

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse

Présentée par :

BAHLOUL Ahmed

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : **Chimie Appliquée**

THEME :

**Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à
base de POC + MnO₂ comme matériaux d'électrodes dans les piles
Zn-MnO₂**

Soutenue le 03/11/2011

Devant le jury composé de :

Président :	F. NAAMOUN	Professeur	UFA, Sétif
Rapporteur :	B. NESSARK	Professeur	UFA, Sétif
Examineurs:	A. KADRI	Professeur	UMM, Tizi-Ouzou
	K. BELMOKRE	Professeur	Univ. 20 août 1955, Skikda
	L. MAKHLOUFI	Professeur	UAM, Bejaïa
	A. AZIZI	Professeur	UFA, Sétif

*À mes parents.
À ma famille.
À tous ceux que j'aime.*

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Allah le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Ce travail a été réalisé successivement au Laboratoire d'Electrochimie et des Matériaux à l'Université de Sétif et au Laboratoire de l'Institut des Nano-Sciences de Paris (INSP), Université Pierre et Marie Curie, dans le cadre de l'accord programme franco-Algérien Tassili No. 08MDU743.

Je souhaite tout d'abord exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur le professeur Belkacem Nessark qui a été l'initiateur de ce mémoire et mon directeur de recherche durant toutes ces années ainsi que Monsieur le professeur Christian Julien qui a codirigé mes travaux à l'INSP en étroite collaboration avec Monsieur le professeur Alain Mauger. Qu'ils trouvent ici l'expression de toutes mes salutations. Je désire fortement mentionner la disponibilité dont j'ai bénéficié de la part de chacun d'eux ainsi que la qualité des fructueuses discussions au cours desquelles j'ai puisé l'appréciation de la rigueur scientifique et la détermination dans la poursuite de l'effort en dépit de toutes circonstances.

Je suis sensible à l'honneur de Monsieur Farid Naamoun Professeur de l'Université de Sétif pour avoir bien voulu présider le jury et de juger mon travail.

Je remercie Monsieur Kamel Belmokre, Professeur de l'Université de Skikda, Monsieur A. Aziz Kadri Professeur de l'Université de Tizi-Ouzou, Monsieur Laid Makhloufi Professeur de l'Université de Bejaïa et Monsieur Amor Azizi Professeur de l'Université de Sétif pour avoir bien voulu examiner et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je remercie fortement Monsieur le professeur Henri Groult responsable du Laboratoire PECSA, Université Pierre et Marie Curie pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour la gentillesse et l'attention qu'il m'a accordé durant toute la durée de mon séjour à Paris.

Je tiens à remercier Monsieur le professeur François Gendron pour les analyses de SQUID.

Je remercie tout spécialement Monsieur le professeur Nacer-eddine Chelali pour ses nombreux conseils et ses encouragements.

Je remercie Mohamed Selmane pour sa sympathie et conditions d'analyse de nos échantillons par DRX.

Je tiens à remercier Emmanuel Briot pour les mesures de BET et de DRX.

Je remercie chaleureusement tous les membres permanents du laboratoire et tous ceux que j'y ai croisés et qui m'ont aidé : Farid Habelhames, Hakim Khaniche, Hamoudi Mekhalfi, Hamden Chettah, Hichem Haffar, Abdenour Boughzel, Bouzid Ketfi, Bouzid Bourgaa, Saifi Issaadi, Nouredine Boumaaza, Mohamed Bouadjmine, Hocine Ghebach, Ahmed Madani, Hocine Daoudi, Abd el Ouahab Boutalbi, Brahim Messaouden, Farid Tennah, Atman Ait- Salah, Zhang X.Y, Laurant Perrigaud, Monika Kopec, Sandrine Leclerc et tous ceux que j'oublie ... leurs conseils, leur amitié et leur soutien m'ont été indispensables.

Et puis j'adresse un petit clin d'œil à toute ma famille Arezki, Youcef, Brahim, Yacine, Karima, Amina, Sakina, Hadjira, Hassiba, Requia, Fatima et Dina.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	01
 CHAPITRE I	
1.1) Généralité sur les polymères conducteurs	03
1.1.1) Principaux polymères organiques conducteurs	04
1.1.2) Mécanisme d'électropolymérisation	04
1.1.3) Conductivité électrique des polymères organiques conducteurs	06
1.1.4) Théorie de la conduction dans les polymères organiques conducteurs	07
1.1.5) Polythiophènes	09
1.1.6) Synthèse des polythiophènes	09
1.1.6.a) Polymérisation par voie chimique	09
1.1.6.b) Polymérisation par voie électrochimique	10
1.1.7) Propriétés chimiques et optiques	12
1.1.8) Polypyrrole	13
1.1.9) Méthodes de synthèse	13
1.1.9.a) Synthèse par voie chimique	13
1.1.9.b) Synthèse par voie électrochimique	14
1.1.10) Solubilité des polypyrroles	14
1.1.11) Principales applications de polypyrrole	14
1.2) Généralité sur le MnO₂	15
1.2.1) Propriétés structurales de bioxyde de manganèse	15
1.2.2) Variétés allotropiques de MnO ₂	15
1.2.2.a) β -MnO ₂ (La pyrolusite)	15
1.2.2.b) R-MnO ₂ (La ramsdellite)	16
1.2.2.c) γ -MnO ₂ (La nsutite)	17
1.2.2.d) α -MnO ₂	18
1.2.3) Calcul du coefficient de diffusion des protons dans le MnO ₂	19
1.2.4) Réduction de bioxyde de manganèse en milieu alcalin	20
1.2.5) Défauts structuraux et chimiques	23
1.2.5.a) Défauts structuraux	23
1.2.5.b) Défauts chimiques	24
1.2.6) Electrodes à oxygènes	25

1.2.6.a) Réduction sur le platine	25
1.2.6.b) Mécanismes réactionnels de réduction sur platine	25
1.2.5.c) Réduction sur MnO_x	31
1.2.5.d) Mécanismes réactionnels de réduction sur MnO_x	31
1.3) Application des polymères organiques conducteurs	33
1.4) Références	34

CHAPITRE II

2) Techniques expérimentales	41
2.1) Produits chimiques	41
2.2) Techniques expérimentales utilisées	41
2.2.a) Voltampérométrie cyclique	41
2.2.b) Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	43
2.3) Spectroscopie infrarouge (FTIR)	45
2.4) Mesures magnétiques	46
2.4.a) Principe	46
2.4.b) Préparation de l'échantillon	48
2.5) Diffraction des rayons X	49
2.6) Mesure de surface spécifique	50
2.6.a) Principe	50
2.6.b) Classification des isothermes d'adsorption	51
2.6.c) Détermination de l'aire spécifique	52
2.6.d) Equation de Langmuir	53
2.6.e) Equation de BET	53
2.7) Microscopie électronique à balayage	54
2.8) Références	55

CHAPITRE III

3.1) Nouveaux matériaux d'électrode (POC + γ - MnO_2) pour les piles Zn- MnO_2	56
3.1.1) Voltampérométrie cyclique de γ - MnO_2	56
3.1.2) Electrodéposition du polymère organique conducteur sur l'électrode de γ - MnO_2	59

3.1.2.a) <i>Electrodéposition du polybithiophène (PBTh)</i>	59
3.1.2.b) <i>Electrodéposition de polypyrrole (PPy)</i>	60
3.1.3) Caractérisation par spectroscopie d'impédance	61
3.1.3.a) <i>Circuit électrique équivalent</i>	62
3.1.3.b) <i>Simulation des courbes d'impédance</i>	68
3.1.4) Analyse structurale par la diffraction des rayons X	70
3.1.5) Analyse morphologique par microscope électronique à balayage (MEB)	71
3.1.6) Analyse dispersive en énergie (EDS ou EDX)	73
3.1.7) Caractérisation par spectroscopie infra rouge (IR)	74
3.1.8) Caractérisation magnétométrie (SQUID)	75
3.1.9) Etude des matériaux composites comme matériau cathodique dans les piles	80
3.1.9.a) <i>Décharges continues dans les piles alcalines</i>	81
3.1.9.b) <i>Caractérisation par spectroscopie d'impédance des piles déchargées</i>	83
3.1.9.c) <i>Simulation des courbes d'impédance</i>	84
3.1.10) Calcul du coefficient de diffusion des protons D_{H^+}	86
 3.2) Préparation et caractérisation d'un nouveau matériau d'électrode (POC + β -MnO ₂) pour la réduction de l'oxygène	89
3.2.1) Comportement électrochimique de β -MnO ₂	89
3.2.1.1) Voltammérogrammes cycliques du β -MnO ₂	89
3.2.1.2) Electrodéposition du polymère organique conducteur sur l'électrode de poudre de β -MnO ₂	89
3.2.1.2.a) <i>Electrodéposition du polybithiophène (PBTh)</i>	90
3.2.1.2.b) <i>Electrodéposition de polypyrrole (PPy)</i>	91
3.2.2) Caractérisation par spectroscopie d'impédance	92
3.2.3) Diffraction des rayons X	97
3.2.4) Analyse par microscopie à balayage électronique (MEB)	98
3.2.5) Analyse des propriétés magnétiques	100
3.2.6) Mesure de surface spécifique par la méthode BET	104
3.2.7) Réaction de réduction de l'oxygène	106
3.3) Références	108
CONCLUSION GENERALE	112

Introduction générale

Introduction générale

Depuis une trentaine d'années, les polymères organiques conducteurs (POC) font l'objet de nombreuses études, en raison de leur aptitude à passer réversiblement d'un état isolant à un état conducteur, associé aussi dans la plupart des cas à une transition optique. Ainsi les applications possibles sont nombreuses : ils peuvent être utilisés comme semi-conducteurs organiques, matériaux électrodes dans les piles, matériaux électroluminescents, revêtements pour le blindage magnétique, matières actives de stockage d'énergie, dispositifs électrochromes, sensors, ...

Parmi les nombreux matériaux organiques conducteurs, le polybithiophène (PBTh) et le polypyrrole (PPy) sont apparus comme de bons modèles pour des études fines intéressantes. Ils constituent en principe de bons candidats pour les applications dans le domaine de l'électrochimie et de l'électronique. Toutefois, l'élucidation de leurs mécanismes d'électropolymérisation et la compréhension de leurs propriétés électroniques, constituent l'objet d'une nouvelle étape de développement technologique.

Cependant, des essais d'électrodéposition de polymères sur des poudres d'oxyde métalliques ou sur des semi-conducteurs fait l'objet de peu de travaux en raison de la difficulté de leurs synthèses sur les oxydes ou sur des semi-conducteurs.

Parmi les oxydes on trouve le bioxyde de manganèse (MnO_2), largement utilisé comme matériau d'électrode dans les piles, qui attire de plus en plus l'intérêt des chercheurs en raison de ses dimensions nanométriques et sa réactivité électrochimique qui dépend généralement de sa structure cristalline variant avec la méthode et les conditions de sa synthèse. Le bioxyde de manganèse existe sous forme de plusieurs variétés allotropiques $\alpha\text{-MnO}_2$, $\beta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$, $\delta\text{-MnO}_2$

Dans ce travail pour avoir une idée approfondie sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques du bioxyde de manganèse modifié par un polymère organique conducteur, nous avons proposé de travailler avec deux polymère organiques conducteurs le polybithiophène et le polypyrrole, ces polymères sont déposés sur deux types de bioxyde de manganèse le $\gamma\text{-MnO}_2$ et le $\beta\text{-MnO}_2$.

Ce travail consiste en la synthèse et la caractérisation électrochimique et spectroscopique des matériaux composites à base de POC + MnO_2 et ce en vue de les utiliser comme d'électrode (ou masse cathodique) dans les piles Zn- MnO_2 et dans les piles à combustibles.

Le manuscrit est divisé en trois chapitres

- Le premier chapitre porte sur une recherche bibliographique dont la première partie est consacrée aux polymères organiques conducteurs, décrivant leurs différents modes de synthèse, leurs propriétés chimiques, électrochimiques et optiques ainsi que leurs principales applications. La deuxième partie décrit les propriétés structurales et électrochimiques de bioxyde de manganèse et leur utilisation comme électrode dans la réduction de l'oxygène.
- Le deuxième chapitre détaille les modes et techniques expérimentales utilisées (voltamétrie cyclique, spectroscopie d'impédance, SQUID, DRX, spectroscopie IR, MEB ...) au cours de ce travail.
- Le troisième chapitre est consacré à la description, l'interprétation et la discussion des résultats obtenus au cours de ce travail. Ce chapitre est divisé en deux parties, dans la première partie décrit les résultats des nouveaux matériaux d'électrode (POC + γ -MnO₂) pour les piles Zn-MnO₂. La deuxième partie décrit la préparation et la caractérisation d'un nouveau matériau d'électrode (POC + β -MnO₂) pour la réduction de l'oxygène
- Le manuscrit se termine enfin par une conclusion à travers laquelle nous avons évoqué quelques perspectives.

Chapitre I

Recherche Bibliographique

1.1) Généralité sur les polymères conducteurs

Les polymères organiques conducteurs possèdent des propriétés physico-chimiques et électrochimiques très intéressantes, ils ont ouvert de nouvelles perspectives dans le domaine des matériaux. Ils peuvent être synthétisés par voie chimique ou électrochimique et sont utilisés dans divers applications électrochimiques, électroniques,etc.

Nous présentons brièvement une étude bibliographique consacrée au polythiophène, polypyrrole et à ses dérivés. La première partie présente la théorie de la conduction dans les polymères conducteurs. La deuxième partie détaille les différentes méthodes de synthèse, leurs avantages et inconvénients. La troisième partie concerne les propriétés chimiques, optiques et électrochimiques des polythiophènes. La quatrième partie est consacrée aux applications potentielles de ces polymères.

Notre époque est marquée par l'utilisation de matériaux dans tous les secteurs de l'activité humaine parce qu'ils jouent un rôle très important dans notre société, ils constituent le support essentiel pour la fabrication de tous les objets indispensable à l'homme. Ils peuvent être classés en trois catégories selon leurs propriétés : les métaux, les céramiques et les polymères.

Les polymères sont considérés comme matériaux révolutionnaires à cause de leur légèreté, leur résistance, leur faible coût de production et leur facilité de transformation. À l'origine, les polymères sont des isolants électriques. À la différence des métaux, ils ne possèdent pas de porteurs de charges électriques. Les lauréats du prix Nobel de chimie de l'an 2000 A. J. Heeger, A. G. McDiarmid et H. Shirakawa ont été récompensés pour leur découverte innovante d'un matériau plastique conducteur d'électricité, après certaines modifications [1].

C'est à partir des années 1970 que les études sur les polymères conducteurs se sont intensifiées. En 1977 H. Shirakawa, A. J. Heeger et A. G. McDiarmid ont découvert que l'oxydation partielle du film du polyacétylène par l'iode était possible mettant ainsi en évidence la propriété de conduction du premier polymère organique conducteur, le polyacétylène : c'est la naissance des polymères conducteurs [2-7]. Pour qu'un polymère puisse conduire l'électricité, il peut comporter alternativement des liaisons simples et doubles entre ses atomes de carbone. Il doit aussi être dopé, ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à ajouter des électrons (par réduction). Ces trous ou ces électrons supplémentaires peuvent se déplacer tout au long de la chaîne de polymère qui devient ainsi conducteur d'électricité. Après la synthèse du polyacétylène, d'autres macromolécules possèdent le même enchaînement de simple et double liaisons carbone-

carbone qui peuvent être synthétisés chimiquement puis le polymère organique conducteur est obtenu par voie électrochimique.

1.1.1) Principaux polymères organiques conducteurs

La découverte du polyacétylène oxydé avec une conductivité presque équivalente à celle des métaux a suscité un fort intérêt et a entraîné un nombre important d'études dans le domaine des systèmes π conjugués. Le polyacétylène (PA) étant relativement peu stable, la recherche s'est plutôt orientée vers les polycycles aromatiques tels que le polyparaphénylène (PPP), la polyaniline (PAn), le polypyrrole (PPy) et le polythiophène (PTh) (Fig. 1.1).

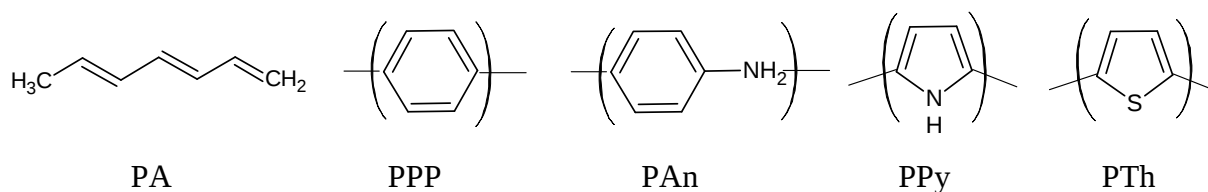


Figure 1.1 : Représentation des principaux polymères organiques conducteurs conjugués.

1.1.2) Mécanisme d'électropolymérisation

Le mécanisme d'électropolymérisation, et en particulier l'initiation du processus n'a pas été encore complètement expliqués. La seule certitude réside dans la toute première étape, le monomère neutre est oxydé en un radical cationique. Par analogie avec ce qui est connu depuis longtemps sur les réactions de couplage des radicaux cationiques dans les composés aromatiques [8], Diaz et al. [9] ont suggéré que lors de la polymérisation du pyrrole, les monomères se dimérisent par couplage de deux radicaux après oxydation à l'électrode, et que les protons sont éliminés du dihydrodimère doublement chargé, conduisant aux espèces neutres. Comme le dimère est plus facilement oxydable que le monomère, dans ces conditions expérimentales, il est immédiatement réoxydé en cation. L'allongement de la chaîne s'effectue par l'addition de nouveaux cations de monomères du pyrrole, comme dans le cas des oligomères chargés, suivie par l'élimination d'un autre proton et l'oxydation de l'unité oligomère en un cation, selon le schéma de la Fig. 1.2.

Plusieurs études [10-12] ont proposé un mécanisme d'électropolymérisation basé sur un couplage radical cation - radical cationique ou un couplage radical cation – monomère neutre qui produit un dihydrodimère neutre et l'allongement de la chaîne s'effectue par l'ajout d'autre substrat radical cation ou monomère neutre pour former un polymère organique conducteur. Dans la

terminologie des mécanismes de réactions électrochimiques, ce processus de propagation de la chaîne correspond à une réaction en cascade ECEC ou ECCE (E : réaction électrochimique, C : réaction chimique).

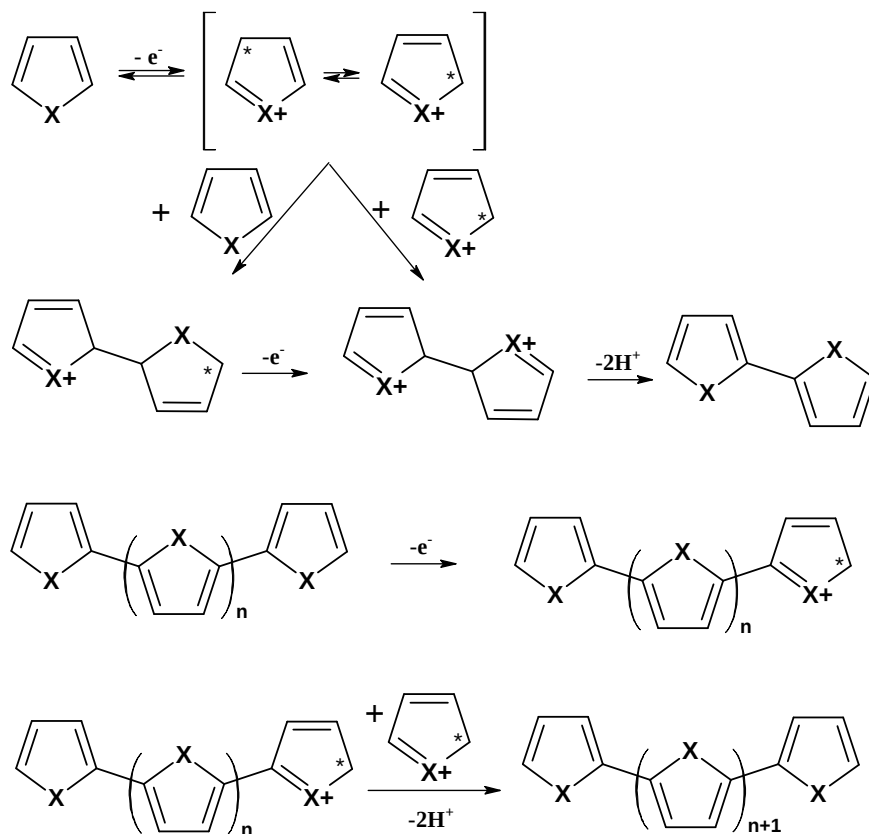


Figure 1.2 : Mécanisme d'électropolymérisation [13].

1.1.3) Conductivité électrique des polymères organiques conducteurs

Les polymères conjugués non dopés sont des semi-conducteurs ou des isolants possèdent des conductivités électriques très faibles à température ambiante, typiquement 10^{-8} S/cm ou inférieures. Les polymères conjugués dopés possèdent une conductivité électrique plus élevée de 1 à 10^4 S/cm, la valeur la plus élevée reportée jusqu'à maintenant a été obtenue avec le polyacétylène dopé par l'ion d'iode ($>10^5$ S/cm). La conductivité des autres polymères conjugués peuvent atteindre des valeurs supérieures à 10^3 S/cm comme le montre la figure 1.3. La conductivité

électronique des polymères organiques conducteurs les plus connus est comparé à celle des matériaux inorganiques (semi-conducteurs) ou à des métaux connus.

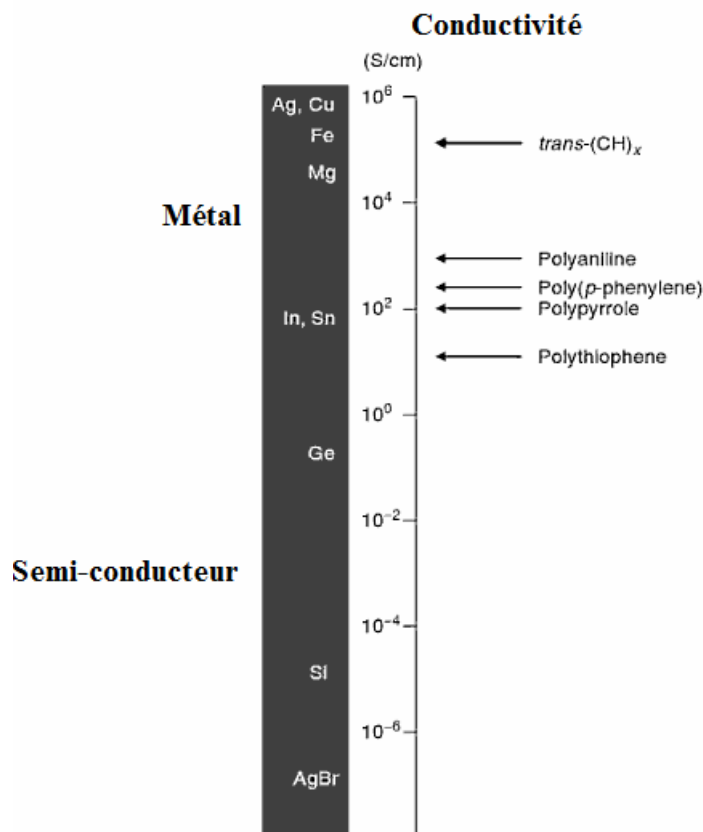


Figure 1.3 : Conductivité électrique de quelques matériaux inorganiques et de polymères conjugués [15].

1.1.4) Théorie de la conduction dans les polymères organiques conducteurs

Les polymères organiques conducteurs se caractérisent par une alternance de liaisons saturées et insaturées le long de leur chaîne. Les atomes de carbone qui les composent sont donc hybridés en sp^2 , ce qui confère aux chaînes une structure plane [7, 16]. Cette planéité permet le recouvrement des orbitales P_z le long de la chaîne, ce qui conduit à une hybridation de type π . Selon le principe d'exclusion de Pauli et de distorsion de Peierls, les états énergétiques des différentes orbitales P_z se regroupent pour former des bandes (Fig. 1.4) : la bande de valence qui regroupe les niveaux énergétique occupés, et la bande de conduction qui regroupe les niveaux énergétique inoccupés. Entre les deux bandes, il y a un gap de niveaux d'énergie interdits [17]. Ce schéma de bandes correspond à celui de matériaux isolants ou semi-conducteurs (Fig. 1.5).

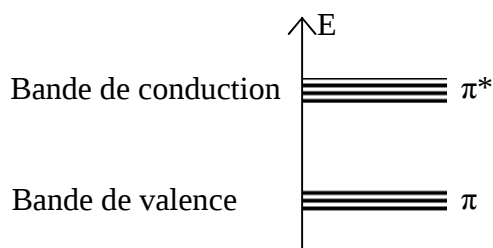


Figure 1.4 : Niveaux d'énergie des orbitales π dans un polymère organique conducteur.

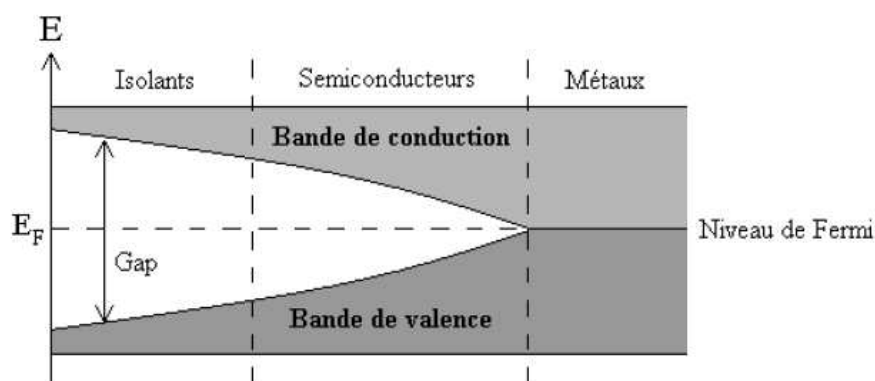


Figure 1.5 : Schéma de bande des matériaux isolants, semi conducteur et conducteur.

Un matériau est dit isolant lorsque le gap entre sa bande de valence et sa bande de conduction est supérieur à 5 eV. Les polythiophènes possèdent des gaps entre 1,7 et 2,3 eV et font donc partie des matériaux semi-conducteurs. Pour obtenir une conduction dans un tel matériau, il faut que les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction ; il faut donc fournir une énergie d'excitation supérieure au gap. Doper un polymère conducteur (par injection ou extraction d'électrons) consiste à créer des défauts structuraux (électrons non appariés) appelés « solitons ». Ces solitons ne sont pas stables et s'apparient pour donner des radicaux cationiques appelés « polarons » (Fig. 1.6.a). Ces polarons créent des états d'énergie, localisés dans la bande interdite. La propagation de ces polarons sur la chaîne macromoléculaire crée la conduction.

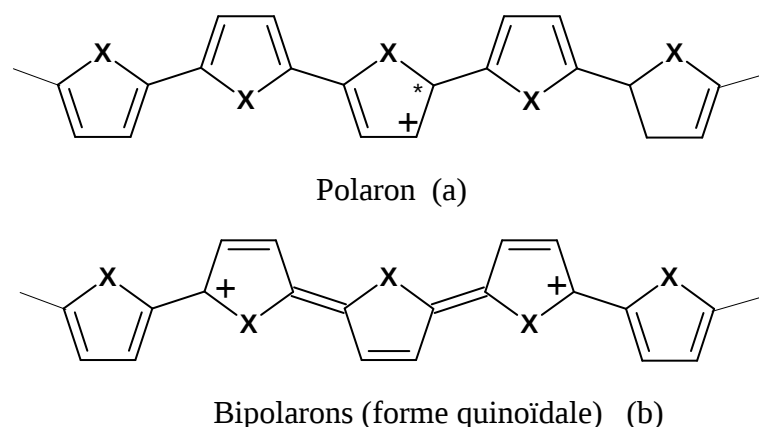


Figure 1.6 : Représentation des différents porteurs de charges.

À partir d'une concentration limite de polarons sur la chaîne, ceux-ci s'apparient de nouveau pour donner des dications appelés bipolarons (Fig. 1.6.b) [18-22]. Ces porteurs de charges conduisent la chaîne polymère à prendre une conformation quinoïdale [23]. Pour des dopages importants, la conduction est donc principalement due à la délocalisation des charges sous la forme de bipolarons. Les états d'énergie bipolaroniques se regroupent en bandes situées dans le gap (Fig. 1.7). La conductivité du polymère est alors proche d'une conductivité métallique.

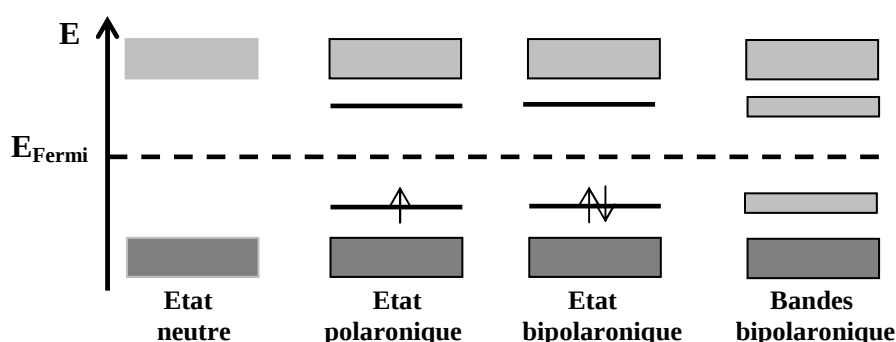


Figure 1.7 : Schéma de bande du dopage progressif d'un polymère conducteur.

1.1.5) Polythiophènes

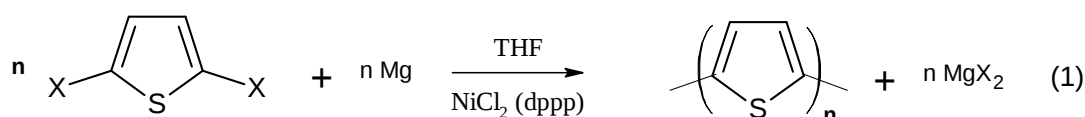
Le polythiophène (PTh) a été particulièrement le plus étudié en raison de sa stabilité à l'air et surtout pour la possibilité de moduler ses propriétés chimiques, électrochimiques et spectrales en le substituant par des groupements divers. Ce polymère possède en outre deux états conducteurs : oxydé (dopé positivement) et réduit (dopé négativement).

1.1.6) Synthèse des polythiophènes

Différentes voies de polymérisation chimique ou électrochimique pour les polythiophènes, ont été étudiées et optimisées depuis plusieurs années.

