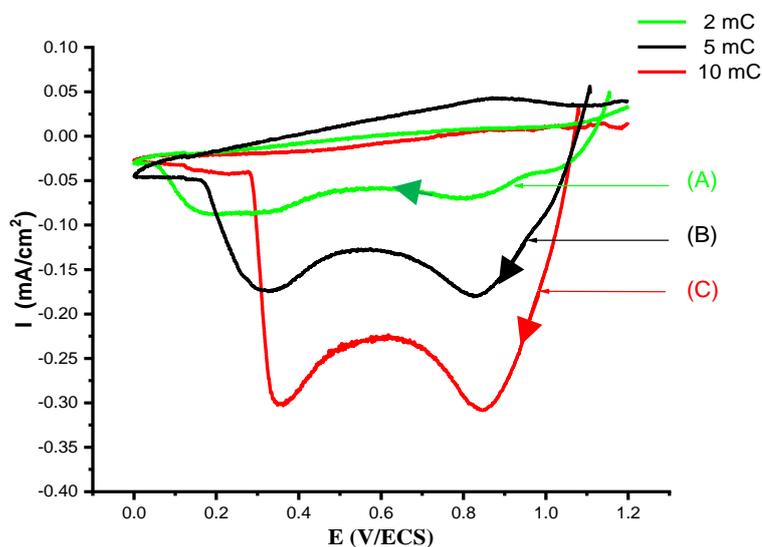
**Figure9 :** Courbes de voltampérométrie cyclique du Manganèse (II) sur électrode de carbone vitreux ( $S=0.07 \text{ cm}^2$ ) dans une solution aqueuse  $10^{-1} \text{ M}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $10^{-2} \text{ M}$  en  $\text{MnSO}_4$ , à différents pH à  $v=100 \text{ mV/s}$ .

Nous constatons d'après la figure 9 que le pH n'a pas d'influence remarquable sur le potentiel électrochimique du manganèse. Cependant, l'intensité du pic d'oxydation des ions de manganèse en bioxyde de manganèse croît avec le pH, elle atteint  $3.5 \text{ mA/cm}^2$  pour le pH 8.5. Ces résultats montrent clairement que l'oxydation des ions  $\text{Mn}^{2+}$  s'effectue mieux en milieu légèrement basique.

### II-1-6 Effet de la quantité de charge passée sur la quantité de bioxyde de manganèse déposée

Pour évaluer la quantité de  $\text{MnO}_2$  déposée sur une électrode de carbone vitreux, une étude a été effectuée dans une solution aqueuse de  $10^{-2} \text{ M}$  en  $\text{MnSO}_4$  et  $10^{-1} \text{ M}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  par coulométrie de différentes quantités de charges allant de 2 à 10 mC à un potentiel imposé de

900mV, pour déposer le  $MnO_2$  à la surface de l'électrode. Ensuite, une réduction par voltammétrie cyclique a été effectuée dans une solution exempte de manganèse pour confirmer la formation du bioxyde de manganèse.



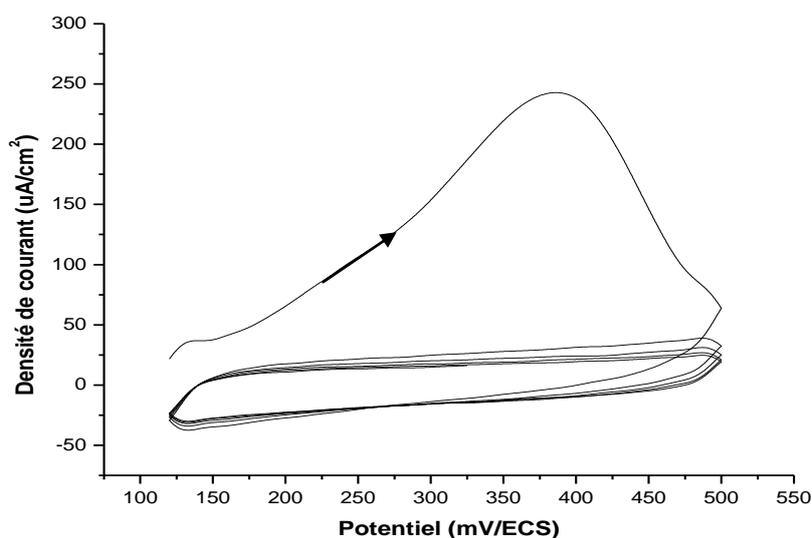
**Figure 10 :** Courbes de dissolutions cathodiques du  $MnO_2$  déposé à 900mV sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse  $10^{-2}$  M en  $MnSO_4$  et  $10^{-1}$  M en  $Na_2SO_4$ ; après passage des charges pour le dépôt de  $MnO_2$  à  $v=10$  mV/s.

Les courbes obtenues montrent la formation du  $MnO_2$  puisque ces courbes présentent des pics de réduction des ions  $Mn^{4+}$  en  $Mn^{2+}$ . Nous remarquons aussi que l'intensité des pics évolue avec la quantité de charge passée en oxydation. Ce résultat est en parfait accord avec les lois de Faraday.

### II-2 ELECTRODEPOSITION DU MANGANESE ET DISSOLUTION

Dans le but d'étudier l'électrodéposition du manganèse à la surface d'une électrode de carbone vitreux nous avons effectué une réduction à potentiel imposé (-1 V/ECS, charge passée = 10 mC), des ions de manganèse  $Mn^{2+}$  à partir d'une solution aqueuse de  $10^{-2}$  M en  $MnSO_4$  et  $10^{-1}$  M en  $Na_2SO_4$ , à pH= 4.8. Ensuite, nous avons étudié la dissolution du manganèse déposé dans une solution exempte d'ions de manganèse par voltammétrie cyclique. Le résultat obtenu est représenté dans la figure 11.

La courbe obtenue montre un large pic vers 0.35 V attribué à la réoxydation du manganèse déposé. La dissolution du manganèse est totale au cours du premier cycle, puisque le second cycle ne présente aucune réponse électrochimique. Ce résultat confirme l'électrodéposition du manganèse.



**Figure 11** : Courbe de dissolution cathodique du Mn déposé à -1 V sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse  $10^{-2}$  M en  $MnSO_4$  et  $10^{-1}$  M en  $Na_2SO_4$  à  $v=10$  mV/s, après réduction du manganèse (à -1 V,  $Q = 10$  mC).

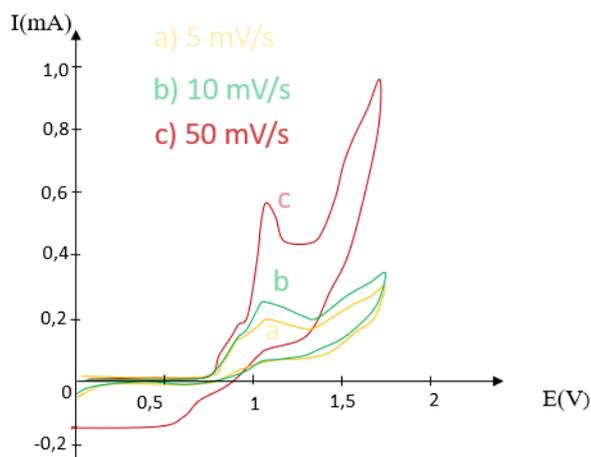
### II-3 ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU MANGANESE EN MILIEU AMMONIUM

Dans cette étude nous avons étudié par voltammétrie cyclique l'influence du milieu ammonium pour des pH différents sur le dépôt du bioxyde de manganèse. Trois milieux électrolytiques contenant un sel d'ammonium à pH=3, pH =5 et pH=8. Le choix d'un sel d'ammonium permet de former des complexes métalliques avec les ions de manganèse, ce qui faciliterait l'oxydation des ions  $Mn^{2+}$ .

#### II-3-1 Etude électrochimique à pH 3

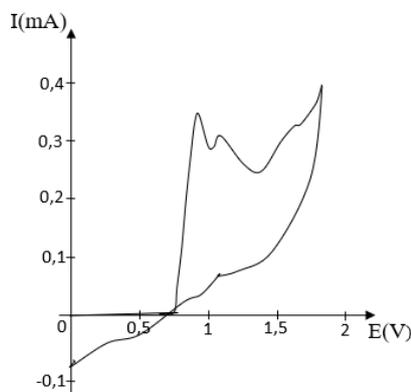
La courbe de voltammétrie cyclique d'une solution contenant  $10^{-2}$  M en  $MnSO_4$  et  $10^{-2}$  M en chlorure d'ammonium en présence d'acide sulfurique (électrolyte E1) est représentée dans la figure 12(a). Cette courbe se caractérise par la présence d'un prépic au voisinage de 0.9

Vattribué à l'oxydation des ions  $Mn^{2+}$  en  $Mn^{3+}$  sous la forme de manganite  $MnOOH$  et un pic intense vers 1.1 V correspondant à la formation du bioxyde de manganèse. Au balayage retour un épaulement est observé au voisinage de 0.5 V correspondant à la réduction des espèces oxydées. En diminuant la vitesse de balayage à 10 mV/s (figure 12(b)) et 5 mV/s (figure 12(a), la courbe c), on constate une nette diminution des pics d'oxydation et de réduction.



**Figure 12(a)** : Evolution des voltampérogrammes cycliques sur électrodes de platine pour l'électrolyte E1 en fonction de la vitesse de balayage

Une étude a été effectuée aussi sur une électrode de platine à disque tournant avec une vitesse de rotation de 2000 tours/min, la courbe obtenue est présentée dans la figure 12(b). On constate clairement la présence de deux pics distincts. Le premier pic est observé vers 0.9V/ECS et le second pic est à 1.1V/ECS.

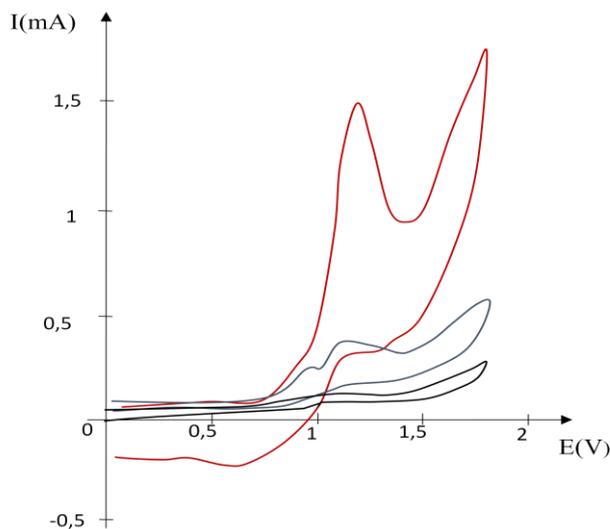


**Figure 12(b)** : Evolution de voltampérogramme cyclique sur électrodes de platine à disque tournant, vitesse de rotation  $V_r=2000$  tr/minute.

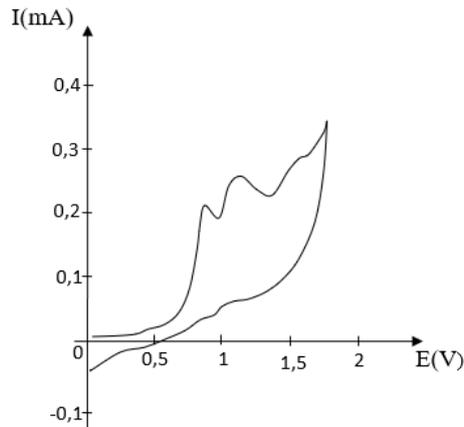
### II-3-2 Etude électrochimique à pH 5.5

L'étude par voltammétrie cyclique d'une solution de  $\text{MnSO}_4$  à  $10^{-2}$  M contenant  $10^{-2}$  M de chlorure d'ammonium en présence d'acide borique (électrolyte E2) est présentée sur la figure 13(a). Les courbes représentées sur cette figure sont caractérisées par la présence d'un épaulement situé à un potentiel de 0.9 V/ECS correspondant à la formation de  $\text{Mn}^{3+}$  suivi d'un pic d'oxydation situé à un potentiel de 1.2 V/ECS. On constate que le potentiel de formation de bioxyde de manganèse est déplacé de l'ordre de 100 mV. Lors du balayage retour c'est à dire cathodique nous constatons un large pic aux environs de 0.5 V/ECS attribué à la réduction de  $\text{MnO}_2$ . Notons aussi que l'intensité du courant du pic d'oxydation augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

Pour ce qui est à l'étude sur électrode de platine à disque tournant, la courbe obtenue est présentée dans la figure 13(b). Pour cette valeur de vitesse, nous observons deux pics bien distincts situés, respectivement, à 0.9 et 1.1 V/ECS. En effet, la rotation de l'électrode contribue énormément à diminuer l'épaisseur de la couche de diffusion d'une part, et d'autre part à augmenter l'apport de matière vers la surface de l'électrode et ainsi à discerner entre les mécanismes ayant lieu.



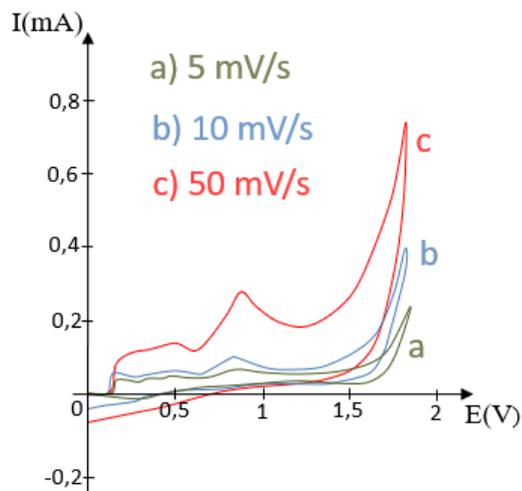
**Figure 13(a)** : Evolution des voltammogrammes cycliques sur électrodes de platine pour l'électrolyte E2 en fonction de la vitesse de balayage.



**Figure13 (b)** :Evolution de voltampérogramme cyclique sur électrodes de platine à disque tournant, vitesse de rotation  $V_r=2000$  tr/minute.

### II-3-3 Etude électrochimique à pH 8

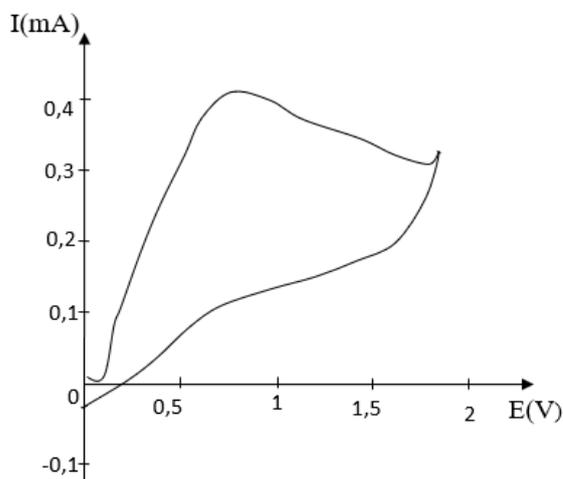
La figure 14(a) représente les voltamogrammes obtenus pour la solution qui contient du sulfate de manganèse  $MnSO_4 10^{-2}$  M avec une solution de sulfate d'ammonium 0.15 M en présence de formaldéhyde (électrolyte E3). Le pH de la solution est porté à une valeur de 8 par l'addition de  $NH_4OH$ . On note un pic d'oxydation situé à un potentiel de 0.9 V/ECS et qui augmente légèrement avec l'augmentation de la vitesse de balayage.



**Figure14(a)** : Evolution des voltamogrammes cycliques sur électrodes de platine pour l'électrolyte E3 en fonction de la vitesse de balayage.

Nous remarquons aussi la disparition du deuxième pic. Au balayage retour, c'est à dire cathodique on n'observe aucun pic de réduction dans cette zone.

En maintenant la vitesse de balayage à 10 mV/s nous avons étudié l'influence de la rotation de l'électrode sur le comportement électrochimique de l'électrode (Figure 14(b)). On remarque que la rotation de l'électrode a une influence très remarquable. On observe un seul pic d'oxydation à un potentiel de 0.85 V/ECS. L'intensité de ce pic est nettement plus grande que celle du même pic obtenu lors du balayage effectué sans rotation de l'électrode. Ce pic est dû essentiellement au dépôt du manganite sur la face de l'électrode c'est à dire à l'oxydation de  $Mn^{2+}$  à  $MnOOH$ .



**Figure 14(b)** : Evolution de Voltampérogramme cyclique sur électrodes de platine à disque tournant avec la vitesse de rotation  $V_r=2000$  tr/minute.

### II-4 CONCLUSION

L'étude de la cinétique de dépôt de  $MnO_2$  à partir d'une solution de  $MnSO_4$  à différents pH a montré que la vitesse de balayage et la vitesse de rotation ont une grande influence. Dans le cas de la rotation de l'électrode, les résultats sont meilleurs vu que l'oxydation de  $Mn^{2+}$  en  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  est bien visible et ce par la présence de deux pics distincts pour les électrolytes  $E_1$  et  $E_2$ . Nous n'avons pratiquement pas observé de pics de réduction dans ces milieux, ce qui est à notre avis évident. En effet, le bioxyde de manganèse est surtout électrochimiquement actif en milieu basique.

# Chapitre 3



**Synthèse et Caractérisation du  
Composite Polymère-MnO<sub>2</sub>**

Ce chapitre est consacré à la préparation par voie électrochimique de matériaux composites polymère – MnO<sub>2</sub> sur une électrode de carbone vitreux et à leurs caractérisations par les techniques électrochimiques comme la voltammétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance et les techniques d'analyses de surface telle que la microscopie à balayage électronique.

Dans la première partie est présentée l'étude et la synthèse électrochimique du matériau composite à base du poly[3-méthyl thiophène] déposé à la surface d'une électrode de carbone vitreux et du MnO<sub>2</sub>. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude électrochimique, la synthèse et la caractérisation du matériau composite poly[acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]-MnO<sub>2</sub>.

### **III-1 COMPOSITE POLY[3-METHYL THIOPHENE]-MnO<sub>2</sub>**

La synthèse du composite poly[3-méthyl thiophène]-MnO<sub>2</sub> déposé sur l'électrode de carbone vitreux est réalisée en deux étapes : la première étape consiste à déposer un film de poly[3-méthyl thiophène] à la surface de l'électrode par oxydation électrochimique du monomère et la deuxième étape est une insertion de particules de MnO<sub>2</sub> dans le film de polymère par oxydation électrochimiques des ions Mn<sup>2+</sup> à partir d'une solution de sulfate de manganèse.

Avant de procéder à la préparation du composite polymère-MnO<sub>2</sub> déposé sur une électrode de carbone vitreux, nous avons effectué des tests préliminaires sur le monomère 3-méthyl thiophène en raison de sa disponibilité sur le marché et présentant des caractéristiques proches du pyrrole et ses dérivés carboxyliques.

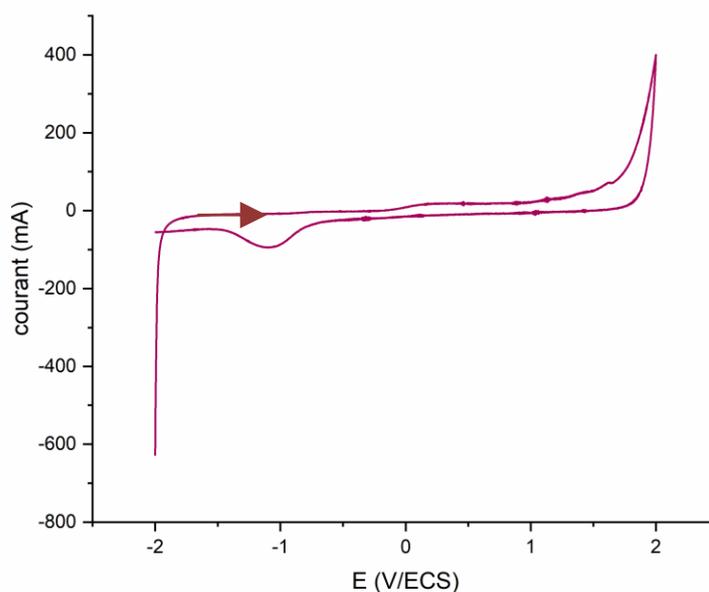
#### **III-1-1 Dépôt du film de poly[3-méthyl thiophène]**

##### **III-1-1-1 Domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte**

Il est bien connu que les monomères, thiophène, pyrrole, furanne et leurs dérivés, se polymérisent mieux par voie électrochimique en milieu organique. Pour déterminer le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte, nous avons effectué une voltammétrie

cyclique d'une solution d'acétonitrile 0.1 M en LiClO<sub>4</sub> sur une électrode de carbone vitreux de surface 0.07 cm<sup>2</sup>, à une vitesse de balayage de 100 mV/s (figure 1).

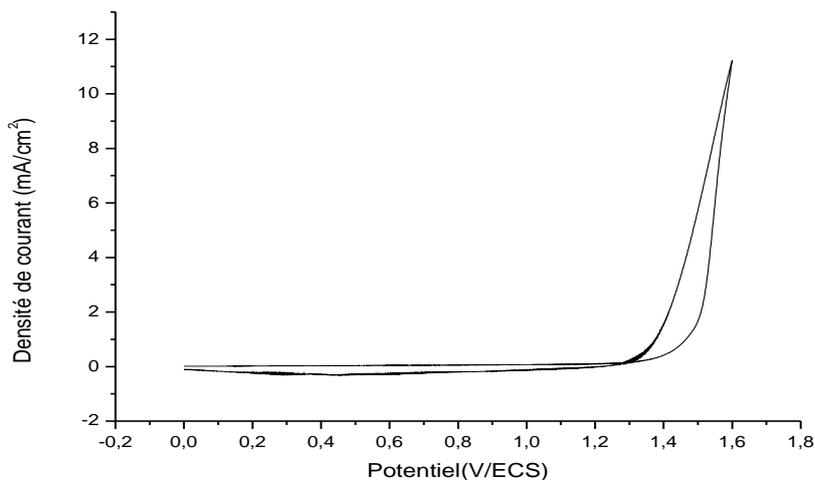
D'après la courbe obtenue, le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte est compris entre -2 et 2 V. Le pic observé à -1 V est dû à l'absence du barbotage de la solution par l'azote et la présence de traces d'eau.



**Figure 1:** Courbe de voltampérométrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux ( $S=0.07$  cm<sup>2</sup>) dans une solution d'acétonitrile 10<sup>-1</sup> M en LiClO<sub>4</sub> et à  $v = 100$  mV/s.