1.1.6.a) Polymérisation par voie chimique

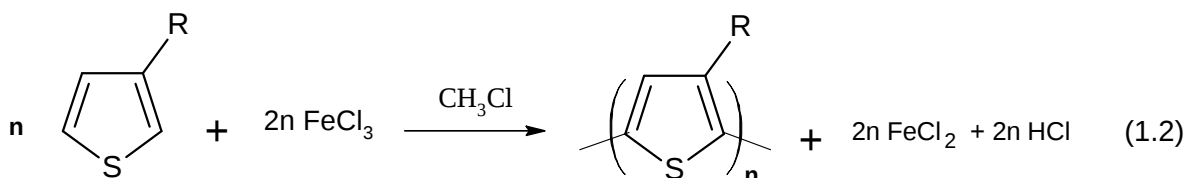
Les premières publications de synthèses chimiques de polythiophènes datent du début des années 80 [24-26]. Le principe de la synthèse est une polycondensation par couplage organométallique de 2,5-dihalogénothiophène (principalement di-iodé ou di-bromé) en présence de magnésium et catalysée par un métal de transition.



La réaction (1) se passe sous atmosphère inerte dans un solvant anhydre. Les rendements peuvent atteindre 90% lorsque les conditions sont bien contrôlées. Les polymères obtenus atteignent des conductivités de l'ordre de 1 à 10 S/cm lorsqu'ils sont dopés. De plus, cette méthode permet d'obtenir des polymères uniquement couplés en α, α' .

Cependant, l'étape d'insertion du magnésium dans la liaison carbone-halogène est incontrôlable. Elle conduit ainsi à des réactifs de Grignards possédant aléatoirement un ou deux groupements organomagnésiens (X-Th-Mg-X ou X-Mg-Th-Mg-X) [25].

Une autre méthode très utilisée dans la synthèse des polythiophènes pour sa simplicité et son efficacité est l'oxydation directe du monomère par le chlorure ferrique (FeCl_3) [27-29]. Les rendements massiques de polymérisation atteignent souvent plus de 80% [30-31].



La réaction (1.2) doit être effectuée sous atmosphère inerte (argon ou azote) et dans un solvant rigoureusement anhydre. En effet, le chlorure ferrique est un oxydant très puissant et donc très sensible [32-33]. Les principaux solvants utilisés sont le tétrachlorométhane, le chloroforme, ou le dichlorométhane [30,34-36]. La réaction nécessite l'emploi de FeCl_3 solide. Les solvants dans lesquels

il est totalement dissous ne permettent pas la polymérisation. L'étude de Niemi et al. [37] montre que la partie soluble du FeCl_3 (0,1M dans le CHCl_3) se trouve sous forme de dimères. Cette conformation inhibe le caractère acide de Lewis du FeCl_3 et le rend inerte chimiquement. Le mécanisme de réaction de cette synthèse est assez controversé [36-37]. Cependant, le mécanisme le plus généralement admis est l'oxydation des monomères par le FeCl_3 conduisant à la formation de radicaux cationiques qui se couplent et donnent des dimères après déprotonation. Le potentiel d'oxydation des dimères étant inférieur à celui des monomères, ils sont favorablement réoxydés en radicaux cationiques et peuvent se coupler de nouveau avec d'autres radicaux. Plus la chaîne formée est longue et plus son potentiel d'oxydation est faible, ce qui favorise la réoxydation de celle-ci [30].

Les polymères synthétisés par cette voie sont obtenus à l'état dopé, le potentiel d'oxydation du monomère étant supérieur au potentiel de dopage du polymère [33,38]. Les anions dopants sont principalement sous forme FeCl_4^- ou Cl^- [39-40]. Il faut donc procéder à un lavage avec différents solvants comme le méthanol ou l'acétonitrile pour extraire les ions dopants et obtenir le polymère à l'état neutre. Généralement, après lavage il reste des quantités en fer et en chlore inférieures à 1 % en masse [33-34].

D'autres méthodes chimiques de polymérisation ont été rapportées, telles que l'oxydation par le CuClO_4 , en milieu organique [41] ou encore par le AsF_5 en phase gazeuse [42].

1.1.6.b) Polymérisation par voie électrochimique

Les méthodes électrochimiques de synthèse des polythiophènes sont intensivement utilisées [43-48], car elles permettent une grande précision dans le contrôle de la réaction et donc des propriétés des polymères obtenus. Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques, en utilisant des montages à trois électrodes : une électrode de travail qui sert à oxyder le polymère, une électrode de référence pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode qui permet le passage du courant. La Fig. 1.8 montre les voltampérogrammes cycliques d'électropolymérisation de quelques dérivés de thiophène par voltampérométrie cyclique thiophène (a), 3-méthylthienyl (b) et 3,3'-di(3,4-dioxaheptyl)sexithienyl (c).

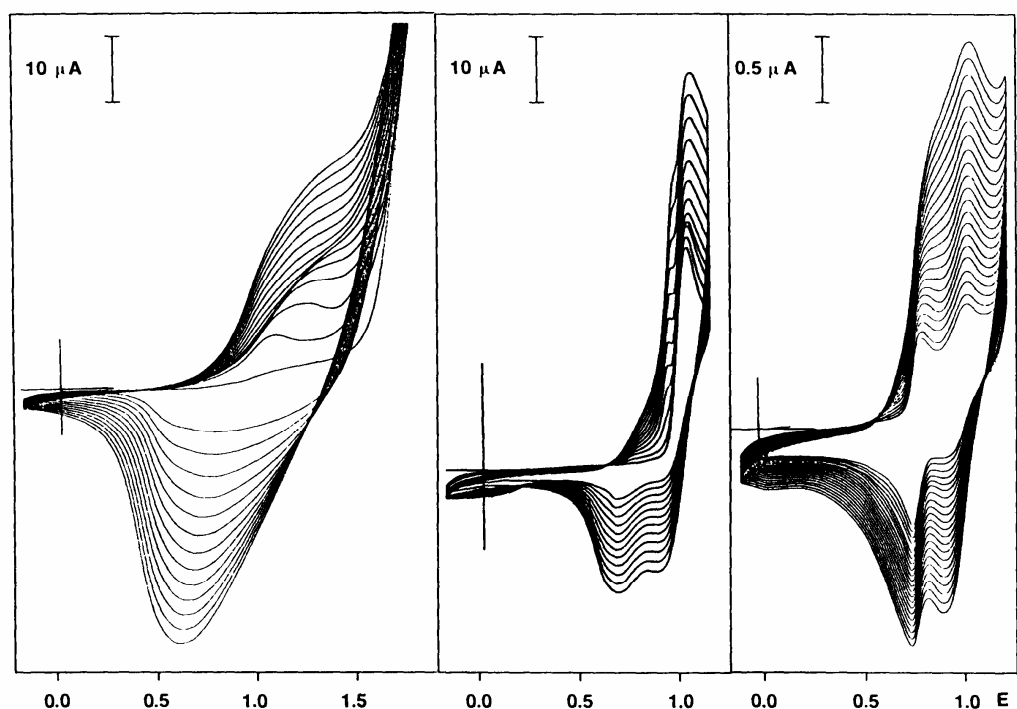


Figure 1.8 : *Electropolymérisation des dérivés de thiophène par voltampérométrie cyclique à $v=100$ mV/s, de gauche à droite 0,1M thiophène dans 0,1M Bu_4NPF_6 / CH_3CN ; $5 \cdot 10^{-4}$ M 3'méthylthienyl in 0,1M Bu_4NPF_6 / CH_3CN ; $2 \cdot 10^{-3}$ M 3',3'''' di (3,4-dioxaheptyl)sexithienyl dans 0,1M Bu_4NPF_6 / CH_2Cl_2 [39, 41].*

Les méthodes électrochimiques les plus couramment employées pour la formation de films de polymères à partir d'une solution de monomère sont la voltampérométrie cyclique (cyclage), la chronopotentiométrie ou la chronoampérométrie. Ces méthodes permettent de contrôler la morphologie des polymères, ainsi que la masse et l'épaisseur déposée. La voltampérométrie cyclique est intéressante pour observer l'état d'avancement de la réaction [49]. Le choix du courant appliqué en chronopotentiométrie permet d'obtenir soit des films minces et homogènes (faibles densités de courant), soit des structures nodulaires (fortes densités de courant) [17, 50, 51]. La synthèse par chronoampérométrie peut être effectuée par une seule étape à un potentiel imposé ou par des étapes successives à différents potentiels et permet d'obtenir des films minces et homogènes [20, 54]. Le mécanisme des synthèses électrochimiques n'est pas sélectif au niveau des couplages structuraux et les polythiophènes synthétisés par électrooxydation présentent 20 à 30% de couplages defectueux avec une proportion importante de couplages ($\alpha \alpha'$) [7, 33, 55]. Ils possèdent des degrés de cristallinité inférieurs aux polythiophènes synthétisés chimiquement [55].

1.1.7) Propriétés chimiques et optiques

Macroscopiquement, les polythiophènes sont des polymères principalement amorphes, bien que des zones cristallines soient observées lorsque les polymères sont particulièrement réguliers [52, 56-58]. Comme il a été observé auparavant, ils se présentent sous différentes formes selon la méthode de synthèse utilisée.

Les synthèses chimiques conduisent à des polymères sous forme de poudres très fines dont les couleurs varient du rouge au noir. Ils sont infusibles et insolubles dans tous les solvants aqueux ou organiques connus [32, 59-62].

Les synthèses électrochimiques donnent lieu à des dépôts de polymères sur les électrodes. Selon les conditions de synthèse, les films peuvent être plus ou moins épais, plus ou moins homogènes macroscopiquement, plus ou moins ordonnés microscopiquement.

De nombreuses techniques sont utilisées pour caractériser les propriétés chimiques et optiques des polythiophènes, ainsi que pour comprendre les mécanismes de conduction et les paramètres qui influencent ces propriétés.

Les spectroscopies de vibration (infrarouge et Raman) permettent d'effectuer des analyses structurales des polythiophènes [51, 63-65]. Elles permettent d'apprécier la régi-régularité du polymère ainsi que sa masse moyenne en mesurant la différence d'aire sous les pics de vibration de déformation hors du plan des liaisons C-H situées en position α et β du soufre [33, 66]. En effet, un polymère régulier ayant un fort degré de polymérisation possède de rares liaisons C-H en α du soufre tandis qu'un polymère pourvu de défauts structuraux (couplages 2,4) possède des liaisons C-H en α du soufre en quantités non négligeables.

Par ailleurs, lorsqu'elles sont utilisées in situ, ces techniques permettent de suivre les changements structuraux qui interviennent lors du dopage des polymères : la délocalisation des porteurs de charges ainsi que leur type (polarons, bipolarons) peuvent ainsi être observés par le décalage des fréquences de vibration des liaisons C=C et C-C [20, 64, 67]. Ces études ont mis en évidence la prépondérance de la conformation quinoïdale de la chaîne lorsque le polymère est dopé [68]. La désactivation de certains polythiophènes lors de dopages successifs a aussi été étudiée par spectroscopie in-situ [68-70]. Ces auteurs ont mis en évidence l'apparition de bandes de vibration C-O et C=O, et ont proposé des mécanismes de rupture de conjugaison par l'attaque d'eau ou des solvants organiques utilisés comme électrolytes (acétonitrile, carbonate de propylène).

1.1.8) Polypyrrole

Si le premier polypyrrole (PPy) a été synthétisé en 1916 par oxydation chimique du pyrrole [72], il a fallu attendre 1968, pour que Dall'Olio et al. [71] réalisent la première polymérisation du pyrrole par voie électrochimique en milieu sulfurique. Ils obtiennent le noir de pyrrole (pyrrole black) sous forme d'un dépôt noir insoluble et poudreux, sur une électrode de platine, avec une conductivité électrique de ce polymère de 8 S/cm.

Dès 1979, les propriétés électriques de ces polymères suscitent de nombreuses recherches. Diaz et al. [72], avaient préparé les premiers films auto-supportés, facilement détachables de l'électrode, stables à l'air, ayant une conductivité de 100 S/cm.

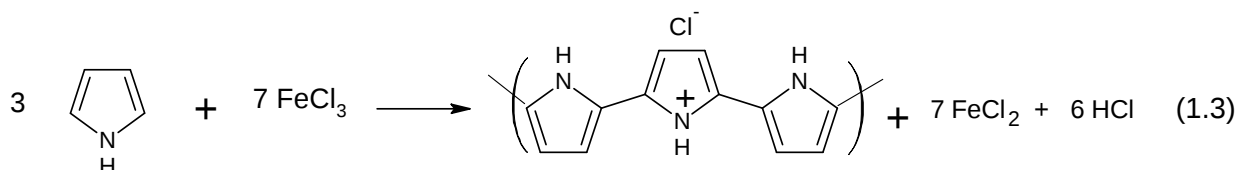
1.1.9) Méthodes de synthèse

La synthèse du polypyrrole peut être réalisée chimiquement ou électrochimiquement. La synthèse chimique conduit fréquemment à l'obtention d'un polymère poudreux peu conducteur et peu soluble. En revanche par la polymérisation électrochimique, des films d'épaisseur variable (quelques dizaines de nanomètres à quelques millimètres) sont obtenues.

1.1.9.a) Synthèse par voie chimique

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire [72]. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution (différents solvants sont possibles : eau, benzène, éthanol [73,74], acide sulfonique [75] ...), en y ajoutant un agent oxydant (FeCl_3 , persulfate d'ammonium, Cu^{2+} , AlCl_3 , Ag^+ ...). Dans un milieu suffisamment oxydant [76,77], le pyrrole se polymérise en se liant par la position α en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est chargé positivement, l'électroneutralité étant assurée par la présence d'un anion, le polymère obtenu est directement sous forme dopée.

Les mécanismes de polymérisation du pyrrole sont complexes [78], on peut en donner un schéma simplifié (1.3) correspondant à la réaction de polymérisation du pyrrole en présence de FeCl_3 [79].



1.1.9.b) Synthèse par voie électrochimique

Parmi les méthodes de synthèse des polypyrroles, la procédure d'oxydation électrochimique est la plus utilisée pour former un film mince uniforme [80]. La solution d'électrolyte contient simplement le monomère et un sel ou un acide servant d'électrolyte support. La couche mince croît à la surface de l'électrode dans son état conducteur, ce qui permet le transfert de charge nécessaire à la poursuite du processus de croissance. Des épaisseurs importantes, peuvent être obtenues par des techniques galvanostatique, potentiostatique ou potentiodynamique.

L'électropolymérisation anodique offre plusieurs avantages :

- l'absence de catalyseur (méthode propre),
- le greffage direct du polypyrrole sur un substrat,
- le contrôle de l'épaisseur par le contrôle de la quantité d'électricité utilisée pour la synthèse.

1.1.10) Solubilité des polypyrroles

Quelque soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique [81-83], la solubilité de polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de réticulation. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques ou aqueux usuel [84].

Toutefois des travaux effectués ont montré que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir [85].

1.1.11) Principales applications de polypyrrole

Le domaine des applications des polymères conducteurs et plus particulièrement le polypyrrole est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques que nous pouvons obtenir avec ces systèmes : textiles conducteurs, haut-parleurs transparents [86], microlithographie, accumulateurs électrochimiques, détecteur d'ions, capteurs bioélectrochimiques, et dans le domaine de la protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtements).

1.2) Généralité sur le bioxyde de manganèse (MnO_2)

Le bioxyde de manganèse est très utilisé comme matériaux d'électrode dans les piles sèches comme les piles alcalines et les piles Zn-Cd. En 1976, le bioxyde de manganèse est aussi utilisé comme matériau d'électrode de supercondensateur. MnO_2 est utilisé comme catalyseur pour la

préparation du dioxygène à partir de chlorate de potassium. Il est aussi utilisé dans la production de permanganates comme KMnO_4 . Il est largement utilisé comme oxydant en chimie organique, par exemple, pour l'oxydation des alcools allyliques

1.2.1) Propriétés structurales de bioxyde de manganèse

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

Parmi les nombreuses variétés de bioxyde de manganèse, on trouve le bioxyde de manganèse naturel ou synthétique avec des compositions chimiques $\text{MnO}_{1,5} - \text{MnO}_2$, en dépendent de la présence de cations, d'anions d'hydroxyde, ou de molécules d'eau insérés dans la structure.

1.2.2) Variétés allotropiques de MnO_2

Les oxydes de manganèse existent sous plusieurs formes allotropiques

1.2.2.a) $\beta\text{-MnO}_2$ (pyrolusite)

De structure rutil avec une symétrie tétragonale, la pyrolusite est caractérisée par des empilements d'octaèdre distordus MnO_6 , partagent leurs arêtes. Les octaèdres vides organisés en files forment des tunnels. De façon plus générale, on peut décrire cette structure comme un empilement compact oxygéné de type ABAB dont la moitié des sites octaédriques est occupée par des ions Mn^{4+} . Il est à noter que la pyrolusite est la seule variété de bioxyde de manganèse dont la structure est la même dans un grand domaine de température. Une vue de la structure du bioxyde de manganèse $\beta\text{-MnO}_2$ est présentée sur la Fig. 1.9. Le groupe d'espace de la pyrolusite est $P4_2/mnm$, et les valeurs des paramètres structuraux sont : $a = b = 4,404 \text{ \AA}$, $c = 2,873 \text{ \AA}$ [87].

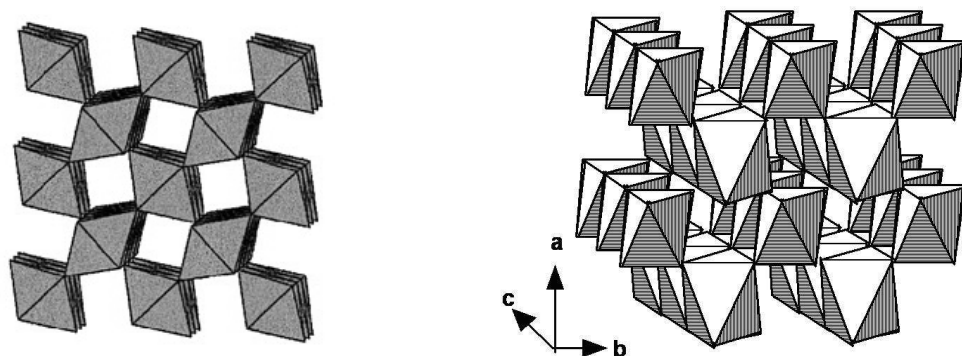


Figure 1.9 : *Structure cristallographique de β -MnO₂.*

1.2.2.b) *R-MnO₂ (ramsdellite)*

La ramsdellite se cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace *Pnma*. Les paramètres cristallographiques de cette phase sont : $a = 4,462 \text{ \AA}$, $b = 9,342 \text{ \AA}$, $c = 2,858 \text{ \AA}$ [88]. La ramsdellite est caractérisée par des doubles rangées d'octaèdres MnO₆, reliées entre elles par des arêtes communes.

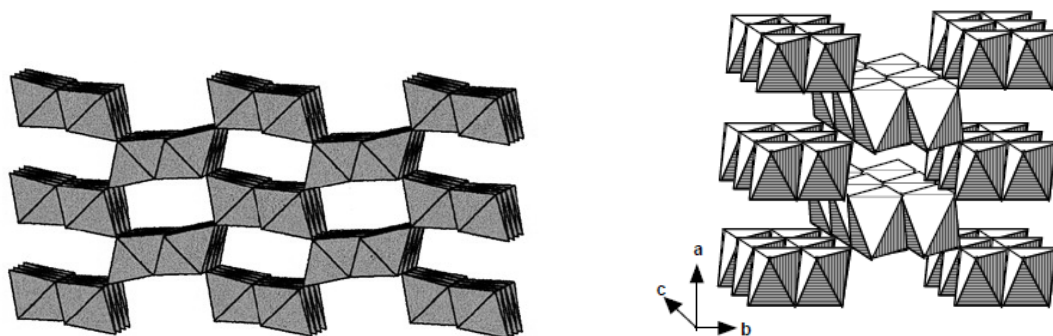


Figure 1.10 : *Structure cristallographique de R -MnO₂.*

Des tunnels de sites inoccupés ont une section de la taille de deux octaèdres à arête commune (Fig. 1.10). Ce minéral est très instable structuralement. Rossouw et al. [89] ont synthétisé ce matériau par action d'un acide à 95°C sur la phase spinelle Li₂Mn₄O₉, sans obtenir une phase parasite apparente, mise à part une possible présence en faible quantité de pyrolusite.

1.2.2.c) *γ -MnO₂ (nsutite)*

La nsutite ou NMD « Natural Manganese Dioxide », est un minéral très répandu à travers le monde [90]. Il se caractérise par une intercroissance aléatoire de pyrolusite et de ramsdellite. Dans tous les cas, les intercroissances sont telles qu'elles induisent une phase non stoechiométrique

MnO_{2-x} [91-92]. La proportion de l'une et l'autre phase est variable suivant la provenance du minéral. De ce fait, on constate des valeurs de x très variable ($0 < x < 0,1$). Ce matériau est le plus étudié du fait de son abondance et de ses propriétés électrochimiques [93]. Pour augmenter les performances électrochimiques des NMD, un nombre important de procédés industriels chimiques ou électrochimiques ont été brevetés permettant la synthèse de matériaux appelés CMD « Chemical Manganese Dioxide » ou EMD « Electrochemical Manganese Dioxide » [94-97]. Ces matériaux possèdent une symétrie hexagonale, mais ils sont en général peu cristallisés, et ils sont toujours la résultante d'une intercroissance pyrolusite-ramsdellite (Fig. 1.11). Une proportion importante de pyrolusite fait chuter les performances de ces matériaux.

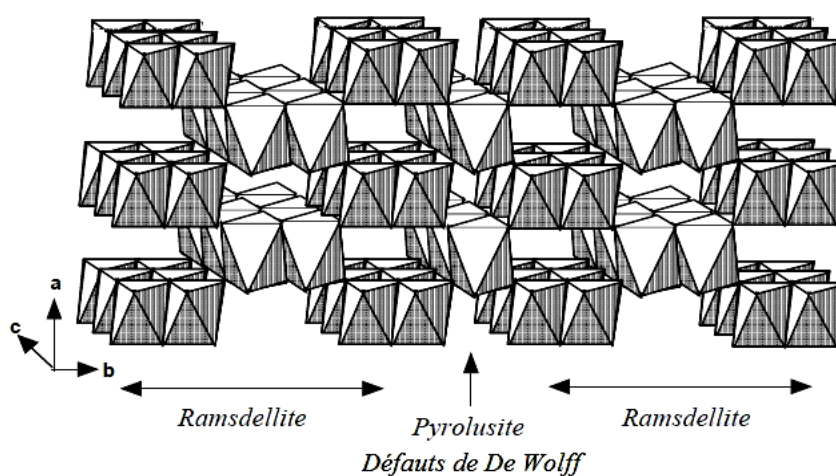


Figure 1.11 : Structure cristallographique de $\gamma\text{-MnO}_2$ [97].

1.2.2.d) $\alpha\text{-MnO}_2$

La variété $\alpha\text{-MnO}_2$ est un terme générique retenu pour décrire les phases $\text{A}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ avec A : Ba^{2+} pour l'hollandite, K^+ pour la cryptomélane, Pb^{2+} pour la coronadite, NH_4^+[98, 99]. Ces matériaux possèdent de larges tunnels de sites vacants de section quatre fois plus grande que ceux de la pyrolusite, où s'insèrent les cations A^{n+} (Fig. 1.12). Plusieurs auteurs [100] ont décrit ces phases comme des bons matériaux d'électrode pour les batteries au lithium. Selon la nature du cation A^{n+} , l'activité électrochimique de ces composés souvent importante à la première décharge, évolue entre 120 et 170 mAh/g à faible densité de courant, après stabilisation structurale.

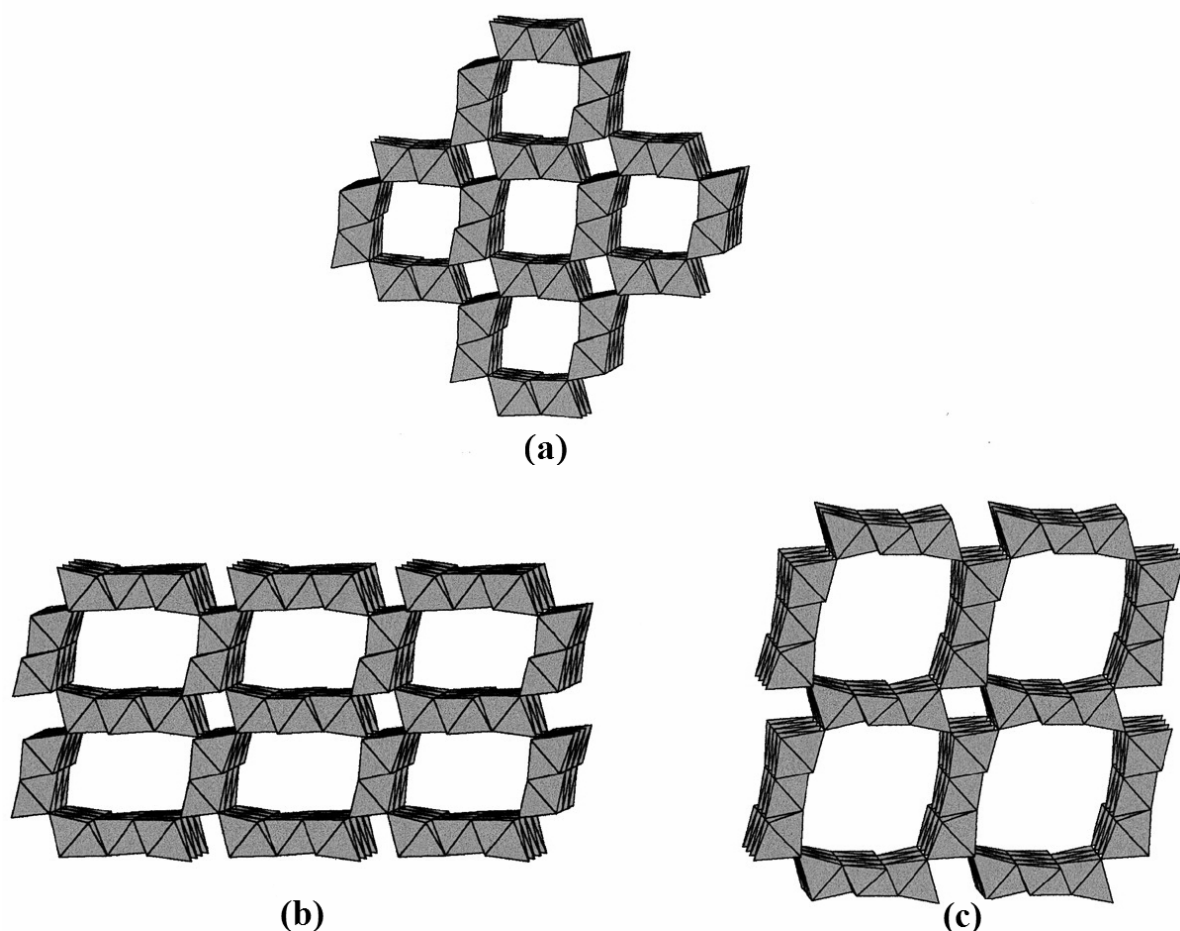


Figure 1.12 : *Structure cristallographique de α -MnO₂ : hollandite (a), romanéchite (b) et todorokite (c)*

1.2.3) Calcul du coefficient de diffusion des protons dans le MnO₂

Le comportement des générateurs électrochimiques comportant une électrode positive de γ -MnO₂, ne peut être correctement interprété [101], que si l'on connaît la valeur du coefficient de diffusion D_{H^+} du proton dans cet oxyde. En effet, lors d'une réaction cathodique la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} n'est possible que dans la mesure où des protons provenant de l'électrolyte peuvent s'insérer dans le réseau cristallin. Toutefois, les nombreux travaux qui ont porté sur ce sujet conduisent à des résultats très différents les uns des autres et allant de 10^{-8} à $10^{-23} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Parmi ces chercheurs citons Scott et al. [102], qui ont choisi une valeur arbitraire, $D_{H^+} = 1,2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$, Gabano et al. [103], qui en mesurant la surface par la méthode Brunauer- Emmett-Teller (BET) ont obtenu $D_{H^+} = 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$. Atlung et Jacobsen [104], qui en donnant une valeur $D_{H^+} = 2,6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ par la même méthode, ont bien indiqué qu'elle était mal adaptée quant à la détermination de la surface électroactive. Malati et al. [105], qui en critiquant aussi l'utilisation dans ce cas de la méthode BET et en supposant que les grains de MnO₂ sont sphériques ont obtenu des valeurs de

D_{H^+} comprises entre 10^{-12} et 10^{-13} cm^2/s , tandis que Laragne et Brenet [106] qui ont fait une réduction chimique des grains de MnO_2 en suspension dans une solution réductrice ont trouvé $D_{H^+} = 10^{-8}$ cm^2/s . Mais dans le cas des piles, le réducteur ne se trouve pas en contact direct avec toute la surface réelle des grains de $\gamma\text{-MnO}_2$, et la surface active est la surface de contact avec le carbone qui apporte H^+ et e^- nécessaires si la réduction. La surface active de la réaction électrochimique est donc beaucoup plus faible que la surface active de la réaction chimique de Laragne et Brenet [107]. Pour tenter d'obtenir la valeur de D_{H^+} dans $\gamma\text{-MnO}_2$ sans être obligé de déterminer la surface réelle active des échantillons de cet oxyde, Kahil et al. [108] ont mesuré par résonance magnétique nucléaire (RMN) le temps de relaxation et l'énergie d'activation correspondant au saut du proton dans le réseau d'oxyde.

Le circuit électrique équivalent de la réaction d'insertion dans une seule étape est présenté sur la Fig. 1.13. R_Ω est la résistance de la portion d'électrolyte comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, R_{tc} est la résistance de transfert de la réaction d'insertion et C_{dc} est la capacité de double couche. Le paramétrage en pulsation des impédances de diffusion restreinte ne dépend pas de la surface active de l'électrode, mais dépend fortement de la géométrie d'insertion. Lors de la réduction l'insertion des protons se fait selon une géométrie plane ou sphérique selon Diard et al. [109].

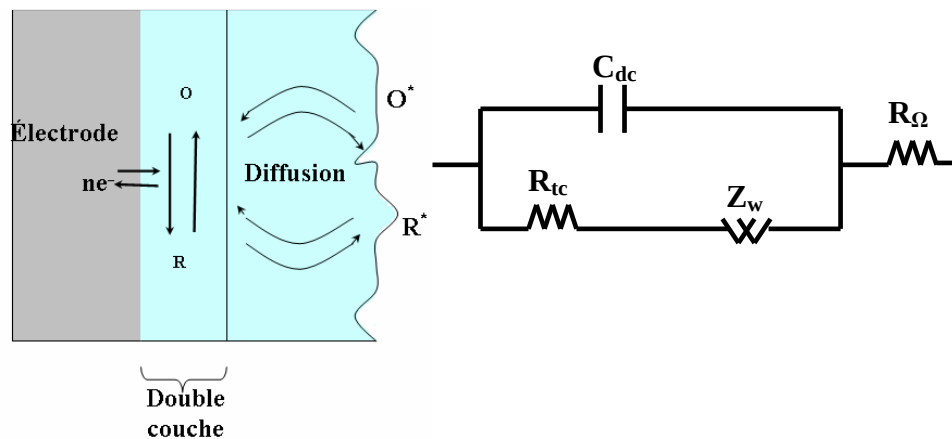


Figure 1.13 : Processus électrochimique qui inclut le transfert d'électron et la diffusion à travers l'électrode avec son circuit équivalent.