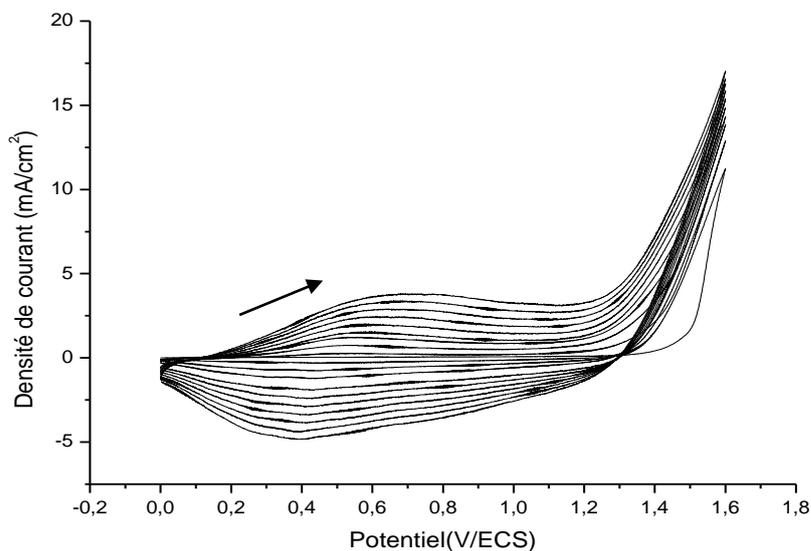
### III-1-1-2 Electropolymérisation du monomère (3- méthyl thiophène)

Le comportement électrochimique du monomère 3-méthyl thiophène 4×10<sup>-3</sup>M en milieu acétonitrile 0.1 M en perchlorate de lithium a été étudié par voltampérométrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux ( $S=0.07$  cm<sup>2</sup>). La courbe obtenue est représentée dans la figure 2. Cette courbe se caractérise par la présence d'un pic d'oxydation irréversible vers 1.45 V correspondant à l'oxydation (polymérisation) du monomère et par conséquent à la formation du poly [3-méthyl thiophène] déposé à la surface de l'électrode. Au retour, nous constatons l'apparition d'une vague de réduction vers 0.455 V correspondante à la réduction du film de polymère déposé sur l'électrode.



**Figure 2 :** Courbe de voltammétrie cyclique du monomère sur électrode de carbone vitreux dans CH<sub>3</sub>CN 0.1M en LiClO<sub>4</sub> et 4×10<sup>-3</sup>M en 3-méthyl thiophène; v=100mV/s.

Le balayage successif conduit à la croissance d'un film de polymère déposé à la surface de l'électrode. Ceci est confirmé par la réponse électrochimique qui présente une vague réversible au voisinage de 0.4 – 0.6 V, attribuée au poly[3-méthyl thiophène] (figure 3).

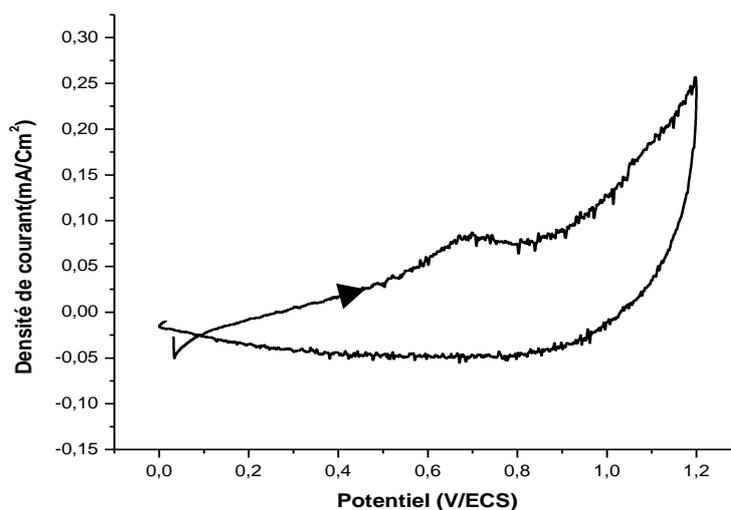


**Figure3:** Courbe de voltammétrie cyclique de l'électropolymérisation du monomère par des balayages successifs sur une électrode de carbone vitreux (S=0.07 cm<sup>2</sup>) dans CH<sub>3</sub>CN 0.1M en LiClO<sub>4</sub> et 4×10<sup>-3</sup>M en monomère; v =100mV/s.

### II-1-1-3 Electrodeposition du polymère à potentiel imposé

L'électropolymérisation du 3-méthyl thiophène peut être également réalisée par oxydation à potentiel contrôlé au voisinage du pic d'oxydation (1.5V/ECS). Le voltampérogramme obtenu dans une solution de CH<sub>3</sub>CN 0.1M en LiClO<sub>4</sub> exempte du monomère entre une gamme de potentiel de 0 à 1.2 V avec une vitesse de balayage de  $\nu=10$  mV/s correspond au passage d'une quantité de charge égale à 5mC.

La réponse électrochimique de l'électrode ainsi modifiée montre la présence d'une vague réversible au voisinage de 0.7 V, caractéristique d'un film de poly [3- méthyl thiophène] déposé à la surface de l'électrode(Figure 4).

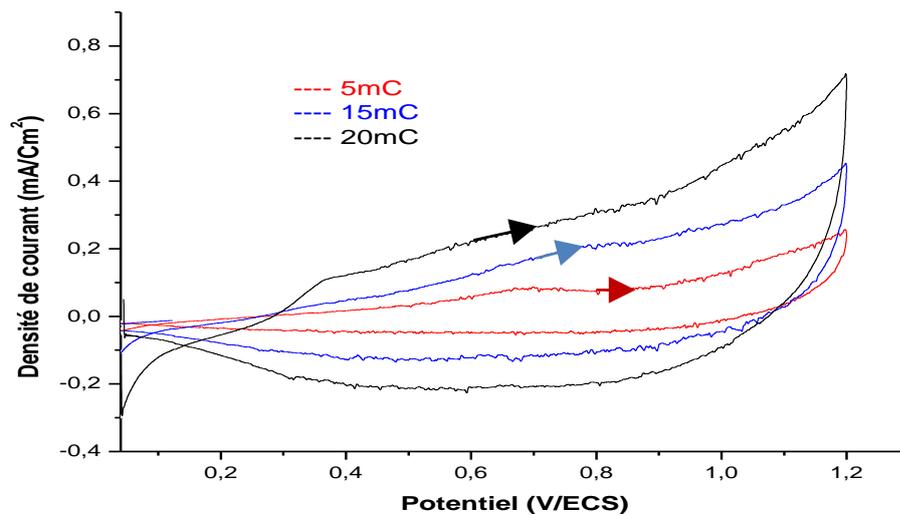


**Figure 4 :** Courbe de voltammétrie cyclique de l'électrode modifiée après dépôt d'un film de polymère à potentiel imposé ( $E=1500$  mV) dans CH<sub>3</sub>CN 0.1M en LiClO<sub>4</sub> ;  $\nu=10$ mV/s.

### III-1-1-4 Effet de la quantité d'électricité sur l'épaisseur du film de polymère

La figure 5 représente les voltammogrammes cycliques relatifs aux électrodes de carbone vitreux modifiées par un film de poly [3-méthyl thiophène] déposé à potentiel contrôlé de 1.5V/ECS, obtenus à partir d'une solution de CH<sub>3</sub>CN 0.1M en LiClO<sub>4</sub> et  $4 \times 10^{-3}$  M en monomère. Les quantités de charge passées sont : (a) 5 mC, (b) 15 mC et (c) 20 mC.

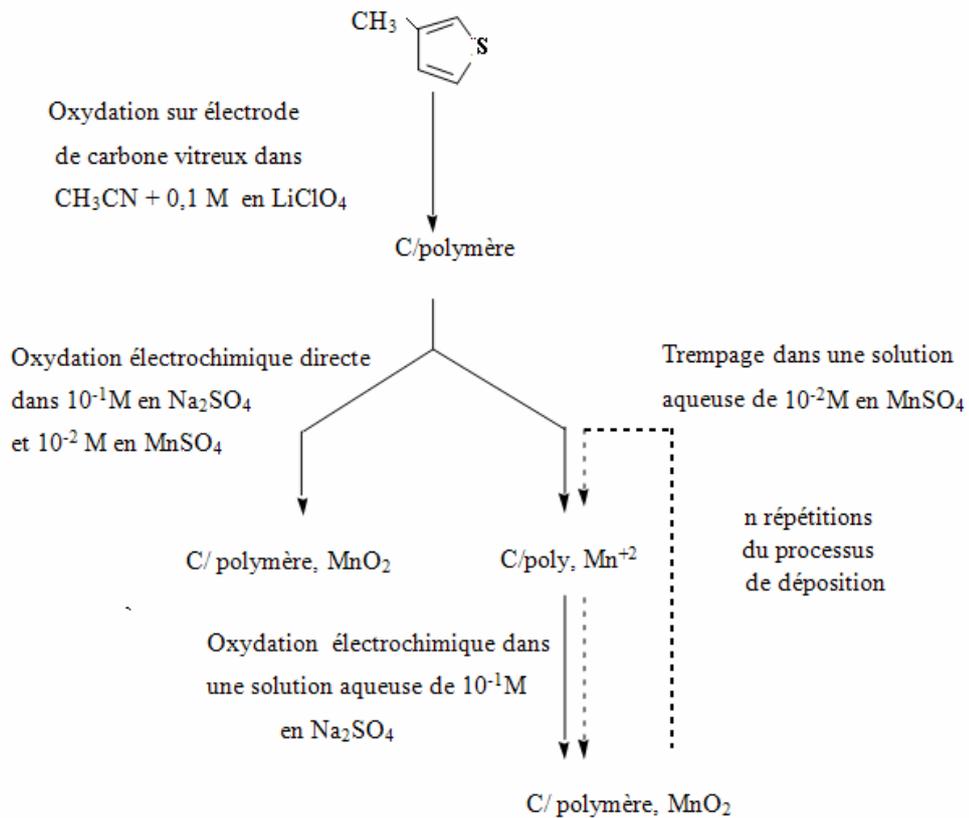
Les courbes voltammétriques montrent une augmentation de l'intensité de la vague réversible au voisinage de 0.7 V du polymère, et par conséquent, une augmentation de la quantité de polymère déposée avec la quantité de charge passée.



**Figure 5:** Voltammogrammes cycliques à  $v = 10$  mV/s relatifs au film poly [3- méthyl thiophène], obtenus sur une électrode de carbone vitreux, après passage : (a) 5 mC, (b) 15 mC et (c) 20mC dans une solution  $\text{CH}_3\text{CN}$  0.1M en  $\text{LiClO}_4$  à  $E=1500$  mV.

### III-1-2 Insertion du bioxyde de manganèse dans le film de polymère

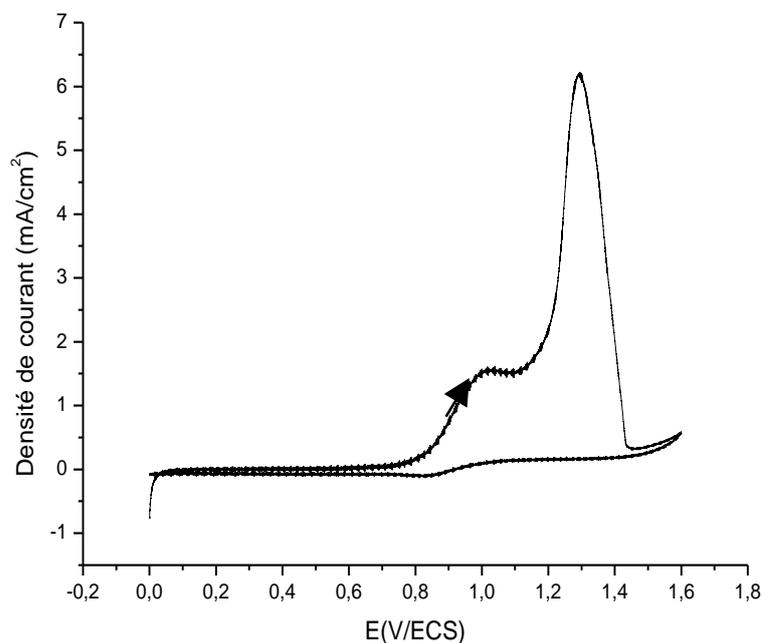
La préparation d'une électrode modifiée par un film polymérique contenant du bioxyde de manganèse est réalisée selon deux méthodes : la première méthode est le dépôt direct du bioxyde de manganèse sur l'électrode de carbone vitreux modifiée par le film de polymère et la deuxième consiste à immerger l'électrode modifiée par le film de polymère dans une solution du  $\text{MnSO}_4$  puis l'oxydation des cations de manganèse retenus dans le film de polymère en bioxyde de Manganèse. Les deux méthodes sont représentées dans le Schéma 1.



**Schéma 1 :** Techniques de préparation d'une électrode de carbone vitreux modifiée par des particules du MnO<sub>2</sub>.

### III-1-2-1 Etude électrochimique des ions Mn<sup>2+</sup>

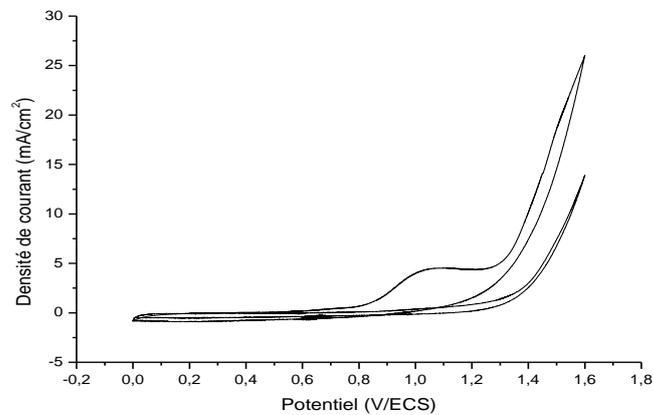
Après dépôt d'un film de poly [3-méthyl thiophène] à la surface de l'électrode de carbone vitreux, nous avons étudié le comportement électrochimique des ions de Mn<sup>2+</sup> sur l'électrode modifiée dans une solution 10<sup>-1</sup>M en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 10<sup>-2</sup>M en MnSO<sub>4</sub> par voltammétrie cyclique. La courbe obtenue est représentée dans la figure 6. Elle se caractérise par la présence d'un premier pic d'oxydation au voisinage de 1 V et un second pic observé vers 1.3 V. Au balayage retour, un pic de réduction de très faible intensité est apparu au voisinage de 0.8 V.



**Figure 6 :** Courbe de voltammétrie cyclique des ions de manganèse sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly [3-méthyl thiophène] dans une solution aqueuse  $10^{-1}$  M en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $10^{-2}$  M en  $\text{MnSO}_4$  à  $v=10$  mV/s avant désactivation du polymère.

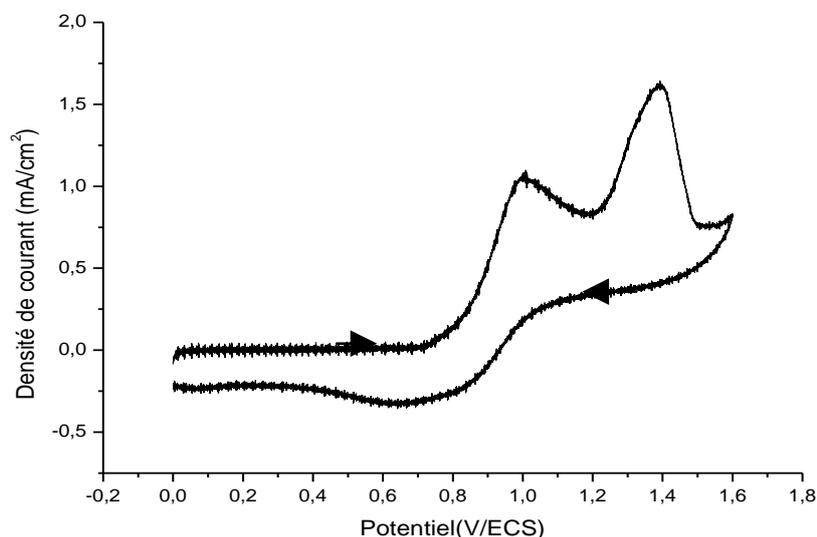
Comme le polymère poly [3-méthyl thiophène] présente une activité électrochimique avec des potentiels proches de ceux du manganèse, il est difficile d'identifier les pics d'oxydation.

Afin de mieux identifier le pic du manganèse, nous avons suroxydé d'abord le film de polymère par balayage jusqu'à 1,6 V à 100 mV/s dans une solution aqueuse  $10^{-1}$  M en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pour éliminer son activité électrochimique puis effectué une voltammétrie cyclique. Le premier cycle de la courbe obtenue montre la présence d'un seul pic d'oxydation à 1 V caractéristique du film de polymère, et le second cycle ne présente que la limite du solvant, ce qui confirme la suroxydation du film et par conséquent, la perte de l'activité électrochimique du film (figure 7).



**Figure 7 :** Courbe de voltammétrie cyclique de la suroxydation du polymère sur électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse  $10^{-1}$  M en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , à  $v=100\text{mV/s}$ .

La courbe de voltammétrie cyclique d'une solution de sulfate de manganèse  $10^{-2}$  M sur l'électrode modifiée par le film de polymère suroxydé, présentée dans la figure 8, montre la présence de deux pics distincts.



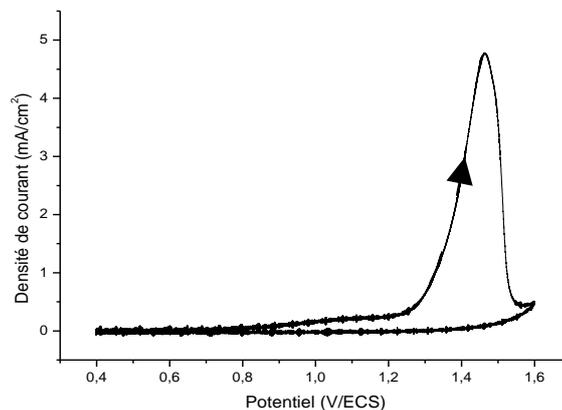
**Figure 8 :** Courbe de voltampérométrie cyclique du Manganèse(II) sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère suroxydé, dans une solution aqueuse  $10^{-1}$  M en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $10^{-2}$  M en  $\text{MnSO}_4$ , à  $v=10\text{mV/s}$ .

Le premier pic observé au voisinage de 1 V est attribué probablement à l'oxydation des ions Mn<sup>2+</sup> en Mn<sup>3+</sup> et le second pic d'oxydation est attribué à l'oxydation des ions de Mn<sup>3+</sup> en MnO<sub>2</sub>. Au balayage retour, le pic observé vers -0.7 V correspond à l'oxydation du bioxyde de manganèse en ions Mn<sup>2+</sup>.

La diminution de l'intensité du pic d'oxydation de manganèse de 6.5 à 1.5 mA/cm<sup>2</sup> est probablement dû à la diminution de l'activité électrochimique du polymère déposé à la surface de l'électrode après suroxydation (figure 8).

### III-1-2-2 Insertion de MnO<sub>2</sub> dans le film du polymère par immersion-réduction

Dans le but d'incorporer du bioxyde de manganèse dans le film de polymère, nous avons déposé un film de poly [3-méthyl thiophène] à la surface d'une électrode de carbone vitreux. L'électrode ainsi modifiée est trempée dans une solution 10<sup>-2</sup> M en MnSO<sub>4</sub> pendant 10 minutes pour permettre l'incorporation des ions Mn<sup>2+</sup> par des interactions. Ensuite, l'électrode est rincée à l'eau distillée pour l'élimination de l'excès des ions Mn<sup>2+</sup> non associés au polymère. Une voltammétrie cyclique a été effectuée dans une solution aqueuse 10<sup>-1</sup> M en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans la gamme de potentiels comprise entre 400 et 1600 mV à une vitesse de balayage  $\nu=10$  mV/s pour former le bioxyde de manganèse dans le film de polymère.

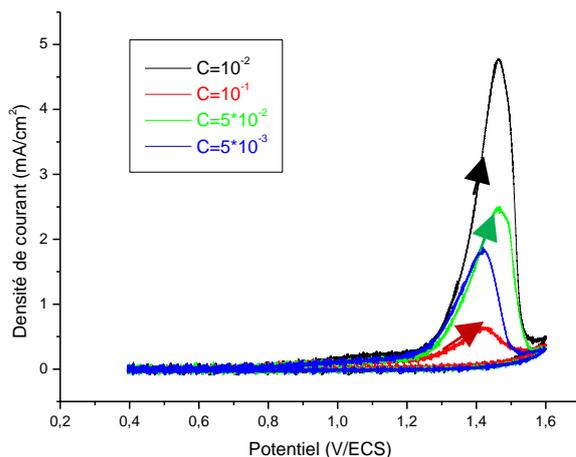


**Figure 9 :** Courbe de voltammétrie cyclique de l'oxydation des ions de Mn<sup>2+</sup> sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 10<sup>-1</sup>M en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> après immersion pendant 10 minutes de l'électrode modifiée dans une solution contenant MnSO<sub>4</sub> 10<sup>-2</sup>M, à  $\nu=10$ mV/s.

La courbe obtenue présente un pic intense à 1.4 V correspondant à l'oxydation des ions Mn<sup>2+</sup> retenus par le film de polymère en MnO<sub>2</sub> déposé dans le film (Figure 9).

### III-1-2-3 Effet de la concentration du milieu sur la quantité de MnO<sub>2</sub> incorporée

Une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly [3- méthyl thiophène] a été immergée dans des solutions de MnSO<sub>4</sub> à différentes concentrations pendant 10 minutes, puis oxydé dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10<sup>-1</sup> M par voltammétrie cyclique avec une vitesse de balayage  $v=10$  mV/s. L'évolution de la quantité du MnO<sub>2</sub> incorporée en fonction de la concentration de la solution, après oxydation des ions de Mn<sup>2+</sup> retenus par le film de polymère, est représentée sur la figure 10. Nous remarquons que la quantité du MnO<sub>2</sub> incorporée varie avec la concentration. Il apparaît que les interactions entre les cations de manganèse et le film de polymère dépendent de la concentration.



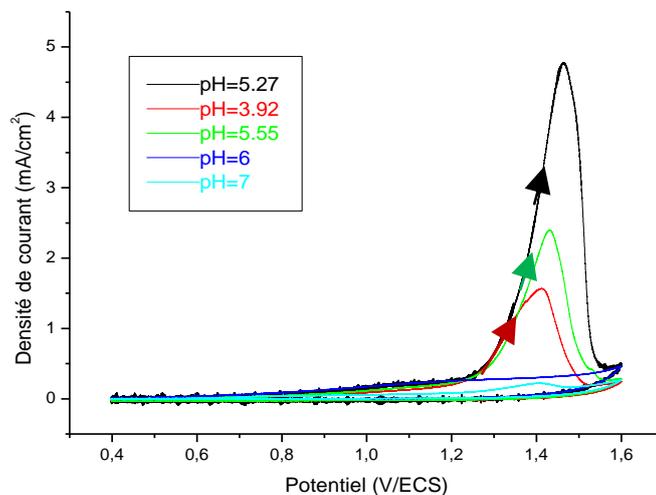
**Figure 10 :** Courbes d'oxydations anodiques des ions Mn<sup>2+</sup> incorporés dans le film de polymère dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10<sup>-1</sup> M après immersion des électrodes modifiées pendant 10 minutes à différentes concentrations, à  $v = 10$  mV/s.

La quantité incorporée optimale est obtenue pour une concentration de 10<sup>-2</sup> M. En effet, la densité du courant du pic d'oxydation des ions Mn<sup>2+</sup> en MnO<sub>2</sub> passe de 1.5 mA/cm<sup>2</sup> pour une concentration de 5×10<sup>-2</sup> M à 5 mA/cm<sup>2</sup> pour une concentration de 10<sup>-2</sup> M. En revanche, cette densité de courant diminue et devient 0.5 mA/cm<sup>2</sup> pour la concentration 10<sup>-1</sup> M.

### III-1-2-4 Influence du pH du milieu

Le pH du milieu réactionnel a généralement un effet sur les réactions électrochimiques qui se déroulent à l'interface de l'électrode. Nous avons donc varié le pH de la solution  $\text{MnSO}_4 10^{-2}$  M pour voir son influence sur l'incorporation du bioxyde de manganèse dans le film de polymère déposé sur l'électrode de carbone vitreux. L'électrode modifiée est immergée dans la solution de  $\text{MnSO}_4$  à différents pH compris entre 3.9 et 7, puis rincée avec l'eau distillée pour éliminer les ions en excès du manganèse(II) non retenus par le film polymérique. L'électrode est ensuite oxydée dans une solution aqueuse contenant seulement l'électrolyte support  $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1}$  M pour oxyder les cations de  $\text{Mn}^{2+}$  retenus dans le film  $\text{MnO}_2$ , par la voltammétrie cyclique avec une vitesse de balayage 10 mV/s.

Les voltammogrammes obtenues à différents pH sont regroupés dans la figure 11. Nous remarquons que l'intensité de courant du pic d'oxydation varie avec le pH du milieu, la quantité incorporée est maximale à pH 5.27.

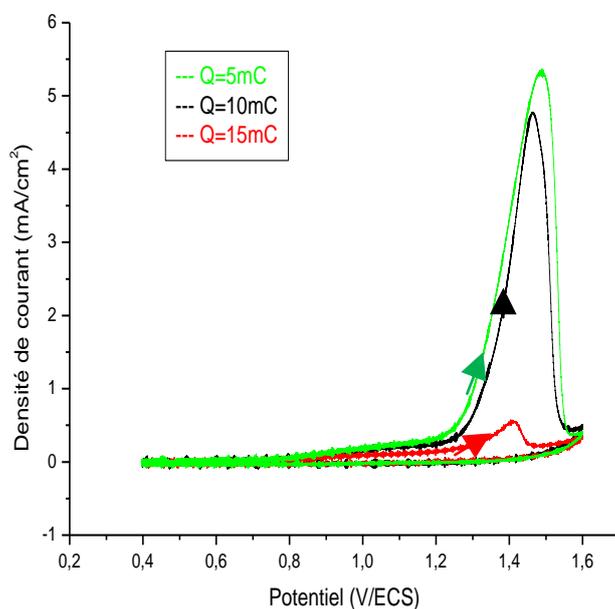


**Figure 11:** Courbes d'oxydations anodiques des ions  $\text{Mn}^{2+}$  incorporés dans le film de polymère, dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.1\text{M}$  à  $Q=10$  mC, après immersion des électrodes modifiées dans une solution de  $\text{MnSO}_4 10^{-2}\text{M}$ , pendant 10 minutes dans une solution de  $\text{MnSO}_4 10^{-2}$  M à différents pH; à  $v = 10$  mV/s.

### III-1-2-5 Effet de l'épaisseur du film de poly [3-méthyl thiophène]

Pour voir l'effet de l'épaisseur du film sur la quantité de MnO<sub>2</sub> incorporée, nous avons fait passer différentes charges: 5 mC, 10 mC et 15 mC pour déposer des couches de film de polymère de différentes épaisseurs. Ces électrodes modifiées ont été ensuite plongées pendant 10 minutes dans une solution de MnSO<sub>4</sub> 10<sup>-2</sup>M pour permettre l'incorporation des ions de Mn<sup>2+</sup> dans le film par interaction, puis oxydés dans une solution aqueuse contenant Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10<sup>-1</sup> M par voltammétrie cyclique à vitesse de balayage 10 mV/s.

D'après les courbes de la figure 12, nous remarquons que l'intensité du pic d'oxydation est plus importante dans le cas des films moins épais. Il est probable que les interactions entre les cations de manganèse et le film de polymère dépendent de l'épaisseur du film. Quand le film est épais, les interactions diminuent en raison de la non perméabilité du polymère.

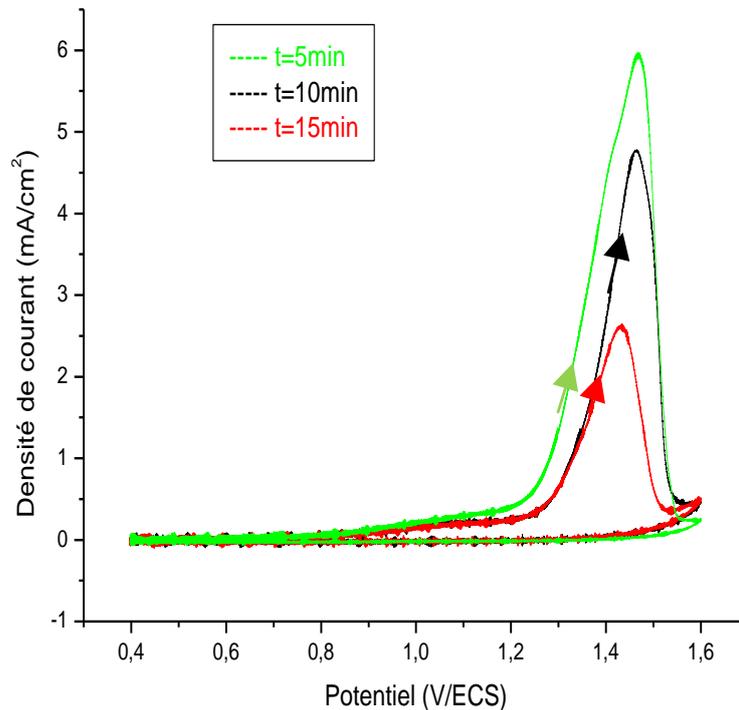


**Figure 12 :** Courbes d'oxydation anodique dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10<sup>-1</sup> M des ions Mn<sup>2+</sup> incorporés dans le film de polymère après immersion des électrodes modifiées pendant 10 minutes dans une solution MnSO<sub>4</sub> 10<sup>-2</sup> M (pH = 5.8), à différentes épaisseurs et à v=10 mV/s.

## III-1-2-6 Influence de la durée de trempage

Une électrode de carbone vitreux modifiée par le poly [3-méthyl thiophène] a été plongée dans une solution aqueuse de MnSO<sub>4</sub> 10<sup>-2</sup> M (pH = 5.57) pour des durées de trempage allant de 5 à 15 minutes, puis oxydée dans une solution aqueuse de sulfate de sodium pour déposer le Mn<sup>4+</sup> dans le film de polymère.

Les courbes de voltammétrie cycliques (figure 13) de l'oxydation des ions Mn<sup>2+</sup> dans le film de polymère montrent bien que les pics d'oxydation diminuent avec l'augmentation de la durée de trempage de l'électrode dans la solution de MnSO<sub>4</sub>. Ce résultat montre bien que cinq minutes sont largement suffisantes pour incorporer le manganèse. Il apparaît qu'en augmentant le temps d'immersion, la quantité des ions Mn<sup>2+</sup> diminue. Ceci est probablement dû aux interactions entre ces ions et le poly [3-méthyl thiophène].



**Figure 13 :** Courbes d'oxydations anodiques dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10<sup>-1</sup> M des ions Mn<sup>2+</sup> incorporés dans le film de polymère après immersion des électrodes modifiées pour différentes durées de trempage dans une solution MnSO<sub>4</sub> 10<sup>-2</sup> M (pH = 5.6), à  $v = 10$  mV/s.

### III-2 COMPOSITE POLY [ACIDE 4-(PYRROL-1-YL METHYL) BENZOÏQUE]-MnO<sub>2</sub>

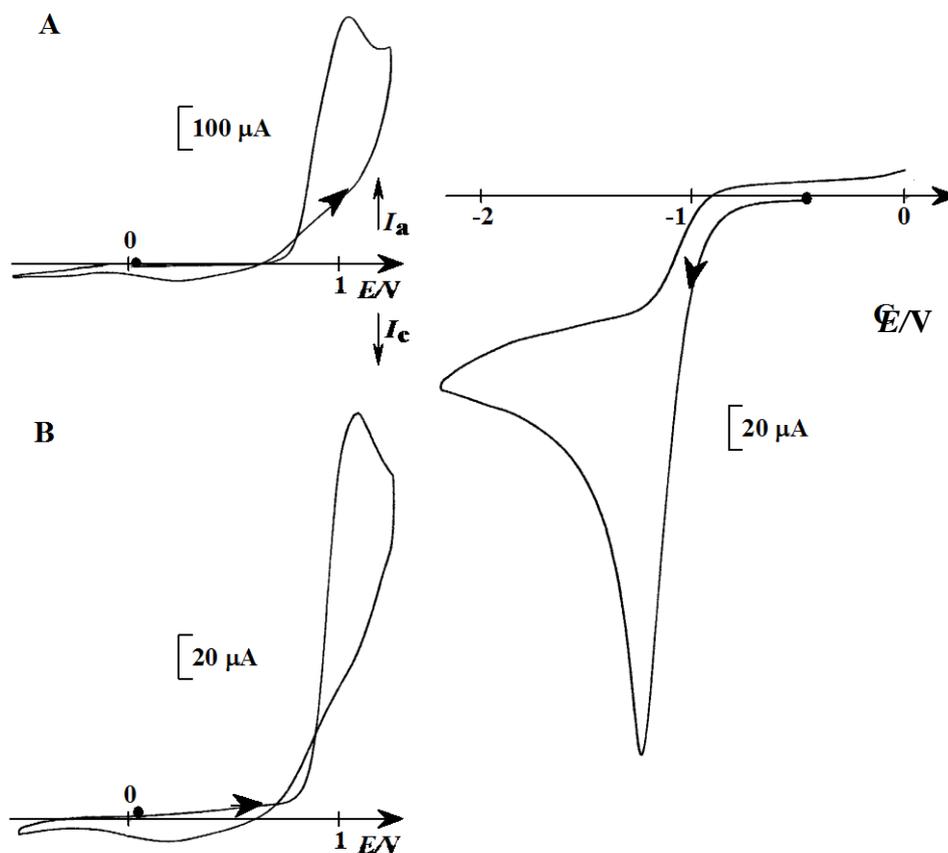
L'étude du composite poly [3-méthyl thiophène]-MnO<sub>2</sub> a montré qu'il est possible d'insérer du bioxyde de manganèse dans le film de polymère déposé à la surface de l'électrode de carbone, nous allons étudier l'insertion du MnO<sub>2</sub> dans le film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]. Le choix est porté sur ce polymère en raison de la présence du groupement carboxylique COOH dans la structure du monomère. Ce polymère présente des propriétés complexantes vis-à-vis des cations métalliques.

#### III-2-1 Dépôt du film poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]

Le comportement électrochimique du monomère a été étudié par voltammétrie cyclique sur électrode de platine et de carbone vitreux en milieu CH<sub>3</sub>CN 0.1 M en TEAP et sous atmosphère d'argon. Les courbes de voltammétrie cyclique sont représentées dans les figures 14, 15 et 16.

Un balayage dans la région des potentiels positifs montre la présence d'un pic d'oxydation irréversible vers 1 V, caractéristique de l'oxydation du pyrrole N-substitué (figure 14A et 14B). Cette oxydation conduit à la formation d'un polypyrrole, comme l'indique déjà l'apparition au balayage retour d'une vague cathodique vers 0.25 V, correspondant à la réduction du polymère obtenu sous sa forme oxydée au cours du balayage aller. La courbe de voltammétrie cyclique tracée vers les potentiels négatifs sur platine présente un pic de réduction à - 1.2 V attribué à la réduction des protons de l'acide malonique (figure 14C). Notons que dans le cas du composé estérifié, ce pic n'est pas observé.

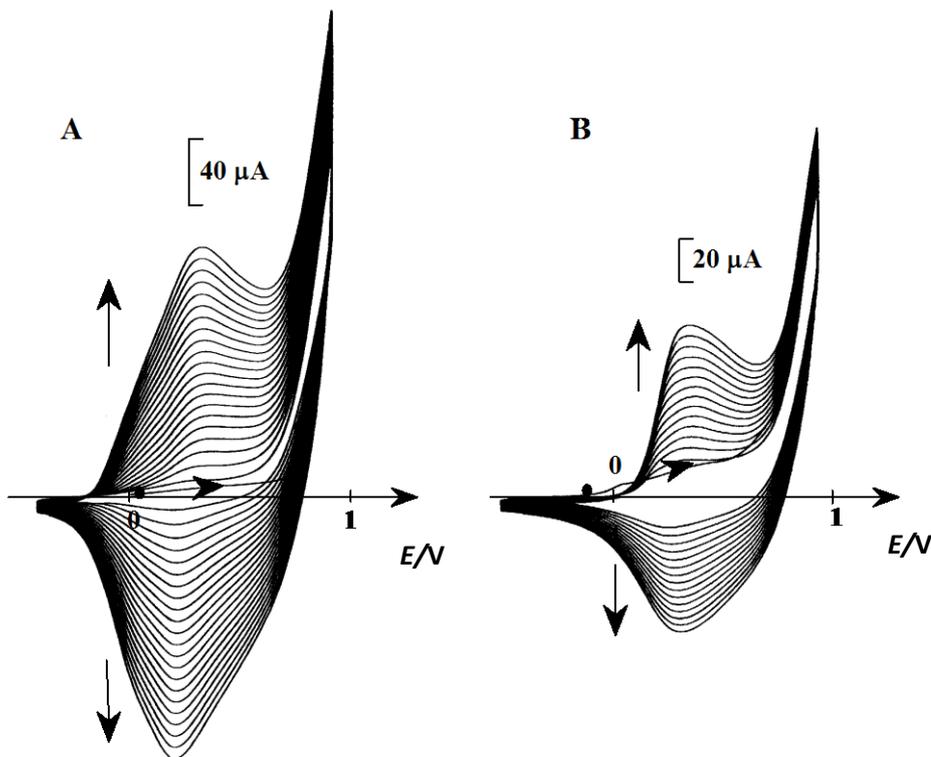
Le dépôt de films de polymères à la surface des électrodes peut être effectué soit par des balayages répétitifs de potentiels, soit par oxydation électrochimique à potentiel contrôlé. Des balayages successifs entre - 0.4 V et 0.9 V entraînent la croissance d'un système de pics à 0.32 V correspondant à l'oxydation réversible du polypyrrole substitué qui s'accumule à la surface de l'électrode (figure 15A et 15B). La modification irréversible de la surface de l'électrode par un film de polymère est confirmée par la réponse électrochimique obtenue après son transfert dans un électrolyte exempt de monomère, qui est caractérisée par la même vague d'oxydation réversible (figure 16A).



**Figure 14** : Courbes de voltammétrie cyclique du monomère  $3 \times 10^{-2}$  M dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  0.1 M en TEAP ;  $v = 100$  mV/s ; premier balayage vers les potentiels positifs sur (A) électrode de platine (diam. 5 mm) et (B) carbone vitreux (diam. 2.5 mm) ; (C) balayage vers les potentiels négatifs sur électrode de platine.

L'oxydation à potentiel contrôlé, entre 0.8 et 0.85 V, permet également de déposer un film de polymère à la surface de l'électrode. L'électrode ainsi modifiée, transférée dans un électrolyte exempt de monomère, présente une vague d'oxydation réversible ( $E_{1/2} = 0.3$  V) (figure 16B) caractéristique d'un dépôt irréversible d'un film de polypyrrole fonctionnalisé à sa surface. La charge mesurée par intégration du courant sous le pic anodique ou cathodique, à faible vitesse de balayage, permet de déterminer la quantité de polymère déposée.

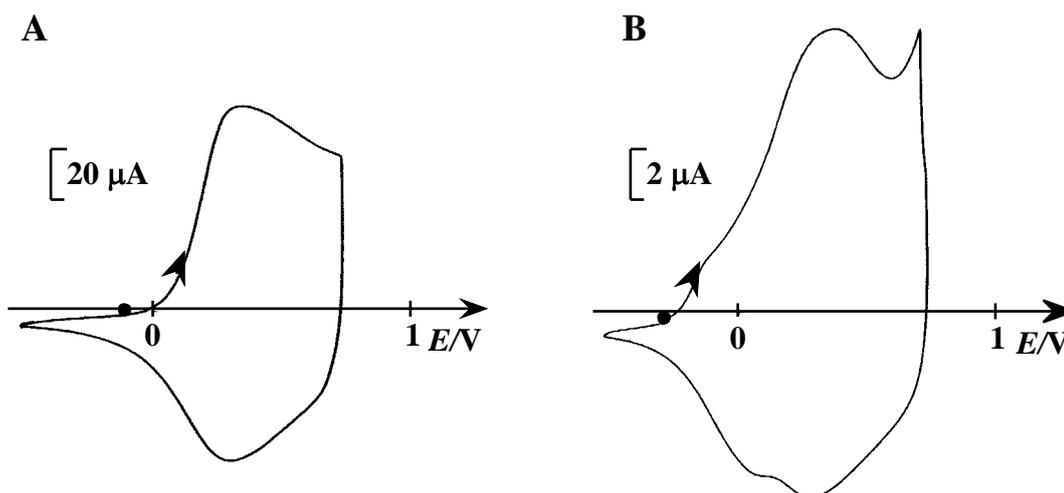
En augmentant la charge passée pour l'électropolymérisation, la quantité de polymère déposée augmente. L'épaisseur du film est caractérisée par une grandeur  $\Gamma_{N^+}$  qui est la concentration apparente en sites ammonium par unité de surface. Cette grandeur est calculée en utilisant la formule  $\Gamma = Q/nFA$ , à l'aide de l'intégration de la charge  $Q$  sous le pic anodique ou le pic cathodique et en considérant que le polypyrrole s'oxyde à raison d'un électron pour trois cycles pyrrole ( $n = 0.3$ ).  $A$  est la surface de l'électrode et  $F$  le nombre de Faraday.



**Figure 15** : Electropolymérisation par des balayages répétitifs sur électrode (A) de platine (diam. 5 mm) et (B) sur électrode de carbone vitreux (diam. 2.5 mm) du monomère  $3 \times 10^{-2}$  M dans CH<sub>3</sub>CN 0.1 M en TEAP ;  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Le rendement d'électropolymérisation dépend de l'épaisseur du film de polymère déposé. Au fur et à mesure que la charge passée pour la polymérisation augmente, le rendement de polymérisation diminue. A titre d'exemple, pour des charges passées en oxydation de 1 mC, 3 mC, 6 mC et 10 mC sur une électrode de carbone vitreux (diamètre 3

mm), les rendements d'électropolymérisation étaient respectivement de 96%, 83%, 73% et 69%.



**Figure 16** : Courbes de voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux (diam. 3 mm), tracées après transfert de l'électrode modifiée dans un électrolyte ne contenant pas le monomère;  $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$  ; (A) électrode modifiée par des balayages successifs (15 cycles ; figure 2B),  $\Gamma_{\text{N}^+} = 6.8 \times 10^{-8} \text{ mole cm}^{-2}$  ; (B) électrode modifiée par oxydation à 0.85 V (charge passée 6 mC),  $\Gamma_{\text{N}^+} = 9 \times 10^{-8} \text{ mole cm}^{-2}$ .

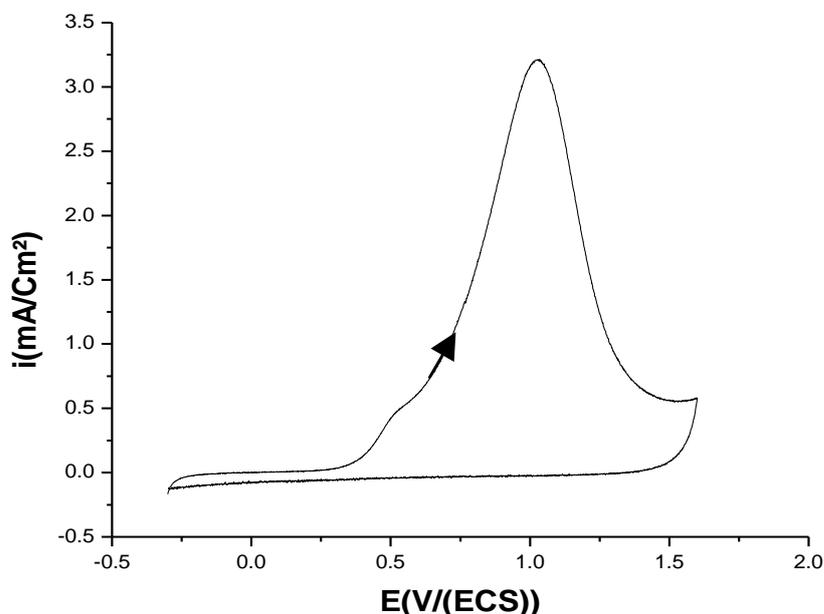
### III-2-2 Insertion du MnO<sub>2</sub> dans le film de polymère

#### III-2-2-1 Etude électrochimique des ions Mn<sup>2+</sup> sur une électrode modifiée par le film de polymère

Le comportement électrochimique des ions Mn<sup>2+</sup> sur une électrode modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque] dans une solution 10<sup>-1</sup>M en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme électrolyte support et 10<sup>-2</sup> M en MnSO<sub>4</sub>, a été effectué par voltammétrie cyclique avec une vitesse de balayage 100 mV/s (figure 17).

La courbe obtenue se caractérise par un pic d'oxydation intense au voisinage 1V/ ECS, attribué à l'oxydation des ions Mn<sup>2+</sup> en MnO<sub>2</sub> et par l'absence de pic de réduction du MnO<sub>2</sub>.

Ceci est probablement dû à la formation d'une variété du bioxyde de manganèse non active qui peut être la variété beta en raison du milieu réactionnel.



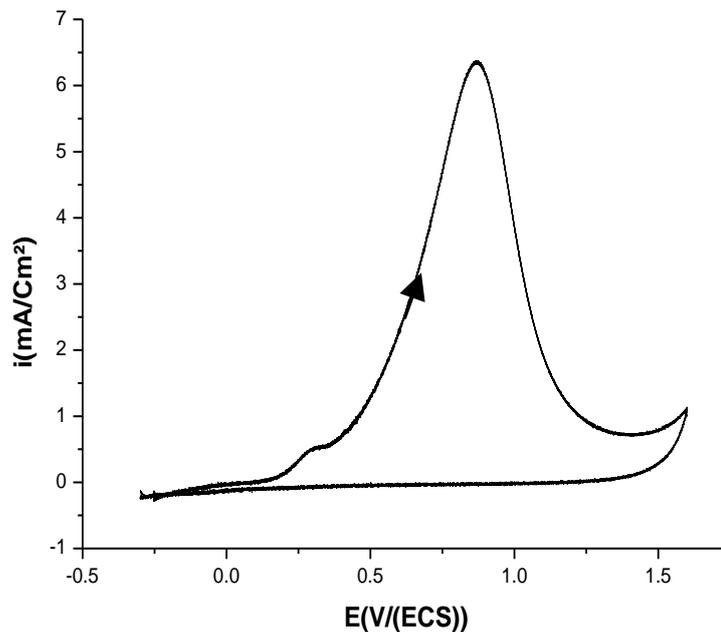
**Figure 17** : Courbe de voltammétrie cyclique des ions Mn<sup>2+</sup> sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 10<sup>-1</sup> M en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 10<sup>-2</sup> M en MnSO<sub>4</sub>, à v=100mV/s.