1.2.4) Réduction de bioxyde de manganèse en milieu alcalin

D'après le diagramme de Pourbaix [110] du métal de manganèse (Fig. 1.14), l'activité électrochimique des oxydes de manganèse est liée aux phénomènes d'insertion/désinsertion protonique.

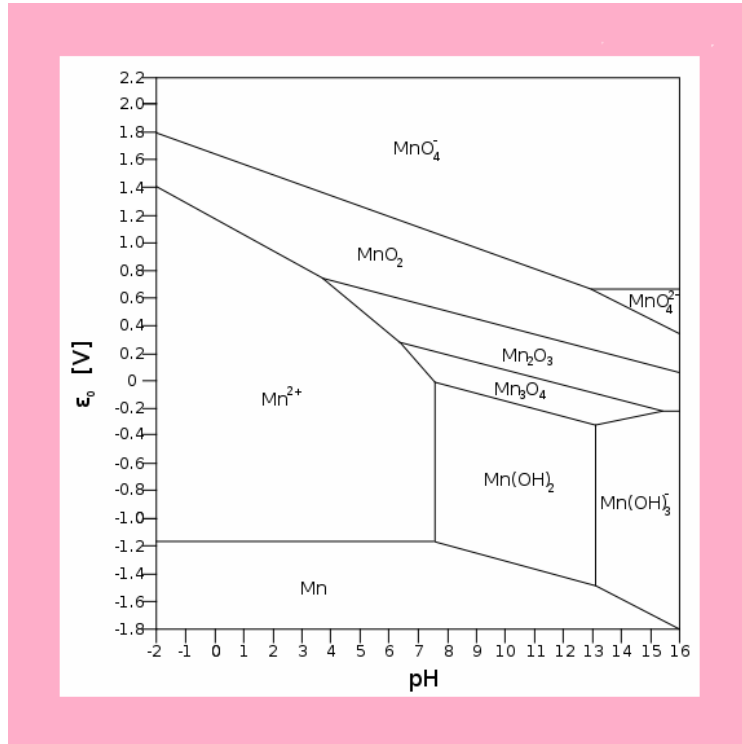


Figure 1.14 : Diagramme de Pourbaix du manganèse [110].

Les variétés de bioxyde de manganèse sont très utilisées comme matériaux d'insertion pour la charge et la décharge des générateurs de courant particulièrement pour les piles alcalines [111]. La réaction globale de décharge du bioxyde de manganèse en solution alcaline peut s'écrire selon l'équation suivante :

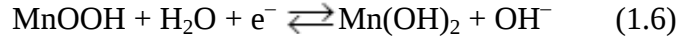


Selon les courbes de décharge galvanostatique réalisées par Kozawa et al. [112], le potentiel décroît de façon continue entre environ +0,34 et -0,36 V/ENH (KOH 9M, 25°C). Kozawa et al. [113, 114] attribuent cette évolution à une insertion des protons, apportés par l'eau de l'électrolyte aqueux, dans la maille ionique de MnO_2 selon la réaction de réduction à un électron :



Le potentiel s'aplatit alors, à partir de 0,36 V/ENH (KOH 9M, 25°C), la décharge se

produit selon une autre réaction proposée comme étant la réduction à un électron de manganite :



L'augmentation de la température et celle de la concentration en OH^- accélèrent les vitesses de réaction de ces deux étapes, surtout dans le cas de la seconde.

La première réaction de réduction à un électron est appelée communément mécanisme proton-électron ou encore insertion protonique. L'oxyde peut être décrit par un mélange d'ions Mn^{4+} , Mn^{3+} , O^{2-} et OH^- . Le déplacement des protons est assuré par les interactions avec les ions oxydes, celui des électrons par des ions Mn^{4+} (Fig. 1.15). Le diamètre de l'atome d'hydrogène est assez petit ($r_{\text{H}^+} = 0,86 \cdot 10^{-15} \text{ m}$) pour ne pas conduire à une modification des structures ($r_{\text{O}^{2-}} = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}$) et ($r_{\text{OH}^-} = 1,53 \cdot 10^{-9} \text{ m}$) lors de l'insertion [90]. La réaction d'insertion a lieu en phase homogène [112-114], elle est alors réversible. Le potentiel d'électrode peut être déterminé pour tout état d'équilibre dans la phase homogène à partir du rapport $[\text{Mn}^{3+}]/[\text{Mn}^{4+}]$.

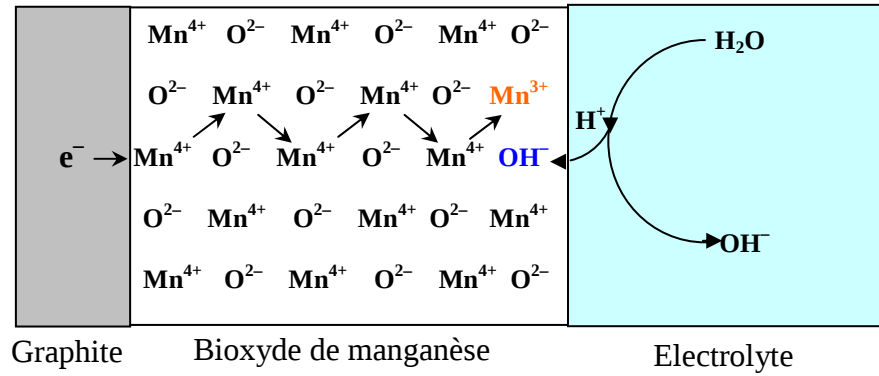
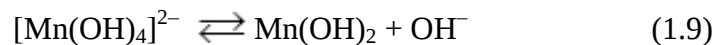
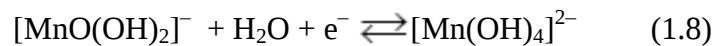


Figure 1.15 : Diagramme schématisant le mécanisme de réduction de MnO_2 en solution alcaline.

La seconde étape de réduction de MnO_2 est un processus hétérogène où deux phases solides distinctes MnOOH et $\text{Mn}(\text{OH})_2$ coexistent. Il s'agit d'un mécanisme de dissolution précipitation durant lequel les ions Mn^{3+} partent en solution et le $\text{Mn}(\text{OH})_2$ se précipite. Le mécanisme proposé pour cette deuxième étape est [112, 114] le suivant :



Kozawa et al. [112-114] ont montré que la réduction de β - MnO_2 en solution alcaline procède selon les mêmes mécanismes que dans le cas des γ/ε - MnO_2 , les potentiels de réduction étant cependant décalés négativement de 0,12 à 0,17 V [112-114]. Toutefois, selon Bode et Schimer [115], le β - MnO_2 ne permet pas d'intercaler les protons et est, de ce fait, contraint à être réduit selon une réduction à deux électrons. Cette dernière observation est confirmée par les expériences faites en voltampérométrie à faible vitesse de balayage en milieu alcalin par J. McBreen [116]. Selon ce dernier, le potentiel mesuré, lequel diminue de manière continue lors de la décharge des MnO_2 en milieu alcalin, peut être considéré comme étant un potentiel mixte de la réduction simultanée de β - MnO_2 en Mn_3O_4 (hausmanite) et de Mn_3O_4 en $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Le plateau d'équilibre de potentiel, observé lors de la deuxième réduction à un électron en solution alcaline, est le même que celui de β - MnO_2 et γ - MnO_2 .

Le mécanisme proposé par Kozawa et al. [112-114] confirmé aussi par Ruetschi [117], est toutefois reconnu par la communauté scientifique, et permet d'expliquer les limites de rechargeabilité dans les bioxydes de manganèse.

1.2.5) Défauts structuraux et chimiques

L'insertion protonique nécessite un mouvement des protons, la présence de défauts au sein de la maille cristallographique perturbe cette insertion et ainsi l'activité électronique des oxydes de manganèse. Cette activité varie selon leur nature. Deux types de défauts sont à prendre en compte pour les MnO_x , les défauts structuraux (désordre de De Wolff et micromaclage) [118-119] et les défauts chimiques.

1.2.5.a) Défauts structuraux

Les MnO_x sont des matériaux difficiles à caractériser car il existe une grande variété de formes de degrés d'oxydation différents (Mn_2O_3 , MnO_2 , MnOOH ...) ayant elles mêmes des formes allotropiques distinctes.

Il existe un grand nombre de structures cristallines différentes pour le MnO_2 (pyrolusite, nsutite, ramsdellite...) elles peuvent toutefois être considérées comme les dérivées d'une même structure. Une forme cristalline peut, de ce fait être transformée en une autre selon une évolution continue de ses paramètres de maille. Par exemple, le chauffage d'un cristal de ramsdellite le rend moins stable thermodynamiquement, ce qui a pour effet de progressivement le transformer en pyrolusite. Les deux types de désordres structuraux peuvent être alors évolués par les paramètres suivants : le désordre de De Wolff (Pr%) et le micromaclage (Tw%).

Le désordre de De Wolff [118] traduit l'intercroissance régulière des réseaux de pyrolusite et de ramsdellite au sein d'une même structure cristalline. Il est généralement évalué en considérant le taux de pyrolusite (P_r) ou de ramsdellite (P_R) de la structure cristalline considérée. P_r est la probabilité d'occurrence que la couche suivante soit de type rutile. $P_r=0$ pour la ramsdellite, $P_r=1$ pour β - MnO_2 et $0 < P_r < 1$ pour γ - MnO_2 (structure mal définie). Ce modèle, présenté pour la première fois en 1959 par De Wolff, tendait à expliquer la grande diversité des diagrammes de rayons X des structures γ/ε - MnO_2 . Il suffit à expliquer un bon nombre de spectre de rayons X de CMD (bioxyde de manganèse chimique), mais l'explication est insuffisante pour l'EMD (bioxyde de manganèse électrolytique) [120].

Pannetier [119] propose une trentaine d'années plus tard une amélioration du modèle de De Wolff en y ajoutant la notion de micromaclage, c'est-à-dire de l'association suivant des orientations géométriques précises, de plusieurs mailles de ramsdellite orthorhombique dans un même édifice cristallin.

Ce défaut concerne principalement les EMD, ces bioxydes de manganèse, en particulier ceux synthétisés de façon rapide (en imposant un courant anodique élevé), présentant généralement une texture fibreuse axée selon les directions [021] et/ou [061]. Les plans (021) et (061) correspondants permettent en effet un maclage de la structure cristalline peu coûteux en énergie (Fig. 1.16). La matrice anionique est inchangée, seul le réseau cationique voit sa symétrie se modifier d'orthorhombique à pseudo hexagonale.

1.2.5.b) Défauts chimiques

Il faut également prendre en compte les défauts chimiques tels que la présence de lacunes ou d'ions Mn^{3+} dans le réseau des Mn^{4+} (défauts de Ruetschi). De plus, les formes γ et ε - MnO_2 ne sont généralement pas stoechiométriques et contiennent de l'eau dans leur structure. Leur formule chimique s'écrit $MnO_x \cdot mH_2O$ où x compris entre 1,92 et 1,98. Ainsi, il ne s'agit pas à proprement dite de bioxyde de manganèse.

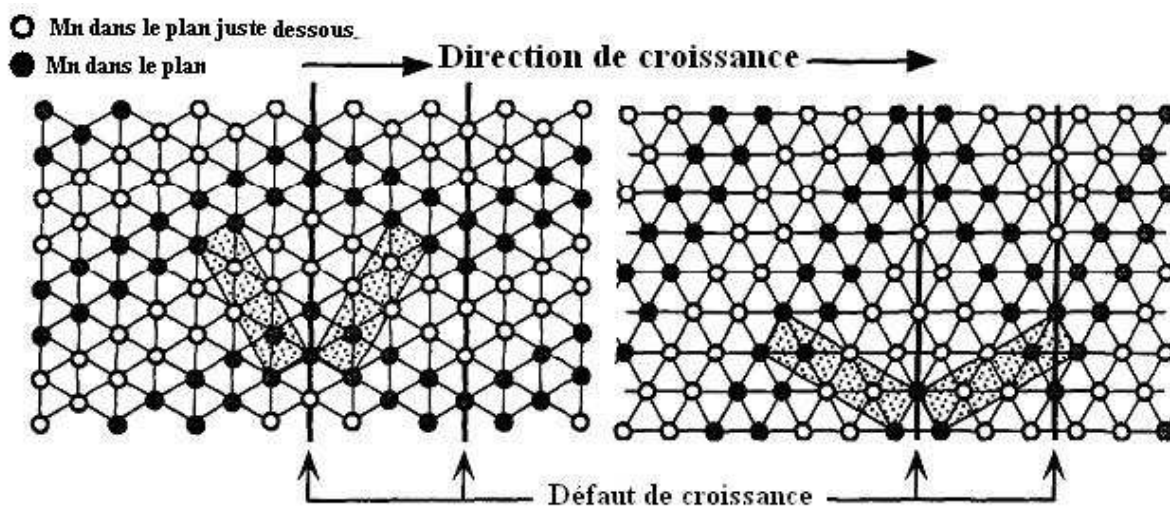


Figure 1.16 : Représentation schématique du micromaillage de la maille de ramsdellite selon la projection (021) et (061) des atomes de Mn seuls dans le plan (b, c). Les ronds pleins sont les atomes de Mn dans le plan, les ronds vides sont les atomes Mn dans un plan juste dessous. [120].

La présence de molécules d'eau favorise le mouvement des protons et de ce fait l'insertion protonique. Le traitement à haute température de ces EMD peut générer la phase β - MnO_2 qui est également un bon conducteur protonique [120, 121].

1.2.6) Electrodes à oxygènes

Les électrodes utilisées pour la réduction de l'oxygène sont des électrodes dites volumiques développant une surface catalytique largement supérieure à leur surface géométrique, c'est-à-dire que le catalyseur se présente sous forme de petites particules de diamètre inférieur à une dizaine de nanomètres, dispersées sur un support conducteur électronique. Sa conception doit être optimisée pour permettre d'obtenir des surtensions cathodiques les plus faibles possibles.

1.2.6.a) Réduction sur le platine

Le Platine est le catalyseur le plus largement étudié car bien que d'un prix très élevé, il est et restera longtemps le meilleur, ou plutôt le moins mauvais catalyseur de la réduction de l'oxygène en milieu alcalin. Ce catalyseur est utilisé sous forme de polycristaux ou monocristaux massifs, il est utilisé aussi sous forme d'un film ou de nanoparticules sur le carbone ou enrobées dans des polymères organiques conducteurs.

1.2.6.b) Mécanismes réactionnels de réduction sur platine

La réduction de l'oxygène est une réaction multielectroniques qui met en jeu plusieurs réactions intermédiaires et une étape déterminante limitant la cinétique.

Les premières études sur la cinétique de réduction de l'oxygène sur le platine massif dans des solutions alcalines ont débuté dès la fin des années 1960 avec les travaux pionniers de Damjanovic et al. [122,123]. Ces travaux mettent en lumière le fait que la réduction de l'oxygène fait appel à des réactions électrocatalytiques de surfaces contrôlées en grande partie par des phénomènes d'adsorption et de désorption. Ils portent essentiellement sur l'étude du rôle du peroxyde d'hydrogène dans la réduction de l'oxygène en solution de KOH (0,1 mol/l) grâce à l'utilisation d'une électrode disque et anneau. Ces auteurs concluent à l'existence de deux processus parallèles : dans l'un, le peroxyde d'hydrogène est un intermédiaire réactionnel qui est ensuite partiellement réduit en OH^- , dans l'autre, l'oxygène est réduit directement en OH^- .

Par suite, d'autres auteurs reviennent sur l'étude de la réaction de réduction de l'oxygène pour tenter de comprendre l'orientation de la réaction soit vers le mécanisme direct avec formation d' OH^- , soit vers le mécanisme indirect avec un passage par l'ion de peroxyde d'hydrogène HO_2^- .

Appelby et Savy [124] proposent un schéma réactionnel avec une étape d'électrosorption d' O_2 sur le platine. Cette première étape est suivie, soit par une réduction directe à 4 électrons pour donner l'ion hydroxyde, soit par réduction à 2 électrons pour donner l'ion peroxyde qui peut se réduire de nouveau par échange de 2 électrons ou bien diffuser en solution (Fig. 1.17). Ils mettent en avant le fait que la charge statistique peut ne pas être égale à 1 et que HO_2^- peut se décomposer à la lumière ou sur des catalyseurs métallique pour former de l'oxygène et des ions hydroxydes ou bien diffuser en solution.

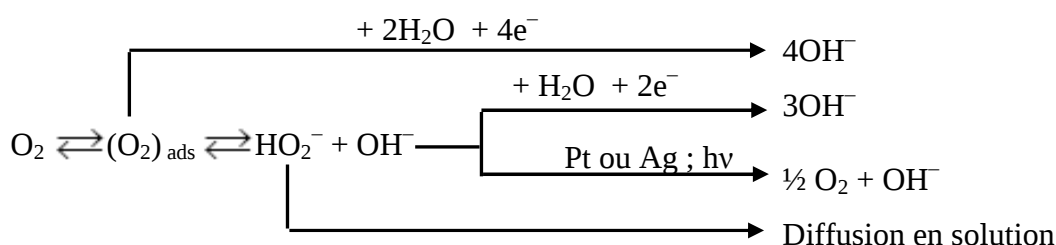
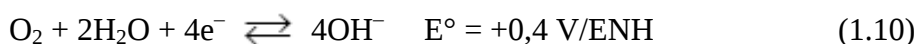


Figure 1.17 : Mécanisme réactionnel de la réaction de la réduction de l'oxygène proposé par Appelby et Savy [147]

Yeager [125] propose également les deux mêmes équations :

-A- Soit une réduction directe à 4 électrons



-B- Soit une réduction partielle à deux électrons conduisant à l'ion peroxyde d'hydrogène :



suivie soit de la réduction à deux électrons de ce dernier selon :



- Soit d'une réaction de dismutation:

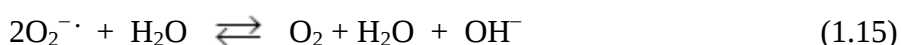


Notons que la somme des réactions (1.11 et 1.12) est équivalente à la réaction directe à 4 électrons (Fig. 1.17). Il en est de même pour la somme de réaction (1.11) multiplié par 2 et de la réaction (1.13).

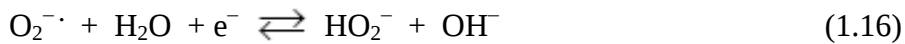
Yeager [125] souligne que la distinction entre les deux mécanismes réactionnels (1.10 ou 1.11) peut sembler un peu marginale. De plus, il met en évidence la présence d'espèces intermédiaires sur graphite telle que les superoxydes $\text{O}_2^{\cdot-}$, les ions peroxydes HO_2^- et le dioxygène O_2 adsorbés à la surface du platine qui ont une durée de vie très courte et qui sont présents dans les deux mécanismes réactionnels (Fig. 1.18). Dans le cas du mécanisme (I), les HO_2^- adsorbés à la surface des sites d'adsorption est favorisée et/ou que la cinétique de désorption des HO_2^- est plus lente que la durée de vie des HO_2^- adsorbés. Yeager [150] indique que la réduction à un électron de O_2 en $\text{O}_2^{\cdot-}$ est réversible et elle est indépendante de la surface de l'électrode et s'écrit :



cette réaction peut être suivie soit par une réaction de dismutation :



ou par la réaction de réduction suivante



L'espèce $\text{O}_2^{\cdot-}$ a été détecté électrochimiquement lors de la réaction de O_2 , sa durée de vie a été estimée à 200 secondes dans la soude 2M à 20°C.

Mécanisme II Mécanisme I

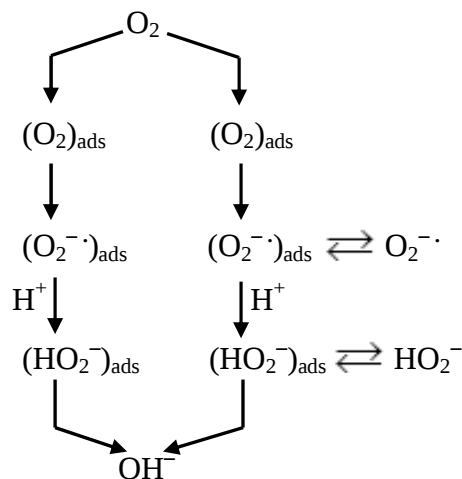


Figure 1.18 : Diagramme réactionnel de la réduction de l'oxygène proposé par Yeager [125].

L'utilisation de l'électrode à disque et anneau (Pt-Pt) [126-128] a permis de calculer la quantité d'ion peroxydes formés par rapport à celle des ions OH^- . Dans la solution alcaline pure et diluée le processus est caractérisé par la production d'une faible proportion de peroxydes :

Les pourcentages d' H_2O_2^- formés sont de l'ordre de 4% à 6% sur platine massif. Par contre, ces valeurs augmentent fortement lorsque la concentration de l'électrolyte augmente au dessus de 30%, ceci est dû à la probable d'adsorption compétitive des ions OH^- et des ions HO_2^- formés à la surface du platine.

En 1992 Kinoshita [129] propose un schéma réactionnel général (Fig. 1.19) pour la réduction de l'oxygène en solution alcaline.

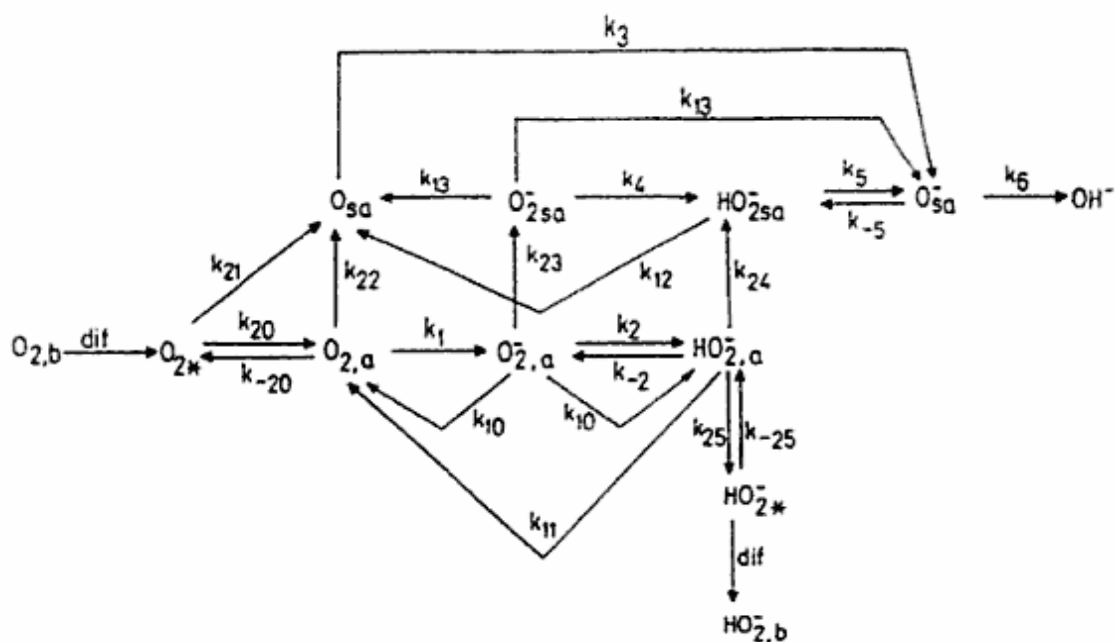


Figure 1.19 : Schéma général de la réduction de l'oxygène en milieu alcalin [129],

a : adsorbé à la surface de l'électrode

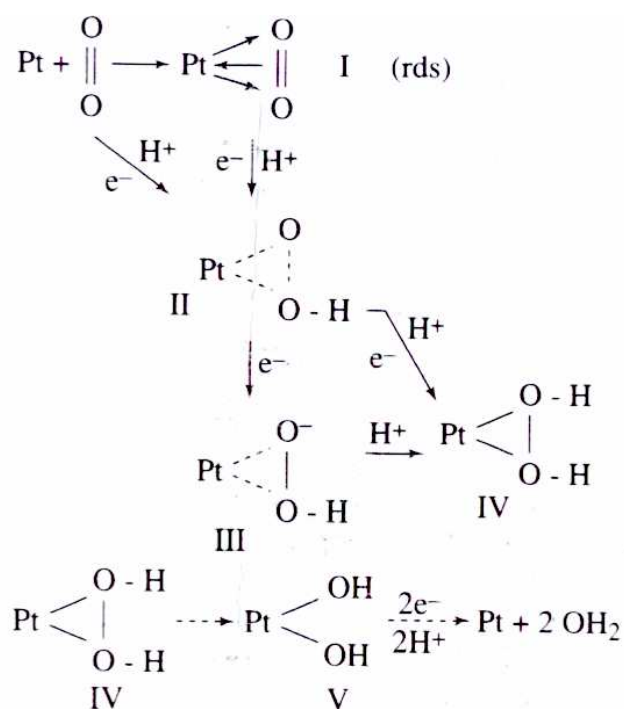
b : en solution

sa : fortement adsorbé

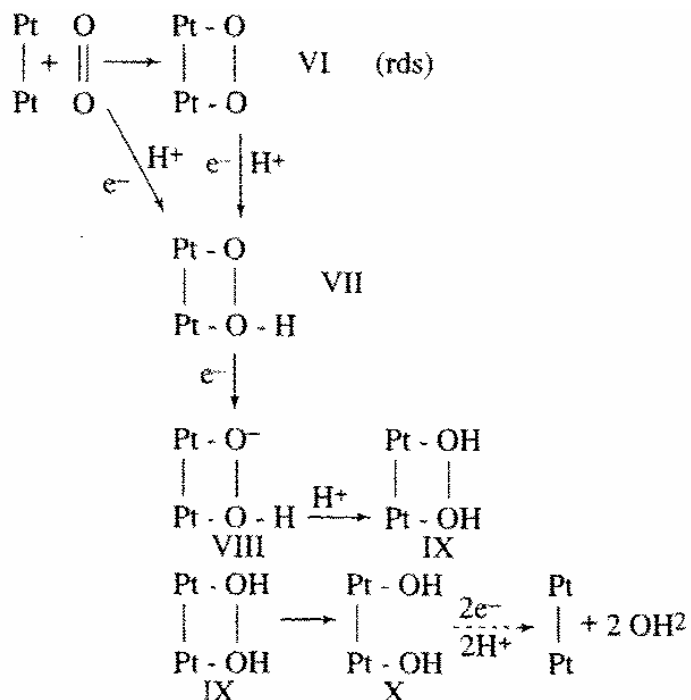
** : au voisinage de la surface de l'électrode.*

En 1993 Clouser et al. [130] proposent deux mécanismes de réduction d' O_2 à 4 électrons sur Pt, qui diffèrent seulement par le nombre de sites d'adsorption, avec une première étape de chimisorption la molécule d' O_2 à la surface de platine (Fig. 1.20).

Yeager et al. [129, 130] admettent que la protonation de l'oxygène a lieu avec l'espèce H^+ en milieu acide et avec H_2O en milieu basique, mais que les mécanismes sont similaires dans deux milieux. Dans chaque cas, l'étape déterminante pour la cinétique est l'adsorption d' O_2 à la surface du platine et cette réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en O_2 .



A diagram showing a double bond between two carbon atoms (represented by circles). Each carbon atom is also bonded to two other atoms, represented by the letter 'M'.



37

1.2.5.c) Réduction sur MnO_x

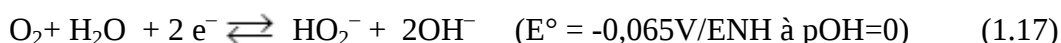
Les bioxydes de manganèse sont des matériaux très prometteurs du fait de leur faible coût, de leur bonne activité catalytique vis-à-vis de la réduction du dioxygène en milieu alcalin et de leur forte stabilité électrochimique dans le temps [131-134]. Plusieurs études ont été réalisées, par exemple explorant l'effet catalytique de différentes propriétés des MnO_x , telles que la phase cristallographique ou le degré d'oxydation du manganèse [135-137]. Moins d'études traitent de l'activité vis-à-vis de la RRO (réaction de réduction d'oxygène) des catalyseurs d'oxydes de manganèse dispersés sur carbone [131]. Selon M.L. Calegaro et al. [138] elle augmente avec le chargement en manganèse. De plus, la capacité des oxydes de manganèse à emmagasiner ou à délivrer de fortes charges dans une courte durée, peut être utilisée avantageusement dans les cathodes de piles à combustible.

1.2.5.d) Mécanismes réactionnels de réduction sur MnO_x

Les propriétés électrochimiques en milieu alcalin des bioxydes de manganèse ont été résumées pour la première fois par Bernet [139]. L'activité électrochimique des oxydes de manganèse vis-à-vis de la réduction du dioxygène en milieu alcalin est due à la présence d'atomes d'hydrogène H et de groupe OH^- à leur surface. Plusieurs auteurs, tels que Kozawa et Yeager [112] ont proposé un mécanisme réactionnel de la réduction du dioxygène sur les MnO_x . Cependant, plusieurs zones d'ombre restent encore à élucider. Ces incertitudes sont principalement dues à la complexité de la chimie de ces matériaux. Les espèces MnO_2 , Mn_2O_3 et Mn_3O_4 , aussi bien hydratées qu'anhydres, peuvent en effet très bien coexister. Comme il a été précisé précédemment, chacune de ces espèces existe sous une grande variété de structures cristallographiques différentes, pour lesquelles les propriétés électrocatalytiques peuvent varier [140].

La réduction d' O_2 sur les oxydes de manganèse en milieu alcalin est proposée par plusieurs auteurs [134, 135, 138] comme étant une réduction à deux électrons des molécules d' O_2 formant des ions radicalaire superoxydes $O_2^{\cdot -}$ et l'ion radicalaire peroxydes d'hydrogène $HO_2^{\cdot -}$ [178] les quels sont ensuite décomposés. Les dioxydes de manganèse sont proposés comme participant à la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) selon une première étape d'insertion protonique, formant des $MnOOH$, des H_xMnO_2 de manière plus générale [179]. Néanmoins, le mécanisme réactionnel de l'RRO, en particulier l'adsorption des molécules d' O_2 , reste encore peu comprise. Cao et al. [135] proposent par exemple une étape d'adsorption d' O_2 sur $(Mn^{3+}OOH)$ formant $(Mn^{4+}OOHO^-)$.