### III-2-2-2 Etude de l'insertion du MnO<sub>2</sub> dans le film de polymère

Dans le but d'étudier l'insertion du bioxyde de manganèse dans le film de polymère par la méthode indirecte (immersion-oxydation), nous avons d'abord déposé un film de polyacide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque à la surface d'une électrode de carbone vitreux ( $\Phi = 3$  mm) puis trempée cette électrode modifiée dans une solution de 10<sup>-2</sup> M en MnSO<sub>4</sub> pendant 5 minutes pour permettre la complexation des ions Mn<sup>2+</sup> par le film de polymère grâce au groupement carboxylique présent dans la structure du polymère. Le site complexant de l'acide carboxylique permet d'interchanger les protons H<sup>+</sup> par les ions Mn<sup>2+</sup>. 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 voltammétrie cyclique a été ensuite effectuée dans une solution précédente dans une gamme de potentiels comprise entre -0.3 et 1.6 V/ECS. La courbe

obtenue présente un pic d'oxydation intense à un potentiel 0.87 V/ECS correspondant à l'oxydation des ions Mn<sup>2+</sup> complexé par le polymère en MnO<sub>2</sub> (figure 18).

Comme dans le cas de l'oxydation directe des ions Mn<sup>2+</sup> (figure 17), on constate aussi l'absence du pic de réduction de MnO<sub>2</sub> observé à 0.74 V/ECS lors de l'étude sur une électrode de carbone vitreux nue (chapitre 2).



**Figure 18** : Courbe de voltammétrie cyclique des ions Mn<sup>2+</sup> sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 10<sup>-1</sup> M en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> après immersion pendant 5 minutes dans une solution de 10<sup>-2</sup> M en MnSO<sub>4</sub> à v=100mV/s.

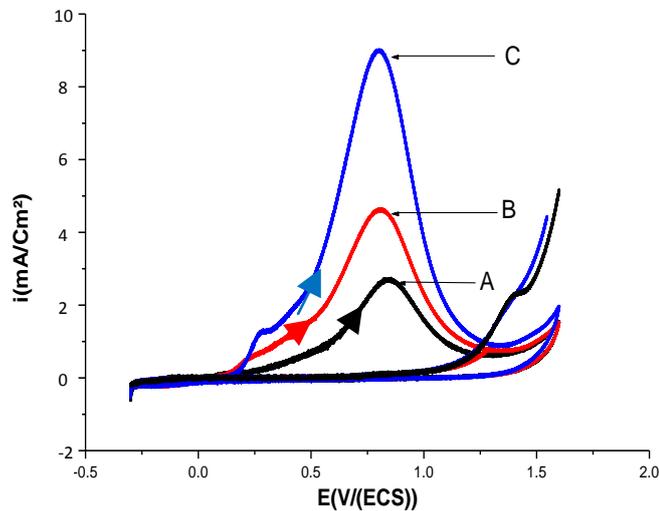
### III-2-3 Effet des paramètres sur l'insertion de MnO<sub>2</sub>

#### III-2-3-1 Influence de l'épaisseur du film de polymère

La figure 19 représente les voltamogrammes cycliques correspondant à l'oxydation des ions Mn<sup>2+</sup> 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<sub>4</sub> 10<sup>-2</sup> M pour permettre l'incorporation des ions Mn<sup>2+</sup> dans le film de polymère, suivi d'une oxydation dans une solution aqueuse contenant Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10<sup>-1</sup> M exempte de manganèse pour former le MnO<sub>2</sub> dans le film de polymère.

L'intégration du courant sous les pics d'oxydations anodiques permet de déterminer la quantité de MnO<sub>2</sub> incorporée dans le film de polymère. On remarque que la hauteur du pic d'oxydation augmente avec la charge passée pour déposer le film. Comme la hauteur du pic est plus élevée dans le cas des films obtenus plus épais (10 mC), la quantité du MnO<sub>2</sub> incorporée est par conséquent plus importante.

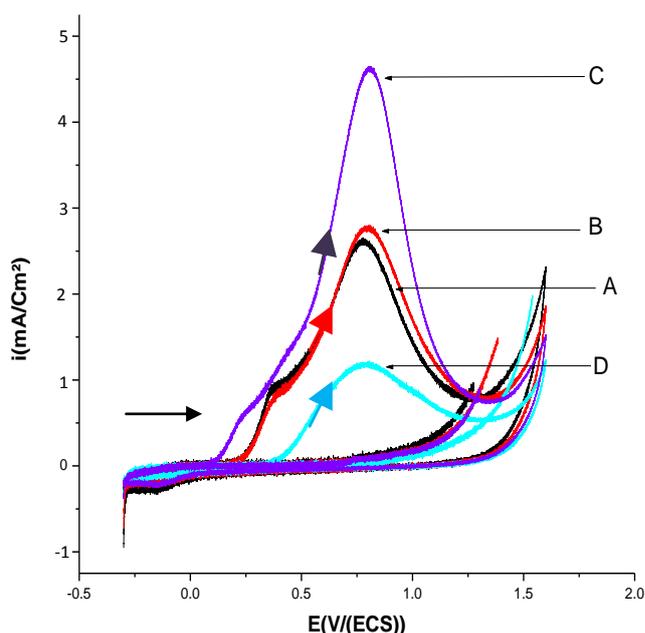


**Figure 19** : Courbes d'oxydation anodique de Mn<sup>2+</sup> incorporée dans le film de polymère dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M; après immersion de l'électrode modifiée pendant 30 minutes dans MnSO<sub>4</sub> 10<sup>-2</sup> M, à différentes charges,  $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ . (A) Q = 2 ; (B) Q = 5 ; (C) Q = 10mC.

### III-2-3-1 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<sup>-2</sup> M en MnSO<sub>4</sub> pendant différentes durées de trempage comprise entre 5 minutes et 1heure pour complexer les ions Mn<sup>2+</sup> par le film polymérique, puis oxydé dans une solution aqueuse de sulfate de sodium 0.1 M pour former le MnO<sub>2</sub>.

Les courbes voltammétriques de l'oxydation des ions Mn<sup>2+</sup> dans le film de poly acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque montrent bien que les pics d'oxydation croissent avec l'augmentation de la durée du trempage de l'électrode dans la solution de complexation. La quantité de MnO<sub>2</sub> incorporée est proportionnelle à la durée de trempage, figure 20 courbes A, B et C, puis elle chute pour une durée d'une heure (figure 20 courbe D), ceci peut s'expliquer probablement par l'expulsion des cations en solution.



**Figure 20** : Courbes d'oxydation anodique des ions Mn<sup>2+</sup> incorporée dans le film de polymère avec une charge passée ( $Q=5\text{mC}$ ), dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M, après immersion des électrodes modifiées pendant différentes durées de trempage dans MnSO<sub>4</sub> 10<sup>-2</sup> M,  $v=10\text{ mV/s}$ .

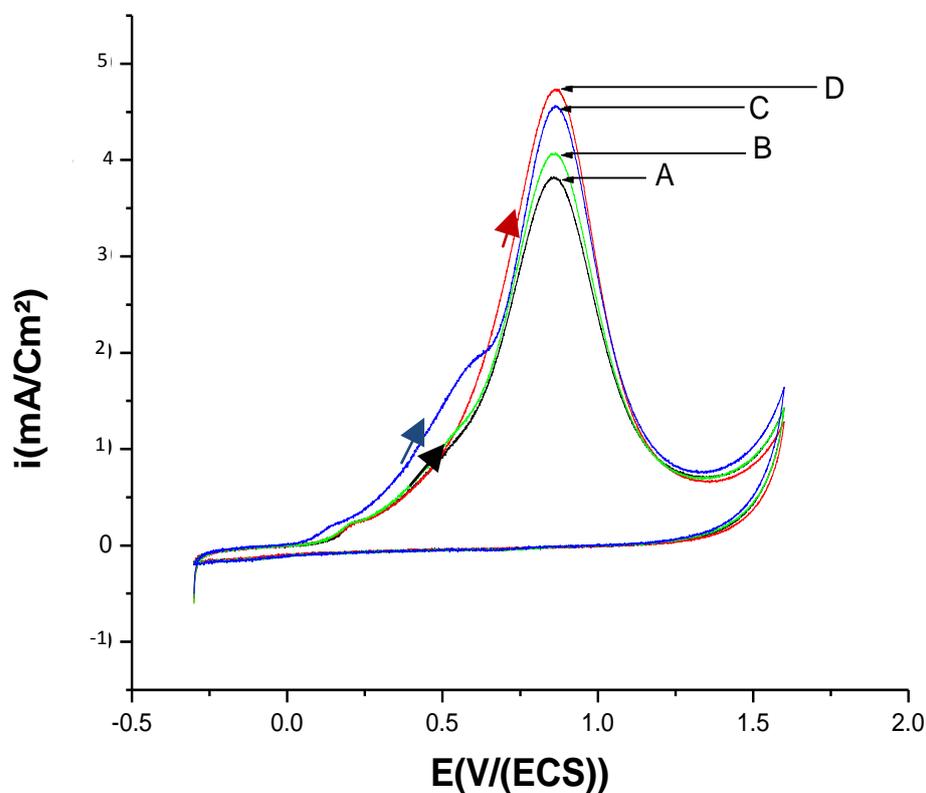
(A) 5 minutes ; (B) 15 minutes ; (C) 30 minutes ; (D) 1 heure.

### III-2-3-2 Influence de la concentration du milieu complexant

Afin de voir l'influence de la concentration de la solution électrolytique sur la quantité de MnO<sub>2</sub> 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 les ions  $Mn^{2+}$  dans le film polymérique et oxydé dans  $Na_2SO_4$   $10^{-1}M$ , puis étudiées par voltammétrie cyclique l'oxydation des ions  $Mn^{2+}$  incorporés.

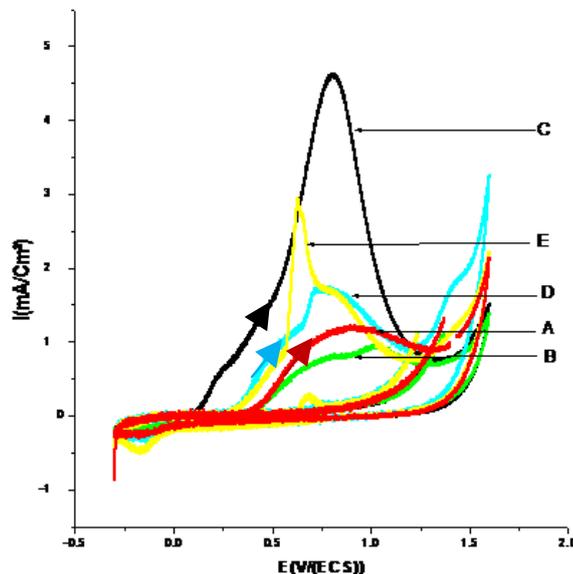
L'évolution de la quantité de  $MnO_2$  incorporée en fonction de la concentration de la solution est représentée sur la figure 21. On constate, d'après les courbes de voltammétrie cyclique que la quantité maximale a été obtenue pour une concentration de  $10^{-2}M$  (figure 21 courbe D). Cette figure montre également que le film de polymère possède des propriétés complexantes importantes même à des concentrations faibles (figure 21 courbe A).



**Figure 21 :** Courbes d'oxydation anodique des ions  $Mn^{2+}$  sur l'électrode modifiée dans  $Na_2SO_4$   $0.1 M$  après immersion pendant 30 minutes de l'électrode dans une solution de  $MnSO_4$  de  $pH = 4.2$ ,  $v = 10 mVs^{-1}$ . à différentes concentrations: (A)  $10^{-3}M$ ; (B)  $5 \times 10^{-2}M$  ; (C)  $10^{-2}M$  ; (D)  $10^{-1}M$ .

### III-2-3-Influence du pH

Pour voir l'influence de pH de la solution sur la complexation des ions Mn<sup>2+</sup> 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<sup>-2</sup> M en MnSO<sub>4</sub> à différents pH, (A) 1.54, (B) 2.82, (C) 4.20, (D) 5.55 et (E) 6.34, pour complexer les ions Mn<sup>2+</sup> par le groupement carboxylique présent dans le film de polymères. Puis on rince l'électrode avec l'eau distillée pour éliminer les ions en excès des ions Mn<sup>2+</sup> non retenus par le film de polymère. L'oxydation du complexe manganèse-polymère a été étudiée par voltammétrie cyclique en milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M. D'après la figure 22 où sont regroupés les voltamogrammes d'oxydation obtenus 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 22 courbe C) et par conséquent, la quantité de MnO<sub>2</sub> inséré est la plus élevée. A pH 6.34 la quantité du manganèse complexé diminue sensiblement. Puisque d'après le diagramme de Pourbaix, les ions Mn<sup>2+</sup> ne sont pas prédominants dans ce milieu.



**Figure 22** : Courbes d'oxydation anodique des ions Mn<sup>2+</sup> dans une solution aqueuse de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, après immersion des électrodes modifiées, pendant 30 minutes dans une solution de MnSO<sub>4</sub> 10<sup>-2</sup> M à différents pH, à v =10 mV/s.(A) 1.54 ; (B) 2.82 ; ( C) 4.20 (D) 5.55 ; ( E) 6.34.

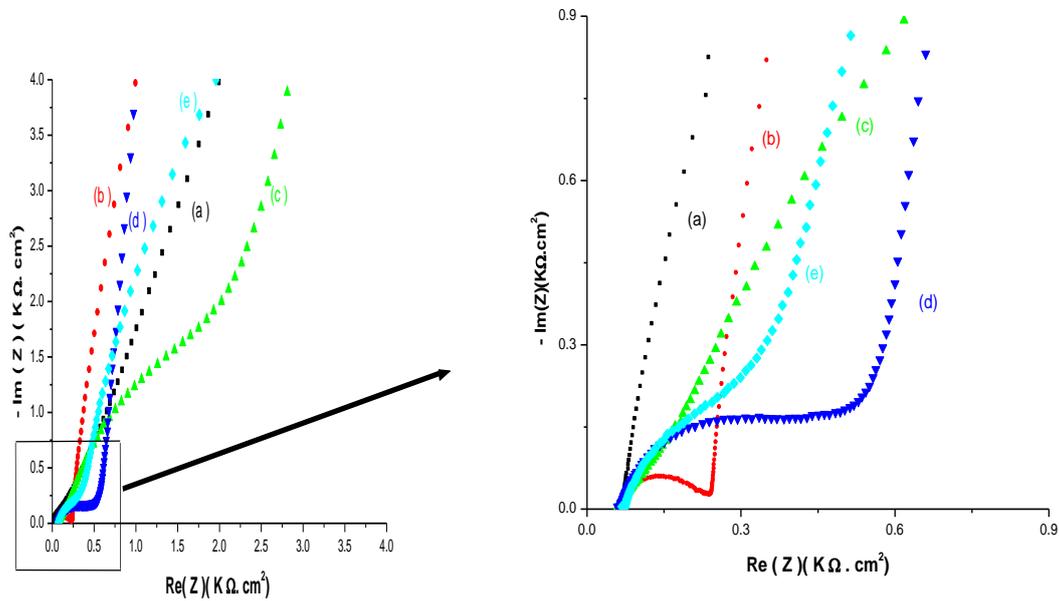
### III-3 CARACTÉRISATION DU MATÉRIAU COMPOSITE

#### III-3-1 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans le but d'avoir des informations sur les propriétés électriques du matériau composite carbone/poly[acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]-MnO<sub>2</sub>, 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 pour chaque échantillon.

Dans la figure 23 sont représentés les diagrammes d'impédance correspondant respectivement à : (a) électrode de carbone vitreux non recouvert, (b) électrode recouvert par une couche de MnO<sub>2</sub> 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<sup>-2</sup> M de MnSO<sub>4</sub> pendant 30 minutes, (e) électrode de carbone vitreux modifiée par le même film de polymère puis trempée dans une solution de MnSO<sub>4</sub> 10<sup>-2</sup> M pendant 30 minutes et oxydé à 0.86 V/ECS. Les mesures d'impédance ont été réalisées dans une solution H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10<sup>-1</sup> 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 23 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 fréquences compris entre 0 et 7 kΩ/cm<sup>2</sup>, on constate que l'électrode de carbone vitreux présente les meilleures propriétés électriques figure 23 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 23 B, diagramme c) et complexation du manganèse (figure 23 B, diagramme d), cette dernière devient plus importante après oxydation du manganèse dans le film de polymère (figure 23 B, diagramme e).

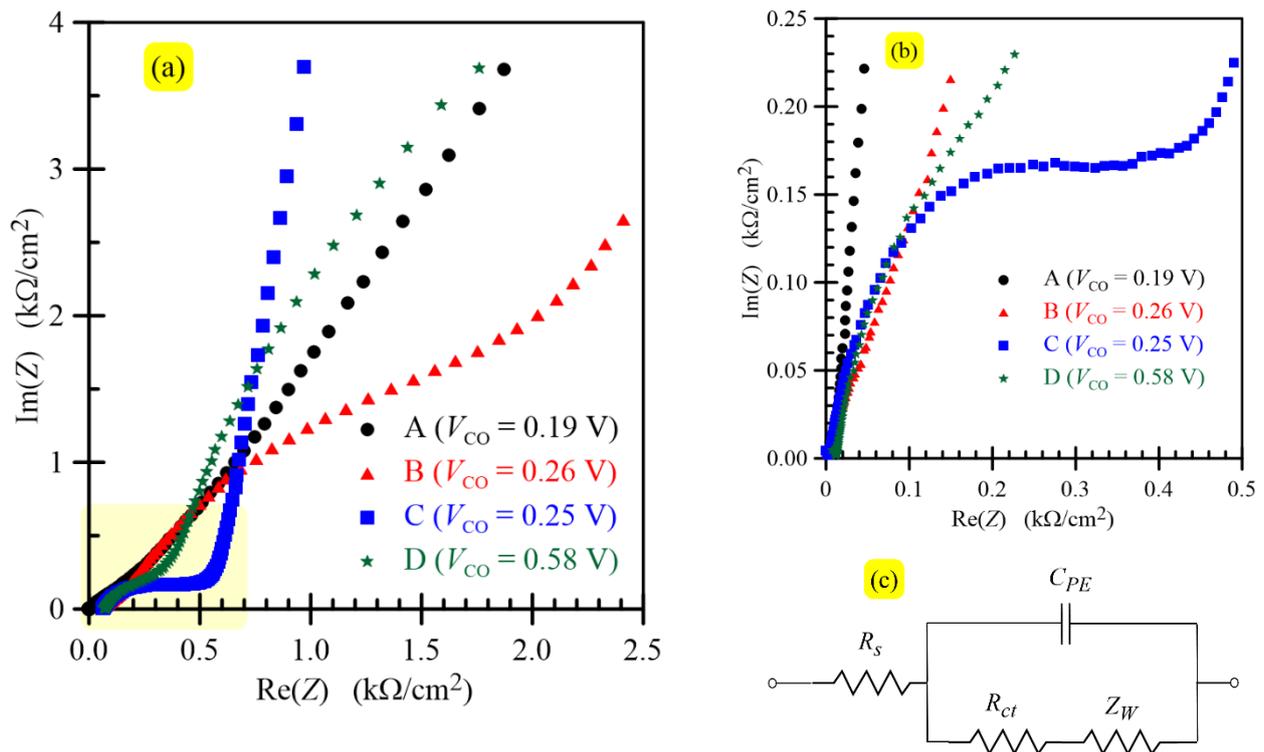


**Figure 23 :** (A) - Diagrammes d'impédances d'une solution aqueuse 0.1 M en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz relatifs à une électrode, (a) électrode de carbone vitreux nue ,(b) électrode recouvert par une couche de manganèse à un potentiel imposé 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<sup>-2</sup> M de MnSO<sub>4</sub> pendant 30 minutes, (e) électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère puis trempée dans une solution 10<sup>-2</sup> M de MnSO<sub>4</sub> pendant 30 minutes et oxydé à potentiel de 0.86 V/ECS en absence de MnSO<sub>4</sub> . (B) après agrandissement.

Dans le but de déterminer la résistance de transfert de charge du composite, des échantillons ont été préparés puis caractérisés, les spectres obtenus sont représentés dans la figure 24. En se basant sur le circuit équivalent correspondants, nous avons déterminé la résistance du transfert de charge du composite poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]-MnO<sub>2</sub>, elle est de l'ordre de 97.5 kΩ. Par contre, celle du composite poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] -Mn<sup>2+</sup>, elle est évaluée à 266 kΩ.

Ce résultat montre clairement l'amélioration des propriétés électriques du composite final. Il est important de signaler aussi que le potentiel abondant de l'électrode de carbone

était 0.19 V, il passe à 0.26 V après dépôt du film de polymère et à 0.25 V après complexation des ions de manganèse par le polymère. En revanche, le potentiel abondant du composite polymère-MnO<sub>2</sub> est de l'ordre de 0.58 V en raison de la modification totale de l'état de surface de l'électrode. Ce résultat confirme sans ambiguïté la présence de particules de MnO<sub>2</sub> dans le film de polymère.



**Figure 24 :** (A) Diagrammes d'impédances d'une solution aqueuse 0.1 M en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 film de polymère seul, (c) électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] puis trempée dans une solution 10<sup>-2</sup> M de MnSO<sub>4</sub> pendant 30 minutes, (d) électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère puis trempée dans une solution 10<sup>-2</sup> M de MnSO<sub>4</sub> pendant 30 minutes et oxydée à potentiel de 0.86 V/ECS en absence de MnSO<sub>4</sub>. (B)Après agrandissement. (C) Circuit équivalent pour spectres C et D.