La réduction à 2 électrons peut être présentée comme suit :

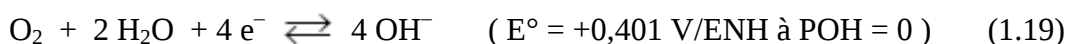


Cette réduction peut être suivie, en présence d'oxyde de manganèse, par une décomposition hétérogène des peroxydes d'hydrogène :

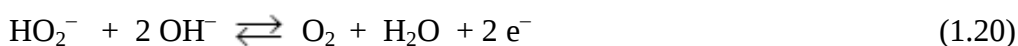


Les oxydes de manganèse sont en effet reconnus pour présenter une forte activité vis-à-vis de la réaction (1.18) de dismutation des ions HO_2^- en O_2 et OH^- [133, 136]. Il est entendu que les O_2 formés lors de la dismutation (1.18) peuvent être réduits à nouveau selon la réaction (1.17), participant ainsi à un mécanisme apparent de la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) à 4 électrons, dans le cas de platine supporté sur carbone [141].

De façon identique à celle des électrocatalyseurs platine ou argent dispersés sur carbone, il est admis que la réduction à 4 électrons de O_2 en OH^- sur les MnO_x/C selon l'équation :



est généralement en compétition avec l'étape (1.17) formant les intermédiaires réactionnels HO_2^- . Ces ions étant corrosifs [142], il est souhaitable de mesurer la quantité d'ions 2HO_2^- formé par des molécules d' O_2 réduite dans le domaine de potentiels considérés de la réduction du dioxygène, et si possible d'en limiter la formation. Les oxydes de manganèse sont à ce titre avantageux : la structure cristalline $\beta\text{-MnO}_2$ a été reconnue comme étant un très bon catalyseur de la décomposition des peroxydes d'hydrogène [143]. Les oxydes mixtes et les oxydes composites ayant des structures en spinelle ou pérovskite, se sont révélés très prometteurs [144]. Parmi la grande variété d'oxydes de manganèse, la manganite MnOOH est reconnue comme étant plus active vis-à-vis de la dismutation des ions peroxydes d'hydrogène [137]. Il a de plus été observé que l'augmentation du chargement en MnO_x dans les catalyseurs ; MnO_x/C ; a pour but de faciliter la décomposition des peroxydes d'hydrogène. Le procédé de dismutation est proposé comme étant constitué par des deux étapes d'oxydoréduction suivantes [138] :



Notons que la réaction (1.20) est l'inverse de la réaction (1.17).

1.3) Application des polymères organiques conducteurs

Les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés dans des applications technologiques qui étaient réservés aux semi-conducteurs inorganiques [145]. Les polymères conducteurs se trouvent ainsi être un bon candidat pour la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED) ou les transistors [146-148]. Ils sont aussi de bons candidats pour le blindage électromagnétique (absorptions de radiations électromagnétiques) [149,150]. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour le secteur militaire, notamment dans le domaine de la furtivité. Les polymères conducteurs sont aussi utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques organiques [151], ou encore pour la réalisation de l'anode des batteries. Au cours de l'utilisation de la batterie (la décharge), l'anode en polymère se dédope en libérant des anions dans l'électrolyte [152]. Des composites à base de polymères conducteurs sont aussi utilisés pour la protection des métaux contre la corrosion. Le dépôt d'un film de composite à base de polyaniline sur une surface métallique permet de diminuer le taux de corrosion d'un facteur de 100 fois [153].

On retrouve certains polymères conducteurs au sein même du corps de certains mammifères, où ils permettent la transduction de la lumière ou du son en signal électrique, par exemple dans la peau, les yeux, l'oreille ou le cerveau. Leur conductivité semble permettre l'absorption de la lumière par la peau. La mélanine, qui appartient aux polyacétylènes, possède de telles propriétés et reste actuellement l'une des molécules les plus prometteuses dans ce domaine.

La flexibilité, la résistance, l'élasticité et la facilité de production des polymères conducteurs en ont fait l'un des domaines de recherche privilégiés pour la nanotechnologie.

1.4) Références

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 578 (1977).
- [2] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *Chemical Communications* 1979, 14, 635.
- [3] K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, G. B. Street, *Chemical Communications* 1979, 854.
- [4] M. Salmon, K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, M. Krounbi, *Journal of polymer science Part C, Polymer Letters* 1982, 20, 187.
- [5] A. Pron, Z. Kucharski, C. Budrowski, M. Zagorska, S. Krichene, J. Suwalski, G. Dehe, S. Lefrant, *Journal of Chemical Physics* 1985, 83, 5923.
- [6] H. S. Nalwa, L. R. Dalton, W. F. Schmidt, J. G. Rabe, *Polymer Communications* 1985, 26, 240.
- [7] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers* Second Edition, 1998, by Marcel Dekker, INC.
- [8] O. Hammerich, V. D. Parker, *Adv. Phys. Org. Chem.* Vol20, 1984, p 55-65.
- [9] J. Guay, A. Diaz, R. Wu, J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 1869-1874.
- [10] T. Inoue, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 985-990 (1983).
- [11] J. Heinze, *Synthetic Metals*, 41-43 (1991) 297-308
- [12] J. Perjza, I. Lundstrom, T. Skotheim, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 129 N°. 8 (1982) 1685.
- [13] J. Heinze, *Electronically conducting polymers. Topic in Current Chemistry, Electrochemistry IV* Vol. 152. 1990, Springer-Verlag, p. 1-47.
- [14] J. Ruhe, T. A. Ezquerra, G. Wegner, *Synthetic Metals* 1989, 28, C177
- [15] M. S. Freund, *Self-doped conducting polymers*, Ed. John Wiley and Sons Ltd. (2007).
- [16] W. R. Salaneck, R. Lazzaroni, N. Sato, M.P. Keane, N. Correia, S. Lunell, *Conjugated polymeric materials: opportunities in electronics, optoelectronics and molecular electronics*, édité par J. L. Brédas, R. R. Chance, *Nato Series*, 182 (1990) 101-113.
- [17] P. G. Pickup, *Modern Aspects of Electrochemistry*, édité par R. E. White, J. O. M. Bockris, B. E. Conway, *Kluwer Academic, Plenum Publishers*, 33 (1999) 549-597.
- [18] G. Inzelt, M. Pineri, J. W. Schultze, M. A. Vorotyntsev, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2403.
- [19] M. Trznadel, O. Chauvet, M. Lapkowski, A. Pron, *Synthetic Metals* (1999) 358.
- [20] E. Lankinen, G. Sundholm, P. Talonen, H. Granö, F. Sundholm, *J. Electroanal. Chem* 460 (1999) 176-187.
- [21] D. Fichou, G. Horowitz, F. Garnier, *Synthetic Metals*, 39 (1990) 125-131.
- [22] V. I. Krinichnyi, *Synthetic Metals*, 108 (2000) 173-222.
- [23] E. Yurtsever, *Synthetic Metals*, 105 (1999) 179-183.

- [24] T. Yamamoto, K. Saneshika, A. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Letters Ed.* 18 (1980) 9-12.
- [25] J. W. Lin, *Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 18 (1980) 2869-2873.
- [26] T. Yamamoto, K. Saneshika, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983) 1497-1502.
- [27] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chemistry Express* 1 (1986) 635.
- [28] P. Buvat, P. Hourquebie, *Synthetic Metals* 101 (1999) 17-18.
- [29] N. Sato, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, *Synthetic Metals* 101 (1999) 132-133.
- [30] S-H. Jin, H-J. Lee, Y-K. Sun, H-D. Kim, K-N. Koh, Y-S. Gal, D-K. Park, *Eur. Polym. Journal*, 35 (1999) 89-94.
- [31] A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin, J. F. Fauvarque, *Journal of Power Sources* 80 (1999) 142-148.
- [32] L. Kreja, W. Czervinski, J. Kurzawa, M. Kurzawa, *Synthetic Metals* 72 (1995) 153-158.
- [33] X. Hu, L. Xu, *Polymer* 41 (2000) 9147-9154.
- [34] F. Andreani, E. Salatelli, M. Lanzi, F. Bertinelli, A. M. Fichera, M. Gazzano, *Polymer* 41 (2000) 3147-3157.
- [35] C. Lee, K. J. Kim, S. B. Rhee, *Synthetic Metals* 69 (1995) 295-296.
- [36] T. Olinga, B. François, *Synthetic Metals* 69 (1995) 297.
- [37] V. M. Niemi, P. Knuuttila, J. E. Österholm, J. Korvola, *Polymer* 33 (1992) 1559-1562.
- [38] M. R. Andersson, W. Mammo, T. Olinga, M. Svensson, M. Theander, O. Inganäs, *Synthetic Metals* 101 (1999) 11-12.
- [39] S. Masubuchi, R. Imai, K. Yamazaki, S. Kazama, J. Takada, T. Matsuyama, *Synthetic Metals* 101 (1999) 594-595.
- [40] S. Kitao, T. Matsuyama, M. Seto, Y. Maeda, S. Masubushi, S. Kazama, *Synthetic Metals* 69 (1995) 371-372.
- [41] M. B. Inoue, E. F. Velasquez, M. Inoue, *Synthetic Metals* 24 (1988) 223-229.
- [42] G. Kobmehl, G. Chatzitheodorou, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 2 (1981) 551-555.
- [43] J. Roncali, *Chemical Reviews* 92 (1992) 711-781.
- [44] K. Gurunathan, A. Vadivel Murugan, R. Marimuthu, U. P. Mulik, D. P. Amalnerkar, *Materials Chemistry and Physics* 61 (1999) 173-191.
- [45] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 161 (1984) 51-58.
- [46] D. J. Guerrero, X. Ren, J. P. Ferraris, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1437-1443.
- [47] J. P. Ferraris, M. M. Eissa, I. D. Brotherston, D. C. Loveday, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3528-3535.
- [48] C. Arbizzani, M. Catellani, M. Mastragostino, M. G. Cerroni, *J. Electroanal. Chem.* 423 (1997) 23-28.

- [49] S. Aeiyaeh, A. Kone, M. Dieng, J. J. Aaron, P. C. Lacaze, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1991) 822-824.
- [50] Y. Gofer, J. G. Killian, H. Sarker, T. O. Poehler, P. C. Searson, J. Electroanal. Chem. 443 (1998) 103-115.
- [51] O. A. Semenikhin, L. Jiang, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, Synthetic Metals 110 (2000) 195-201.
- [52] H. Sarker, Y. Gofer, J. G. Killian, T. O. Poehler, P. C. Searson, Synthetic Metals 97 (1998) 1.
- [53] P. C. Stein, C. Botta, A. Bolognesi, M. Catellani, Synthetic Metals 69 (1995) 305-306.
- [54] M. Leclerc, F. M. Diaz, G. Wegner, Makromol. Chem. 190 (1989) 3105-3116.
- [55] F. Garnier, G. Tourillon, J. Y. Barraud, H. Dexpert, J. Mat. Science 20 (1985) 2687-2694.
- [56] M. Shimomura, M. Kaga, N. Nakayama, S. Miyauchi, Synthetic Metals 69 (1995) 313.
- [57] B. Pépin-Donat, B. Sixou, A. De Geyer, A. Viallat, L. Won Fah Hin, J. Chim. Phys. 95 (1998).
- [58] J. Li, K. Aoki, J. Electroanal. Chem., 453 (1998) 107-112.
- [59] E. Rebourt, B. Pépin-Donat, E. Dinh, M. Nechtschein, J. Chim. Phys., 92 (1995) 775.
- [60] B. Pépin-Donat, E. Rebourt, A. Viallat, J. Chim. Phys., 92 (1995) 779-782.
- [61] J. Bras, S. Guillerez, B. Pépin-Donat, J. Chim. Phys., 95 (1998) 1161-1164.
- [62] S. Garreau, G. Louarn, S. Lefrant, J. P. Buisson, G. Froyer, Synthetic Metals, 101 (1999) 312-313.
- [63] B. Rasch, W. Viekestich, J. Electroanal. Chem., 370 (1994) 109-117.
- [64] J. E. Österholm, J. Laakso, P. Nyholm, H. Isotalo, H. Stubb, O. Inganäs, W. R. Salaneck, Synthetic Metals, 28 (1989) 435-444.
- [65] B. Ballarin, R. Seeber, D. Tonelli, D. Andreani, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, E. Salatelli, Synthetic Metals, 88 (1997) 7-13.
- [66] J. L. Sauvajol, D. Chenouni, J. P. Lère-Porte, C. Chorro, B. Moukala, J. Petrisans, Synthetic Metals, 38 (1990) 1-12.
- [67] M. Lapkowski, A. Pron, Synthetic Metals 110 (2000) 79-83.
- [68] J. L. Brédas, Handbook of conducting polymers, édité par T. A. Skotheim (1986) 860-907.
- [69] B. Rasch, P. Novak, W. Vielstich, Synthetic Metals, 41-43 (1991) 2963-2966.
- [70] J. Wang, Electrochimica Acta, 39 (1994) 417-429.
- [71] A. D. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, Comptes. Rendus de l'Academie des sciences série, 1968, 267, 433.
- [72] A. Angel, L. Alessandri, Gazzetta, 3 (1916) 283
- [73] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1979) 635

- [74] G. B. Street, T. C. Clarke, R. H. Geiss, V.Y. Lee, A. Nazzal, P. Pfluger, J. C. Scott, *Journal de physique, Colloque C3, supplément au n 06, Tome 44, juin 1983*
- [75] J. A. Walker, L. F. Warren, E. F. Witucki, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 1988, 26, 1285
- [76] T. Kazuyoschi, S. Tokushige, T. Michio, *Syntetic Metals*, 1989, 30, 271.
- [77] J. Lei, Z. Cai, C. R. Martin, *Syntetic Metals*, 1992, 46, 53.
- [78] Y. Shen, M. Wan, *Syntetic Metals*, 1998, 96, 127.
- [79] N. Toshima, O. Ihata, *Syntetic Metals*, 1996, 79, 165.
- [80] B. François, *Les polymères conducteurs: synthèse et dopage par voie chimique* GFP 9 87-135 (1993).
- [80] C. Y. Kim, J. Y. Lee, D. Y. Kim, *Patent* 5, 795, 1998.
- [81] I. W. Kim, J. Y. Lee, H. Lee, *Synthetic Metals* 1996, 78, 117.
- [82] G. J. Lee, S. H. Lee, *J. Appl. Poly. Sci.*, 2002, 84, 2583.
- [83] E. J. Oh, K. S. Jang, *Syntetic Metals*, 2001, 119, 109.
- [84] Z. Qi, P.G. Pickup, *Chem. Mater.*, 1997, 9, 2934.
- [85] H. Peng, C. Soeller, M. B. Cannell, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. Travas-Sejdic, *Biosensors & Bioelectronics*, 2006, 21 (9), 1727.
- [87] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, C. J. Howad, *Austral. J. Chem.*, 1993, 46, 939.
- [88] J. Pannetier, *Pmg. Bart. Butt. Muter.*, 1992, 11, 51-55.
- [89] A De Kocka, M. H. Rossouwa, L. A. De Picciottoa, M. M. Thackeray, W. I. F. David, R. M. Ibberson, *Materials Research Bulletin*, Volume 25, Issue 5, May 1990, Pages 657-664.
- [90] T. N. Anderson, *Modern Aspects of Electrochemistry*. No. 30 édité par R. E. White, B. E. Conway, J. O. M. Bockris, Plenum Press, New York, (1996)
- [91] R. G. Burns, *Battery Material Symp.*, Brussels, 1983, vol. I, Brussels, édité par A. Kozawa, M. Nagayama, Cleveland, Ohio, 1983, p. 341.
- [92] J. B. Fernandes, B. D. Dessai, V. N. Kamat Dalal, *J. Power Sources*, 16 (1985)
- [93] Y. Chabre, J. Pannetier, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 369 (1995) 97.
- [94] S. Turner, P. R. Buseck, *Science* 1981, 2.12, 1024.
- [95] S. Turner, P. R. Buseck, *Science* 1983, 304, 134.
- [96] S. Turner, P. R. Buseck, *Science* 1979, 203, 4.56.
- [97] C. M. Julien, M. Massot, *Proceedings of the International Workshop, Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing*, 2004, Sofia, Bulgaria.
- [98] B. Mukherjee, *Minerd. Mag.*, 1965, 35, 643.
- [99] S. Turner, J. E. Post, *Am. Minerd.*, 1988, 73, 1055 -1061.
- [100] J. E. Post, D. L. Bish, *Am. Minerd.*, 1988, 73, 861 - 869.

- [101] S. Atlung, K. West, T. Jacobsen, J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 1311.
- [102] A. B. Scott, J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 941.
- [103] J. P. Gabano, J. Seguret, J. Laurent, J. Electrochem. Soc., 117 (1970) 147.
- [104] S. Atlung, T. Jacobsen, Electrochim. Acta, 21 (1976) 575.
- [105] M. A. Malati, M. W. Rophael, I. I. Bhayat, Electrochim. Acta, 26 (1981) 239.
- [106] J. J. Laragne, J. Brenet, Bull. Soc. Chim. (Ft.), 9 (1968) 2455.
- [107] E. Peisler, J. Appl. Electrochem., 6 (1976) 311.
- [108] H. Kahil, F. Dalard, J. Guitton, Surface Technology, 16 (1982) 331 - 340.
- [109] J. P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, C. Poinson, Détermination du coefficient de diffusion du proton dans MnO_2 par SIE, 10^{ème} Forum sur les Impédances Électrochimiques, Paris, 1996, p. 109.
- [110] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars, paris, 1963.
- [111] K. Kordesch, J. Gsellmann, M. Peri, K. To- mantschger, R. Chemelli, Electrochem. Acta 26, 1981, 1495.
- [112] A. Kozawa, J. F. Yeager, J Electrochem Soc 112:959 (1965).
- [113] A. Kozawa, R. A. Powers, J. Electrochem. Soc. 115:122 (1968).
- [114] A. Kozawa, R. A. Powers, J. Electrochem. Soc. 113:870 (1968).
- [115] H. Bode, A. Schimer, Batteries, Pergamon press, Oxford, 329 (1963).
- [116] J. McBreen Electrochim. Acta 20 (1975).
- [117] P. Ruetschi, J. Electrochem. Soc., 123 (1984) 495.
- [118] P. M. de Wolff, Acta Cryst. 12 (1959) 341
- [119] J. Pannetier, Progress in batteries and batteries materials, 11 (1992) 51.
- [120] B. Prélôt, C. Poinson, F. Thomas, F. Villiéras, J. Colloid Interf. Sci., 257 (2003) [121] T. N. Andersen, in Modern Aspects of Electrochemistry, édité par R. E. White, B. E. Conway, J. O. M. Bockris, pp. 313-413, Plenum, New York (1996).
- [122] A. Damjanovic, M. Genshaw, J. O. M. Bockris, J. Electrochem. Soc., 114, 1107 (1967).
- [123] A. Damjanovic, A. Dey, J. O. M. Bockris, J. Electrochem. Soc., 113, 739 (1966).
- [124] A. J. Appleby, M. Savy, J. Electroanal. Chem., 92 (1978) 3351.
- [125] E. Yeager, Electrochim. Acta, 29 (1984) 1527.
- [126] P. Fischer, J. Heitbaum, J. Electroanal. Chem., 112 (1980) 231.
- [127] K. A. Striebel, F. R. McLarnon, E. J. Cairns, J. Electrochem. Soc., 137, (1990) 3351.
- [128] C. F. Zinola, A. M. Castro Luna, A. J. Arvía, J. Appl. Electrochem., 1994, 24, 531.
- [129] K. Kinoshita, Electrochemical oxygen technology, Wiley, New York, 1992
- [130] S. J. Clouser, J. C. Huang, E. Yeager, J. appl. Electrochem., 23, 597 (1993).
- [131] P. Zoltowski, D. M. Drazic, L. Vorkapic, J. Appl. Electrochem., 3, 271 (1973).

- [132] P. Bezdieka, T. Grygar, B. Klapste, J. Vondrak, *Electrochim. Acta*, 45 (1999), pp. 913–920.
- [133] B. Klápště, J. Vondrák, J. Velická, *Electrochim. Acta*, 47, 2365 (2002).
- [134] J. Vondrák, B. Klápště, J. Velická, M. Sedlaříková, R. Černý, *J. Electrochem. Solids*, 8, 44 (2003).
- [135] Y. L. Cao, H. X. Yang, X. P. Ai, L. F. Xiao, *J. Electroanal. Chem.* 557 (2003) 127.
- [136] L. Mao, T. Sotomura, K. Nakatsu, N. Koshiha, D. Zhang, T. Ohsaka. *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002), p. A504.
- [137] L. Mao, D. Zhang, T. Sotomura, K. Nakatsu, N. Koshiha, T. Ohsaka, *Electrochim. Acta*, 2003, 48, 1015.
- [138] M. L. Calegari, F. H. B. Lima, E. A. Ticianelli, *J. Power Sources* 158 (2006) 735–73
- [139] J. Brenet *J. Power Sources* 4 (1979), pp. 183–188.
- [140] S. L. Brock, N. Duan, H. Zhou, S. L. Suib, *Chemistry of Materials*, 1998, 10, 2619-2628.
- [141] L. Genies, Y. Bultel, R. Faure, R. Durand, *Electrochim. Acta*, 48, 3879, 2003.
- [142] M. Chatenet, M. Aurousseau, R. Durand, F. Andolfatto, *J. Electrochem. Soc.*, 150. (2003) D47.
- [143] K. Katz, *Adv. Cat.*, Vol. 5, 177-180 (1953).
- [144] J. R. Goldstein, A. C. C. Tseung, *Catalysis*, 32 (1974) 452.
- [145] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee, *Progress in Polymer Science*, Volume 34, Issue 8, (2009), 783-810.
- [146] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Advanced materials* 15, (2003), pp 917.
- [147] A. Babel, S. A. Jenekhe, *Journal of Physical Chemistry B* 107, (2003), pp 1749.
- [148] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Masearo, *IBM Journal of Research and Development*, 45, (2001), 11.
- [149] J. Joo, A. J. Epstein, *Applied Physics Letters* 65, (1994), 2278.
- [150] M. A. Soto-Oviedo, O. A. Araujo, R. Faez, M. C. Rezende, M-A. De Paoli, *Synthetic Metals*, 156, (2006), 1249–1255.
- [151] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, W. Chen, *Synthetic Metals*, 156, (2006), 721.
- [152] T. Nakajima, T. Kawagoe, *Synthetic Metals*, 28 (1989) 629.
- [153] B. Wessling, *Synthetic Metals*, 93, (1998), pp 143.

Chapitre II

Méthodes Expérimentales

2) Méthodes et techniques expérimentales

Cette partie du travail est consacrée à la description des méthodes et techniques expérimentales (montages électriques, conditions de préparation des électrodes modifiées) qui ont servi à réaliser et caractériser les différents matériaux cathodiques.

2. 1) Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans ce travail (Fig. 2.1), nous avons utilisé comme solvant l'acétonitrile (produit Aldrich), comme sel support nous avons utilisé le perchlorate de lithium (LiClO_4) et l'hydroxyde de potassium (KOH). Deux types monomères sont utilisés dans ce travail, le bithiophène ($\text{C}_8\text{S}_2\text{H}_6$) et le pyrrole (C_4NH_5).

Les variétés de bioxydes de manganèse utilisées dans cette étude sont le $\gamma\text{-MnO}_2$ (ou EMD) et le $\beta\text{-MnO}_2$.

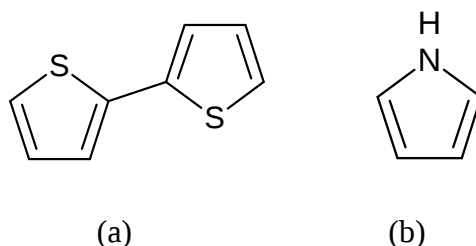


Figure 2.1 : Structure chimique de bithiophène (a) et de pyrrole (b).

2.2) Techniques expérimentales utilisées

Les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail sont : la voltampérométrie cyclique, la spectroscopie d'impédance, la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie, la spectroscopie infrarouge, les mesures magnétiques, la mesure de surface spécifique par la méthode de BET, la microscopie à balayage électronique.

2.2.a) Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement avec le temps entre les limites E_1 et E_2 choisis par l'expérimentateur et à enregistrer la réponse en courant qui en résulte. Le balayage aller suivi d'un balayage retour à la même vitesse s'appelle un cycle. La variation de potentiel imposée est linéaire en fonction de temps :

$$E = E_i + vt \quad (2.1)$$

où E_i représente le potentiel initial, on choisit souvent le potentiel d'équilibre du système, et v indique la vitesse de balayage de potentiel :

$$v = dE/dt \quad (2.2)$$

La voltampérométrie cyclique est une méthode rapide et facile à utiliser, qui permet d'obtenir rapidement des informations cinétiques concernant le système étudié. On peut ainsi distinguer des systèmes réversible ou irréversible, ou on peut différencier si le système est contrôlé par diffusion ou par adsorption. Dans le cas d'un contrôle par diffusion, une réaction de transfert de charge est caractérisée par l'apparition d'un pic de courant dont l'intensité maximale I_p varie selon la racine carrée de la vitesse de balayage. Une réaction rédox impliquant des espèces adsorbées à la surface donne également lieu à l'apparition d'un pic de courant, dont l'intensité maximale I_p varie linéairement avec la vitesse de balayage [1].

Le dispositif nécessite trois électrodes, une électrode de référence (ECS), une électrode auxiliaire (fil de platine) et enfin une électrode de travail (Fig. 2.2) que nous avons réalisé au laboratoire. Un crayon de carbone introduit dans un tube en téflon et la poudre de bioxyde de manganèse est pressée sur la surface de carbone ; c'est grâce à cette électrode que nous avons pu faire cette étude.

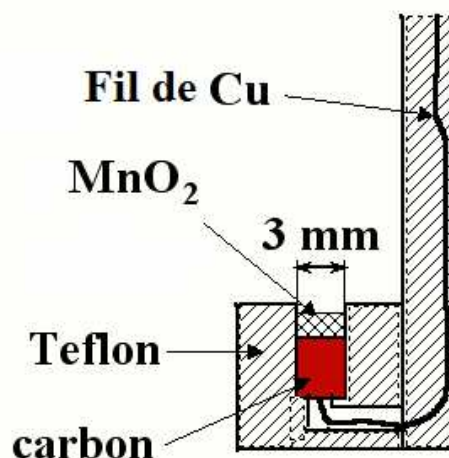


Figure 2.2 : Schéma représentatif de l'électrode de travail de MnO_2 .

Les tests électrochimiques ont été effectués en utilisant le dispositif indiqué dans la figure (2.3), et consiste en une cellule électrochimique à trois électrodes connectée à un

potentiostat/galvanostat Voltalab de type PGP 401 (Radiomètre Analytique) assisté par ordinateur. Le choix de la méthode, le traitement des données et le tracé des courbes sont effectuées à l'aide d'un logiciel le voltamaster 4.

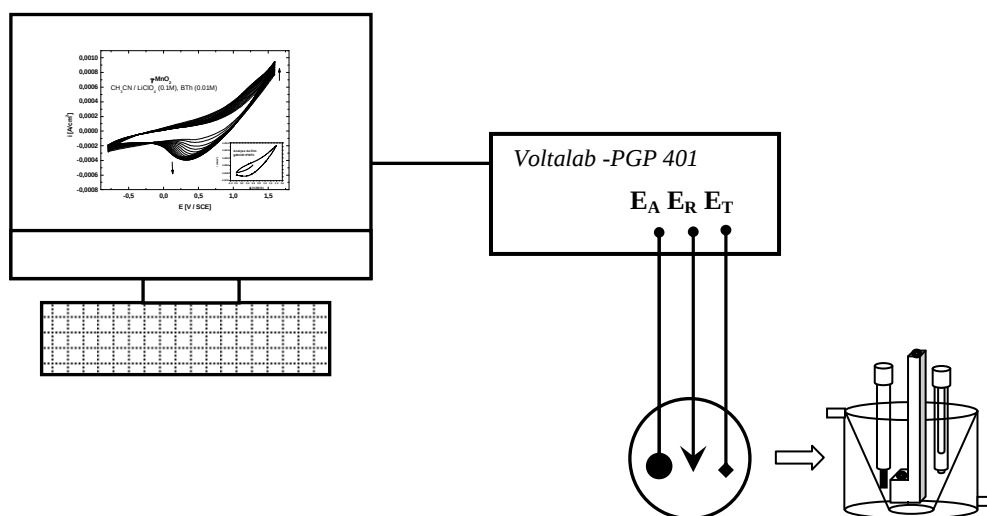


Figure 2.3 : Montage expérimental utilisé en électrochimie.

2.2.b) Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal électrique alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude et étudier la façon avec laquelle le système électrochimique répond à cette perturbation autour de l'état stationnaire [1, 2].

Le signal d'entrée est donné par :

$$e = E \sin \omega t \quad (2.1)$$

Le signal de sortie est donné par:

$$i = I \sin (\omega t + \phi) \quad (2.2)$$

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée transformé dans le plan de Laplace, définit la fonction de transfert qui est l'impédance ($Z=e/i$), cette impédance est une grandeur complexe pouvant être représentée dans le plan complexe par ses composantes, partie imaginaire ($-Z_{Img}$) en fonction de la partie réelle ($Z_{Réel}$) paramétrées en fonction de ω . ($\omega = 2\pi f$) ou f désigne la fréquence en Hz.

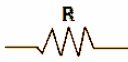
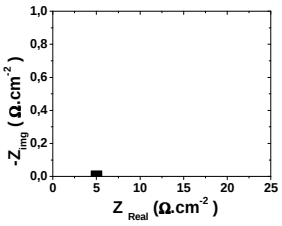
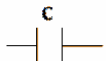
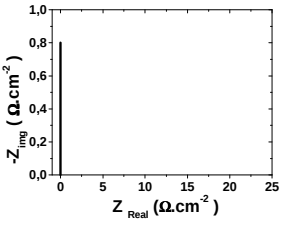
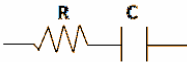
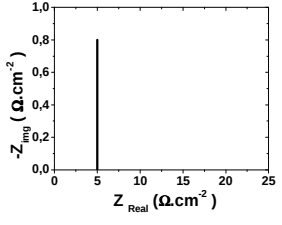
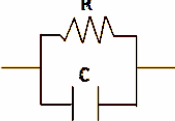
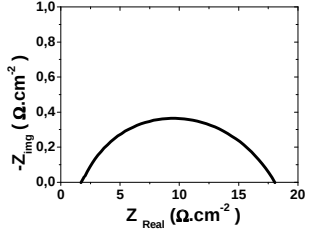
$$Z = Z_{Réel} - j Z_{Img} \quad (2.3)$$

où $j = \sqrt{-1}$

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

$$|Z| = \sqrt{(Z_{\text{Réel}})^2 + (Z_{\text{Img}})^2} \quad (2.4)$$

Tableau 2.1 : Spectres d'impédance complexe de quelques circuits électriques simples.