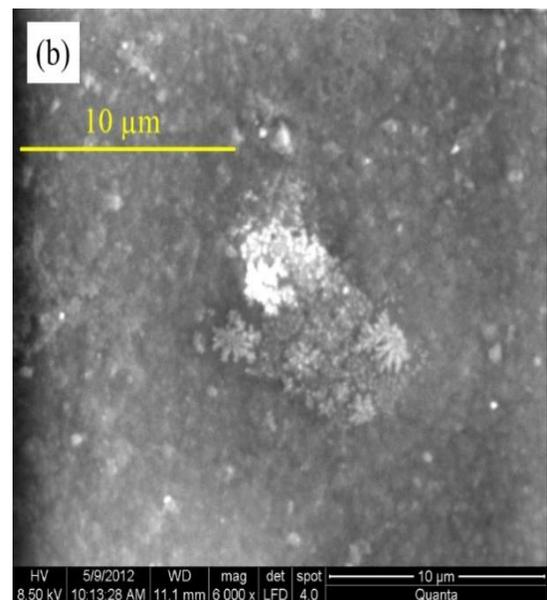
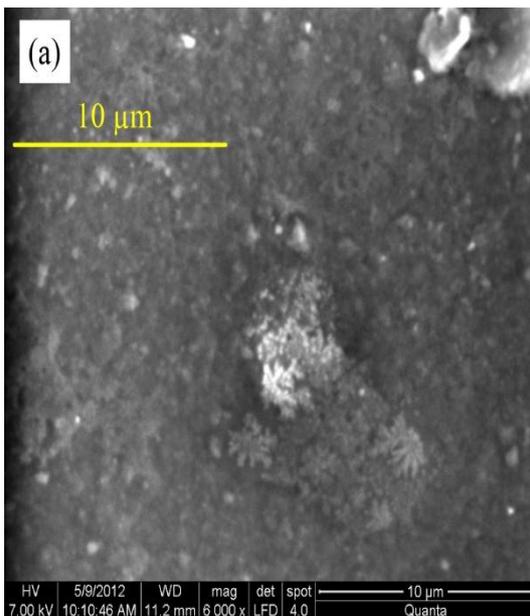
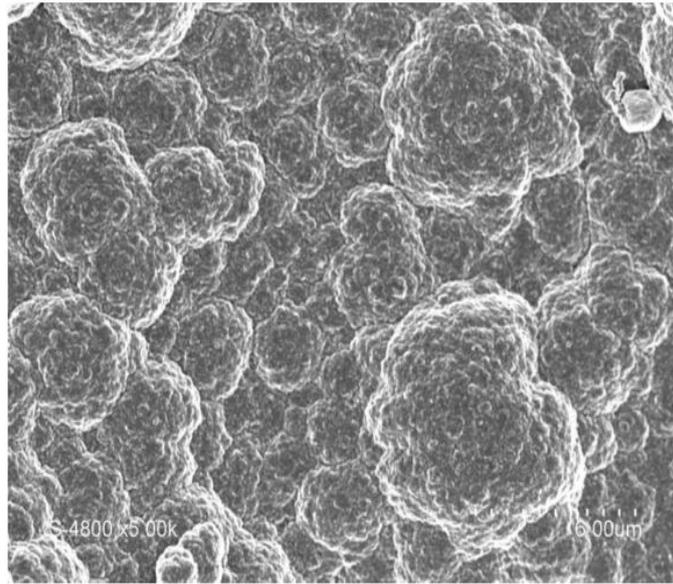
### III-3-2 Microscopie électronique à balayage

Afin de voir des informations sur la morphologie du polymère déposé à la surface de l'électrode de carbone vitreux et la présence de particules de MnO<sub>2</sub> dans le film de polymère ainsi que leur taille et distribution, nous avons fait appel à la microscopie électronique à balayage.

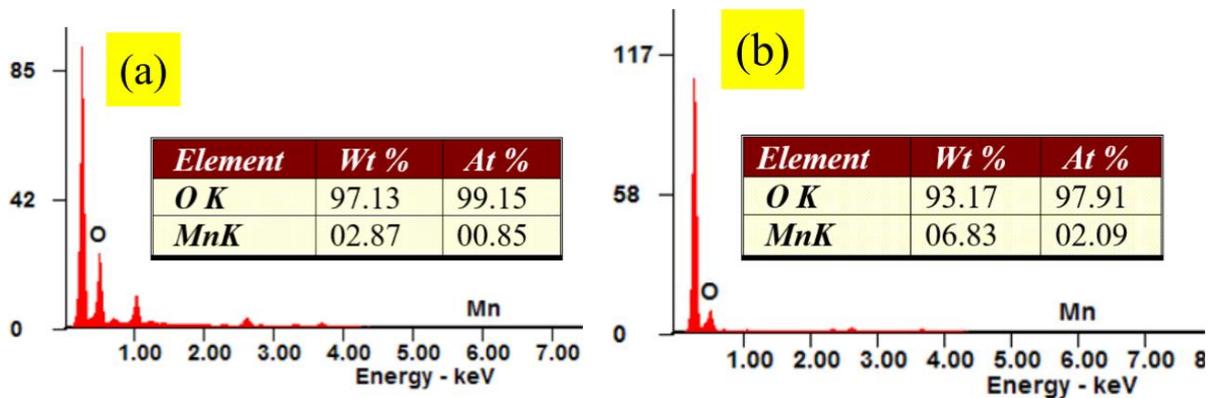
Deux échantillons ont été préparés comme suit, le premier est une électrode de carbone vitreux (10×10 mm<sup>2</sup>) modifiée par un film de polymère (la charge passée 2 mC) et le deuxième est une électrode de carbone vitreux (10×10 mm<sup>2</sup>) modifiée par un film de polymère (charge passée 2 mC) suivi de l'insertion du MnO<sub>2</sub> dans le film de polymère par immersion de l'électrode modifiée dans une solution de sulfate de manganèse pendant 30 minutes à pH 4.2 suivi de son oxydation dans une solution aqueuse de sulfate de sodium uniquement. Les clichés obtenus sont présentés dans la figure 25.

L'examen de la surface du polymère montre que ce dernier présente une morphologie globulaire sous forme de choux (figure 25 a). Le spectre du composite polymère-MnO<sub>2</sub> se caractérise par la présence de grains (les points blancs sur la photo) répartis de façon uniforme dans tout le film (figure 25 B), leur taille ne dépassant pas 2 µm. Ils sont apparemment localisés à la surface (images nettes) et à l'intérieur (images floues) du polymère. La forme des grains similaires à une structure d'oursin de mer indique que ces derniers sont des particules de MnO<sub>2</sub>. L'analyse du composite polymère-MnO<sub>2</sub> après une deuxième insertion montre une accumulation des grains et tendent à former des agrégats de MnO<sub>2</sub>.

Une étude complémentaire par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie a montré la présence de l'oxygène et du manganèse. Le taux de ces deux éléments a augmenté après la deuxième insertion. Ce qui confirme la présence du bioxyde de manganèse dans le film de polymère (figure 26).



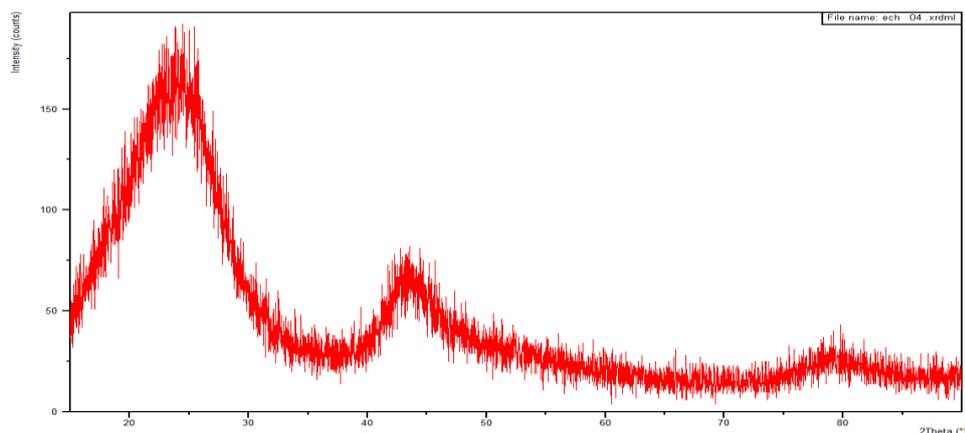
**Figure 25** : Micrographies MEB du composite polymère-MnO<sub>2</sub> :**a)** après une première immersion de l'électrode modifiée par le film de polymère pendant 30 minutes dans une solution de MnSO<sub>4</sub> 0.01 M et oxydation à 0.86 V dans 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; **b)** après la deuxième immersion.



**Figure 26 :** Spectres EDX du composite polymère-MnO<sub>2</sub> : a) Première insertion ; b) après deux insertions.

### III-3-3 Diffraction des rayons X

Cette technique a été utilisée pour voir la structure du composite polymère-MnO<sub>2</sub>. Le spectre du polymère ne présente qu'un pic large au voisinage de  $2\theta$  égale à  $26^\circ$  caractéristique du polypyrrole amorphe (figure 27). Selon la littérature, le polypyrrole synthétisé par voie électrochimique est amorphe. Après insertion du MnO<sub>2</sub>, aucun pic supplémentaire n'est apparu malgré les différentes tentatives. Il apparaît qu'il est très difficile de détecter le MnO<sub>2</sub> du fait que sa concentration est estimée à  $10^{-8}$  moles.



**Figure 27 :** Spectre RX du polymère poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque].

# Conclusion Générale



L'objectif fixé dans ce travail de thèse étant l'étude électrochimique, l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux composites nanostructurés à base d'un film de poly[acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] déposé à la surface d'une électrode de carbone vitreux suivi de l'insertion de particules de bioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) dans ce film de polymère par complexation et oxydation électrochimique des ions de manganèse pour des applications éventuelles dans le domaine de stockage de l'énergie.

L'étude électrochimique préliminaire des ions de manganèse en milieu sulfate de sodium et d'ammonium, à différents pH, a montré la possibilité de déposer du bioxyde de manganèse à la surface de l'électrode.

L'utilisation du poly[3-méthyl thiophène] commercial et disponible comme test préliminaire pour l'insertion du bioxyde de manganèse s'avère possible à cause des interactions entre le polymère et les cations  $\text{Mn}^{2+}$ .

La synthèse du composite poly[acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque]- $\text{MnO}_2$  s'effectue en deux étapes. La première est un dépôt du polymère par oxydation électrochimique du monomère acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque en milieu organique et la seconde étape est une formation et insertion des particules de  $\text{MnO}_2$  par complexation des ions  $\text{Mn}^{2+}$  par les groupements carboxyliques présents dans le squelette du polymère suivi de l'oxydation électrochimique pour précipiter les particules de  $\text{MnO}_2$  dans le film de polymère.

Le pH et la concentration du milieu, l'épaisseur du film de polymère et la durée de trempage ont des effets remarquables sur la quantité de  $\text{MnO}_2$  incorporée. En effet, les meilleurs résultats sont obtenus avec un pH faiblement acide (pH=4.2), une concentration de sulfate de manganèse de  $10^{-2}$  M et une durée de trempage de 30 minutes.

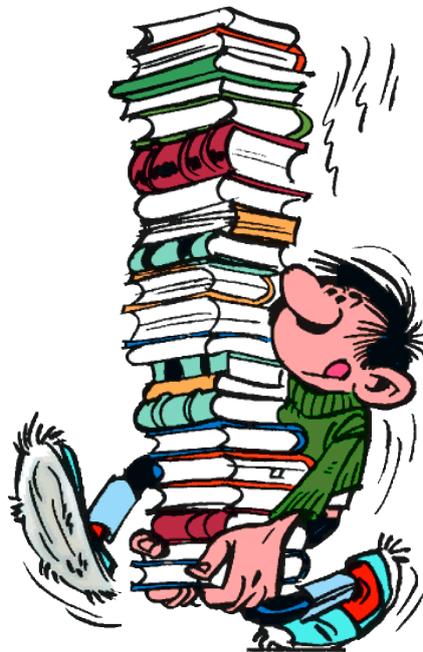
Les études de spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré une amélioration des propriétés électriques du matériau composite polymère- $\text{MnO}_2$  et une nette modification de la surface du composite puisque le potentiel à l'abondant de l'électrode passe de 0.21 V pour l'électrode de carbone vitreux à 0.58 V après insertion des particules de  $\text{MnO}_2$ .

L'analyse du composite par la technique de microscopie électronique à balayage a clairement montré la présence de particules de  $\text{MnO}_2$  sous forme de cristaux similaire à celle d'oursin de mer avec des tailles ne dépassant pas 2  $\mu\text{m}$ .

Enfin, l'analyse par la diffraction X a montré que le film de polymère a une structure amorphe avec l'absence de détection de particules de  $\text{MnO}_2$  en raison de sa très faible concentration.

Comme perspectives, on peut envisager l'application de ce matériau composite dans le domaine de stockage de l'énergie et dans le domaine de l'électrocatalyse.

# Bibliographie





## Bibliographie



- [1] A. Merz, dans *Electrochemistry, IV, Topics in Current Chemistry*, Vol. 152, Editeur E. Steckhan, Springer Verlag, Berlin (1990) p. 90.
- [2] R.F. Lane et A. J. Hubbard, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 1401.
- [3] P.R. Moses, L. Wier and R.W. Murray, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1882.
- [4] R.W. Murray, *Electroanal. Chem.* 13 (1984) 191.
- [5] M. Kaneko and D. Wörhle, dans *Electrochemistry IV, Advances in Polymer Sciences*, Vol. 84, Springer, Berlin (1988) p. 141.
- [6] H.D. Abruna, *Coord. Chem. Rev.* 86 (1988) 135.
- [7] A. Malinauskas, *Synt. Met.* 107 (1999) 75.
- [8] C. Lamy and J.-M. Léger, dans *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, Editeurs A. Wieckowski, E.R. Savinova and C.G. Vayenas, Marcel Dekker, New York (2003).
- [9] H. Bönemann, R.M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 2455.
- [10] C.N.R. Rao, A.K. Cheetham, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2887.
- [11] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* 104 (2004) 293.
- [12] J.D. Aiken, R.G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 145 (1999) 1.
- [13] F. Raimondi, G. Scherer, G. Kötzer, R. Wokaun, A. Angew, *Chem. Int. Ed. Engl.* 44 (2005) 2190.
- [14] C.M. Welsh, R.G. Compton, *Anal. Bioanal. Chem.* 384 (2006) 601.
- [15] J.A. Widegren, R.G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 198 (2003) 317.
- [16] L.D. Pachón, G. Rothenberg, *Appl. Organomet. Chem.* 22 (2008) 288.



- [17] G. Schmid, Chem. Rev. 92 (1992) 1709.
- [18] L. Schmid, F. Chi, Adv. Mater. 10 (1998) 515.
- [19] W. Caseri, Macromol. Rapid Commun. 21 (2000) 705.
- [20] M.A. El-Sayed, Acc. Chem. Res. 34 (2001) 705.
- [21] J.H. Kim, S. Lee, K. Kim, H. Jeon, R.W. Park, I.S. Kim, K. Choi, I.C. Kwon, Chem. Commun. (2007) 1346.
- [22] N. Toshima, T. Yonezawa, New J. Chem. 22 (1998) 1179.
- [23] J. Turkevitch, P.C. Stevenson, J. Hillier, Discussions of the Faraday Society (1951) 55.
- [24] J. Turkevitch, G. Kim, Sci. 169 (1970) 873.
- [25] B.V. Enüstün, J. Turkevitch, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 3317.
- [26] M. Michaelis, A. Henglein, J. Phys. Chem. 96 (1992) 4719.
- [27] J. Rothe, J. Hormes, H. Bönneinan, W. Brijoux, K. Siepen, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 6019.
- [28] H. Bönneinan, R.M. Richards, Eur. J. Inorg. Chem. (2001) 2455.
- [29] R.M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L.K. Yeung, Acc. Chem. Res. 34 (2001) 181.
- [30] Y. Niu, L.K. Yeung, R.M. Crooks, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 6840.
- [31] H. Bönneinan, G.A. Braun, Chem. Eur. J. 3 (1997) 1200.
- [32] J.U. Köhler, J.S. Bradley, Catal. Lett. 45 (1997) 203.
- [33] M.T. Reetz, W. Helbig, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 7401.
- [34] M.T. Reetz, S.A. Quaiser, Angew. Chem. Int. Ed. 34 (1995) 2240.



- [35] Z. He, J. Chel, T. Liu, H. Tang, W. Deng, Y. Kuang, *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 396.
- [36] G.B. Sergeev, M.A. Petrukhina, *Prog. Solid Stat. Chem.* 24 (1996) 183.
- [37] M. Králik, A. Biffis, *J. Mol. Cat. A. Chem.* 177 (2001) 113.
- [38] R. Shenar, T.B. Norsten, M.V. Rotello, *Adv. Mater.* 17 (2005) 657.
- [39] B.C. Sih, M.O. Wolf, *Chem. Commun.* (2005) 3375.
- [40] M. Hepel, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 124.
- [41] R. De Gangopadhyay, *A. Chem. Mater.* 12 (2000) 608.
- [42] J. Heinze, dans *Topics in Current Chemistry*, Vol. 152, Editeur E. Steckhan, Springer Verlag, Berlin (1990) p.1.
- [43] A. Deronzier, J.-C. Moutet, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 249.
- [44] A. Deronzier, J.-C. Moutet, *Current Topics in Electrochemistry* 3 (1994) 159.
- [45] A. Deronzier, J.-C. Moutet, *Coord. Chem. Rev.* 147 (1996) 339.
- [46] A.F. Diaz, K.K. Kanazawa and G.P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1979) 635.
- [47] J.G. Eaves, H.S. Munro and D. Parker, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 644.
- [48] L. Coche, J.-C. Moutet, *J. Electroanal. Chem.* 224 (1987) 112.
- [49] B. Zinger and L.L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6861.
- [50] R. Noufi, D. Tench, L.F. Warren, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 2596.
- [51] F. Bedioui, C. Bongras, J. Devynck, C. Bied Charreton and C. Hinnen, *J. Electroanal. Chem.* 207 (1986) 87.



## Bibliographie



- [52] O. Ikeda, K. Okabayashi, N. Yoshida and H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.* 191 (1985) 157.
- [53] O. Ikeda, K. Okabayashi and H. Tamura, *Chem. Lett.* (1983) 1821.
- [54] S. Holdcroft, B.L. Funt, *J. Electroanal. Chem.* 240 (1988) 89.
- [55] K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, W.D. Gill, P. Grant, G.B. Street, G.P. Gardini and J.F. Kwak, *Synth. Met.* 1 (1979/80) 329.
- [56] G.K. Chandler, D. Pletcher, *Electrochem.* 10 (1985) 117.
- [57] P.G. Pickup, *J. Electroanal. Chem.* 225 (1987) 273.
- [58] O. Stephan, M. Carrier, M. Lebail, A. Deronzier, J.-C. Moutet, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91 (1995) 1241.
- [59] S. Cosnier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, J.F. Roland, *J. Electroanal. Chem.* 271 (1989) 69.
- [60] J.-C. Moutet, C.J. Pickett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 188.
- [61] B. Keita, D. Bouazig, L. Nadjo, A. Deronzier, *J. Electroanal. Chem.* 279 (1990) 187.
- [62] I. De Gregori, M. Carrier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, F. Bedioui and J. Devynck, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 1567.
- [63] F.T.A. Vork, L.J.J. Janssen, E. Barendrecht, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 1569.
- [64] C.S.C. Bose, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.* 333 (1992) 235.
- [65] H. Yoneyama, Y. Shoji and K. Kawai, *Chem. Lett.* (1989) 1067.
- [66] N.C. Foulds, C.R. Lowe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 82 (1986) 1259.
- [67] E. Labbe, F. Bedioui, S. Devynck, *J. Electroanal. Chem.* 274 (1989) 279.



- [68] M.-N. Collomb Dunand-Sauthier, A. Deronzier, J.-C. Moutet and S. Tingry, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 2503.
- [69] J.-C. Moutet, A. Zouaoui, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 4035.
- [70] M. Heitzmann, F. Brovelli, L. Basaez, C. Bucher, D. Limosin, E. Pereira, B.L. Rivas, G. Royal, E. Saint-Aman, J.-C. Moutet, *Electroanal. Chem.* 17 (2005) 1970.
- [71] K.K. Shiu, S.K. Pang, H.K. Cheung, *J. Electroanal. Chem.* 367 (1994) 115.
- [72] K.K. Shiu, O.Y. Chan, *J. Electroanal. Chem.* 388 (1995) 45.
- [73] J. Migdalski, T. Blaz, A. Lewenstam, *Anal. Chim. Acta* 395 (1999) 65.
- [74] K.S. Hwang, C.W. Lee, T.H. Yoon, Y.S. Son, *J. Power Sources* 79 (1999) 230.
- [75] N. Wenbin, D. Wang, Z. Huang, J. Zhao, G. Cui, *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 1154.
- [76] Z. Zhou, N. Cai and Y. Zhou, *Mater. Chem. Phys.* 94 (2005) 375.
- [77] L.-J. Sun, X.-X. Liu, *Europ. Polymer J.* 44 (2008) 224.
- [78] G.Q. Zhang, X.G. Zhang, *Sol. State Ionics* 160 (2003) 159.
- [79] C.R. Emerson, V.R. Adriane, M.Q. Mello Regina and L. Micaroni, *J. Power Sources* 163 (2007) 1142.
- [80] R.K. Sharma, A.C. Rastogi, S.B. Desu, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7690.
- [81] K.-Q. Ding, F.-M. Cheng, *Synth. Met.* 159 (2009) 2122.
- [82] M. He, Y. Zheng and Q. Du, *Nano* 8 (2013) 1350020.
- [83] X. Fan, X. Wang, G. Li, A. Yu, Z. Chen, *J. Power Sources* 326 (2016) 357.
- [84] S. Phonsa, P. Rearunothai, S. Charojrochkul, K. Sombatmankhong, *Sol. State Ionics* 316 (2018) 125.



- [85] S.A. Hashmi and H.M. Upadhyaya, *Ionics* 8 (2002) 276.
- [86] J. Tao, N. Liu, W. Ma, L. Ding, L. Li, J. Su, Y. Gao, *Sci. Rep.* 3 (2013) 2286.
- [87] P. Lv, X. Tang, J. Yuan and C. Ji, *Mater. Res. Exp.* 4 (2017) 115602.
- [88] H. Yuan, L. Deng, J. Tang, S. Zhou, Y. Chen and Y. Yuan, *Chemelectrochem* 2 (2015) 1152.
- [89] A. Bahloul, B. Nessark, E. Briot, H. Groult, A. Mauger, K. Zaghbi, C.M. Julien, *J. Power Sources* 240 (2013) 267.
- [90] H. Yuan, L. Deng, Y. Chen, Y. Yuan, *Electrochim. Acta* 196 (2016) 280.
- [91] K. Malook, H. Khan, M. Shah, Ihsan-Ul- Haque, *Polymer Composites* 40 (2019) 1676.
- [92] R.P. Mahore, D.K. Burghate, S.B. Kondawar, A.P. Mahajan, D.V. Nandanwar, *Adv. Mater. Lett.* 9 (2018) 538.
- [93] H. Khan, K. Malook, M. Shah, *J. Mater. Sci.* 11 (2018) 9090.
- [94] L. Feng, Y. Zhang, R. Wang, Y. Zhang, W. Bai, S. Ji, Z. Xuan, J. Yang, Zi. Zheng and H. Guan, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 518.
- [95] M. Jin, G. Han, Y. Chang, H. Zhao, H. Zhang, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 9838.
- [96] A.H. Gemeay, H. Nishiyama, S. Kuwabata and H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 4190.
- [97] Z.H. Dong, Y.L. Wei, W. Shi, G.A. Zhang, *Mater. Chem. Phys.* 131 (2011) 529.
- [98] J. Li, L. Cui, X. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 4339.
- [99] W. Yao, H. Zhou, Y. Lu, *J. Power Sources* 241 (2013) 359.
- [100] J.-G. Wang, Y. Yang, Z.-H. Huang, F. Kang, *Electrochim. Acta* 130 (2014) 642.



## Bibliographie



- [101] S.R. Sivakkumar, J. MyounKo, D.Y. Kim, B.C. Kim, G.G. Wallace, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7377.
- [102] T. Qin, B. Liu, Y. Wen, Z. Wang, X. Jiang, Z. Wan, S. Peng, G. Cao and D. He, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 9196.
- [103] S. Nijjer, J. Thonstad, G.M. Haarberg, *Electrochim. Acta* 46 (2000) 395.
- [104] S. Bodoardo, J. Brenet, M. Maja, P. Spinelli, *Electrochim. Acta* 39 (1999) 1994.