Élément	Impédance	Circuit équivalent	Diagramme d'impédance
Résistance	$Z = Z_{\text{réel}} = R$		
Condensateur	$Z = Z_{\text{img}} = 1/jC\omega$		
Résistance + Condensateur en série	$Z = Z_{\text{réel}} + Z_{\text{img}} = R + 1/jC\omega$		
Résistance + Condensateur en parallèle	$1/Z = 1/Z_{\text{réel}} + 1/Z_{\text{img}} = 1/R + jC\omega$		

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

$$\tan \theta = Z_{\text{Réel}} / Z_{\text{Img}} \quad (2.5)$$

La spectroscopie d'impédance permet de différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leurs constantes de temps respectives. En pratique, il s'agit de se placer à un potentiel stationnaire et d'appliquer une surimposition sinusoïdale (de faible amplitude et de pulsation). Le tableau 2.1 résume quelques exemples de simulations électriques de différentes associations de composants classiques [2].

Aux hautes fréquences, la réponse comprend uniquement les mouvements purement électroniques. La résistance série englobe donc la résistance de l'électrolyte, la résistance de contact à l'interface collecteur de courant par rapport à la matière active et la résistance intrinsèque de la matière active. Les collecteurs de courant étant métalliques, leur résistance est négligeable. Lorsque la fréquence diminue, on distingue deux phénomènes : le transfert de charge lié au passage des électrons lors de la réaction redox, qui se caractérise par un demi-cercle, et la diffusion des ions dans l'électrolyte au sein de l'électrode, qui se traduit par une droite d'angle 45° dite de Warburg. Aux basses fréquences, on observe une droite presque verticale, représentative de la capacité du système.

Les courbes de la spectroscopie d'impédance sont simulées à l'aide d'un logiciel ZView, Solartron, pour faire le calcul des paramètres d'impédances.

2.3) Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) est connue pour être un bon moyen d'étudier les propriétés des fonctions et la structure local des composés. Les spectres d'absorption de l'infrarouge, chaque bande correspond à des mouvements de vibration des atomes ou des groupes atomiques qui constitue le composé donnant naissance à un moment dipolaire oscillant.

La grandeur physique placée en ordonnée de ces spectres infrarouge peut être soit la transmission $T = I / I_0$, soit l'absorption $A = -\log (T)$, où I_0 et I représentent respectivement les intensités incident et transmise par l'échantillon.

Les spectres IR en transformé de Fourier ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre model Bruker IFS113v sous vide, équipé avec MCT/mid – IR (froidit avec l'azote liquide) à mono faisceau équipé d'un microordinateur. Les échantillons sont préparés sous forme de pastille en utilisant un mélange de 200 mg de l'iodure de césium (CsI) avec 2 mg d'échantillon, ce mélange est pastillé à l'aide d'une presse hydraulique jusqu'à 2 tonnes/cm². Cette appareil est équipé d'un interféromètre, basé sur le principe de la transformée de Fourier, cet interféromètre est un dérivé de

l'interféromètre de Michelson, dont l'un des miroirs subit une translation à vitesse constant. Le déplacement du miroir mobile conduit à l'obtention d'un interférogramme dont la transformée de Fourier donne la répartition spectrale de la source lumineuse

2.4) Mesures magnétiques

2.4.a) Principe

Les mesures magnétiques ont été obtenues grâce à l'usage de SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices), c'est un appareil ultra-sensible pour les mesures magnétiques (Fig. 2.4), il peut être considéré de nos jours comme une technique standard, Le SQUID est constitué en deux supra-conducteurs séparés par les couches minces isolant pour former deux jonctions Josephson parallèles. La bobine de cet appareillage permet de produire un champ dans l'intervalle de -5,5 à + 5,5 Tesla.

Tout solide, cristallisé ou non, réagit à l'application d'un champ magnétique H , ce champ induit dans le solide une aimantation M :

$$\chi_m = M / H$$

χ_m étant appelée susceptibilité magnétique.

L'aimantation est proportionnelle à l'excitation magnétique appliquée : le coefficient de proportionnalité, noté χ_m , définit la susceptibilité magnétique du milieu ou matériau considéré.

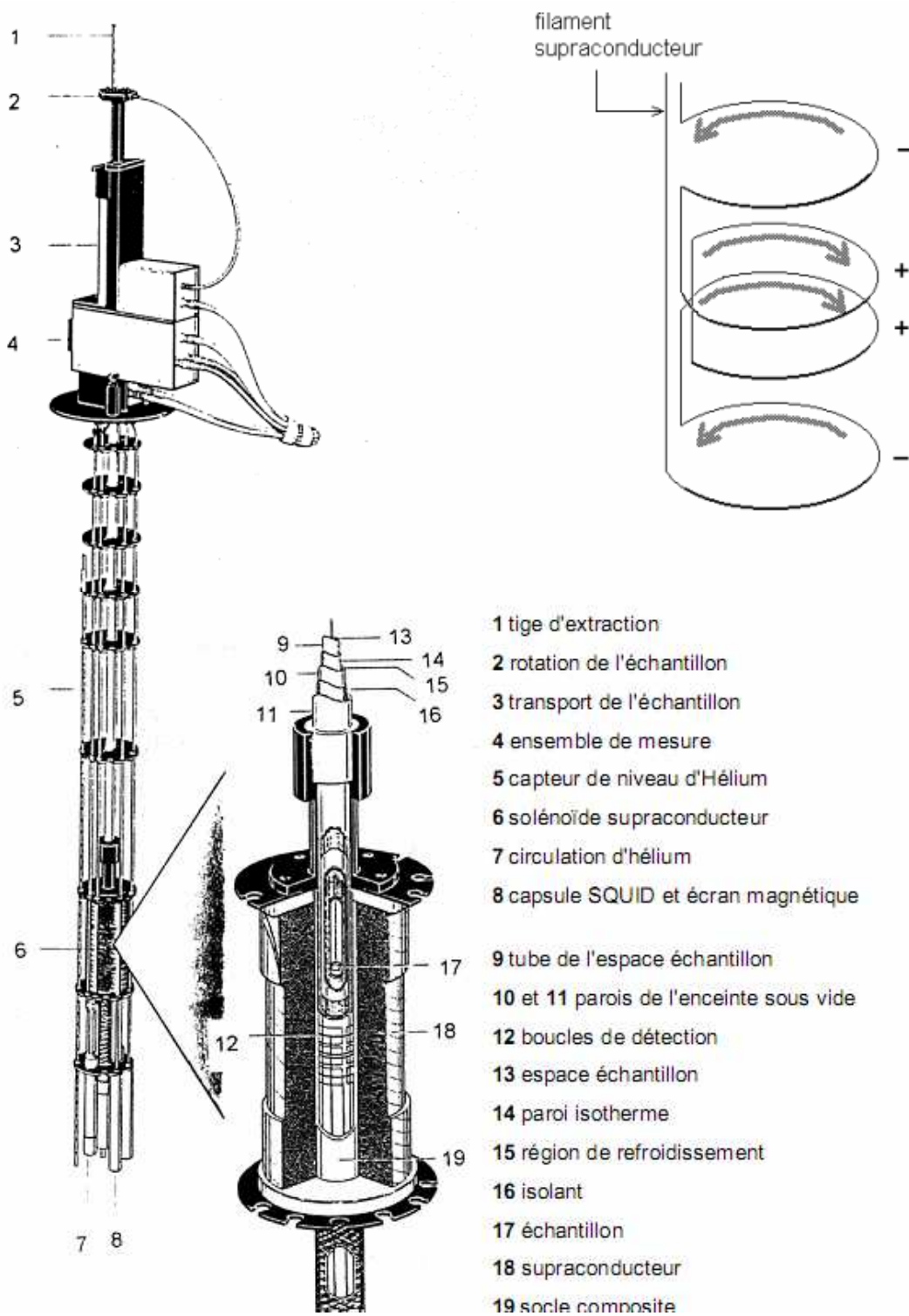


Figure 2.4 : Schéma du dispositif du SQUID et de l'anneau de détection

L'aimantation en ampère par mètre (A/m), χ_m la susceptibilité magnétique (sans dimension) et l'excitation magnétique appliquée aussi en ampère par mètre (A/m).

Lorsque χ_m est positif, on dit que le corps dans lequel apparaît l'aimantation est paramagnétique. Si χ_m est nul, on dit qu'on a du vide. Lorsque χ_m est négatif, le corps est dit

diamagnétique. D'une manière générale, l'aimantation d'un solide peut être totalement induite par un champ magnétique (comportement diamagnétique ou paramagnétique) (Fig. 2.5) ou apparaîtra spontanément en dessous d'une certaine température sans qu'aucun champ ne soit appliqué (comportement ferromagnétique) [3]. Dans d'autres solides, les moments magnétiques locaux peuvent s'ordonner spontanément en dessous d'une certaine température, sans qu'une aimantation spontanée macroscopique n'apparaisse (comportement antiferromagnétique).

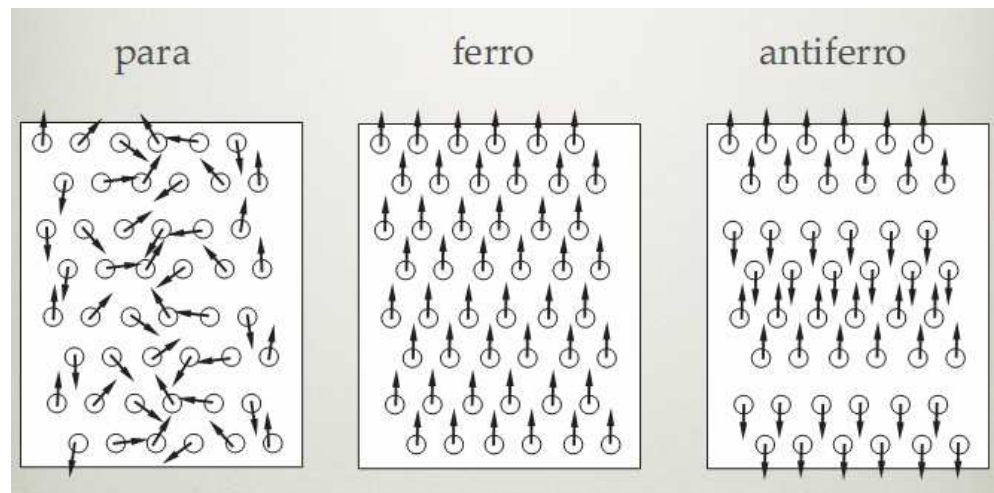


Figure 2.5 : *Comportements magnétiques paramagnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique.*

2.4.b) Préparation de l'échantillon

La poudre d'une masse de 20 à 30 mg est scellée dans une gélule. Afin d'éviter le déplacement la poudres à l'intérieur de la gélule, nous avons introduit une demi gélule à l'intérieur pour bien bloquer et presser les poudres puis on met tous dans les paille ces dernier sont fixés avec dans canne ou le porte échantillon. L'échantillon est placé dans un cryostat équipé d'un système de refroidissement en utilisant l'hélium liquide et une pompe à vide pour atteindre les plus basses températures.

Les Mesures de la susceptibilité et de l'aimantation ont été obtenues pour chaque échantillon en suivant ce processus opératoire :

- placement de l'échantillon sur la canne.
- Ajustement de la position d'échantillon dans le cryostat.
- Refroidissement à partir de 300 K jusqu'à 4 K sous champ (M_{FC})
- Mesure d'aimantation sous champ 10 kOe, pour la descend de température jusqu'à 4,2 K.

- Mesure de l'aimantation sous champ magnétique égale à 10 kOe, pendant la montée en température jusqu'à 300K.

2.5) Diffraction des rayons X

Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode des poudres de type de Bragg-Brentano qui est la technique la plus couramment utilisée. L'appareillage est un diffractomètre à deux cercles (Fig. 2.6). Le dispositif comprend le tube rayons X monochromatiques, l'échantillon et le détecteur de rayons X. Il comporte également un cercle goniométrique horizontal, sur lequel se déplace le détecteur de photons X et un cercle de focalisation, sur lequel le rayonnement diffusé est concentré avant la détection.

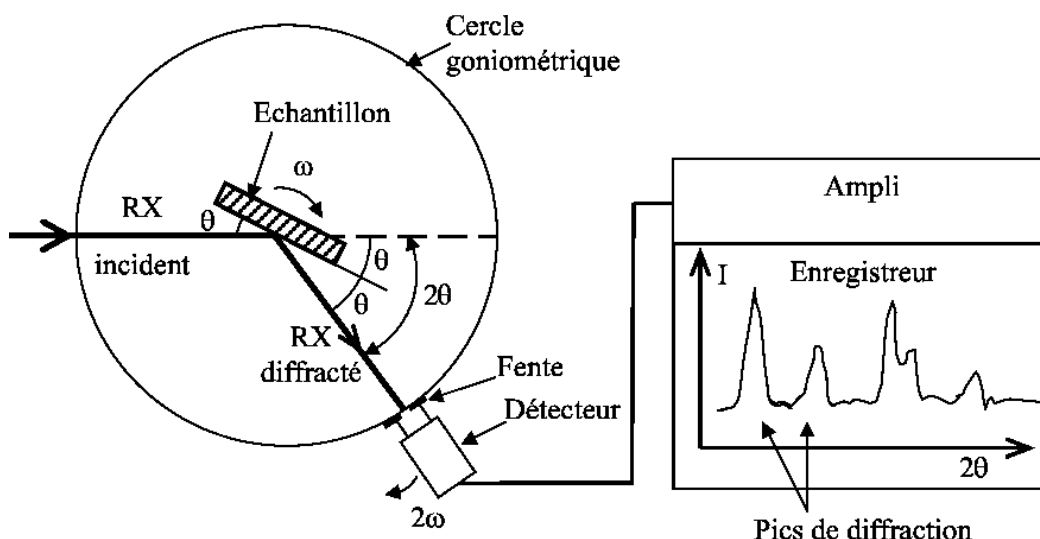


Figure 2.6 : Principe d'une diffraction à deux cercles.

Les déplacements du détecteur et de l'échantillon sont assurés par deux moteurs. Si le détecteur situé au bord du cercle se déplace à la vitesse double (2θ) de celle de l'échantillon situé au centre du cercle goniométrique, alors les conditions de focalisation seront réalisées. Les rayons diffractés sont transformés par l'électronique en signaux mesurables. Sur un diffractogramme X, l'information est donnée par des raies caractéristiques du composé recherché. Leur position en angle 2θ et leur intensité figurent également sur le diagramme en nombre de photons. Dans la configuration que nous avons principalement utilisée, le diffractomètre travaille avec un générateur Phillips XL30 d'une puissance de 4 kW alimentant le tube à rayons X : une anticathode en cuivre dont la raie d'émission utilisée de longueur d'onde $1,5406 \text{ \AA}$, qui permet un déplacement des pics de

diffraction vers des valeurs d'angle plus faibles. Les diffractogrammes X présentés dans ce travail ont été réalisés avec les conditions d'enregistrement suivantes, le pas est égale à $0,05^\circ$ et l'angle 2θ est compris entre 10° et 80° .

2.6) Mesure de surface spécifique

2.6.a) Principe

Lorsque dans une enceinte fermée on soumet un solide finement divisé à une certaine pression de gaz ou de vapeur, on observe une diminution progressive de la pression du gaz et une augmentation du poids du solide jusqu'à établissement d'un équilibre. On dit que le solide adsorbe le gaz.

L'adsorption résulte de l'attraction des molécules de gaz ou de vapeur (adsorbat) par des forces émanant de la surface du solide (adsorbant). Ces forces d'attraction peuvent être physique (physisorption) ou chimique (chimisorption) mais c'est le premier cas qui nous intéresse. On aborde donc dans la partie physisorption.

La quantité (V_a) de gaz adsorbée par gramme de solide dépend de la pression d'équilibre (p), de la température (T) et de la nature du gaz et du solide :

$$V_a = f(p, T, \text{gaz}, \text{solide}) \quad (2.6)$$

Pour un gaz donné, adsorbé sur un solide bien déterminé, à une température fixée, le volume adsorbé ne dépend plus que de la pression d'équilibre (p). Si le gaz se trouve à une température inférieure à sa température critique, c'est-à-dire si l'adsorbat est une vapeur, on peut écrire :

$$V_a = f(p/p^\circ)_{T, \text{gaz}, \text{solide}} \quad (2.7)$$

où p° est la pression du vapeur saturante de l'adsorbat à la température considérée. Cette équation représente une isotherme d'adsorption, c'est-à-dire une relation entre la quantité adsorbée et la pression, pour un gaz donné, adsorbé sur un solide donné, à une température déterminée. L'isotherme d'adsorption est obtenue en mesurant les quantités de vapeur adsorbées pour des valeurs croissantes de p/p° . Si, après avoir atteint la saturation c'est-à-dire à $p/p^\circ = 1$, on détermine les quantités de vapeur qui restent adsorbées par le solide pour des valeurs de p/p° décroissantes, on obtient l'isotherme de désorption à la température considérée.

En appliquant les théories de l'adsorption physique pour exploiter les isothermes d'adsorption déterminées expérimentalement, on peut déduire certaines propriétés superficielles du solide comme l'aire spécifique et la distribution poreuse.

2.6.b) Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes physiques d'une vapeur sur un solide sont classées en six catégories de (I) à (VI) (Fig. 2.7), qui sont présentées dans la classification de l'IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry) [4].

L'isotherme de type (I), également appelé isotherme de Langmir correspond à un solide constitué de micropores (diamètre des pores $< 2\text{nm}$). L'isotherme de type (II) est observée pour des solides non poreux ou macroporeux (diamètre des pores $> 50\text{ nm}$). L'isotherme de type (III) est observée dans le cas où la chaleur d'adsorption de la vapeur d'eau à la surface du solide est pratiquement nulle. Les isothermes de type (II) sont courantes tandis que les isothermes de type (III) sont rares. Les isothermes de type (IV) et les isothermes de type (V) présentent une brusque variation de la quantité adsorbée à une pression inférieure à la pression saturante de l'adsorbat (condensation capillaire). Lors de la désorption une boucle d'hystérésis est mise en évidence, liée à la présence de mésoporosité (diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm). L'isotherme de type (VI) correspond à une adsorption multicouche sur une surface uniforme. Chaque palier correspond à la formation d'une couche.

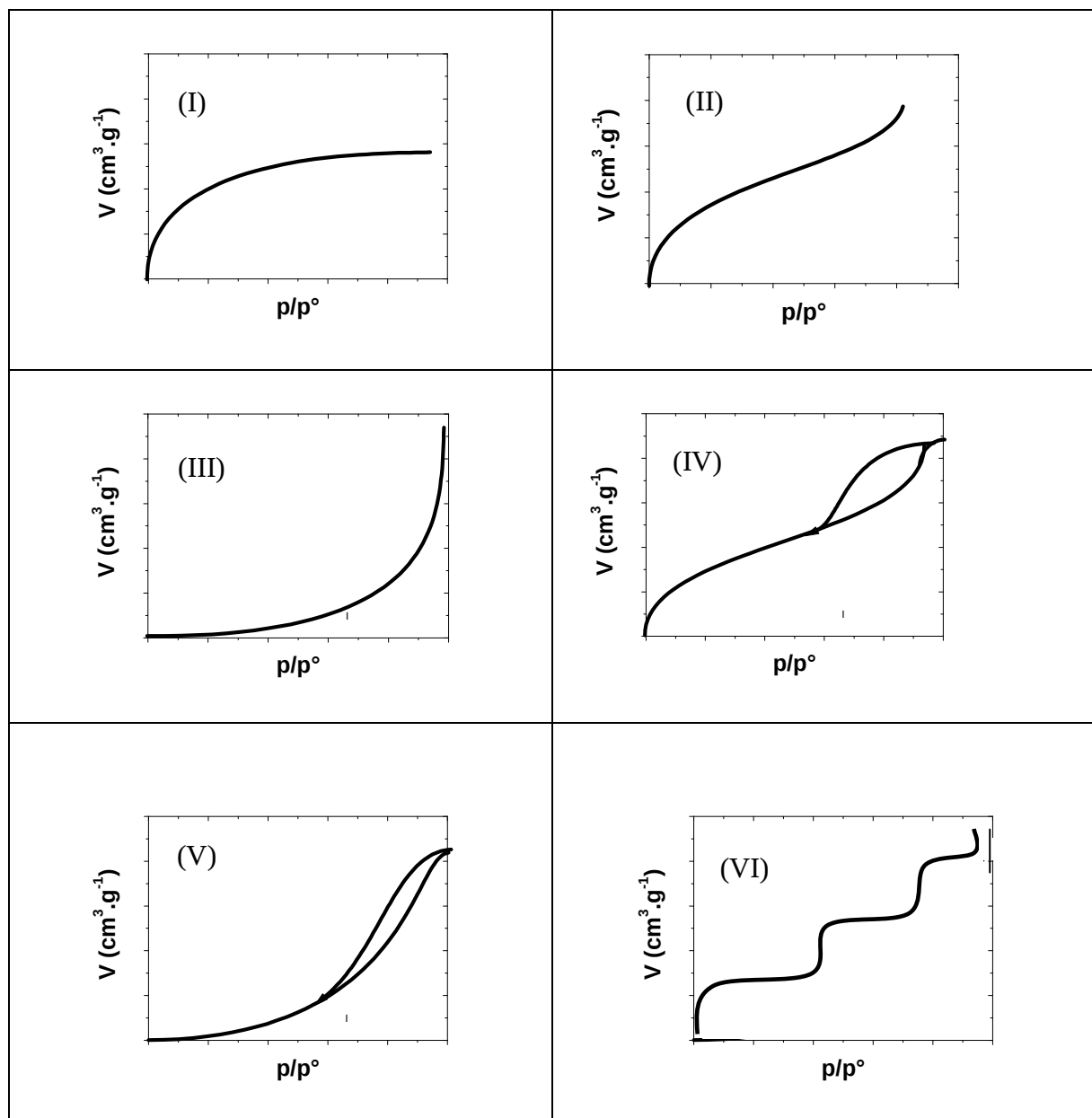


Figure 2.7 : Types d'isothermes

2.6.c) Détermination de l'aire spécifique

L'aire spécifique des matériaux carbonés peut être déterminée à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K en utilisant l'équation Langmuir ou l'équation Brunauer-Emmett-Teller (BET) [5].

2.6.c.1) Equation de Langmuir

La théorie de Langmuir considère que l'adsorption de molécules gazeuses sur la surface du solide se fait en une seule couche mono-moléculaire et la relation entre la quantité de gaz adsorbé, V_a , et la pression d'équilibre, p , est la suivante [6-8] :

$$V_a = V_m \frac{bp}{1 + bp} \quad (2.8)$$

où V_m est la quantité de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono-moléculaire d'adsorbat, b est une constante empirique.

En pratique l'équation précédente est utilisée sous forme linéaire :

$$p/V_a = (1/bV_m) + (p/V_m) \quad (2.9)$$

Si on trace p/V_a par rapport p on obtient une droite qui permet de déterminer b et V_m . L'aire spécifique est ensuite calculée selon la relation suivante :

$$S = V_m \sigma N_A / mV_0 \quad (2.10)$$

où σ est l'aire occupée par une molécule de gaz, N_A est le nombre d'Avogadro $6,023 \cdot 10^{23}$, m est la masse de l'adsorbant, V_0 est le volume molaire de gaz 22414 cm^3 .

2.6.c.2) Equation de BET

D'après Brunauer-Emmett-Teller [9] l'adsorption des gaz sur la surface du solide ne se limite pas à une seule couche mono-moléculaire mais plutôt à un ensemble de couches qui se déposent les une sur les autres, c'est l'hypothèse des multicouches. Le traitement théorique de cette hypothèse des multicouches. Le traitement théorique de cette hypothèse donne la relation suivante :

$$p/V_a(p^\circ - p) = (1/V_m C) + \{(C-1)/V_m C\} (p/p^\circ) \quad (2.11)$$

où V_a est la quantité du gaz adsorbé à la pression p , V_m la quantité de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement de la surface du solide mono-moléculaire d'adsorbat, p° est la pression saturante et C est la constante qui est liée à l'enthalpie d'adsorption dans la première couche adsorbée.

Le tracement de $p/V_a(p^\circ - p)$ en fonction de p/p° dans la gamme de pression relative p/p° comprise entre 0,05 et 0,03 donne une ligne droite qui permet de déterminer V_m et C . L'aire spécifique est calculée selon la relation (2.10).

Toutes les mesures de surface spécifique ont été effectuées à l'aide d'un appareil Micrometric 9000.

2.7) Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique microscopique basée sur le principe des interactions électrons-matière.

Le principe consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau électronique. La source d'électrons la plus utilisée est obtenue en chauffant un filament de tungstène en forme de pointe, par effet thermoélectronique, le filament émet un faisceau électronique qui est focalisé localement. L'efficacité de la source est définie par sa brillance, c'est-à-dire sa densité de mission électronique par unité d'angle. Les lentilles électrostatique et magnétiques affinent le faisceau, le corrigent et le focalisent sur la surface de l'échantillon par un balayage. Lors de l'interaction électrons primaire et matière des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires sont émis. Ces électrons sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent le signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons.

L'appareil utilisé dans notre étude est un microscope électronique à balayage numérique de type S 440 de LEICA avec filament de tungstène. Ce microscope se caractérise par une résolution jusqu'à 15 nm, une accélération de 0,1 à 30 KV et des agrandissements de 20 jusqu'au 3×10^6 .

2.8) Références:

- [1] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie : principes, méthodes et applications, Ed. Masson, Paris (1983).
- [2] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, Impedance spectroscopy theory experiment and applications, 2^{ème} Edition, Wiley Interscience, New york (2005).
- [3] J. B. Goodenough Magnetism and the chemical bond. Wiley, New York (1963).
- [4] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul,, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, Pure & Appl. Chem., 57 (1985) 603.
- [5] V. Gomez-Serrano, C. M. Gonzalez-Garcia, M. L. Gonzalez-Martin, Powder Technologie, 116 (2001) 103.
- [6] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 38 (1916) 2221.
- [7] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 40 (1918) 1361.
- [8] P. A. Webb, C. Orr, Analytical methods in fine particle technology, Micrometrics Instrument corporation, Nocrass, GA USA (1997) 53.
- [9] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309.

Chapitre III

Résultats & Discussions

3.1. Nouveaux matériaux d'électrode (POC + γ -MnO₂) pour les piles Zn-MnO₂

3.1) Nouveaux matériaux d'électrode (POC + γ -MnO₂) pour les piles Zn-MnO₂

Dans le but d'améliorer la durée de vie des piles Zn-MnO₂, nous avons préparé un nouveau matériau composite (POC + γ -MnO₂) par voie électrochimique. Ce matériau a été caractérisé par plusieurs méthodes électrochimiques (voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance) et les méthodes physico-chimiques (DRX, Spectroscopie IR, MEB ...) pour confirmer la présence du polymère organique conducteur dans la matrice de bioxyde de manganèse.

3.1.1) Voltampérométrie cyclique de γ -MnO₂

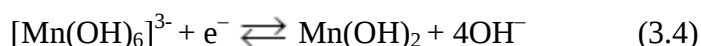
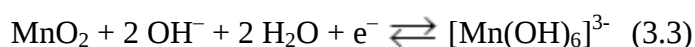
La figure 3.1 montre la réponse électrochimique du γ -MnO₂ pur dans un milieu organique CH₃CN/LiClO₄ 0,1M (a) et dans un milieu basique KOH 2M (b). Les voltampérogrammes cycliques sont enregistrés avec une vitesse de balayage 5 mV/s sur une gammes de potentiel comprise entre -0,9 et 1,4 V/ECS en milieu organique et sur un domaine de balayage compris entre -1 et 0,6 V/ECS, en milieu basique (2M). Lors du balayage de potentiel négatif deux ou trois pics cathodiques sont observés. Leur forme et leur position évolue largement durant le cyclage, les pics dépendent du pH de la solution, du domaine de balayage et de la vitesse de balayage du potentiel. Notons que ces résultats sont comparables à ceux reportés dans la littérature [1-3]. Aussi, il a été constaté que l'allure des voltampérogrammes varie avec la nature du milieu utilisé. Le mécanisme de réduction du bioxyde de manganèse auxquels sont reliés les pics cathodiques est décrit selon le schéma réactionnel suivant :



Les voltampérogrammes cycliques (Fig. 3.1.a) relatif au bioxyde de manganèse (γ -MnO₂) dans CH₃CN/LiClO₄ (0,1 M) montrent lors de balayage du potentiel négatif un large pic cathodique aux environs -0,5 V/ECS correspondant à la première réduction (3.1) et à la deuxième réduction (3.2). Lors du balayage du potentiel positif, on observe un large épaulement à 0 V/ECS qui est attribué à la ré-oxydation des espèces réduites de Mn(OH)₂ en

MnO₂ [3]. Les voltampérogrammes cycliques relatifs au γ -MnO₂ dans KOH 2M (Fig. 3.1.b) montrent que l'allure des VC est différente de celle observée en milieu organique. En milieu aqueux les pics cathodiques sont observés respectivement à -0,45 et à -0,7 V/ECS. Ce deuxième pic est précédé d'un épaulement moins défini aux environs de -0,6 V/ECS et un deuxième pic de réduction à -0,7 V/ECS.

En effet le mécanisme est beaucoup plus complexe en raisons d'autres étapes intermédiaires pour laquelle nous pouvons citer la diffusion des ions OH⁻ sur l'électrode qui mènent à la dissolution de l'espèce inactive MnOOH en [Mn(OH)₆]³⁻ [4] selon les réactions suivantes :



Les épaulements anodiques sont observés à 0,15 et à 0,3 V/ECS qui sont attribués à la ré-oxydation des espèces réduites en MnO₂ (Fig. 3.1.b) .

Lee et al. [5], Petitpierre et al. [6] ont considéré que le comportement électrochimique de MnO₂ durant la réduction est influencé par le pH, la température et la composition de l'électrolyte. Durant la réduction du processus une couche fine conductrice se forme sur la surface des grains de MnO₂, Ruetschi [7, 8] explique ceci par l'addition des protons en utilisant un model appelé « Cationic Vacancy Model » pour le MnO₂ activé électrochimiquement. Ce modèle suppose que les protons peuvent faire des sauts sur les sites O²⁻ voisins et seront remplacés par l'introduction de plusieurs protons alors que les Mn⁴⁺ sont réduit en Mn³⁺. Plusieurs travaux [1, 4, 5] ont rapporté que le MnO₂ se réduit en plusieurs étapes.

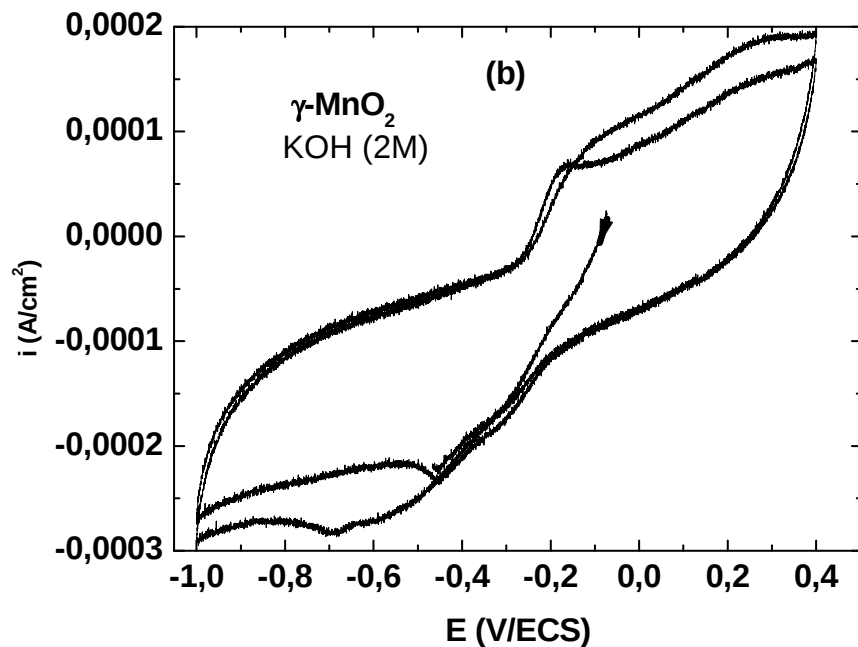
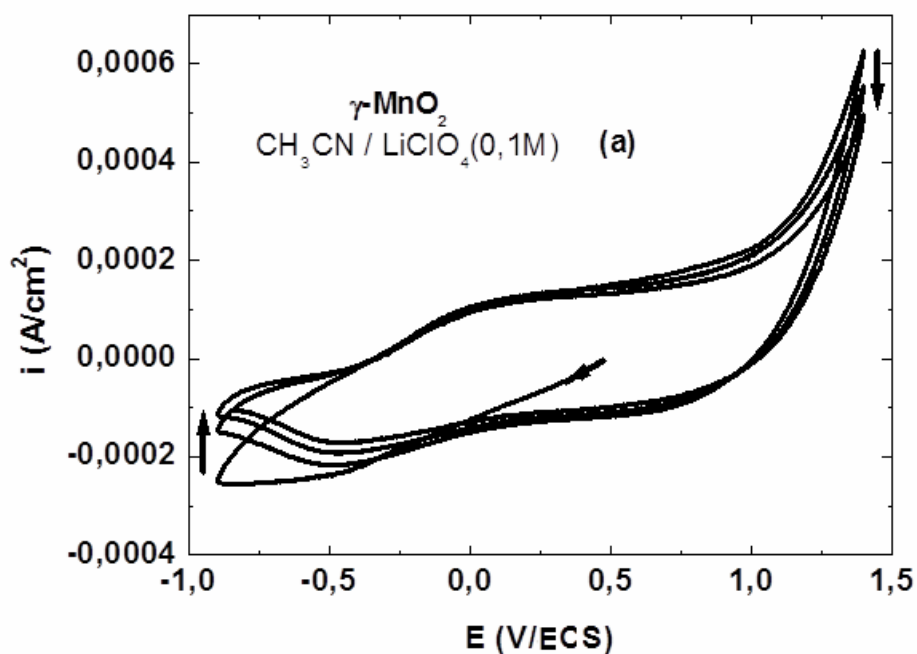


Figure 3.1: Voltampérogrammes cycliques relatifs à une pastille de $\gamma\text{-MnO}_2$ dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 0,1M (a), KOH 2M (b) enregistrés avec une vitesse de balayage de 5 mV/s sur un domaine de potentiel compris entre -0,9 et 1,4 V/ECS (a) et entre -1 et 0,4 V/ECS (b).

3.1.2) Electrodeposition du polymère organique conducteur sur l'électrode de γ - MnO_2

L'électrodeposition du polybithiophène ou du polypyrrole sur la surface de γ - MnO_2 a été effectué par la voltampérométrie cyclique.

3.1.2.a) Electrodeposition du polybithiophène (PBTh)

La figure 3.2 montre l'enregistrement successif de voltampéromgrammes cycliques relatif à l'électrode d'une pastille de γ - MnO_2 (0,02 g) en contact avec un disque de carbone en contact avec la solution $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (0,1M) contenant 0,01M de bithiophène, sur une gamme de potentiel comprise entre -0,9 et 1,6 V/ECS avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

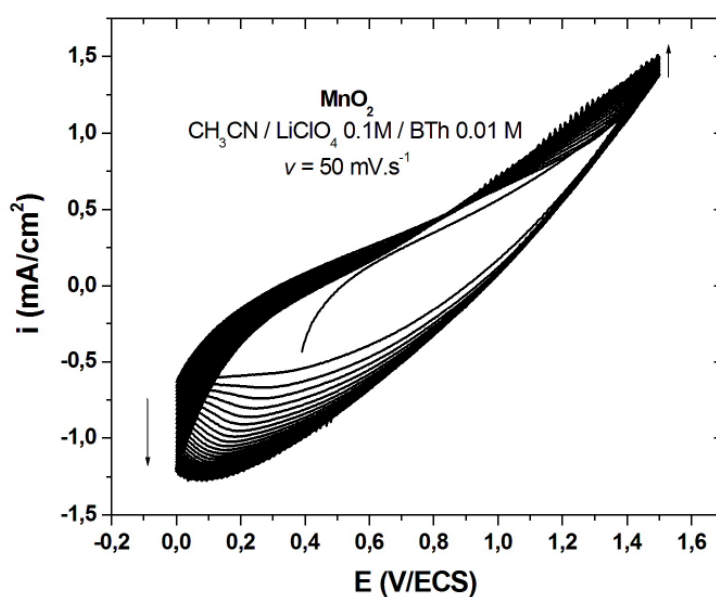


Figure 3.2 : Voltampéromgrammes cycliques (cyclage) relatifs à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (0,1M) / BTh (0,01M) enregistrés sur une gamme de potentiel comprise entre -0,9 et 1,6 V/SCE à $v = 50 \text{ mV/s}$.

Après l'immersion de l'électrode de MnO_2 dans l'électrolyte $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (0,1M) contenant (0,01M) de bithiophène, on observe lors de balayage de potentiel négatif, un large pic cathodique qui apparaît à entre 0,1 et 0,3 V/ECS. Au cours du cyclage le potentiel de ce pic se déplace vers les potentiels négatifs indiquant qu'une modification physico-chimique de

l'électrode est entrain de se faire. Un pic similaire est observé au cours de l'électrodéposition des oligothiophènes sur le platine [9]. L'augmentation du courant anodique avec le nombre du cycle est attribuée à l'oxydation du bithiophène durant l'électropolymérisation accompagné par l'incorporation des ClO_4^- dans la matrice du film qui sert aussi de dopant [10].

3.1.2.b) Electrodéposition de polypyrrole (PPy)

La figure 3.3 représente l'enregistrement successif de voltampéromgrammes cycliques relatif à l'électrode $\gamma\text{-MnO}_2$ en contact avec la solution $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (0,1M) contenant 0,01M de pyrrole, sur une gamme de potentiel comprise entre -0,2 et 1,5 V/ECS à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Les voltampéromgrammes cycliques nous ne montrent aucun pic bien défini ni à l'aller ni au retour du voltampéromgramme. Cependant, on remarque que lors du cyclage, les courbes voltamétriques montrent une augmentation du courant oxydatif et du courant de réduction durant l'électrodéposition du polypyrrole sur la surface des grains de $\gamma\text{-MnO}_2$. On signal, à cet effet, que ces résultats de synthèse électrochimique du polypyrrole sont comparable a ceux reportés dans la littérature [11-14].

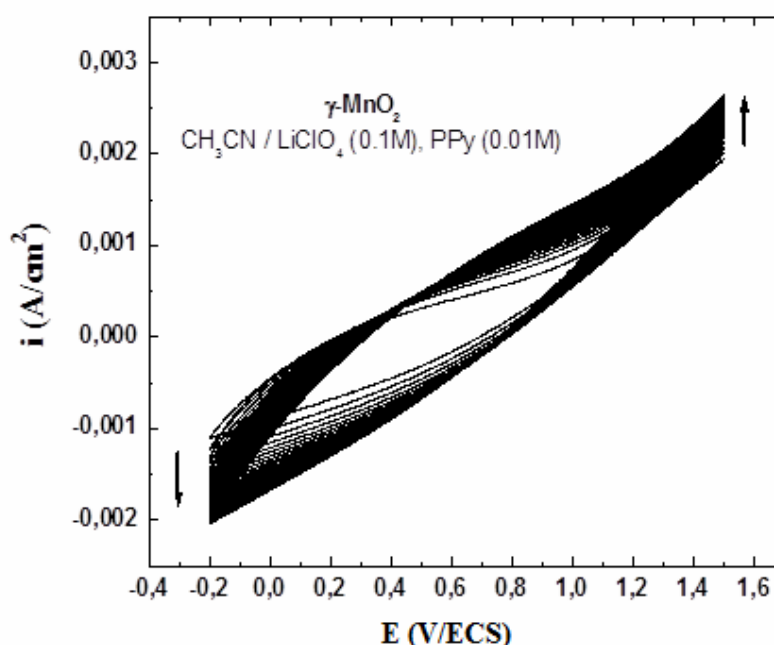


Figure 3.3 : Voltampéromgrammes cycliques (cyclage) correspondant à l'électropolymérisation de pyrrole sur la surface de $\gamma\text{-MnO}_2$ en contacte d'une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (0,1M) contenant 0,01M de Pyrrole, enregistrés sur une gamme de potentiel comprise entre -0,2 et 1,5 V/SCE, à une vitesse de balayage 50 mV/ s.

3.1.3) Caractérisation par spectroscopie d'impédance

Les mesures d'impédance ont été effectuées au potentiel d'abandon ($E_{ab} = 0,17$ V/ECS). Les résultats correspondant à : $\gamma\text{-MnO}_2$ (a), $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ (b) et $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ (c) sont montrés dans la figure 3.4.

Les diagrammes de Nyquist montrent un changement dans leur allure générale avec la matière de l'électrode traduisant une modification des processus électrochimiques. On peut diviser ces courbes en deux régions, dans le domaine des hautes fréquences on observe un arc de cercle capacitif, cette réponse a été attribuée au transfert de charge. Dans la zone des faibles fréquences on observe une évolution linéaire de l'impédance, cette réponse est caractéristique d'un processus de diffusion des anions ClO_4^- au sein de l'électrode de travail.

Les droites correspondantes aux deux matériaux composites ont des pentes différentes de l'électrode de MnO_2 . Ceci est dû à la présence du polymère conducteur sur la surface des particules de MnO_2 . Les surfaces des électrodes modifiées obtenues ont des comportements électrochimiques différents à l'interface électrode/solution, ce qui conduit à une amélioration de la diffusion des ions au niveau de l'interface.

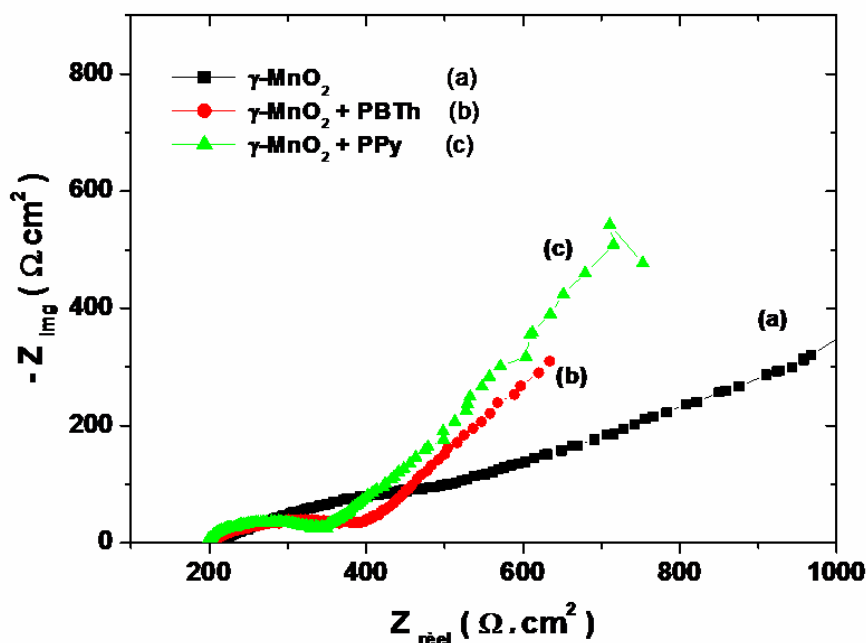


Figure 3.4: Diagrammes de Nyquist de $\gamma\text{-MnO}_2$ (a), $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ (b), $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ (c) dans $\text{CH}_3\text{CN/LiClO}_4$ (0,1M).

Les diagrammes de Nyquist des trois matériaux ont été comparés entre eux, on remarque que la résistance de transfert de charge du matériau composite dépend de la nature du polymère incorporé dans la masse $\gamma\text{-MnO}_2$. La présence du polymère conducteur sur la surface des particules de $\gamma\text{-MnO}_2$ augmentent de manière significative la conductivité électrique.

Les droites observées dans les deux matériaux $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ et $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ à basses fréquences, correspondant au processus diffusionnel, sont presque parallèles entre elles, donc de même pente. Ceci montre bien que la cinétique de diffusion est la même, elle est par contre différente de celle de $\gamma\text{-MnO}_2$.

3.1. 3.a) Circuit électrique équivalent

- Aux fortes fréquences le circuit électrique équivalent (Fig. 3.5) correspondant à ce type de processus consiste normalement, en une résistance de transfert de charge en parallèle à une capacité de double couche. Selon les travaux de recherche de Qu [15, 16] sur le MnO_2 , les courbes de simulation ne coïncident pas avec les courbes expérimentales, c'est pourquoi il a remplacé la composante capacitive de la double couche par un élément à phase constante CPE.

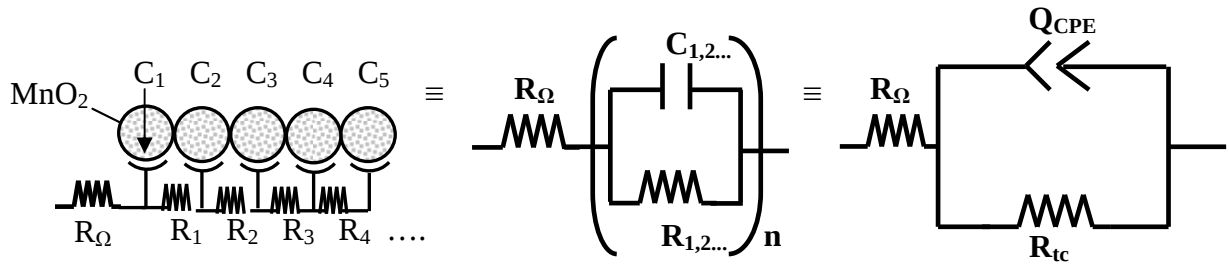


Figure 3.5: Circuit équivalent utilisé pour simuler dans la zone des hautes fréquences.

L'élément symbolisé par des capacités, telle que la double couche, agit rarement comme une capacité pure. On observe plutôt un arc de cercle capacitif avec un centre décalé au dessous de l'axe des réels. L'élément à phase constante, plus communément appelé CPE, a été introduit pour permettre de simuler les courbes expérimentales. L'impédance associée à la CPE a pour expression [17, 18] qui est:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_{CPE} (j\omega)^m} \quad (3.5)$$

$$\text{ou : } Z_{CPE} = \sigma' \omega^{-m} \left[\cos\left(\frac{1}{2} m \pi\right) - j \sin\left(\frac{1}{2} m \pi\right) \right] \quad (3.6)$$

Où Q_{CPE} est l'admittance moyenne prenant en compte une dispersion des constantes de temps autour d'une valeur moyenne, avec un coefficient de dispersion (coefficient de déphasage) m ($0 < m < 1$). Une simple conséquence des équations (3.5) et (3.6) est que l'angle de phase de l'impédance CPE est indépendant de la fréquence, elle est égale à $m.90^\circ$.

Dans le cas où $m = 1$, il n'y a pas de dispersion de la constante de temps, Q_{CPE} devient purement capacitive et elle est alors exprimée en Farad, le CPE ressemble à un condensateur où $Q_{CPE} = C_{dc}$. Si la valeur de m est près de 1, mais l'angle de la phase est inférieur à 90° , la capacité dépend de Q_{CPE} et de m .

$$Z_{CPE} = R_\Omega + \frac{1}{Q_{CPE} (j\omega)^m + \frac{1}{R_{tc}}} \quad (3.7)$$

$$Z_{CPE} = \frac{(R_\Omega + R_{tc})(1 + (j\omega)^m T_2)}{1 + (j\omega)^m T_1} \quad (3.8)$$

$$T_1 = R_{tc} Q_{CPE} \quad (3.9)$$

$$T_2 = R_{tc} Q_{CPE} \frac{R_\Omega R_{tc} Q_{CPE}}{R_\Omega + R_{tc}} \quad (3.10)$$

T_1, T_2 : valeurs d'inverse des impédances aux points 1 et 2 (Fig. 3.6).

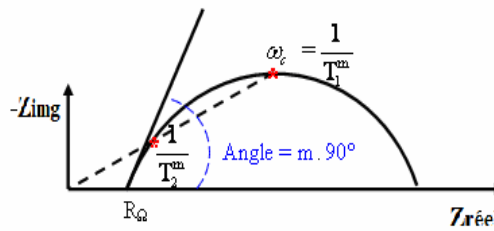


Figure 3.6 : Forme de la courbe d'impédance dans les hautes fréquences

- Dans les faibles fréquences l'allure générale des courbes correspondant au processus de diffusion est similaire mais avec une différence dans la pente de la droite de Warburg. Différents modèles ont été mis au point pour tenter d'expliquer ces processus et pour estimer

les paramètres caractéristiques tels que le coefficient de diffusion. La réponse d'impédance de la diffusion peut être représentée par un circuit équivalent distribué (une ligne de transmission) [18-20]. Cette représentation de circuit équivalent illustre la structure des modèles de diffusion par une impédance de Warburg (Fig. 3.7) et tient compte d'une meilleure comparaison. Dans cette section, les divers modèles de diffusion précédemment présentés seront exprimés comme des lignes de transmission.

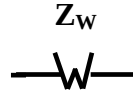


Figure 3.7 : Circuit équivalent utilisé pour simuler dans la zone des faibles fréquences.

L'impédance de Warburg a pour expression [15, 16] :

$$Z_w = 1 / Q_w (j \omega)^n \quad (3.11)$$

où Q_w et n sont les paramètres de Warburg qui prennent en compte la diffusion au niveau de l'électrode. La valeur de n dépend de la pente de la droite de diffusion (Fig. 3.8).

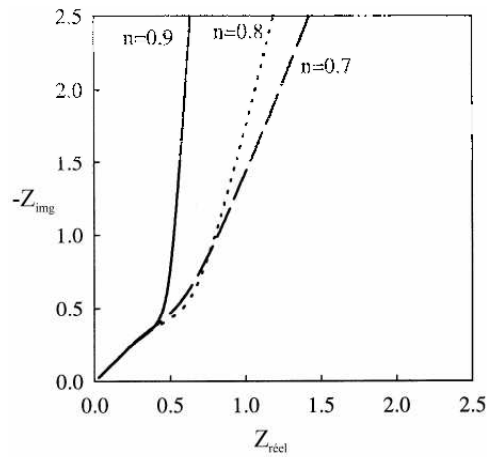


Figure 3.8 : Forme de la courbe d'impédance de diffusion pour différentes valeurs de n [21].

à $n = 1/2$ l'impédance de Warburg devient :

$$Z_w = \frac{1}{Q_w (j \omega)^{1/2}} = (1-j) \sigma \omega^{-1/2} \quad (3.12)$$

Cette expression est valable uniquement à haute fréquence, l'expression "finie" d'impédance de Warburg est :

$$Z_w = (1-j) \sigma \omega^{-1/2} \operatorname{th} \left[\delta \left(\frac{j}{\omega D} \right)^{1/2} \right] \quad (3.13)$$

où (σ) est le facteur de Warburg, (δ) est l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst et (D) la valeur moyenne des coefficients de diffusion de l'espèce diffusante.

Deux approches sont généralement considérées pour simuler les diagrammes d'impédance:

- La première consiste à utiliser la ligne de transmission [22, 23] pour interpréter les diagrammes d'impédance. Cette méthode décrit un modèle électrochimique par un circuit équivalent et tient compte de la dispersion des paramètres du modèle répété n-fois.
- La seconde méthode consiste à dériver les équations de diffusion d'une espèce et à utiliser des paramètres correctifs par l'application de CPE. Cette méthode s'applique dans le cas de la diffusion des ions à travers un film d'épaisseur (L) imperméable à l'électrolyte [24, 25]. L'électrode est alimentée en cations à la distance $x = L$ et en électrons à la distance $x = 0$. L'équation de diffusion correspondant à cette géométrie s'écrit alors :

$$Z_w = \frac{\coth (j.u)^{1/2}}{(j.u)^{1/2}} \quad (3.14)$$

où u est la fréquence réduite telle que ($u = \omega.L^2 / D$), avec ω désignant la pulsation, L la longueur parcourue par les ions et D leur coefficient de diffusion. Warburg propose un modèle qui décrit la dépendance en fréquence de l'impédance de diffusion [26]. Cette impédance représente la résistance de transfert des ions insérés au sein de l'électrode. Dans le cas où la diffusion des ions se fait dans une couche d'épaisseur infinie, elle a pour expression :

$$Z_w = \frac{RT}{C n^2 F^2 A (j \omega D)^{1/2}} \quad (3.15)$$

où (R) est la constante des gaz parfaits, (T) la température, (C) la concentration de l'espèce considérée au sein de l'électrolyte, (n) le nombre d'électrons échangés dans la réaction, (F) la constante de Faraday et (A) la surface de l'électrode.

L'équation $E(t) = \Delta E \exp(j.\omega.t)$ est caractérisée par un démarrage haute fréquence à 45° par rapport à l'axe des réels, elle est à rapprocher de l'équation :

$$\begin{aligned} Z(t) &= \frac{\Delta E \cos(\omega t)}{\Delta I \cos(\omega t - \varphi)} \\ &= Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \varphi)} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Mais cette équation prend également en compte le comportement capacitif de l'électrode aux plus basses fréquences se traduisant par une droite verticale. Expérimentalement le démarrage à 45° est effectivement observé, identifiant le processus de diffusion des ions au sein de l'électrode. Une réponse de type capacitif est également observée contrairement à ce que prédit la première équation avec l'apparition d'une droite décrivant un angle avec l'axe des réels inférieur à 90° .

Pour rendre compte de cette différence de comportement par rapport à une capacité pure, Bisquert et al. [19, 27] ont développé un modèle dynamique en introduisant l'élément à phase constante dans le cas de la diffusion finie bloquée. Pour la différencier de celle utilisée aux hautes fréquences dans le cas du transfert électronique de charge, la CPE sera dans cette partie $Z_w = 1 / Q_w (j \omega)^n$.

Bisquert et al. [19, 27] tiennent compte de la nature de la surface du matériau d'insertion. Ils montrent notamment que l'intervention d'une CPE, pour un processus de diffusion est expliquée par la présence d'un matériau très dispersé.

En introduisant la CPE l'équation d'impédance Z_w de diffusion devient :

$$Z_w = R_w \frac{\alpha(j.u)^n + u^{1/2} \coth(j.u)^{1/2}}{j.u + \alpha(j.u)^{n+1/2} \coth(j.u)} \quad (3.17)$$

Avec $u = \omega / \omega_d$ et $\omega_d = D/L^2$, L la longueur de diffusion des ions, (R_w) est la résistance de diffusion, α est un facteur obtenu par la relation :

$$\alpha = \frac{Q \cdot \omega_d^{n-1}}{C_w} \quad (3.18)$$

avec $0 < \alpha < 1$, C_w la capacité dans les basses fréquences est donné par la relation :

$$C_w = \frac{L^2}{R_w \cdot D} \quad (3.19)$$

En prenant en compte le processus de transfert de charge et le processus de diffusion, l'équation générale d'impédance dans tout le domaine de fréquence s'écrit :

$$Z = R_\Omega + \frac{Q (R_{tc} + Z_w)}{Q (R_{tc} + Z_w) \omega^{1-m} (\sin m(\pi/2) + j \cos m(\pi/2))} \quad (3.20)$$

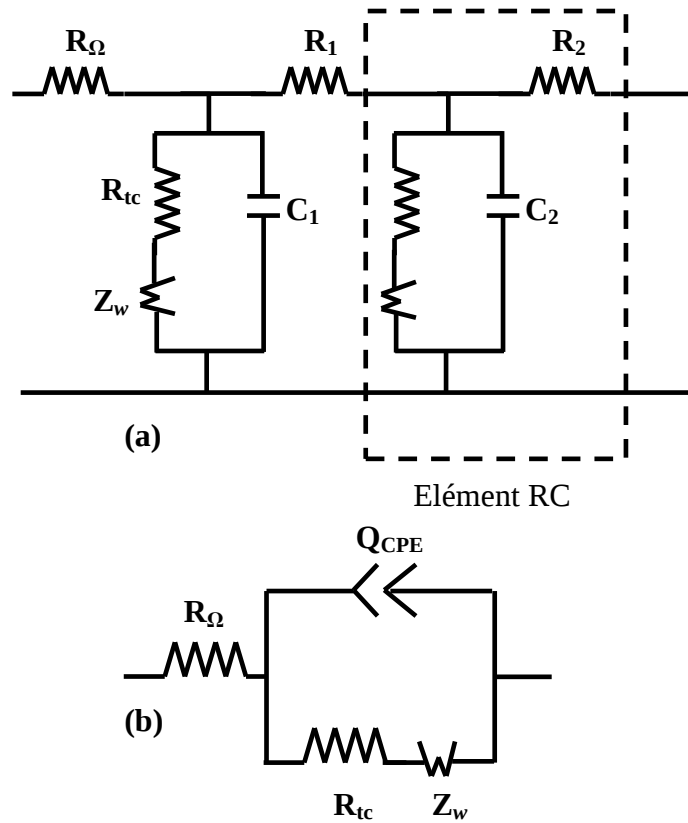


Figure 3.9 : Circuits équivalents utilisés pour simuler dans tout le domaine de fréquences [18].

La résistance de l'électrolyte peut être déterminée à partir de l'intersection à haute fréquence entre la courbe d'impédance et l'axe des réels.

Le circuit équivalent [18], permettant de simuler les courbes d'impédance dans tout le domaine de fréquence est représenté par la Fig. 3.9 et correspond à la cellule électrochimique de Randles. La Fig. 3.9.a représente le circuit équivalent de l'électrode poreuse avec la diffusion des protons dans la matrice de MnO_2 . L'équation mathématique de ligne de transmission RC possède la même forme de l'équation de diffusion. Ce circuit équivalent peut être simplifié par la Fig. 3.9.b.

3.1.3.b) Simulation des courbes d'impédance

Les valeurs de la capacité de l'élément à phase constante, la résistance électrolytique, la résistance de transfert de charge, le coefficient de dispersion et l'exposant de Warburg sont indiquées dans le tableau 3.1, ces valeurs sont obtenues à l'aide du logiciel d'ajustement de paramètres ZView, en maintenant la valeur de l'exposant de Warburg ($n = 0,5$).

Tableau 3.1. Paramètres d'impédance de $\gamma\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ et $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$.

Échantillon	R_Ω ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega.\text{cm}^2$)	Q_{CPE} (F/cm^2)	m	n
$\gamma\text{-MnO}_2$	191,2	437,1	$4,18 \cdot 10^{-4}$	0,3	0,5
$\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$	168,9	176,5	$1,04 \cdot 10^{-4}$	0,5	0,5
$\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$	179,4	104,3	$4,4 \cdot 10^{-4}$	0,45	0,5

Les diagrammes de Nyquist simulés de $\gamma\text{-MnO}_2$ (a), $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ (b), $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ (c) sont représentés dans la Fig. 3.10, nous remarquons que la résistance de transfert de charge de $\gamma\text{-MnO}_2$ est $437,1 \Omega.\text{cm}^2$, pour $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ il est de $176,5 \Omega.\text{cm}^2$ et pour $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ de $104,3 \Omega.\text{cm}^2$. Ces valeurs qui confirment la présence du polymère conducteur sur la surface des particules de $\gamma\text{-MnO}_2$ montre que la conductivité électrique augmente d'une manière significative.

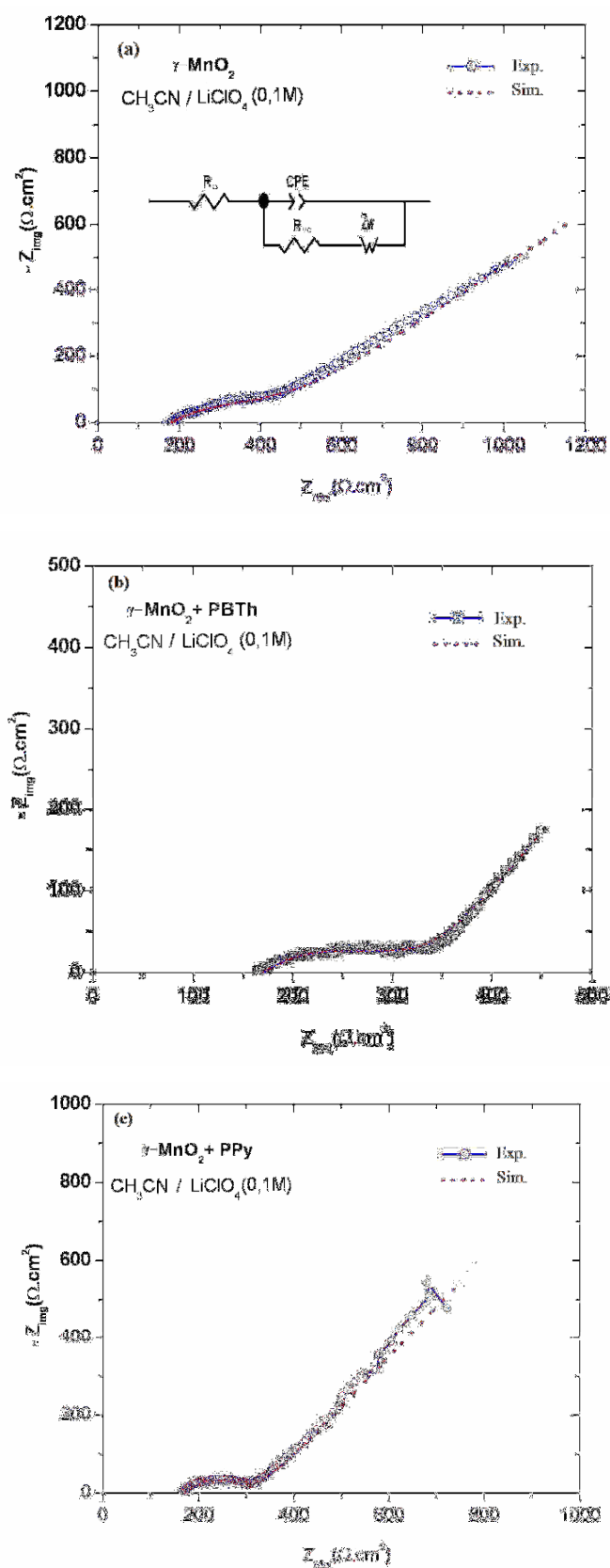


Figure 3.10 : Diagrammes de Nyquist expérimentales et simulés correspondants aux : $\gamma\text{-MnO}_2$ (a), $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ (b), $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ (c) dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4 (0.1\text{M})$.