## ANNEXE 1

Procédure Expérimentale



## ANNEXE 2

Article





## ANNEXE 1

### Procédure Expérimentale



## 1- APPAREILLAGE, INSTRUMENTATION, SOLVANTS ET REACTIFS

### 1-1 Solvants, électrolytes et réactifs

#### 1-1-1 Solvants

L'acétonitrile est un produit Rathburn de qualité HPLC (grade S,  $[H_2O] \leq 100$  ppm) stocké sous atmosphère d'argon. L'eau utilisée est l'eau distillée avec une conductivité de  $2 \times 10^{-6}$  S/cm. L'acétone est un produit Fluka pour analyse, utilisé sans purification ultérieure.

#### 1-1-2 Electrolytes supports

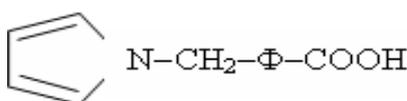
Le perchlorate de tetra-*n*-éthylammonium (Fluka purum) est recristallisé dans l'eau, puis séché sous vide à 80°C pendant trois jours et stocké sous atmosphère d'argon. Le perchlorate de lithium  $LiClO_4$  est un produit G. F. Smith Chemical Co.

Le sulfate de sodium, le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, l'acide chlorhydrique et la soude sont des produits Prolabo ou Fluka pour analyse.

#### 1-1-3 Réactifs

Le sulfate de manganèse et le monomère 3-méthyl thiophène, sont des produits commerciaux utilisés sans purification préalable.

Le monomère utilisé pour la synthèse du composite est l'acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque (symbolisé dans le texte sous PAB) est synthétisé au laboratoire d'électrochimie organique et de photochimie Redox, Université Joseph Fourier de Grenoble dont la structure est représentée dans la figure 1 avec une concentration de  $4 \times 10^{-3}$  mol/l.



**Figure 1** : Structure de l'acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque.

### 1-2 Appareillage et instrumentation

L'appareillage d'électrochimie est constitué d'un potentiostat/galvanostat du type Biologic SP 300 piloté par un ordinateur en utilisant le logiciel EC-Lab.

Le système conventionnel à trois électrodes a été utilisé pour l'enregistrement des toutes les études électrochimiques.

L'électrode de travail est une électrode de carbone vitreux (diamètre 3 mm ou 2.5 mm) ou de platine (diamètre 5 mm), polies avec une préparation diamantée de taille 1  $\mu\text{m}$  (Mecaprex Presi PM). L'électrode auxiliaire est soit une électrode à disque de platine ou une tige de carbone. L'électrode de référence est soit :

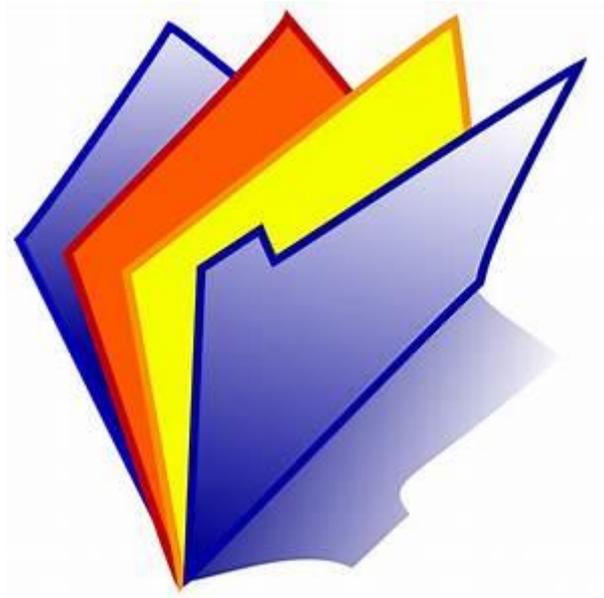
- ✚ le système  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$   $10^{-2}$  M constitué d'un fil d'argent plongé dans une solution de  $\text{AgNO}_3$   $10^{-2}$  M dans l'acétonitrile 0.1 M en TEAP, pour les études dans l'acétonitrile ;
- ✚ une électrode au calomel saturée en KCl (ECS) (Tacussel C10) munie d'un pont électrolytique, ou une électrode  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (Metrohm 6-0724-140-RA) munie d'un double pont électrolytique, le premier contenant KCl 3M et le second remplie d'électrolyte du milieu d'étude, pour les expériences en milieu aqueux.

Les études analytiques sont réalisées dans des cellules Metrohm de volume 5 ml en milieu organique et 25 ml pour le milieu aqueux.



## ANNEXE 2

### Article



*Synthesis of Manganese Dioxide by Mn<sup>2+</sup>  
Complexation and Electro-Oxidation in  
Polypyrrole Benzoic Acid Films*

**Nouredine Boudissa, Fatima Zohra  
Satour, Ahmed Zouaoui, Hassen  
Benamrani & Ameer Zegadi**

**Journal of Inorganic and  
Organometallic Polymers and  
Materials**

ISSN 1574-1443

J Inorg Organomet Polym  
DOI 10.1007/s10904-020-01477-x



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**



# Synthesis of Manganese Dioxide by Mn<sup>2+</sup> Complexation and Electro-Oxidation in Polypyrrole Benzoic Acid Films

Nouredine Boudissa<sup>1</sup> · Fatima Zohra Satour<sup>1</sup> · Ahmed Zouaoui<sup>1</sup> · Hassen Benamrani<sup>1</sup> · Ameer Zegadi<sup>1</sup>

Received: 31 October 2019 / Accepted: 18 February 2020  
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020

## Abstract

In this work, we present a new method of synthesis of a polymer-MnO<sub>2</sub> composite. A film of poly [4-(pyrrol-1-yl methyl) benzoic acid] denoted PPy-B is deposited on the surface of a vitreous carbon electrode by electrochemical oxidation of the corresponding monomer in acetonitrile solution. The carbon modified electrode was immersed in MnSO<sub>4</sub> aqueous solution to obtain the Mn<sup>2+</sup>-polymer complex. The oxidation of the complex in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution leads to the formation of MnO<sub>2</sub> micro-particles within the polymer matrix. The effect of the pH, the concentration of MnSO<sub>4</sub> solution and the thickness of the polymer film on the amount of MnO<sub>2</sub> incorporated in the polymer film were studied. The presence of MnO<sub>2</sub> particles was confirmed by scanning electronic microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. The electrical properties of the composite material were investigated by electrochemical impedance spectroscopy.

**Keywords** Conductive polymers · Polypyrrole · Modified electrodes · Manganese dioxide · Composite material

## 1 Introduction

Polymeric materials are one of the most important industrial revolutions of the twentieth century [1]. Conductive polymers are basic materials for a large number of nanocomponents, their potential applications are numerous and concern in particular microelectronics and nonlinear optics. Among these polymers, polypyrrole (PPy) is one of the most popular due to its high conductivity [2, 3]. It is used in the manufacture and development of biosensors [4], in rechargeable batteries [5] and in microelectronic devices [6]. The deposition of a multilayer film polymer on the surface of an electrode by electropolymerization of a monomer is currently one of the most developed methods. It consists in polymerizing a monomer either by oxidation or by reduction.

The main interest of the electrochemical method is the direct control of the quantity of polymer and the thickness of the film deposited by coulometry as technique. The obtained polymer films are stable, uniform, adherent and insoluble in organic solvents. The electrical properties of the polymer

could be improved by either ion implantation [7, 8], or by electrochemical insertion of metallic particles [9].

Nowadays, an increasing research interest is given to new composite materials based on polymer films such as polypyrrole, polyaniline and polythiophene containing metallic particles [10–13]. MnO<sub>2</sub>-polymer composite materials present a great interest with regard to their multiple applications. These composites are widely used in rechargeable batteries [14–16], electrochemical capacitors [17], supercapacitors [18], electrocatalysis [19, 20], fuel cells [21, 22] and sensors [23]. The routes undertaken in elaborating these composites have been either chemically [21, 24] or electrochemically [20, 23].

In this paper, we describe a novel method to elaborate new composite materials based on vitreous carbon electrodes which have been modified with a polymer film poly [4-(pyrrol-1-yl methyl) benzoic acid] (PPy-B) containing MnO<sub>2</sub> micro-particles. This method has already been used in the elaboration of electrodes that were modified with polymer films and containing nickel, copper or cobalt micro-particles in our previous works [25–28].

✉ Ameer Zegadi  
ameur\_zegadi@yahoo.fr

<sup>1</sup> Laboratoire : Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs (LCCNS), Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algeria

## 2 Experimental Details

In this study all electrochemical experiments were carried out in a three electrodes cell of 10 ml in volume. The working electrode is a vitreous carbon disc with 3 mm in diameter, a platinum wire was used as auxiliary electrode. As reference, the potential was measured with a saturated calomel electrode (SCE) in aqueous solutions and with Ag/Ag<sup>+</sup> electrode in the organic solution. All electrochemical measurements were performed at ambient temperature using a BioLogic SP-300 potentiostat, monitored by a personal computer using the EC-Lab software.

### 2.1 Synthesis of (PPy-B) Polymer

Prior to the deposition of PPy-B on a vitreous carbon electrode, we have studied the electrochemical behavior of the monomer in acetonitrile with LiClO<sub>4</sub> as support electrolyte. The deposition of the polymer was then obtained under a controlled potential. The value of the potential was determined from the cyclic voltammogram.

### 2.2 Synthesis of the Complex Polymer-Mn<sup>2+</sup>

Once the polymer has been deposited, the modified electrode was immersed for 30 min in an aqueous solution of 0.01 M of MnSO<sub>4</sub>. The complex was then formed via an exchange of Mn<sup>2+</sup> with the proton of the carboxylic function (COOH) of the polymer. The effect of the pH of the solution, the concentration of MnSO<sub>4</sub> and the thickness of polymer films on the complexation and consequently on the electrochemical formation of the polymer-MnO<sub>2</sub> composite were investigated.

### 2.3 Synthesis of the Polymer-MnO<sub>2</sub> Composite

Prior to the oxidation of the complex, the electrode was washed with distilled water several times to remove the excess of Mn<sup>2+</sup> non-associated to the polymer. The composite polymer-MnO<sub>2</sub> was obtained by oxidation of polymer-Mn<sup>2+</sup> complex in an aqueous solution of 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> exempt of Mn<sup>2+</sup>. The deposition method of manganese dioxide in polymer is shown in the scheme represented in Fig. 1.

The samples were characterized using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electronic microscopy (SEM) coupled to energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The EIS measurements were carried out in the frequency range 100 kHz and 10 mHz. The chosen potential of the investigation was that of an open circuit (OCP).

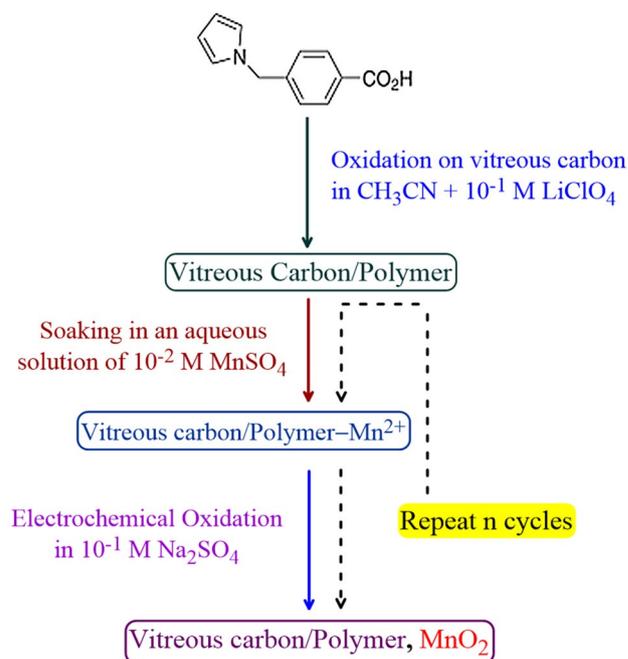


Fig. 1 Schematic diagram showing the technique of synthesizing MnO<sub>2</sub> in polymer on vitreous carbon electrodes

## 3 Results and Discussions

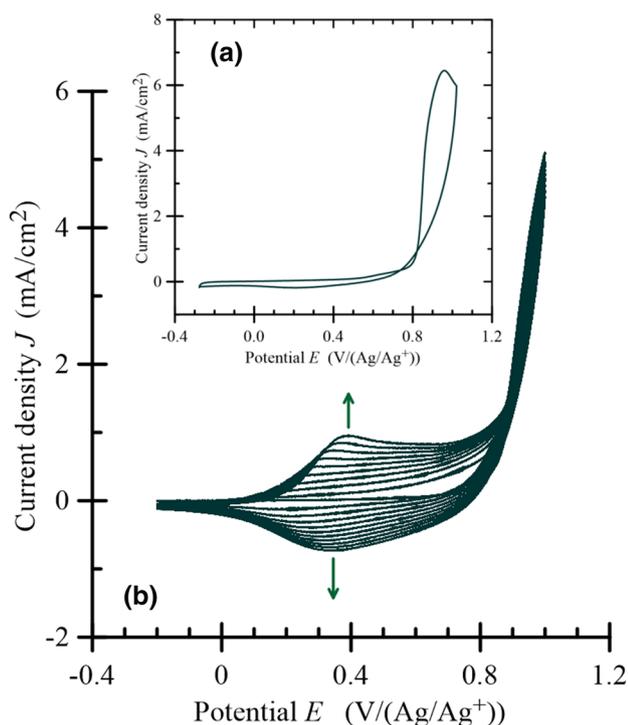
### 3.1 Electropolymerization of the Monomer

In Fig. 2, we present the cyclic voltammograms of the monomer 4-(pyrrol-1-yl methyl) benzoic acid. During the first cycle, shown in Fig. 2a, we notice the presence of an irreversible oxidation peak around 0.95 V/SCE corresponding to the oxidation of the monomer and consequently to the formation of the polymer PPy-B on the surface of the electrode. The electro-polymerization of the monomer by successive scans on a vitreous carbon electrode as depicted in Fig. 2b shows a subsequent increase in current densities of oxidation and reduction waves at around 0.4 V/SCE, indicating that the polymer is starting to be deposited on the surface of the electrode. The current densities stabilize after several cycles. It is to be noted that the polymer presents the same characteristic features than those of polypyrrole [29].

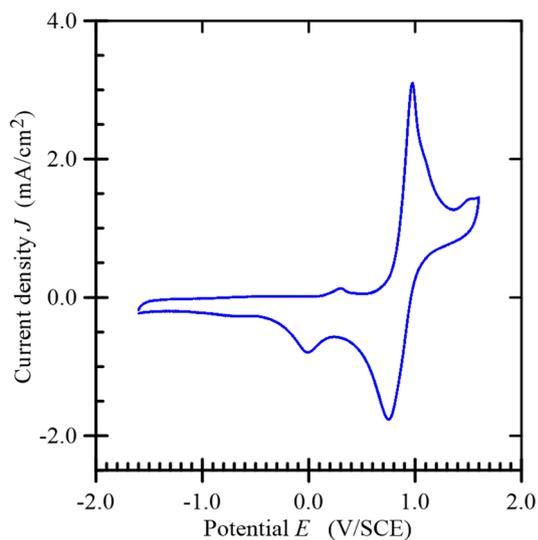
### 3.2 Electrochemical Investigation of the Polymer-MnO<sub>2</sub> Composite

#### 3.2.1 Electrochemical Behavior of Mn<sup>2+</sup> on Vitreous Carbon

Figure 3 shows the voltammogram of the electrochemical behavior of Mn<sup>2+</sup> on a vitreous carbon electrode having an area of 0.07 cm<sup>2</sup> in an aqueous solution containing



**Fig. 2** Voltammograms of  $4 \times 10^{-3}$  M PPy-B on a vitreous carbon electrode in acetonitrile solution and 0.1 M of  $\text{LiClO}_4$  at a scanning rate  $\nu = 0.1$  V/s. **a** First cycle and **b** Successive scans



**Fig. 3** Voltammogram showing the oxidation–reduction of  $\text{Mn}^{2+}$  on a vitreous carbon electrode (area =  $0.07 \text{ cm}^2$ ) in an aqueous solution of 0.01 M  $\text{MnSO}_4$  and 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , at pH 5.5 and with a scanning speed,  $\nu = 0.1$  V/s

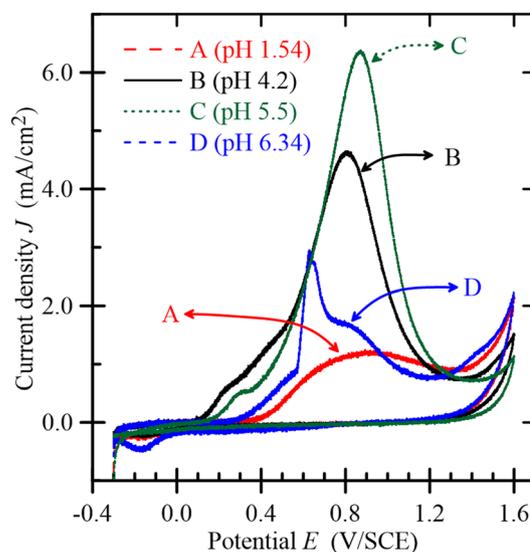
0.01 M  $\text{MnSO}_4$  and 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Two oxidation peaks are observed nearby 0.3 and 0.97 V/SCE corresponding, respectively, to the oxidation of  $\text{Mn}^{2+}$  to  $\text{MnOOH}$  and  $\text{MnO}_2$ . In the return sweep, two peaks are detected around 0.75 and

– 0.01 V/SCE corresponding to the reduction of the oxidized species in accordance to the literature [30, 31].

### 3.2.2 Electrochemical Behavior of $\text{Mn}^{2+}$ on Vitreous Carbon Modified by the Polymer

**3.2.2.1 Effect of the pH** We have first deposited a film of PPy-B on a vitreous carbon electrode at a load of 5 mC. The modified electrode was then dipped in a solution of 0.01 M  $\text{MnSO}_4$  for 30 min at different pH. During this step, the  $\text{Mn}^{2+}$  ions were exchanged with the protons of the carboxylic groups ( $\text{COOH}$ ) to form the complex polymer- $\text{Mn}^{2+}$ . Afterwards, the electrode was washed with distilled water to eliminate the unbonded  $\text{Mn}^{2+}$  to the polymer. The formation of  $\text{MnO}_2$  in the polymer matrix was carried out using a cyclic voltammetry of the obtained complex in the potential range – 0.3 to 1.6 V/SCE in a solution exempt of Manganese ions. As shown in Fig. 4, a peak corresponding to the oxidation of  $\text{Mn}^{2+}$  to  $\text{MnO}_2$  appeared at a potential value around 0.87 V/SCE. We notice that the value of the current density changes with the pH of the solution. The oxidation of complexed  $\text{Mn}^{2+}$  ions is total during the first cycle, since the second cycle did not show any oxidation peak. The highest value of the current density is obtained in the solution at pH 5.5, this indicates that the optimal complexation of the  $\text{Mn}^{2+}$  ions occurs at this pH value.

At pH 1.54 (curve A), the current density decreases consequently the complexation is very low, this is due to the fact that at this pH value the exchange of  $\text{Mn}^{2+}$  ions with the protons of the carboxylic acid group does take place. As



**Fig. 4** Anodic oxidation curves of  $\text{Mn}^{2+}$  in an aqueous solution containing 0.1 M of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  after immersion of the modified electrodes for 30 min in a solution of 0.01 M of  $\text{MnSO}_4$  at various pH with  $\nu = 0.01$  V/s

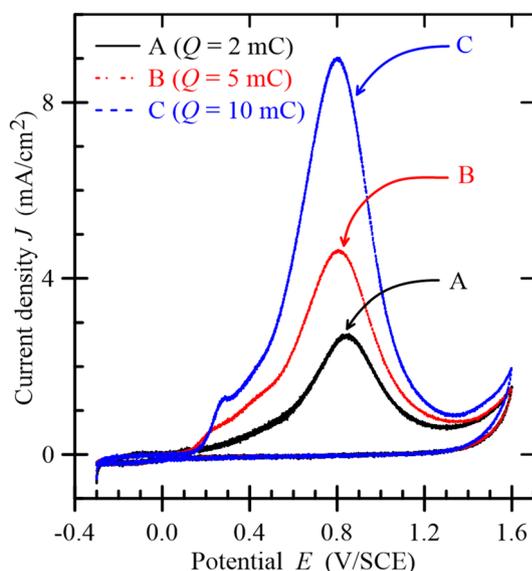
the backbone of the polymer consists of benzoic acid with  $pK_a=4.2$ , the deprotonation of the carboxylic group starts around pH 4. According to Pourbaix diagram [32] and at pH 6.34,  $Mn^{2+}$  ions are not predominant, so the complexation is not complete. This explains the decrease of the current density.

**3.2.2.2 Effect of Polymer Thickness** Vitreous carbon electrodes with different polymer thicknesses were obtained at a load of 2, 5 and 10 mC, respectively. After complexation in 0.01 M  $MnSO_4$  at pH 5.5 solution by immersing the samples during 30 min, these electrodes were cycled in 0.1 M  $Na_2SO_4$ .

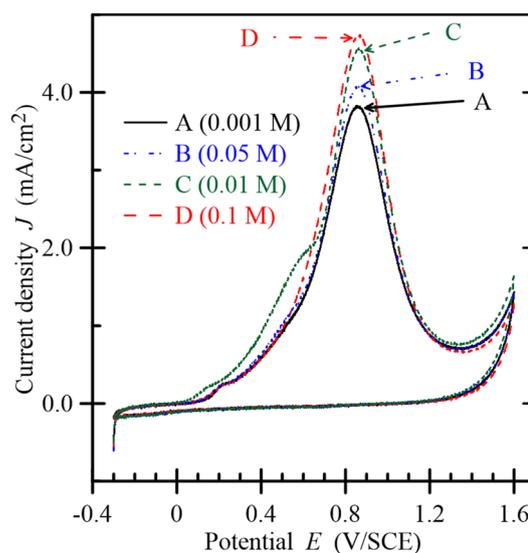
From Fig. 5, it is clearly seen that the current density corresponding to the conversion of  $Mn^{2+}$  to  $MnO_2$  increases with the increase of the quantity of charge. Consequently, it increases with the thickness of the polymer film.

**3.2.2.3 Effect of the Concentration of  $Mn^{2+}$**  In order to study the effect of the concentration of  $Mn^{2+}$  on the quantity of  $MnO_2$  incorporated into the composite material, we have prepared different modified electrodes under a load of 5 mC. These electrodes were first immersed for 30 min in  $MnSO_4$  at concentrations varying from 0.001 to 0.1 M, then oxidized in a solution of 0.1 M  $Na_2SO_4$  using cyclic voltammetry as technique.