Aussi, nous distinguons que dans les trois cas de courbes le point d'insertion de la boucle observée aux hautes fréquences est égale à 191,2 ; 163,9 et 179,4 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ des échantillons $\gamma\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ et $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$, ce qui signifie que les composés présentent une résistance électrolytique (R_Ω) qui n'est pratiquement pas identique dans les trois cas étudiés. Ceci suggère que l'incorporation du polymère s'influence sur la conductivité de l'électrolyte.

La capacité de l'élément à phase constante (Q_{CPE}) de $\gamma\text{-MnO}_2$ est $4,18 \cdot 10^{-4} \text{ F/cm}^2$, pour $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ elle est égale à $1,04 \cdot 10^{-4} \text{ F/cm}^2$ et pour $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ à $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ F/cm}^2$. Le coefficient de dispersion (coefficient de déphasage) (m) de l'élément à phase constante augmente après l'électrodéposition du polymère conducteur sur la surface de $\gamma\text{-MnO}_2$ de 0,3 à 0,5 pour $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ et 0,45 pour $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$. La valeur de l'exposant de Warburg (n) a été fixé à 0,5 pour les trois matériaux d'électrodes.

3.1.4) Analyse structurale par la diffraction des rayons X

Dans les diagrammes de rayons X présentés sur la Fig. 3.11 nous comparons les spectres de $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ (b) et $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ (c) avec le spectre de $\gamma\text{-MnO}_2$ (a).

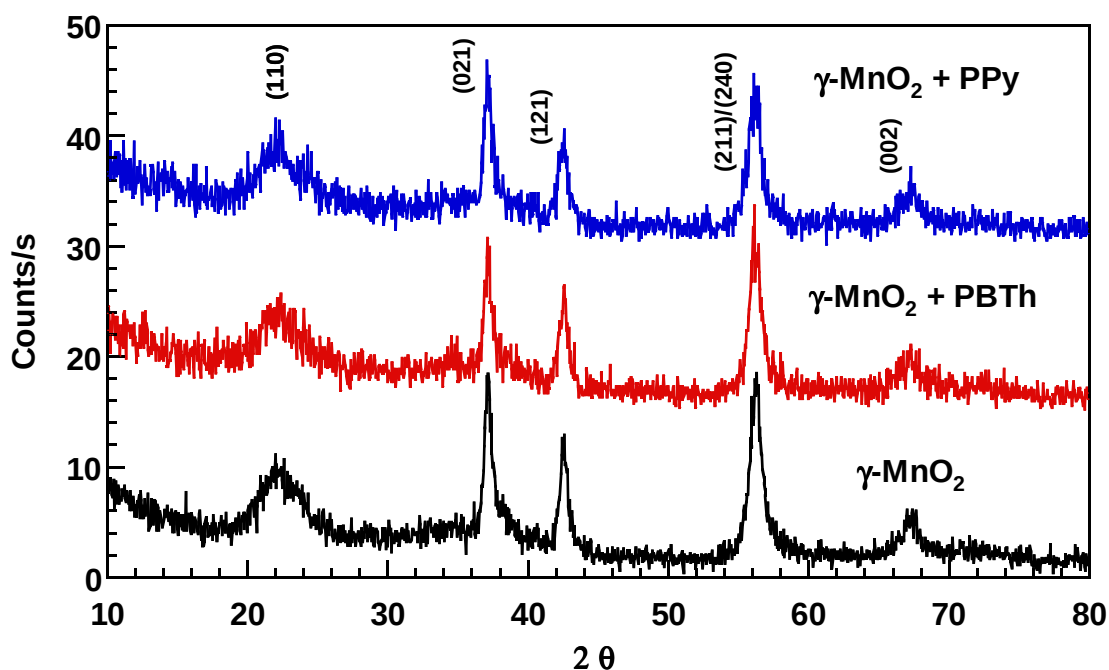


Figure 3.11 : Diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons de $\gamma\text{-MnO}_2$ (a), $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ (b) et $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ (c).

On remarque que les spectres sont très similaires tant pour la position 2θ que pour l'intensité des pics, ce qui implique que les trois matériaux possèdent la même structure cristalline et confirme que l'électrodéposition du polymère consiste en un film mince à l'interface des grains, sans perturber la structure des grains $\gamma\text{-MnO}_2$.

Le pic du plan (110) observé à $2\theta = 22,39^\circ$ indique la présence d'une certaine quantité de pyrolusite ($\beta\text{-MnO}_2$). En utilisant les résultats de simulation (Fig. 3.12) de Chabre et al. [1] et à partir de la position du plan (110), le pourcentage de la probabilité d'occurrence (ou le désordre de De Wolff) « Pr % » de $\gamma\text{-MnO}_2$ utilisé dans notre étude, donne un pourcentage de la structure pyrolusite par rapport à la structure de la ramsdellite égale à 30%.

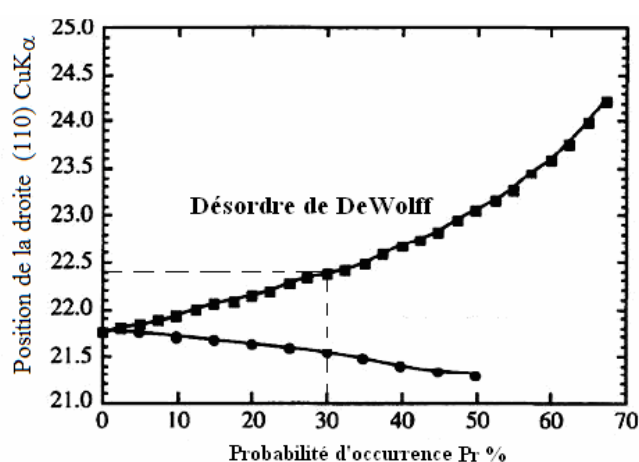


Figure 3.12 : Positions calculées (2θ en degrés, Cu $K\alpha$) de la droite (110) comme fonction de désordre de De Wolff (Pr%) dans la ramsdellite [1].

Le $\gamma\text{-MnO}_2$ possède une structure orthorhombique [1], en utilisant les positions des pics de diffraction $2\theta = 22,39$; $37,20$; $42,52$; $56,22$ et $67,25$: dans les spectres de rayons X des composites, les paramètres cristallographiques de la cellule calculés à l'aide du logiciel Crystal/U-FIT (Least-Squares Refinement) sont $a = 4,18$; $b = 10,42$ et $c = 2,76$ Å.

3.1.5) Analyse morphologique par microscope électronique à balayage (MEB)

La Figure 3.13 représente les images de microscope à balayage électronique de $\gamma\text{-MnO}_2$ seul (a), $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ (b) et $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ (c). Les images indiquent la présence du polymère organique conducteur, polybithiophène ou polypyrrole, sous forme d'une couche mince sur la surface des grains $\gamma\text{-MnO}_2$. Aussi, l'observation de ces photos montre que le $\gamma\text{-MnO}_2$ possède une surface très poreuse.

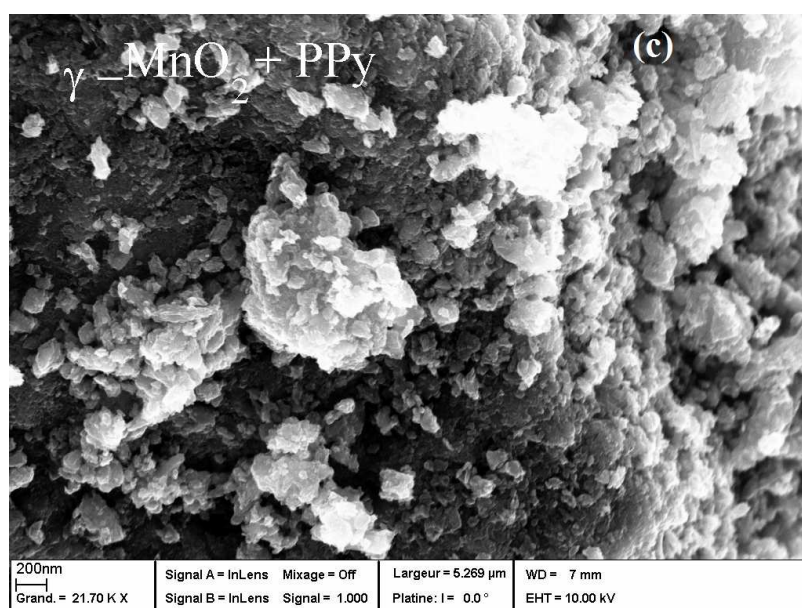
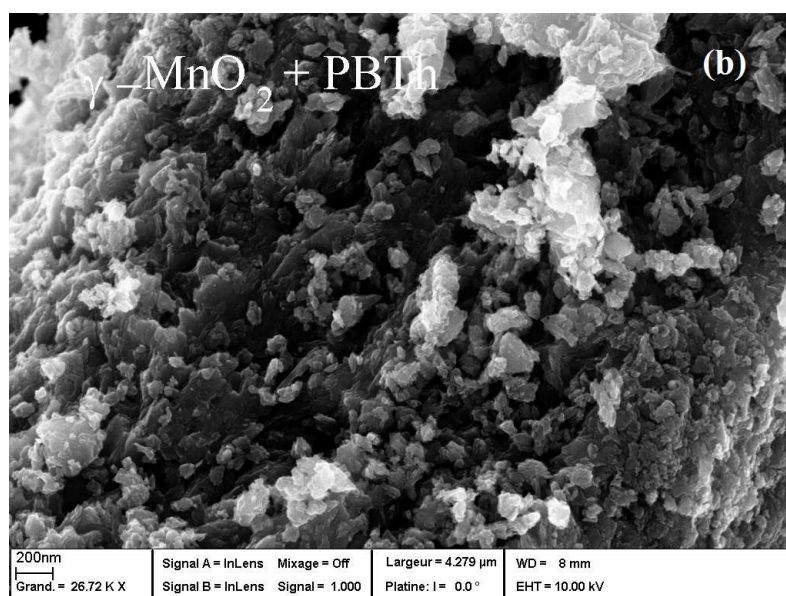
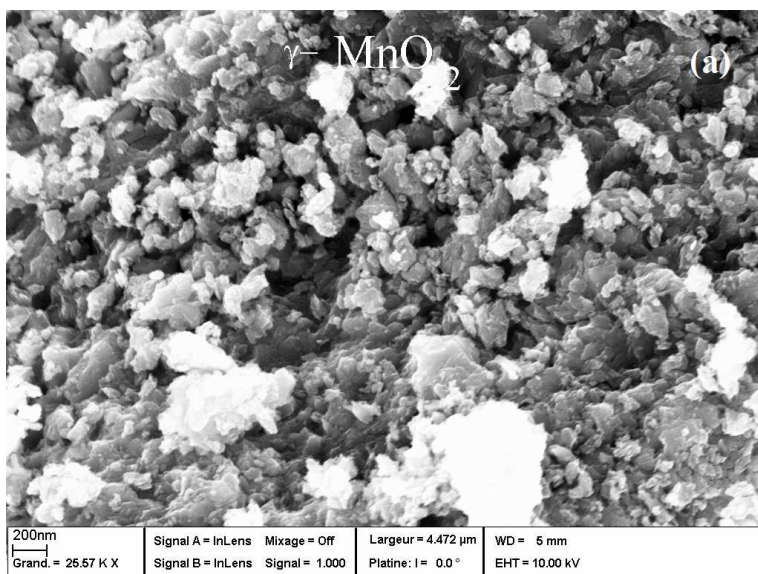


Figure 3.13: Images de MEB:
 $\gamma\text{-MnO}_2$ (a), $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$
 (b), $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ (c).

La différence entre la croissance du polybithiophène et du polypyrrole pourrait être expliquée par le mécanisme de croissance selon les dimensions de l'électrodéposition. Il est également évident qu'il y a une différence dans la morphologie entre ces trois échantillons, indiquant que le polymère a un effet sur la morphologie et sur la surface active.

3.16) Analyse dispersive en énergie (EDS ou EDX)

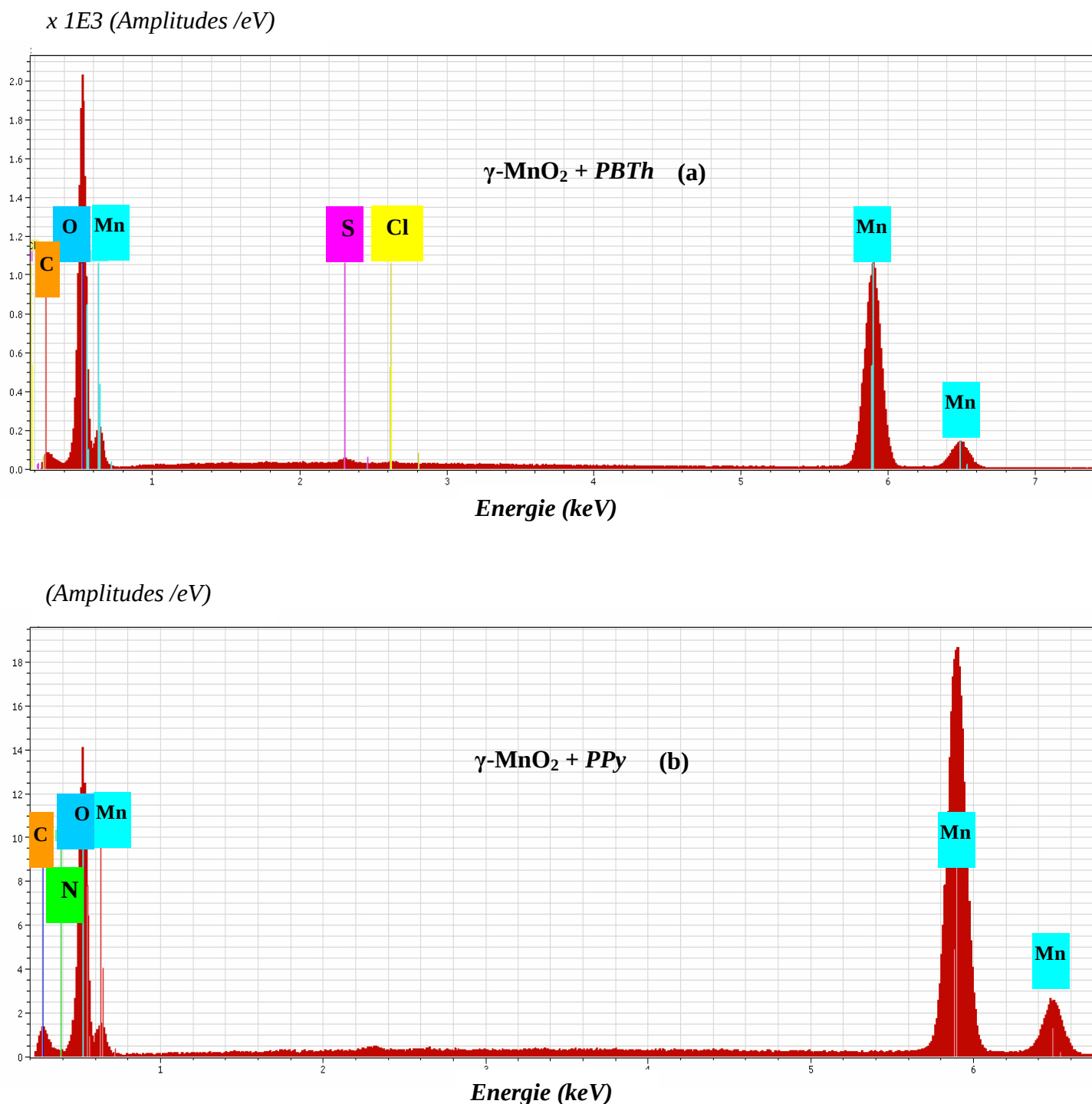


Figure 3.14 : Spectres EDX relatif aux $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ (a) et $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ (b).

La présence du polymère dans les micrographes correspondants aux électrodes modifiées montre que l'adhérence du polymère sur les particules de bioxyde de manganèse ne semble pas être très forte, la présence du polymère déposé sur les grains de MnO_2 peut être confirmée par l'EDX. La Fig. 3.14 représentant les spectres EDX de $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ (a) et $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ (b), le spectre $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ montre la présence des bandes caractéristiques du soufre « S » et du carbone « C » respectivement à 2,3 keV et à 0,1 keV. Le spectre de $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ montre les bandes de l'azote « N » et du carbone « C » respectivement à 1 keV et à 0,5 keV. Ces résultats confirment la présence des polymères organiques dans la matrice de MnO_2 mais avec des faibles concentrations.

3.1.7) Caractérisation par spectroscopie infra rouge (IR)

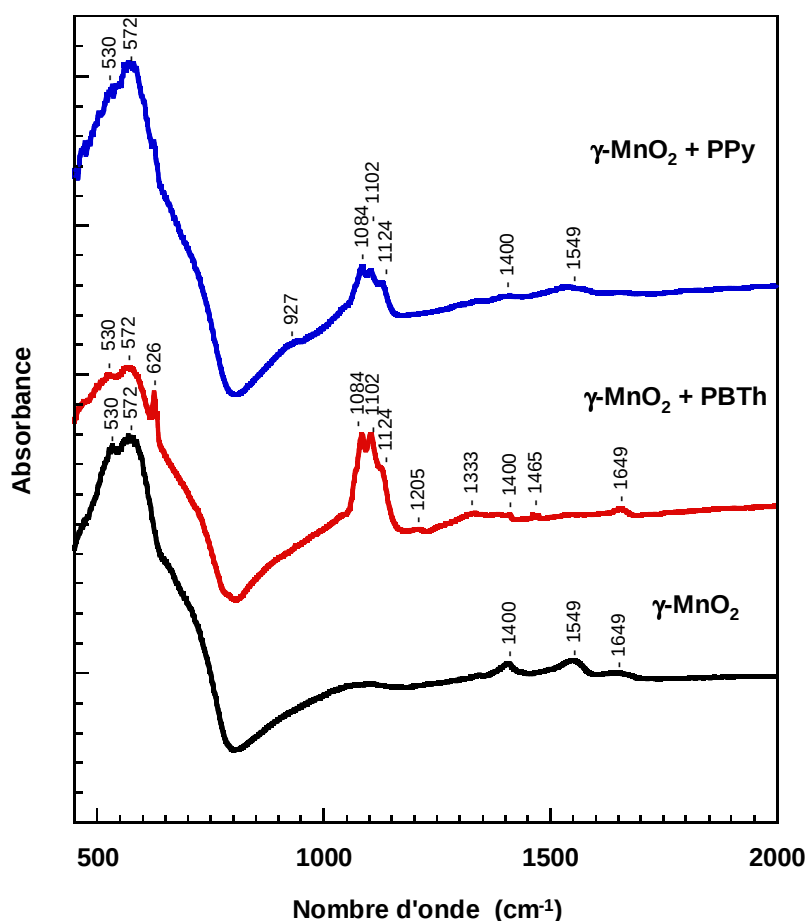


Figure 3.15: Spectres d'absorption IR de $\gamma\text{-MnO}_2$ (a), $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ (b) et $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ (c).

La figure 3.15 montre les spectres IR des poudres $\gamma\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ et $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ dispersés dans le l'iodure du césium. Les bandes d'absorption observées à 1645, 1405 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation dans le plan de la liaison O–H combinées dans la structure de $\gamma\text{-MnO}_2$. La bande d'absorption la plus forte observée à 568 cm^{-1} est assignée à la vibration d'élongation de la liaison Mn–O dans les groupements octaédriques de MnO_2 [28]. Les spectres FTIR de $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ et de $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ montrent des bandes d'absorption à 1084 et 1124 cm^{-1} qui sont attribuées à la déformation dans le plan de la liaison C–H, une large bande d'absorption à 927 cm^{-1} dans le spectre de $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ est attribuée à la déformation de torsion de la liaison N–H [29-30], le spectre de $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ montre une bande d'absorption à 626 cm^{-1} due la vibration d'élongation de la liaison C–S [31] et la vibration de déformation de la liaison C–C apparaît à 1205 cm^{-1} [32]. L'existence de ces nouvelles fonctions dans $\gamma\text{-MnO}_2$ modifié confirme la présence du polymère organique sur la surface des grains de bioxyde de manganèse.

3.1.8 Caractérisation magnétométrique (SQUID)

La Fig. 3.16 indique la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi_m$ (ou H/M) des composés $\gamma\text{-MnO}_2$ (1), $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ (2) et $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ (3) en fonction de la température.

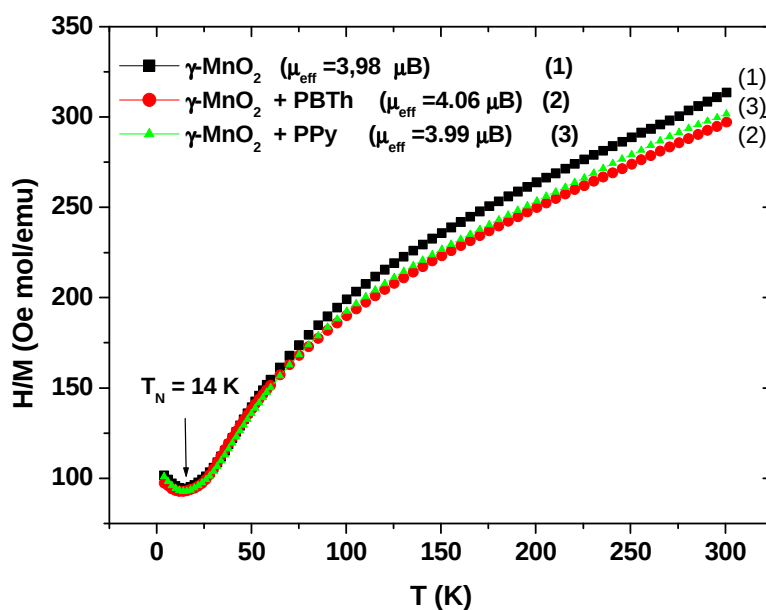


Figure 3.16 : Susceptibilité magnétique de $\gamma\text{-MnO}_2$ (1), $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ (2) et $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ (3).

Les mesures ont été enregistrées par le magnétomètre de SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) dans la gamme de température comprise entre 4 et 300 K avec un champ magnétique de 10 kOe. Les propriétés magnétiques des trois échantillons sont illustrées dans le tableau 3.2. On remarque qu'à des températures supérieures à 150 K, le comportement des trois composés est de type paramagnétique classique, on observe que la susceptibilité χ_m obéit à la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_m = \frac{C_p}{T - \theta_p} \quad (3.21)$$

Où θ_p représente la température de Weiss et C_p la constante de Curie paramagnétique. Après extrapolation de la droite du comportement paramagnétique, la température de Curie obtenu est de -317,39 K pour $\gamma\text{-MnO}_2$, -309,94 K pour $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ et -300,76 K pour $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$. La valeur négative de la température de Weiss indique que les interactions entre les atomes Mn-Mn sont des interactions antiferromagnétiques.

En appliquant l'équation (3.21) la constante de Curie paramagnétique obtenue est 1,96 pour $\gamma\text{-MnO}_2$, 2,04 pour $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ et 1,97 pour $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$. On observe que la température de Néel (T_N) égale à 14 K pour les trois composés et le comportement de ces composés en dessous de la température de Néel est de type antiferromagnétique.

Tableau 3.2 : Propriétés magnétiques de $\gamma\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ et $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$.

	$\theta_p(\text{K})$	C_p	T_N	μ_{eff}
$\gamma\text{-MnO}_2$	-317,39	1,96	14	3,98 μ_B
$\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$	-309,94	2,04	14	4,06 μ_B
$\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$	-300,76	1,97	14	3,99 μ_B

On observe une forte courbure vers le bas entre 50 et 100 K ceci révèle la présence d'une impureté. Par conséquent, nous prévoyons d'après la courbe que la susceptibilité magnétique dans le régime paramagnétique est la somme de deux contribution Curie-Weiss : l'un qui est celui des échantillons ($\gamma\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ ou $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$) et l'autre provenant des impuretés.

La susceptibilité magnétique χ_m est alors :

$$\chi_m = (1-y) \frac{C_p}{T-\theta_p} + y \frac{C_i}{T-\theta_i} \quad (3.22)$$

où l'indice p désigne la contribution de $\gamma\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ ou $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$, tandis que l'indice i fait référence à l'impureté, y est la fraction d'atomes de Mn impliqués dans l'impureté. L'équation (3.22) est adapté à décrire le comportement paramagnétique dans la gamme $T > 60$ K. La partie d'impureté est la même pour les trois échantillons, à savoir qu'à $y = 0,02$; $\theta_i = 50$ K représente la caractéristique de Mn_3O_4 . On trouve cette impureté dans de nombreux composés de manganèse [33, 34].

La quantité des impuretés de Mn_3O_4 peut être déterminée par l'amplitude du saut associé à l'apparition de l'aimantation ferrimagnétique de Mn_3O_4 . Ce n'est pas le cas ici, où aucun saut n'a été observé. Deux raisons peuvent être citées. Premièrement, la quantité des impuretés de Mn_3O_4 est très faible que leur moment magnétique dans la phase ordonnée n'est pas assez grande pour saturer la fonction de Langevin qui explique l'apparition du paramagnétisme d'un matériau soumis à un champ magnétique uniforme et qui donne leur contribution à l'aimantation totale. Deuxièmement, la faible quantité des impuretés de Mn_3O_4 n'a pas une structure cristalline. Les deux raisons sont effectivement liée à la faible quantité de cette impureté, et ce qui explique la faible valeur de $y = 0,02$. La faible quantité des impuretés de Mn_3O_4 ne peuvent pas être détectée par les mesures de diffraction des rayons X, mais elles sont détectées par les mesures des propriétés magnétiques [33].

Le moment magnétique effectif μ_{eff} porté par l'atome Mn dans la partie intrinsèque est donné par la relation :

$$\mu_{\text{eff}} = 2,84 C_p^{1/2} \mu_B \quad (3.23)$$

où μ_B est le magnéton de Bohr, et C_p est exprimée en mole unité. Le résultat de l'ajustement est $\mu_{\text{eff}} = 3,98 \mu_B$ pour MnO_2 , $4,06 \mu_B$ pour $\text{PBTh} / \gamma\text{-MnO}_2$ et $3,99 \mu_B$ pour $\text{PPy} / \gamma\text{-MnO}_2$. Les valeurs théoriques de « spin-only » effectifs magnétique de Mn^{3+} ($\mu_{\text{eff}} = 4,9\mu_B$) et Mn^{4+} ($\mu_{\text{eff}} = 3,87\mu_B$). Alors, l'augmentation du moment effectif des composés $\text{PBTh} + \gamma\text{-MnO}_2$ et $\text{PPy} + \gamma\text{-MnO}_2$ est attribuée à la réduction de des cations Mn^{4+} en Mn^{3+} .

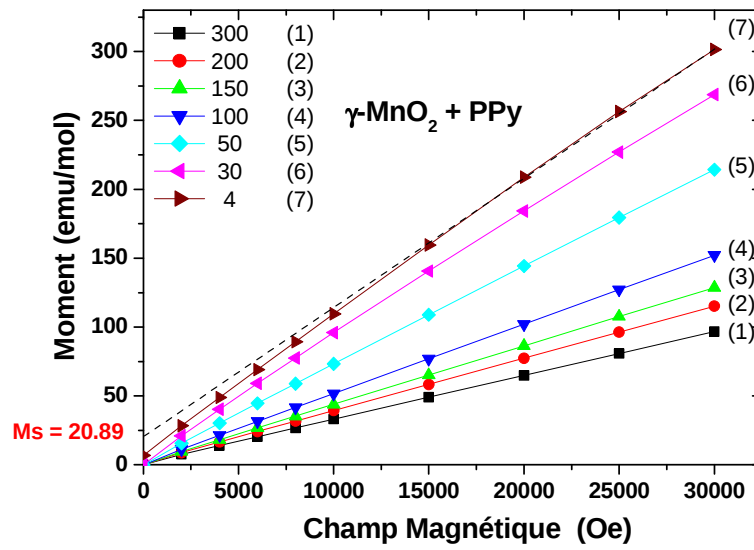
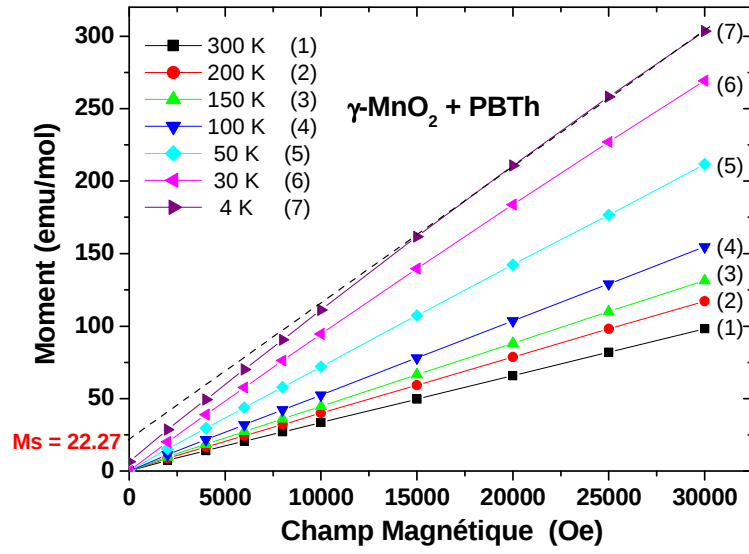
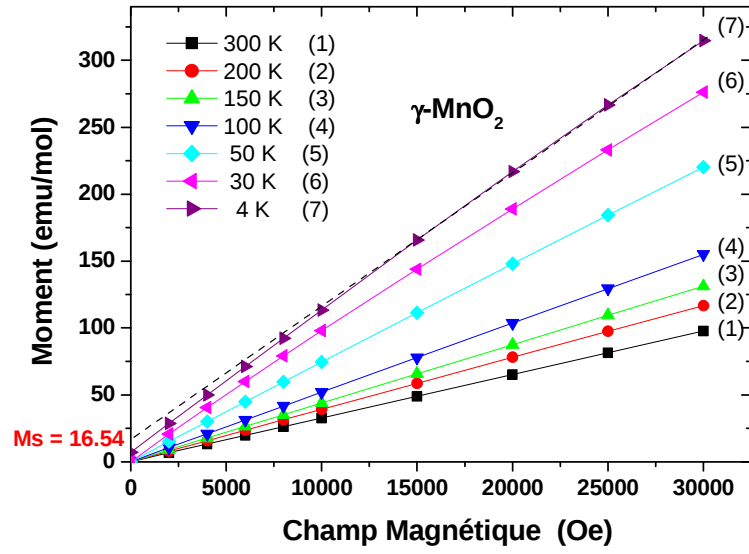


Figure 3.17 : Courbes d'aimantation en fonction de champ magnétique de $\gamma\text{-MnO}_2$ (a), PBTh/ $\gamma\text{-MnO}_2$ (b) et PPy/ $\gamma\text{-MnO}_2$ (c) à des températures fixées 4, 30, 50, 100, 150, 200, 300 K.