In Fig. 6 we show the evolution of the voltammograms as a function of the concentration of  $MnSO_4$ . We remark that the peak current density corresponding to the oxidation of



**Fig. 5** Anodic oxidation curve of  $Mn^{2+}$  incorporated in the polymer film in 0.1 M  $Na_2SO_4$  after immersion of the modified electrode for 30 min in a solution of 0.01 M  $MnSO_4$ ,  $v=0.01$  V/s, at different polymer load charges



**Fig. 6** Anodic oxidation curve of  $Mn^{2+}$  incorporated in the polymer film in 0.1 M  $Na_2SO_4$  after immersion of the modified electrode for 30 min in a solution of  $MnSO_4$  at different concentrations, with pH 5.5 and  $v=0.01$  V/s

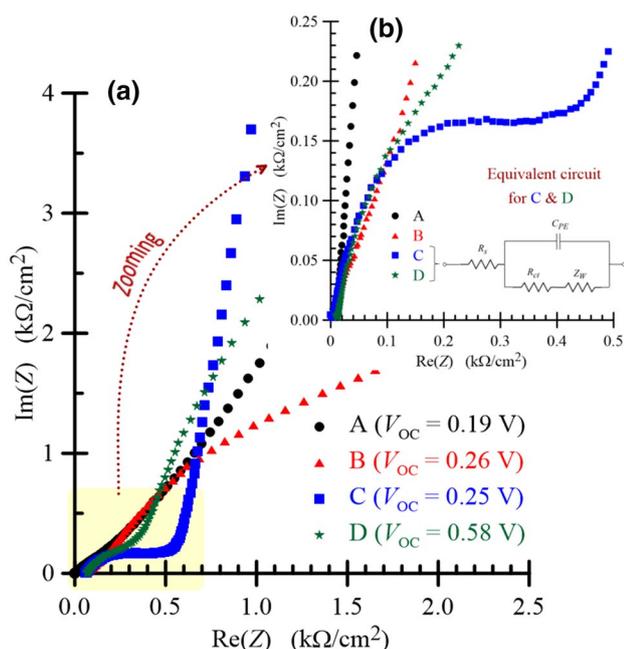
$Mn^{2+}$  to  $MnO_2$  increases with the concentration and consequently the quantity of Manganese dioxide increases. In addition, we note that the polymer film has significant complexing properties even at the lowest concentration (curve A).

### 3.3 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Figure 7 depicts the Nyquist diagrams of the vitreous carbon electrode at different stages. These are composed of semi-circular arcs at high frequency corresponding to a charge transfer process and a straight line at low frequency characteristic of a diffusional regime (see curves B, C and D), except in the case of the vitreous carbon electrode a straight line is observed (curve A). From these curves and according to their fitted equivalent circuit the value of the charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) for the polymer- $Mn^{2+}$  complex and the  $MnO_2$ -polymer composite were 266.2 and 97.5 k $\Omega$ , respectively. From these data, we notice an increase in the electrical conductivity of the composite material, hence the electrical properties were improved due to the presence of  $MnO_2$  within the polymeric matrix. The increase of the OCP value from 0.19 to 0.58 V confirms the presence of  $MnO_2$ .

### 3.4 Scanning Electronic Microscopy (SEM)

Figure 8 shows the SEM images of the samples prepared after a single and after two successive incorporations (immersion-oxidation). The SEM images show at the surface of the electrode urchinlike crystals of  $MnO_2$ , with sizes not



**Fig. 7** Impedance diagrams of the aqueous solution of 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  on the working electrode. **a** Vitreous carbon (VC); **b** polymer/VC; **c** Polymer/VC then soaked in a solution of 0.01 M  $\text{MnSO}_4$  for 30 min; **d** Polymer/VC then soaked and oxidized at the potential of 0.86 V/SCE in the absence of  $\text{MnSO}_4$

exceeding two micrometers. Similar images were reported in the literature [33].

The particles of  $\text{MnO}_2$  appear to be dispersed uniformly throughout the surface (clear image) and also deep inside the

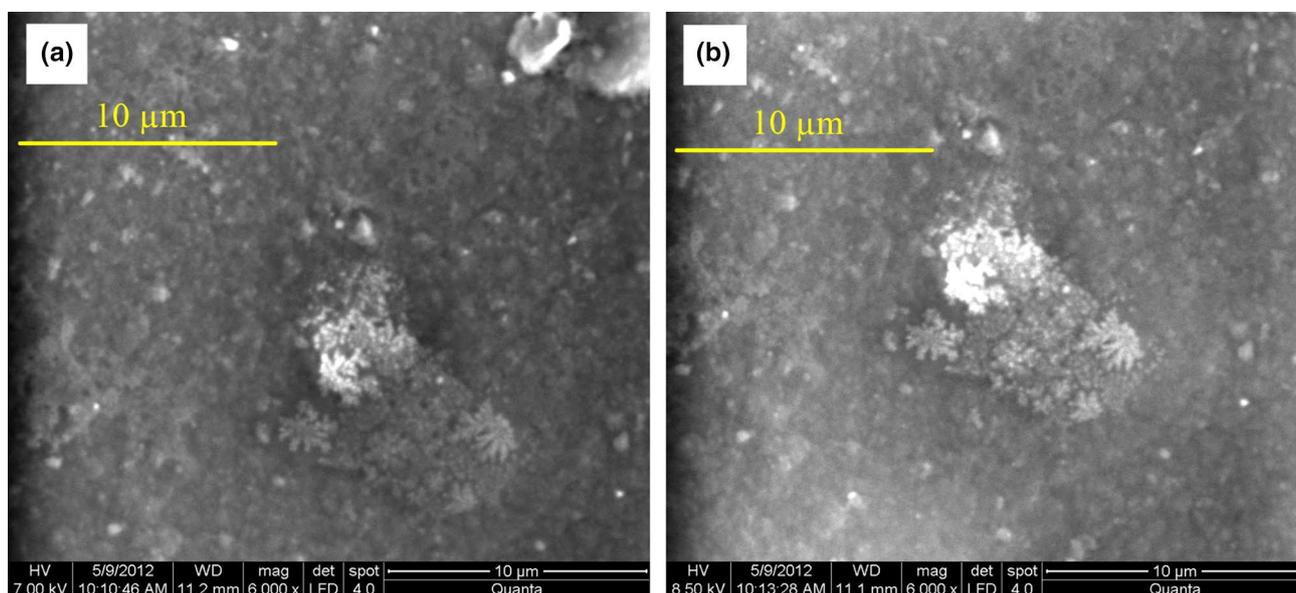
polymer (blurred image). As the polymer covers uniformly the surface of the electrode and the  $\text{Mn}^{2+}$  ions are captured by the carboxylic groups of the polymer, the oxidation of the complex leads to the formation and precipitation in situ of  $\text{MnO}_2$  particles. After two successive immersions, it is clearly seen that the quantity of micro-particles of  $\text{MnO}_2$  has increased and started to form aggregates, see Fig. 8b.

A further analysis carried out by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) indicated clearly the presence of manganese dioxide. The quantity of  $\text{MnO}_2$  increased with the number of immersions. The EDX results are presented in Table 1.

## 4 Conclusion

In summary, a new method of manganese dioxide synthesis was developed. A film of poly [4-(pyrrol-1-yl methyl) benzoic acid] was deposited on a vitreous carbon electrode. This was achieved by electrochemical oxidation of the corresponding monomer in acetonitrile solution.

The complexation of manganese ions is carried out by immersing the modified electrode in 0.01 M  $\text{MnSO}_4$  solution. The oxidation of the complex in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  leads to the formation of  $\text{MnO}_2$  micro-particles. The formation and precipitation of urchin-like crystals of  $\text{MnO}_2$  within the polymer matrix was confirmed using several techniques as cyclic voltammetry, scanning electronic microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. The effect of the pH, the concentration of  $\text{MnSO}_4$  solution as well as the thickness of the polymer film on the complexation of  $\text{Mn}^{2+}$  ions



**Fig. 8** SEM micrographs of a vitreous carbon modified electrode: **a** after a single immersion and **b** after two immersions in 0.01 M  $\text{MnSO}_4$  during 30 min and oxidized at 0.86 V/SCE in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

**Table 1** EDX results

	Mn (at. %)	O (at. %)
1 insertion	0.85	99.15
2 insertions	2.09	97.91

were investigated. It was found that the optimal pH of  $Mn^{2+}$  complexation is about 5.5. The amount of  $Mn^{2+}$ -polymer complex increases with the thickness of the film and the concentration of  $MnSO_4$  solution. In addition,  $MnO_2$ -polymer composite exhibits better electrical properties as compared to  $Mn^{2+}$ -polymer complex.

**Acknowledgements** The authors acknowledge the support from the Directorate-General for Scientific Research and Technological Development (DGRSDT-Algeria). The help provided by Pr. Larbi Zerroual (UFAS1) is much appreciated.

## References

1. T.F. Otero, J.G. Martinez, *J. Mater. Chem. B* **4**, 2069 (2016)
2. J.B. Street, in *Handbook of Conducting Polymers*, vol. 1, ed. by T.A. Skotheim (Marcel Dekker, New York, 1986), p. 265
3. J. Heinze, in *Topics in Current Chemistry*, vol. 152, ed. by E. Steckhan (Springer, Berlin, 1990), p. 1
4. R. Jain, N. Jardon, A. Pawaiya, *TrAC Trends Anal. Chem.* **97**, 363 (2017)
5. X. Zhao, Z. Zhao, Y. Miao, *Mater. Res. Bull.* **101**, 1 (2018)
6. M.S. Wrighton, *Sci.* **231**, 32 (1986)
7. M.A. Booth, J. Leveneur, A.S. Costa, J. Kennedy, J. Travas-Sejdic, *J. Phys. Chem. C* **116**, 8236 (2012)
8. M.A. Booth, J. Leveneur, A.S. Costa, J. Kennedy, S.A. Harbison, J. Travas-Sejdic, *Mater. Chem. Phys.* **136**, 903 (2012)
9. I. Chikouche, A. Sahari, A. Zouaoui, S. Tingry, *Can. J. Chem. Eng.* **93**, 1076 (2015)
10. L. Sun, Y. Shi, X. Li, K. Ding, Z. He, B. Li, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **24**, 395 (2014)
11. D. Saio, T. Amaya, T. Hirao, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **19**, 79 (2009)
12. S.K. Kandasamy, K. Kandasamy, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **28**, 559 (2018)
13. T.P. Kaloni, P.K. Giesbrecht, G. Schreckenbach, M.S. Freund, *Chem. Mater.* **29**, 10248 (2017)
14. L. Feng, Y. Zhang, R. Wang, Y. Zhang, W. Bai, S. Ji, Z. Xuan, J. Yang, J. Zheng, H. Guan, *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 518 (2017)
15. A.H. Gemeay, H. Nishiyama, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 4190 (1995)
16. J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1802938 (2018)
17. W. Ni, D. Wang, Z. Huang, J. Zhao, G. Cui, *Mater. Chem. Phys.* **124**, 1151 (2010)
18. S.A. Hashmi, H.M. Updahyaya, *Ionics* **8**, 272 (2002)
19. H. Yuan, L. Deng, J. Tang, S. Zhou, Y. Chen, Y. Yuan, *ChemElectroChem* **2**, 1152 (2015)
20. K.-Q. Ding, F.-M. Cheng, *Synth. Met.* **159**, 2122 (2009)
21. H. Yuan, L. Deng, Y. Chen, Y. Yuan, *Electrochim. Acta* **196**, 280 (2016)
22. S. Phonsa, P. Sreearunothai, S. Charojrochkul, K. Sombatmankhong, *Solid State Ion.* **316**, 125 (2018)
23. K. Malook, H. Khan, M. Shah, I.-U. Haque, *Polym. Compos.* **40**, 1676 (2019)
24. P. Sen, A. De, A.D. Chowdhury, S.K. Bandyopadhyay, N. Agnihotri, M. Mukherjee, *Electrochim. Acta* **108**, 265 (2013)
25. J.-C. Moutet, A. Zouaoui, *Electrochim. Acta* **46**, 4035 (2001)
26. T. Melki, A. Zouaoui, B. Bendemagh, I.M.F. De Oliveira, G.F. De Oliveira, J.-C. Leprêtre, C. Bucher, J.-C. Moutet, *J. Braz. Chem. Soc.* **20**, 1523 (2009)
27. B. Khaniche, H. Benamrani, A. Zouaoui, A. Zegadi, *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **27**, 689 (2014)
28. N. Hakimi, A. Zouaoui, F.Z. Satour, A. Sahari, A. Zegadi, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **30**, 330 (2020)
29. A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **14**, 635 (1979)
30. J.-P. Petitpierre, Ch. Cominellis, E. Plattner, *Electrochim. Acta* **35**, 281 (1990)
31. K.-Q. Ding, *J. Chinese Chem. Soc.* **56**, 175 (2009)
32. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (Pergamon, Oxford, 1966)
33. L. Benhaddad, M.C. Bernard, C. Deslouis, L. Makhloufi, B. Mes-saoudi, A. Pailletet, H. Takenouti, *Synth. Met.* **175**, 192 (2013)

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

*Synthesis of Manganese Dioxide by Mn<sup>2+</sup>  
Complexation and Electro-Oxidation in  
Polypyrrole Benzoic Acid Films*

**Nouredine Boudissa, Fatima Zohra  
Satour, Ahmed Zouaoui, Hassen  
Benamrani & Ameer Zegadi**

**Journal of Inorganic and  
Organometallic Polymers and  
Materials**

ISSN 1574-1443

Volume 30

Number 7

J Inorg Organomet Polym (2020)

30:2677-2682

DOI 10.1007/s10904-020-01477-x

**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**



# Synthesis of Manganese Dioxide by Mn<sup>2+</sup> Complexation and Electro-Oxidation in Polypyrrole Benzoic Acid Films

Nouredine Boudissa<sup>1</sup> · Fatima Zohra Satour<sup>1</sup> · Ahmed Zouaoui<sup>1</sup> · Hassen Benamrani<sup>1</sup> · Ameer Zegadi<sup>1</sup>

Received: 31 October 2019 / Accepted: 18 February 2020 / Published online: 21 February 2020  
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020

## Abstract

In this work, we present a new method of synthesis of a polymer-MnO<sub>2</sub> composite. A film of poly [4-(pyrrol-1-yl methyl) benzoic acid] denoted PPy-B is deposited on the surface of a vitreous carbon electrode by electrochemical oxidation of the corresponding monomer in acetonitrile solution. The carbon modified electrode was immersed in MnSO<sub>4</sub> aqueous solution to obtain the Mn<sup>2+</sup>-polymer complex. The oxidation of the complex in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution leads to the formation of MnO<sub>2</sub> micro-particles within the polymer matrix. The effect of the pH, the concentration of MnSO<sub>4</sub> solution and the thickness of the polymer film on the amount of MnO<sub>2</sub> incorporated in the polymer film were studied. The presence of MnO<sub>2</sub> particles was confirmed by scanning electronic microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. The electrical properties of the composite material were investigated by electrochemical impedance spectroscopy.

**Keywords** Conductive polymers · Polypyrrole · Modified electrodes · Manganese dioxide · Composite material

## 1 Introduction

Polymeric materials are one of the most important industrial revolutions of the twentieth century [1]. Conductive polymers are basic materials for a large number of nanocomponents, their potential applications are numerous and concern in particular microelectronics and nonlinear optics. Among these polymers, polypyrrole (PPy) is one of the most popular due to its high conductivity [2, 3]. It is used in the manufacture and development of biosensors [4], in rechargeable batteries [5] and in microelectronic devices [6]. The deposition of a multilayer film polymer on the surface of an electrode by electropolymerization of a monomer is currently one of the most developed methods. It consists in polymerizing a monomer either by oxidation or by reduction.

The main interest of the electrochemical method is the direct control of the quantity of polymer and the thickness of the film deposited by coulometry as technique. The obtained polymer films are stable, uniform, adherent and insoluble in organic solvents. The electrical properties of the polymer

could be improved by either ion implantation [7, 8], or by electrochemical insertion of metallic particles [9].

Nowadays, an increasing research interest is given to new composite materials based on polymer films such as polypyrrole, polyaniline and polythiophene containing metallic particles [10–13]. MnO<sub>2</sub>-polymer composite materials present a great interest with regard to their multiple applications. These composites are widely used in rechargeable batteries [14–16], electrochemical capacitors [17], supercapacitors [18], electrocatalysis [19, 20], fuel cells [21, 22] and sensors [23]. The routes undertaken in elaborating these composites have been either chemically [21, 24] or electrochemically [20, 23].

In this paper, we describe a novel method to elaborate new composite materials based on vitreous carbon electrodes which have been modified with a polymer film poly [4-(pyrrol-1-yl methyl) benzoic acid] (PPy-B) containing MnO<sub>2</sub> micro-particles. This method has already been used in the elaboration of electrodes that were modified with polymer films and containing nickel, copper or cobalt micro-particles in our previous works [25–28].

✉ Ameer Zegadi  
ameur\_zegadi@yahoo.fr

<sup>1</sup> Laboratoire : Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs (LCCNS), Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algeria

## 2 Experimental Details

In this study all electrochemical experiments were carried out in a three electrodes cell of 10 ml in volume. The working electrode is a vitreous carbon disc with 3 mm in diameter, a platinum wire was used as auxiliary electrode. As reference, the potential was measured with a saturated calomel electrode (SCE) in aqueous solutions and with Ag/Ag<sup>+</sup> electrode in the organic solution. All electrochemical measurements were performed at ambient temperature using a BioLogic SP-300 potentiostat, monitored by a personal computer using the EC-Lab software.

### 2.1 Synthesis of (PPy-B) Polymer

Prior to the deposition of PPy-B on a vitreous carbon electrode, we have studied the electrochemical behavior of the monomer in acetonitrile with LiClO<sub>4</sub> as support electrolyte. The deposition of the polymer was then obtained under a controlled potential. The value of the potential was determined from the cyclic voltammogram.

### 2.2 Synthesis of the Complex Polymer-Mn<sup>2+</sup>

Once the polymer has been deposited, the modified electrode was immersed for 30 min in an aqueous solution of 0.01 M of MnSO<sub>4</sub>. The complex was then formed via an exchange of Mn<sup>2+</sup> with the proton of the carboxylic function (COOH) of the polymer. The effect of the pH of the solution, the concentration of MnSO<sub>4</sub> and the thickness of polymer films on the complexation and consequently on the electrochemical formation of the polymer-MnO<sub>2</sub> composite were investigated.

### 2.3 Synthesis of the Polymer-MnO<sub>2</sub> Composite

Prior to the oxidation of the complex, the electrode was washed with distilled water several times to remove the excess of Mn<sup>2+</sup> non-associated to the polymer. The composite polymer-MnO<sub>2</sub> was obtained by oxidation of polymer-Mn<sup>2+</sup> complex in an aqueous solution of 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> exempt of Mn<sup>2+</sup>. The deposition method of manganese dioxide in polymer is shown in the scheme represented in Fig. 1.

The samples were characterized using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electronic microscopy (SEM) coupled to energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The EIS measurements were carried out in the frequency range 100 kHz and 10 mHz. The chosen potential of the investigation was that of an open circuit (OCP).

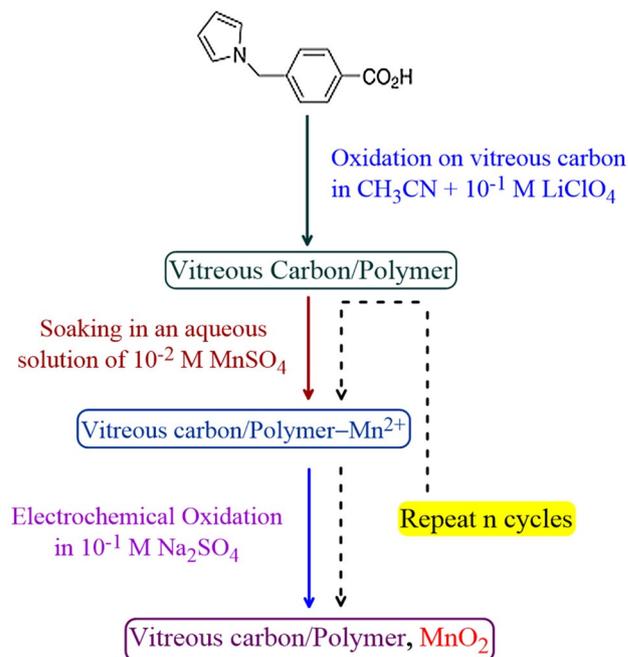


Fig. 1 Schematic diagram showing the technique of synthesizing MnO<sub>2</sub> in polymer on vitreous carbon electrodes

## 3 Results and Discussions

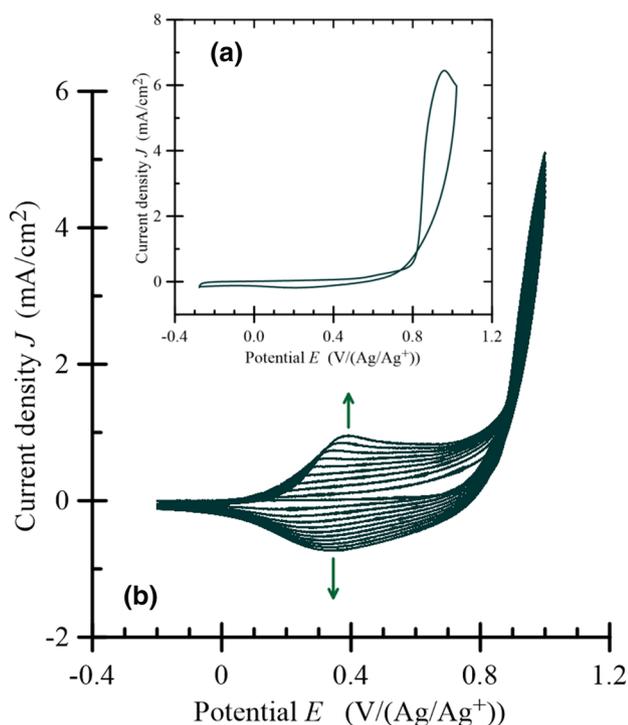
### 3.1 Electropolymerization of the Monomer

In Fig. 2, we present the cyclic voltammograms of the monomer 4-(pyrrol-1-yl methyl) benzoic acid. During the first cycle, shown in Fig. 2a, we notice the presence of an irreversible oxidation peak around 0.95 V/SCE corresponding to the oxidation of the monomer and consequently to the formation of the polymer PPy-B on the surface of the electrode. The electro-polymerization of the monomer by successive scans on a vitreous carbon electrode as depicted in Fig. 2b shows a subsequent increase in current densities of oxidation and reduction waves at around 0.4 V/SCE, indicating that the polymer is starting to be deposited on the surface of the electrode. The current densities stabilize after several cycles. It is to be noted that the polymer presents the same characteristic features than those of polypyrrole [29].

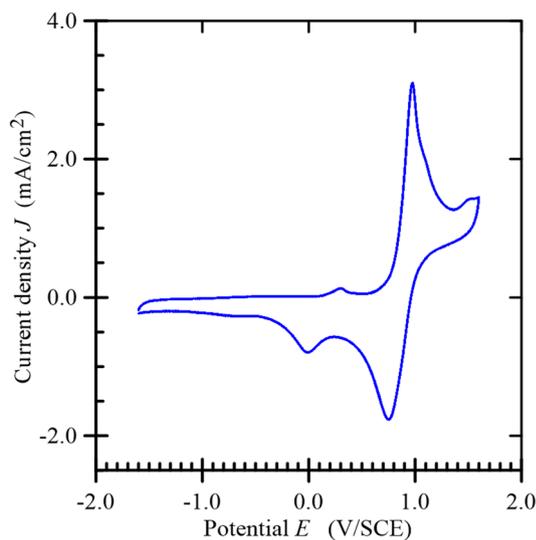
### 3.2 Electrochemical Investigation of the Polymer-MnO<sub>2</sub> Composite

#### 3.2.1 Electrochemical Behavior of Mn<sup>2+</sup> on Vitreous Carbon

Figure 3 shows the voltammogram of the electrochemical behavior of Mn<sup>2+</sup> on a vitreous carbon electrode having an area of 0.07 cm<sup>2</sup> in an aqueous solution containing



**Fig. 2** Voltammograms of  $4 \times 10^{-3}$  M PPy-B on a vitreous carbon electrode in acetonitrile solution and 0.1 M of  $\text{LiClO}_4$  at a scanning rate  $\nu = 0.1$  V/s. **a** First cycle and **b** Successive scans



**Fig. 3** Voltammogram showing the oxidation–reduction of  $\text{Mn}^{2+}$  on a vitreous carbon electrode (area =  $0.07 \text{ cm}^2$ ) in an aqueous solution of 0.01 M  $\text{MnSO}_4$  and 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , at pH 5.5 and with a scanning speed,  $\nu = 0.1$  V/s

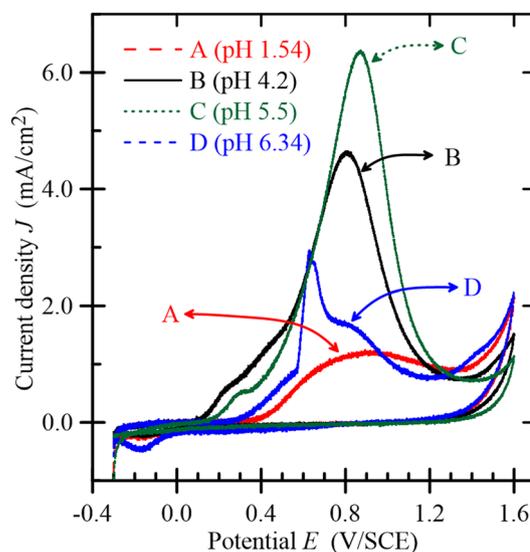
0.01 M  $\text{MnSO}_4$  and 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Two oxidation peaks are observed nearby 0.3 and 0.97 V/SCE corresponding, respectively, to the oxidation of  $\text{Mn}^{2+}$  to  $\text{MnOOH}$  and  $\text{MnO}_2$ . In the return sweep, two peaks are detected around 0.75 and

– 0.01 V/SCE corresponding to the reduction of the oxidized species in accordance to the literature [30, 31].

### 3.2.2 Electrochemical Behavior of $\text{Mn}^{2+}$ on Vitreous Carbon Modified by the Polymer

**3.2.2.1 Effect of the pH** We have first deposited a film of PPy-B on a vitreous carbon electrode at a load of 5 mC. The modified electrode was then dipped in a solution of 0.01 M  $\text{MnSO}_4$  for 30 min at different pH. During this step, the  $\text{Mn}^{2+}$  ions were exchanged with the protons of the carboxylic groups ( $\text{COOH}$ ) to form the complex polymer- $\text{Mn}^{2+}$ . Afterwards, the electrode was washed with distilled water to eliminate the unbonded  $\text{Mn}^{2+}$  to the polymer. The formation of  $\text{MnO}_2$  in the polymer matrix was carried out using a cyclic voltammetry of the obtained complex in the potential range – 0.3 to 1.6 V/SCE in a solution exempt of Manganese ions. As shown in Fig. 4, a peak corresponding to the oxidation of  $\text{Mn}^{2+}$  to  $\text{MnO}_2$  appeared at a potential value around 0.87 V/SCE. We notice that the value of the current density changes with the pH of the solution. The oxidation of complexed  $\text{Mn}^{2+}$  ions is total during the first cycle, since the second cycle did not show any oxidation peak. The highest value of the current density is obtained in the solution at pH 5.5, this indicates that the optimal complexation of the  $\text{Mn}^{2+}$  ions occurs at this pH value.

At pH 1.54 (curve A), the current density decreases consequently the complexation is very low, this is due to the fact that at this pH value the exchange of  $\text{Mn}^{2+}$  ions with the protons of the carboxylic acid group does take place. As



**Fig. 4** Anodic oxidation curves of  $\text{Mn}^{2+}$  in an aqueous solution containing 0.1 M of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  after immersion of the modified electrodes for 30 min in a solution of 0.01 M of  $\text{MnSO}_4$  at various pH with  $\nu = 0.01$  V/s

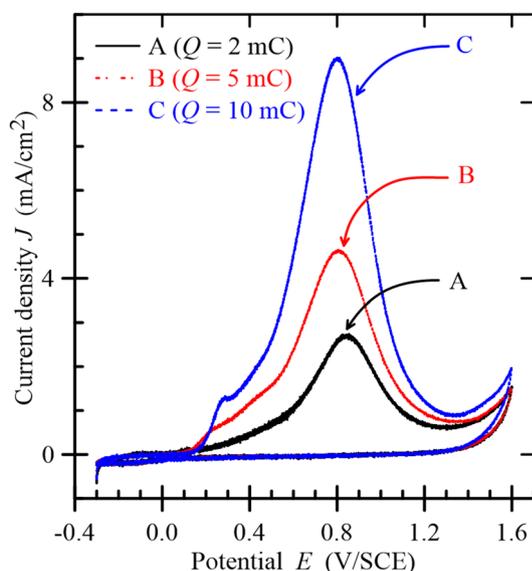
the backbone of the polymer consists of benzoic acid with  $pK_a=4.2$ , the deprotonation of the carboxylic group starts around pH 4. According to Pourbaix diagram [32] and at pH 6.34,  $Mn^{2+}$  ions are not predominant, so the complexation is not complete. This explains the decrease of the current density.

**3.2.2.2 Effect of Polymer Thickness** Vitreous carbon electrodes with different polymer thicknesses were obtained at a load of 2, 5 and 10 mC, respectively. After complexation in 0.01 M  $MnSO_4$  at pH 5.5 solution by immersing the samples during 30 min, these electrodes were cycled in 0.1 M  $Na_2SO_4$ .

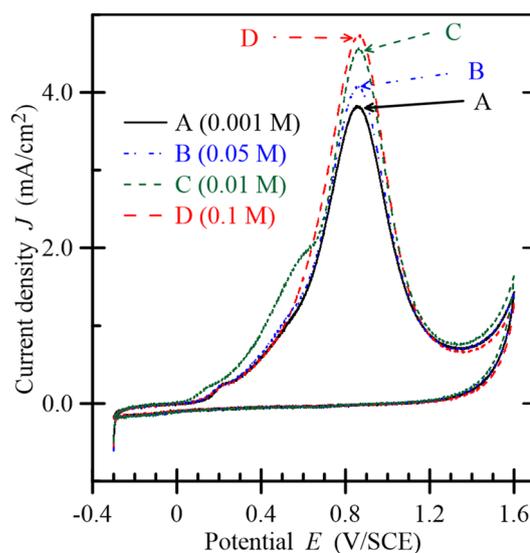
From Fig. 5, it is clearly seen that the current density corresponding to the conversion of  $Mn^{2+}$  to  $MnO_2$  increases with the increase of the quantity of charge. Consequently, it increases with the thickness of the polymer film.

**3.2.2.3 Effect of the Concentration of  $Mn^{2+}$**  In order to study the effect of the concentration of  $Mn^{2+}$  on the quantity of  $MnO_2$  incorporated into the composite material, we have prepared different modified electrodes under a load of 5 mC. These electrodes were first immersed for 30 min in  $MnSO_4$  at concentrations varying from 0.001 to 0.1 M, then oxidized in a solution of 0.1 M  $Na_2SO_4$  using cyclic voltammetry as technique.

In Fig. 6 we show the evolution of the voltammograms as a function of the concentration of  $MnSO_4$ . We remark that the peak current density corresponding to the oxidation of



**Fig. 5** Anodic oxidation curve of  $Mn^{2+}$  incorporated in the polymer film in 0.1 M  $Na_2SO_4$  after immersion of the modified electrode for 30 min in a solution of 0.01 M  $MnSO_4$ ,  $v=0.01$  V/s, at different polymer load charges



**Fig. 6** Anodic oxidation curve of  $Mn^{2+}$  incorporated in the polymer film in 0.1 M  $Na_2SO_4$  after immersion of the modified electrode for 30 min in a solution of  $MnSO_4$  at different concentrations, with pH 5.5 and  $v=0.01$  V/s

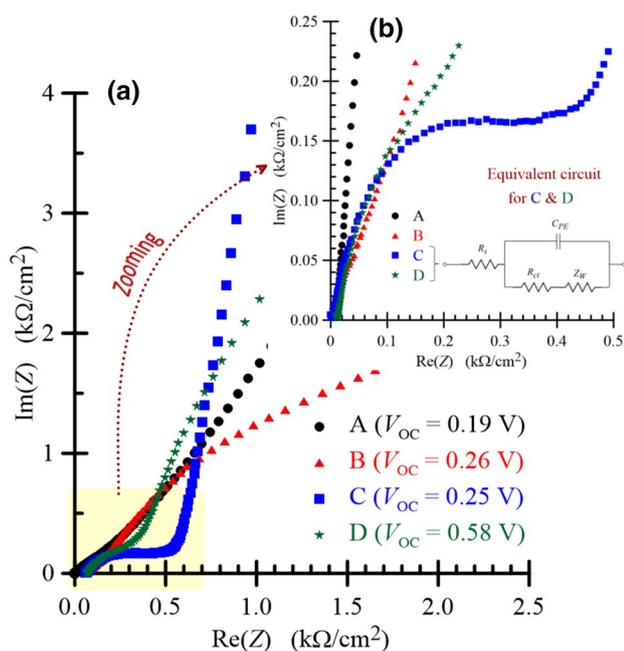
$Mn^{2+}$  to  $MnO_2$  increases with the concentration and consequently the quantity of Manganese dioxide increases. In addition, we note that the polymer film has significant complexing properties even at the lowest concentration (curve A).

### 3.3 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Figure 7 depicts the Nyquist diagrams of the vitreous carbon electrode at different stages. These are composed of semi-circular arcs at high frequency corresponding to a charge transfer process and a straight line at low frequency characteristic of a diffusional regime (see curves B, C and D), except in the case of the vitreous carbon electrode a straight line is observed (curve A). From these curves and according to their fitted equivalent circuit the value of the charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) for the polymer- $Mn^{2+}$  complex and the  $MnO_2$ -polymer composite were 266.2 and 97.5 k $\Omega$ , respectively. From these data, we notice an increase in the electrical conductivity of the composite material, hence the electrical properties were improved due to the presence of  $MnO_2$  within the polymeric matrix. The increase of the OCP value from 0.19 to 0.58 V confirms the presence of  $MnO_2$ .

### 3.4 Scanning Electronic Microscopy (SEM)

Figure 8 shows the SEM images of the samples prepared after a single and after two successive incorporations (immersion-oxidation). The SEM images show at the surface of the electrode urchinlike crystals of  $MnO_2$ , with sizes not



**Fig. 7** Impedance diagrams of the aqueous solution of 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  on the working electrode. **a** Vitreous carbon (VC); **b** polymer/VC; **c** Polymer/VC then soaked in a solution of 0.01 M  $\text{MnSO}_4$  for 30 min; **d** Polymer/VC then soaked and oxidized at the potential of 0.86 V/SCE in the absence of  $\text{MnSO}_4$

exceeding two micrometers. Similar images were reported in the literature [33].

The particles of  $\text{MnO}_2$  appear to be dispersed uniformly throughout the surface (clear image) and also deep inside the

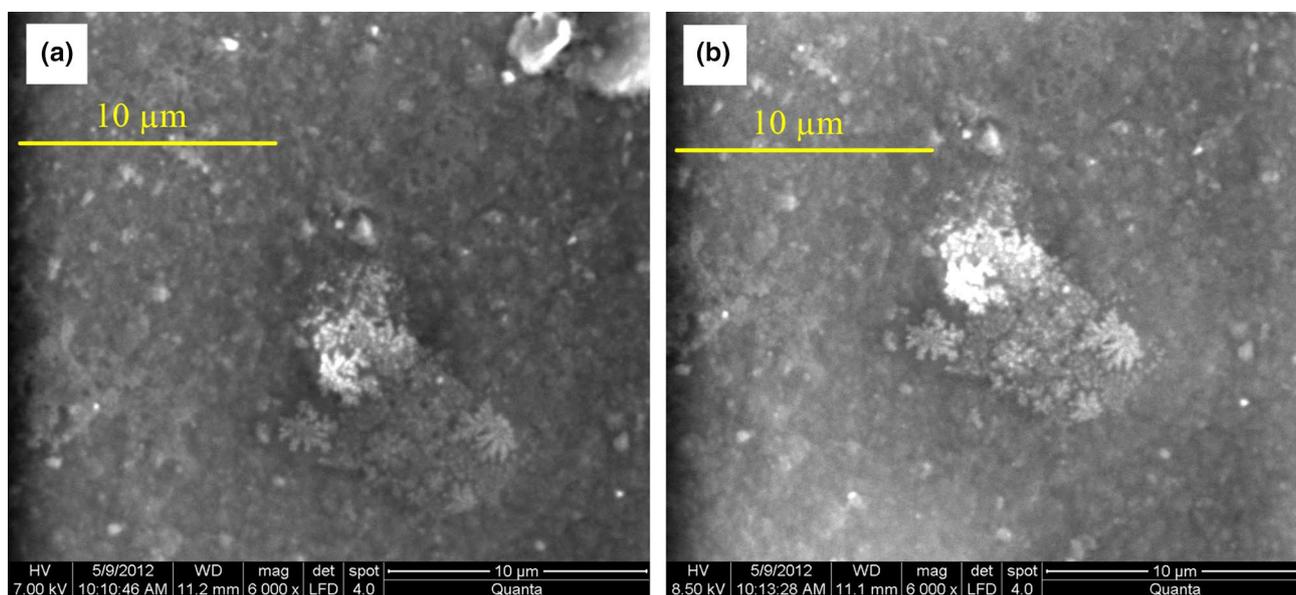
polymer (blurred image). As the polymer covers uniformly the surface of the electrode and the  $\text{Mn}^{2+}$  ions are captured by the carboxylic groups of the polymer, the oxidation of the complex leads to the formation and precipitation in situ of  $\text{MnO}_2$  particles. After two successive immersions, it is clearly seen that the quantity of micro-particles of  $\text{MnO}_2$  has increased and started to form aggregates, see Fig. 8b.

A further analysis carried out by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) indicated clearly the presence of manganese dioxide. The quantity of  $\text{MnO}_2$  increased with the number of immersions. The EDX results are presented in Table 1.

## 4 Conclusion

In summary, a new method of manganese dioxide synthesis was developed. A film of poly [4-(pyrrol-1-yl methyl) benzoic acid] was deposited on a vitreous carbon electrode. This was achieved by electrochemical oxidation of the corresponding monomer in acetonitrile solution.

The complexation of manganese ions is carried out by immersing the modified electrode in 0.01 M  $\text{MnSO}_4$  solution. The oxidation of the complex in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  leads to the formation of  $\text{MnO}_2$  micro-particles. The formation and precipitation of urchin-like crystals of  $\text{MnO}_2$  within the polymer matrix was confirmed using several techniques as cyclic voltammetry, scanning electronic microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. The effect of the pH, the concentration of  $\text{MnSO}_4$  solution as well as the thickness of the polymer film on the complexation of  $\text{Mn}^{2+}$  ions



**Fig. 8** SEM micrographs of a vitreous carbon modified electrode: **a** after a single immersion and **b** after two immersions in 0.01 M  $\text{MnSO}_4$  during 30 min and oxidized at 0.86 V/SCE in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

**Table 1** EDX results

	Mn (at. %)	O (at. %)
1 insertion	0.85	99.15
2 insertions	2.09	97.91

were investigated. It was found that the optimal pH of  $Mn^{2+}$  complexation is about 5.5. The amount of  $Mn^{2+}$ -polymer complex increases with the thickness of the film and the concentration of  $MnSO_4$  solution. In addition,  $MnO_2$ -polymer composite exhibits better electrical properties as compared to  $Mn^{2+}$ -polymer complex.

**Acknowledgements** The authors acknowledge the support from the Directorate-General for Scientific Research and Technological Development (DGRSDT-Algeria). The help provided by Pr. Larbi Zerroual (UFAS1) is much appreciated.

## References

- T.F. Otero, J.G. Martinez, *J. Mater. Chem. B* **4**, 2069 (2016)
- J.B. Street, in *Handbook of Conducting Polymers*, vol. 1, ed. by T.A. Skotheim (Marcel Dekker, New York, 1986), p. 265
- J. Heinze, in *Topics in Current Chemistry*, vol. 152, ed. by E. Steckhan (Springer, Berlin, 1990), p. 1
- R. Jain, N. Jardon, A. Pawaiya, *TrAC Trends Anal. Chem.* **97**, 363 (2017)
- X. Zhao, Z. Zhao, Y. Miao, *Mater. Res. Bull.* **101**, 1 (2018)
- M.S. Wrighton, *Sci.* **231**, 32 (1986)
- M.A. Booth, J. Leveneur, A.S. Costa, J. Kennedy, J. Travas-Sejdic, *J. Phys. Chem. C* **116**, 8236 (2012)
- M.A. Booth, J. Leveneur, A.S. Costa, J. Kennedy, S.A. Harbison, J. Travas-Sejdic, *Mater. Chem. Phys.* **136**, 903 (2012)
- I. Chikouche, A. Sahari, A. Zouaoui, S. Tingry, *Can. J. Chem. Eng.* **93**, 1076 (2015)
- L. Sun, Y. Shi, X. Li, K. Ding, Z. He, B. Li, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **24**, 395 (2014)
- D. Saio, T. Amaya, T. Hirao, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **19**, 79 (2009)
- S.K. Kandasamy, K. Kandasamy, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **28**, 559 (2018)
- T.P. Kaloni, P.K. Giesbrecht, G. Schreckenbach, M.S. Freund, *Chem. Mater.* **29**, 10248 (2017)
- L. Feng, Y. Zhang, R. Wang, Y. Zhang, W. Bai, S. Ji, Z. Xuan, J. Yang, J. Zheng, H. Guan, *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 518 (2017)
- A.H. Gemeay, H. Nishiyama, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 4190 (1995)
- J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1802938 (2018)
- W. Ni, D. Wang, Z. Huang, J. Zhao, G. Cui, *Mater. Chem. Phys.* **124**, 1151 (2010)
- S.A. Hashmi, H.M. Updahyaya, *Ionics* **8**, 272 (2002)
- H. Yuan, L. Deng, J. Tang, S. Zhou, Y. Chen, Y. Yuan, *ChemElectroChem* **2**, 1152 (2015)
- K.-Q. Ding, F.-M. Cheng, *Synth. Met.* **159**, 2122 (2009)
- H. Yuan, L. Deng, Y. Chen, Y. Yuan, *Electrochim. Acta* **196**, 280 (2016)
- S. Phonsa, P. Sreearunothai, S. Charojrochkul, K. Sombatmankhong, *Solid State Ion.* **316**, 125 (2018)
- K. Malook, H. Khan, M. Shah, I.-U. Haque, *Polym. Compos.* **40**, 1676 (2019)
- P. Sen, A. De, A.D. Chowdhury, S.K. Bandyopadhyay, N. Agnihotri, M. Mukherjee, *Electrochim. Acta* **108**, 265 (2013)
- J.-C. Moutet, A. Zouaoui, *Electrochim. Acta* **46**, 4035 (2001)
- T. Melki, A. Zouaoui, B. Bendemagh, I.M.F. De Oliveira, G.F. De Oliveira, J.-C. Leprêtre, C. Bucher, J.-C. Moutet, *J. Braz. Chem. Soc.* **20**, 1523 (2009)
- B. Khaniche, H. Benamrani, A. Zouaoui, A. Zegadi, *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **27**, 689 (2014)
- N. Hakimi, A. Zouaoui, F.Z. Satour, A. Sahari, A. Zegadi, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **30**, 330 (2020)
- A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **14**, 635 (1979)
- J.-P. Petitpierre, Ch. Cominellis, E. Plattner, *Electrochim. Acta* **35**, 281 (1990)
- K.-Q. Ding, *J. Chinese Chem. Soc.* **56**, 175 (2009)
- M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (Pergamon, Oxford, 1966)
- L. Benhaddad, M.C. Bernard, C. Deslouis, L. Makhoulfi, B. Mes-saoudi, A. Pailletet, H. Takenouti, *Synth. Met.* **175**, 192 (2013)

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

## Résumé

Cette thèse est consacrée à l'étude électrochimique, la synthèse et la caractérisation d'un nouveau matériau composite poly [acide 4-(pyrrol-1-yl) benzoïque]-MnO<sub>2</sub> déposé sur la surface d'une électrode de carbone vitreux. Le film de polymère est déposé par oxydation électrochimique du monomère acide 4-(pyrrol-1-yl) benzoïque en milieu acétonitrile. Les particules de MnO<sub>2</sub> sont insérées par complexation des ions Mn<sup>2+</sup> par le film de polymère grâce au groupement carboxylique COOH présent dans la structure du polymère suivi de leurs oxydation électrochimique pour former les particules de MnO<sub>2</sub> dispersées dans le film de polymère. La caractérisation du matériau composite a été effectuée par la spectroscopie d'impédance, la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X.

**Mots-Clés :** Polypyrrole fonctionnalisé ; Bioxyde de manganèse ; Matériaux composites.



## Abstract

This thesis is devoted to the electrochemical study, the synthesis and the characterization of a new poly [4- (pyrrol-1-yl) benzoic acid]-MnO<sub>2</sub> composite material that has been deposited on the surface of an electrode of vitreous carbon. The polymer film has been deposited by electrochemical oxidation of the 4- (pyrrol-1-yl) benzoic acid monomer in acetonitrile medium. The MnO<sub>2</sub> particles were inserted by complexation of the Mn<sup>2+</sup> ions by the polymer film thanks to the COOH carboxylic group present in the structure of the polymer followed by their electrochemical oxidation to form the MnO<sub>2</sub> particles dispersed in the polymer film. The characterization of the composite material was carried out by impedance spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction.

**Keywords:** Functionalized polypyrrole; Manganese dioxide; Composite materials.



## ملخص:

تم تكريس هذه الأطروحة للدراسة الكهروكيميائية، تحضير وتشخيص المادة المركبة مبلمر بيرول البنزويك – ثاني أكسيد المنغنيز مترسبة على سطح قطب كربون زجاجي. تم ترسب فيلم البوليمر عن طريق الأكسدة الكهروكيميائية لمونومر حمض بيرول البنزويك في وسط أسيتونيترييل. تم إدخال جزيئات – ثاني أكسيد المنغنيز بواسطة تعقيد أيونات المنغنيز بواسطة غشاء المبلمر بفضل مجموعة COOH الكربوكسيلية الموجودة في هيكل المبلمر متبوعة بأكسدتها الكهروكيميائية لتشكيل جسيمات ثاني أكسيد المنغنيز المشتتة في غشاء البوليمر. تم إجراء توصيف المواد المركبة من خلال التحليل الطيفي للمقاومة، المسح المجهرى للإلكترون والأشعة السينية.

**الكلمات المفتاحية:** البوليبيرول الوظيفي؛ ثاني أكسيد المنغنيز؛ مواد مركبة.