La fraction (x) du manganèse trivalent, Mn^{3+} , peut être déterminée à partir de la relation :

$$\mu_{eff}^2 = x \mu_{eff}^2(Mn^{3+}) + (1-x) \mu_{eff}^2(Mn^{4+}) \quad (3.24)$$

la concentration des cations Mn^{3+} dans le $\gamma-MnO_2$ est de 9,3%, 16,5% dans le PBTh / $\gamma-MnO_2$ et 12,2% dans le PPy / $\gamma-MnO_2$. Ces valeurs de fractions prouvent la réduction partielle des cations Mn^{4+} en Mn^{3+} durant l'électrodéposition du polymère organique conducteur sur la surface des grains.

La Fig. 3.17 représente les courbes d'aimantation en fonction de champ magnétique des composés $\gamma-MnO_2$ (a), $\gamma-MnO_2 + PBTh$ (b) et $\gamma-MnO_2 + PPy$ (c) à des températures fixées 4, 30, 50, 150, 200 et 300 K. On observe que la variation de l'aimantation avec le champ magnétique est linéaire pour toutes les températures. Une évolution linéaire est observée aussi à 4 K, mais avec une légère déviation qui apparaît dans les champs magnétiques les plus faibles, cette déviation indique la présence d'impureté de Mn_3O_4 . Aucune saturation n'est atteinte pour $H \leq 10kOe$. L'aimantation spontanée (M_s), déterminée par extrapolation de la partie linéaire à $H = 0$, est égale à $16,54 \text{ emu.mol}^{-1}$ pour $\gamma-MnO_2$, $22,27 \text{ emu.mol}^{-1}$ pour $\gamma-MnO_2 + PBTh$ et $20,89 \text{ emu.mol}^{-1}$ pour $\gamma-MnO_2 + PPy$.

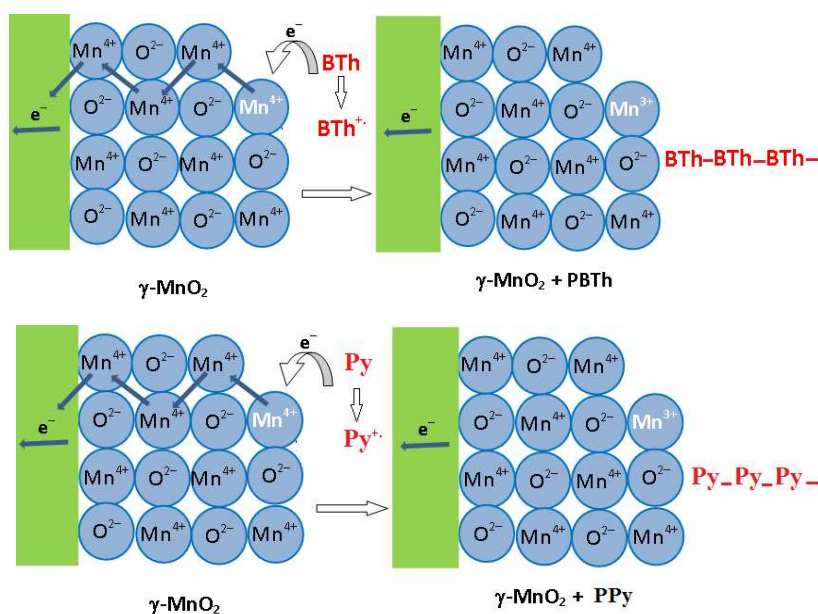


Figure 3.18 : Schéma représentatif du mécanisme d'électropolymérisation de bithiophène et de pyrrole sur la surface des grains de $\gamma-MnO_2$.

Pour expliquer la réduction des cations de Mn^{4+} en Mn^{3+} , nous avons proposé un mécanisme d'électropolymérisation des monomères de bithiophène et de pyrrole schématisé dans la Fig. 3.18. Ce mécanisme est indiqué dans le Tab. 3.3, qui s'effectue en plusieurs étapes. La première étape consiste en l'oxydation des monomères (BTh, Py) en monomère cation radicalaire ($BTh^{+\cdot}$, $Py^{+\cdot}$), dans cette première étape on suppose que l'électron est accepté directement par quelque cations de Mn^{4+} pour donner les Mn^{3+} , la réduction des cations Mn^{4+} est confirmé par les mesures magnétiques précédemment. La deuxième étape, les monomères se dimérisent par un couplage de deux cations radicalaires (ou par un couplage d'un radical cation et un monomère neutre), les protons sont éliminés du dihydrodimère doublement chargé, conduisant à un dimère neutre. Dans la troisième étape le dimère est plus facilement oxydable que le monomère, il est immédiatement réoxydé en radical cation. Ensuite, l'allongement de la chaîne s'effectue par l'addition de nouveaux radical cation (ou monomère neutre) jusqu'à la formation du polymère organique conducteur.

Tableau 3.3: Mécanisme d'électropolymérisation de bithiophène et de pyrrole sur la surface des grains de γMnO_2 .

<i>Bithiophène</i>	<i>Pyrrole</i>
1 ^{ère} étape :	1 ^{ère} étape :
$BTh \rightleftharpoons BTh^{+\cdot} + e^-$	$Py \rightleftharpoons Py^{+\cdot} + e^-$
$Mn^{4+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{3+}$	$Mn^{4+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{3+}$
2 ^{ème} étape :	2 ^{ème} étape :
$BTh^{+\cdot} + BTh^{+\cdot} \rightleftharpoons BTh-BTh + 2H^+$	$Py^{+\cdot} + Py^{+\cdot} \rightleftharpoons Py-Py + 2H^+$
3 ^{ème} étape :	3 ^{ème} étape :
$BTh-BTh \rightleftharpoons BTh-BTh^{+\cdot} + e^-$	$Py-Py \rightleftharpoons Py-Py^{+\cdot} + e^-$
$BTh-BTh^{+\cdot} + BTh^{+\cdot} \rightleftharpoons BTh-BTh-BTh + 2H^+$	$Py-Py^{+\cdot} + BTh^{+\cdot} \rightleftharpoons Py-Py-Py + 2H^+$
Allongement de la chaîne $\rightleftharpoons -(BTh)_n-$	Allongement de la chaîne $\rightleftharpoons -(Py)_n-$

3.1.9) Etude des matériaux composites comme matériau cathodique dans les piles

La masse cathodique est constituée par 0,1 g de $\gamma-MnO_2$, $\gamma-MnO_2 + PBTh$ ou $\gamma-MnO_2 + PPy$, 20 % de noir d'acétylène et de 10 % de graphite en poids. Après un mélange à sec de la masse cathodique. Elle est ensuite mouillée avec l'électrolyte de KOH (9M) et on laisse reposer ce mélange humide 24 h avant de fabriquer nos piles. L'électrode négative des piles que nous

avons fabriquées est un disque en zinc pure (99%) de 1 cm de diamètre. Le zinc est séparé de la pastille (masse cathodique) par un papier séparateur mouillé avec l'électrolyte.

Les piles étudiées sont:

- (1) $\text{Zn} \mid \text{KOH (aq) 9M} \mid \gamma\text{-MnO}_2, \text{C(s)}$
- (2) $\text{Zn} \mid \text{KOH (aq) 9M} \mid \gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}, \text{C(s)}$
- (3) $\text{Zn} \mid \text{KOH (aq) 9M} \mid \gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}, \text{C(s)}$

3.1.9.a) Décharges continues des piles alcalines

La figure 3.19 montre les courbes de l'évolution temporelle de la f.e.m. des piles alcalines jusqu'à un voltage de 0,9 V pour les différents matériaux cathodiques utilisés : $\gamma\text{-MnO}_2$ (1), $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ (2) et $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ (3). Les courbes de décharge typiques des piles alcalines commencent à un potentiel au-dessus de 1,45 V. Les courbes montrent une diminution de la tension lors du processus de décharge en courant cathodique continu de $i = 2 \text{ mA/cm}^2$.

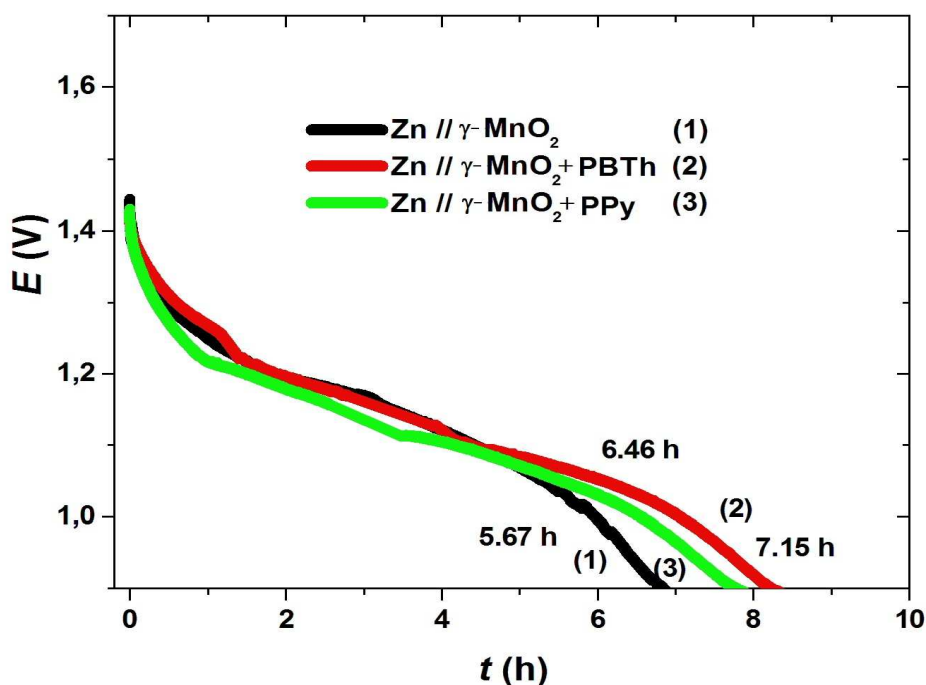


Figure 3.19 : Profils de décharge des piles : $\text{Zn} // \gamma\text{-MnO}_2$ (1), $\text{Zn} // \gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ (2) et $\text{Zn} // \gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ (3); densité de courant de décharge $i = 2 \text{ mA/cm}^2$.

La décharge à lieu d'une façon régulière. On observe que les courbes de décharge obtenues possèdent un pseudo plateau de tension s'étendant de 1,3 à 1,2 V. Il est clair que le temps de décharge des piles Zn // γ -MnO₂ + PBTh (b) et Zn // γ -MnO₂ + PPy (c) est supérieur à celui de la pile Zn // γ -MnO₂ (a). La capacité délivrée par la pile Zn // γ -MnO₂ (a) est de 5,67 mAh/cm², celui correspondant à la pile Zn // γ -MnO₂ + PBTh (b) est de 7,15 mAh/cm² et celui de la pile Zn // γ -MnO₂ + PPy (c) est de 6,46 mAh/cm². On remarque que la présence du polybithiophène ou du polypyrrole sur la surface des grains de bioxyde de manganèse joue un rôle très important sur l'augmentation de la capacité électrochimique du matériau celui-ci limite la vitesse de passivation du grain qui, elle, devient plus limitée en présence du polymère conducteur, donc le taux de recouvrement du grain par une couche passive moins conductrice que celle du film de polymère.

La Fig. 3.20 montre un schéma représentatif pour lequel nous supposons la présence du polymère organique conducteur sur la surface des grains de bioxyde de manganèse et à l'intérieur des pores. Le matériau devient électrochimiquement plus actif, la surface de l'électrode se trouve augmenté par la présence du polymère qui lui se trouve incorporé à l'intérieur des pores de bioxyde de manganèse. On remarque aussi que le γ -MnO₂ + PBTh donne une capacité supérieur à celle de γ -MnO₂ + PPy, probablement, ceci est due à la diffusion des protons est plus élevée en présence de PBTh dans le milieu étudié ou le polybithiophène occupe une surface active dans les pores supérieure à celle qu'occupe le polypyrrole.

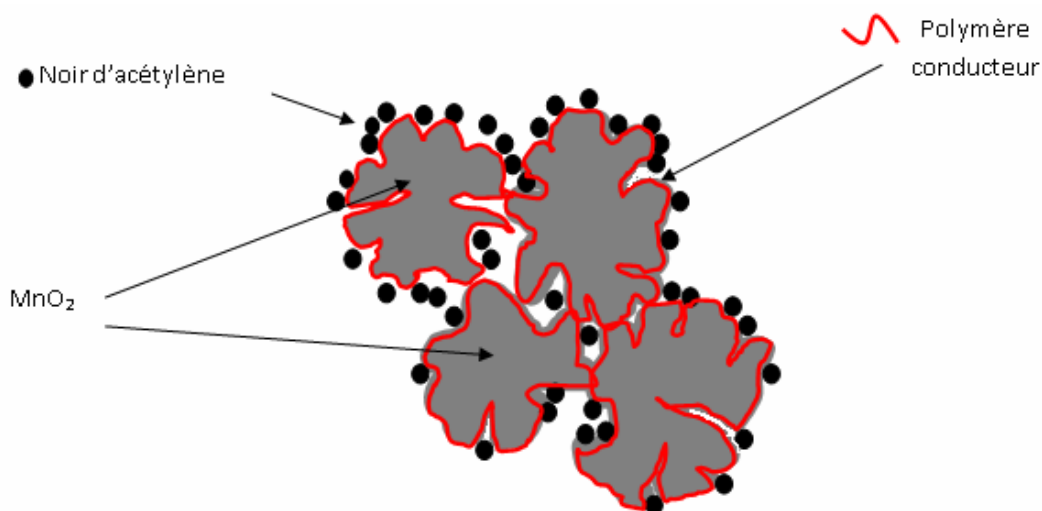
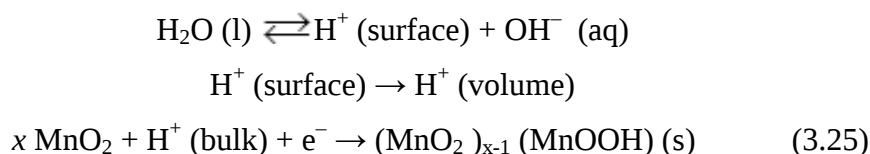


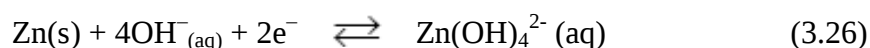
Figure 3.20 : Schéma descriptif du polymère conducteur déposé sur la surface des grains de γ -MnO₂

Au cours du fonctionnement de la pile les réactions en principe sont [35] :

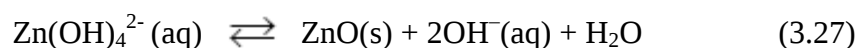
Au pôle positif :



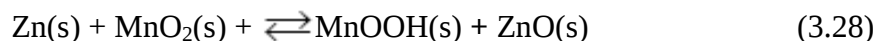
Au pôle négatif la formation de zincate :



Suivi par la formation d'oxyde de zinc poreux sur la surface du zinc :



La réaction globale de la pile s'écrit selon :



Le polybithiophène ou polypyrrole déposé sur la surface joue un rôle de conducteur électronique et augmente la surface active du bioxyde de manganèse en occupant les pores alors que le noir d'acétylène n'assure qu'une conduction de contact.

3.1.9.b) Caractérisation par spectroscopie d'impédance des piles déchargées

Pour en avoir plus d'information sur l'augmentation de la capacité électrochimique des piles contenant du polymère conducteur, nous avons analysé les trois piles déchargées par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

La Fig. 3.21 montre les diagrammes d'impédance des piles alcalines Zn // γ -MnO₂ (a), Zn // γ -MnO₂ + PBTh (b) et Zn // γ -MnO₂ + PPy (c) déchargées jusqu'à 0,9 V.

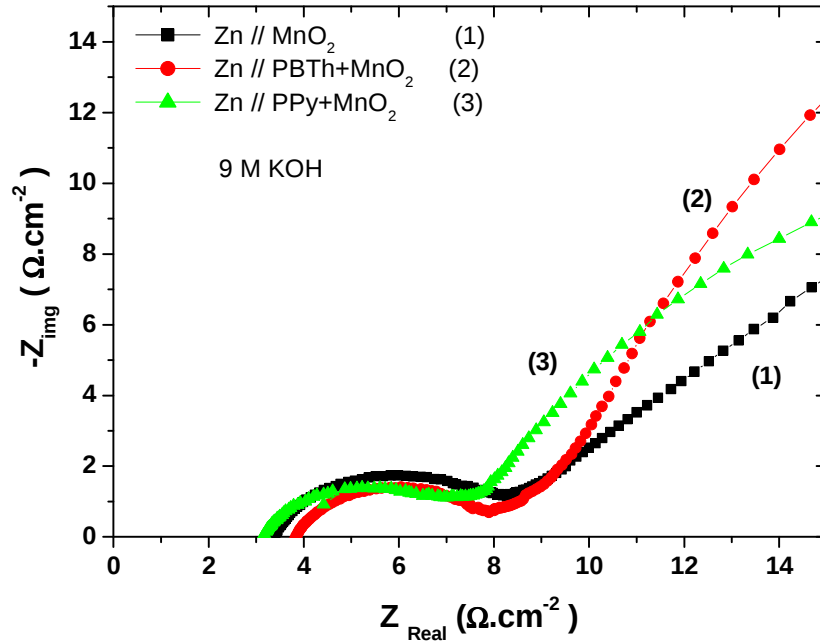


Figure 3.21: Diagrammes de Nyquist des piles alcalines déchargées, Zn // γ -MnO₂ (1), Zn // γ -MnO₂ + PBTh (2), Zn // γ -MnO₂ + PPy (3) dans CH₃CN/LiClO₄ (0,1M).

Aux hautes fréquences on observe un arc de cercle capacitif, cette réponse est caractéristique d'un processus de transfert de charge au niveau de la masse cathodique liés au contact entre les particules. On remarque que les résistances de transfert de charge des matériaux de la pile Zn // γ -MnO₂ + PBTh (b) et de la pile Zn // γ -MnO₂ + PPy (c) sont inférieurs de la résistance de transfert de charge de la pile Zn // γ -MnO₂ (a). Aux basses fréquences on observe une évolution quasi-linéaire de l'impédance, cette réponse est caractéristique d'un processus de diffusion des protons H⁺ au sein de l'électrode positive. Les droites de Warburg correspondantes aux trois échantillons ont des pentes différentes, ceci est dû à la présence du polymère conducteur sur la surface des grains de MnO₂, ce qui conduit à un changement de la diffusion des ions au niveau de l'interface.

3.1.9.c) Simulation des courbes d'impédance

Les courbes de Nyquist (Fig. 3.22) des piles déchargées ont été simulés avec le logiciel ZView en maintenant la valeur de l'exposant de Warburg à $n = 0,5$. Les valeurs des paramètres d'impédance des piles déchargées sont données dans le tableau 3.4.

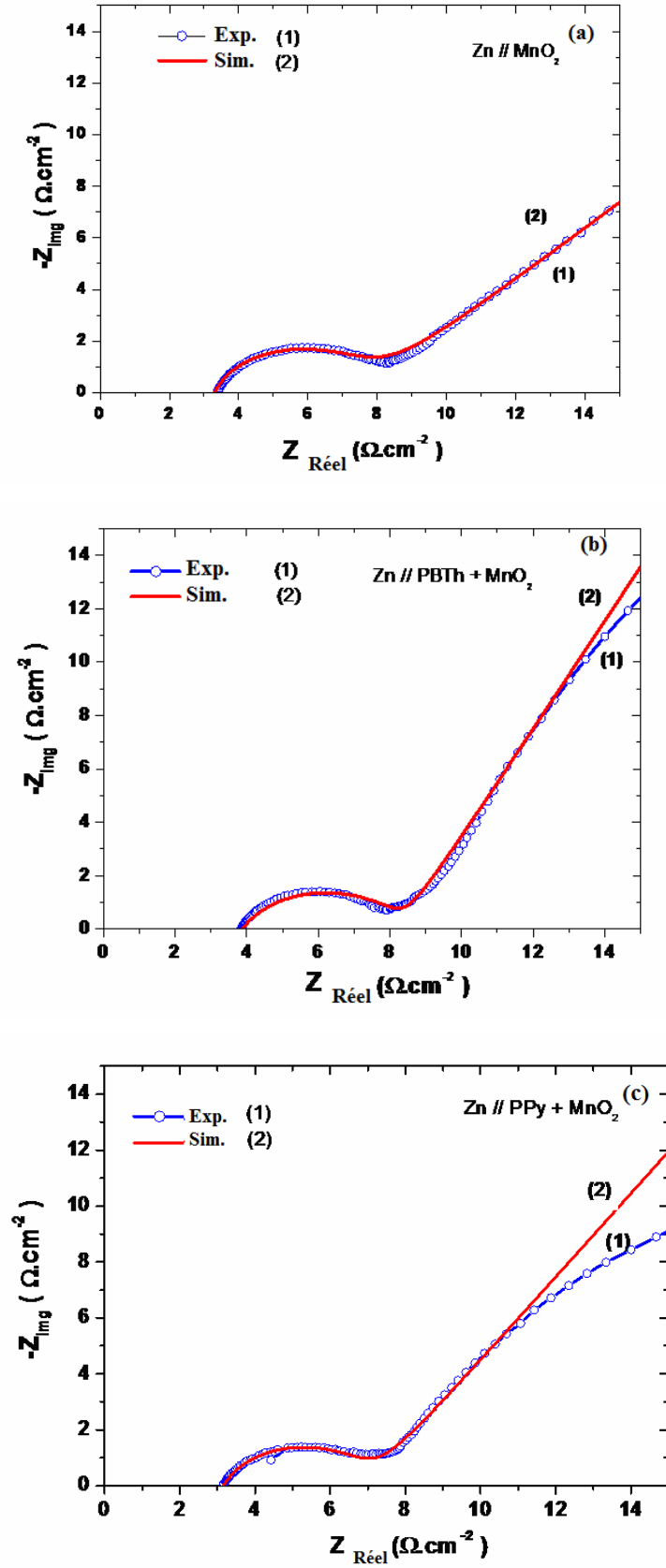


Figure 3.22 : Diagrammes de Nyquist expérimentales et simulés correspondants aux piles déchargées de : $\text{Zn} // \text{MnO}_2$ (a), $\text{Zn} // \text{MnO}_2 + \text{PBTh}$ (b), $\text{Zn} // \text{MnO}_2 + \text{PPy}$ (c) dans KOH (9M)

La résistance de transfert de charge (R_{ct}) de la pile Zn // γ -MnO₂ égale à 4,49 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, cette résistance a été réduite à 3,42 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour la pile Zn // γ -MnO₂ + PBTh et 3,36 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour la pile Zn // γ -MnO₂ + PPy.

Tableau 3.4. Paramètres d'impédance des piles déchargées Zn// γ -MnO₂, Zn// γ -MnO₂ + PBTh et Zn // γ -MnO₂ + PPy.

Échantillon	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_{CPE} (F/cm ²)	m	n
Zn // γ -MnO ₂	3,38	4,49	$3,78 \cdot 10^{-4}$	0,82	0,5
Zn // γ -MnO ₂ + PBTh	3,87	3,42	$3,51 \cdot 10^{-4}$	0,81	0,5
Zn // γ -MnO ₂ + PPy	3,16	3,36	$8,60 \cdot 10^{-4}$	0,78	0,5

La résistance de l'électrolyte (R_{Ω}) dans les trois piles est différente. Ceci suggère que le polymère influe sur la conductivité de l'électrolyte. La capacité de l'élément à phase constante (Q_{CPE}) de la pile Zn // γ -MnO₂ est de $3,78 \cdot 10^{-4}$ F/cm², pour la pile Zn // γ -MnO₂ + PBTh de $3,51 \cdot 10^{-4}$ F/cm² et pour la pile Zn // γ -MnO₂ + PPy de $8,6 \cdot 10^{-4}$ F/cm². Le coefficient de déphasage (m) de l'élément à phase constante a augmenté après l'électrodéposition du polymère conducteur.

3.1.10 Calcul du coefficient de diffusion des protons D_{H^+}

Pour calculer le coefficient de diffusion de protons D_{H^+} dans le matériau cathodique des piles à l'état solide, il existe peu de techniques électrochimiques, parmi ces techniques on peut citer la chronopotentiométrie [36], la spectroscopie d'impédance [37], la chronoampérométrie [38], la résonance magnétique solide [39] et la technique de titration galvanostatique intermittente [40].

Dans ce travail nous avons utilisé la technique de spectroscopie d'impédance pour calculer le coefficient de diffusion des protons dans la matrice cathodique des trois composés γ -MnO₂(1), γ -MnO₂ + PBTh (2) et γ -MnO₂ + PPy (3).

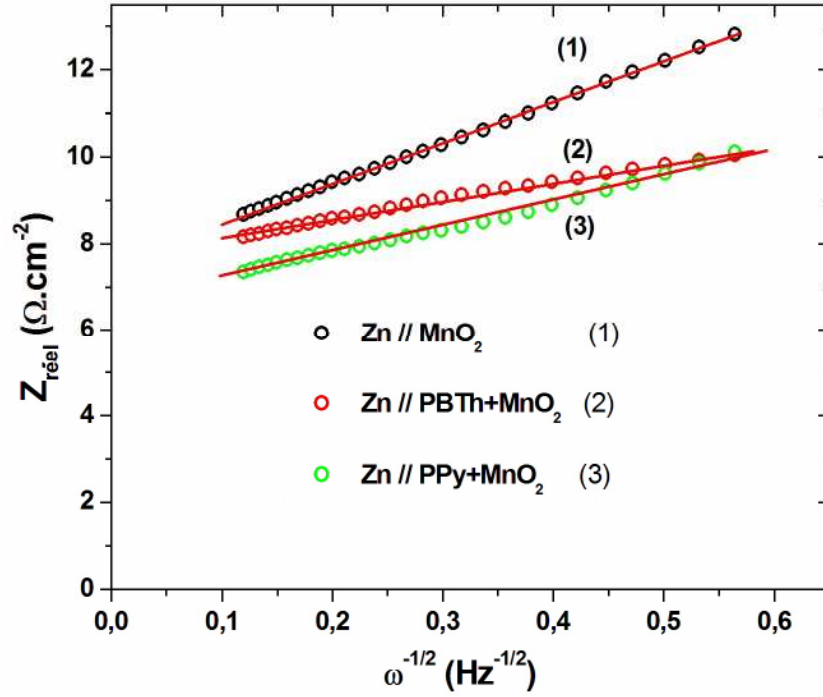


Figure 3.23 : Variation de la partie réel de l'impédance en fonction de la racine carrée des impulsions des piles déchargées: Zn//MnO₂ (1), Zn//MnO₂ + PBTh (2), Zn//MnO₂ + PPy (3) dans KOH (9M).

Le coefficient de diffusion des protons (D_{H^+}) est calculé à partir de l'équation suivante [41] :

$$\sqrt{D_{H^+}} = \frac{RT}{\sqrt{2}AF^2n^2C\sigma} \quad (3.29)$$

où (R) est la constante des gaz parfaits (8,314 J / mol K), T la température en Kelvin, (A) la surface active, (F) la constante de Faraday (96500 C/mol), (n) le nombre d'électrons échangés dans la réaction de réduction, (C) la concentration des protons à la surface de l'électrode (0,05 mol/cm³) et (σ) le facteur Warburg.

La surface active a été obtenue à partir des mesures de surface spécifique par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET), soit 78,8 m²/g; nous avons supposé que la surface active est la même pour les trois échantillons. Le facteur de Warburg a été obtenu à partir de la pente de la droite de la partie réelle des impédances ($Z_{\text{réel}}$) en fonction de la racine carrée des impulsions ($\omega^{-1/2}$) à basses fréquences comme il est représenté dans la Fig. 3.23. Cette droite

confirme l'allure de l'équation 5. Le coefficient de diffusion des protons (D_{H^+}) calculé est de $2,7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour $\gamma\text{-MnO}_2$, $1,2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PBTh}$ et $1,8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs du coefficient de diffusion des protons de 10^{-18} à $10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ déterminée par Gabano et al. [41]. On remarque que la présence du polymère organique conducteur sur la surface des grains améliore la diffusion des protons dans la matrice de $\gamma\text{-MnO}_2$.

3.2. Préparation et caractérisation d'un nouveau matériau composite d'électrode (POC+ β -MnO₂) pour la réduction de l'oxygène

3.2) Préparation et caractérisation d'un nouveau matériau d'électrode (POC + β -MnO₂) pour la réduction de l'oxygène

En vue d'avoir plus d'informations et d'améliorer les performances des piles à combustibles. Nous avons fait l'étude de la réduction de l'oxygène sur électrode de β -MnO₂ et de β -MnO₂ modifié par un polymère organique conducteur en milieu alcalin KOH (2M).

3.2.1) Comportement électrochimique de β -MnO₂

3.2.1.1) Voltampérométrie cyclique du β -MnO₂

La Fig. 3.19 représente l'enregistrement de voltampérogrammes cycliques de β -MnO₂ dans KOH (2M) sur un domaine de potentiel compris entre -1 et 0,6 V/ECS à $v = 5$ mV/s. Le premier cycle montre lors de balayage de potentiel négatif un pic de réduction à -0,693 V/ECS. Ce dernier est déplacé vers -0,432 V/ECS. Lors de l'enregistrement du deuxième cycle, l'intensité de courant de pic cathodique diminue légèrement. Ceci a été attribué à la réduction de β -MnO₂. Lors de balayage de potentiel positif, on observe un pic anodique peu intense à 0 V/ECS correspondant à la ré-oxydation des espèces réduites.

Les réactions de réduction classiques des deux qui se produisent dans le β -MnO₂ [1]:



Le processus de réduction correspond à la réduction de β -MnO₂ accompagné de l'insertion des protons dans les tunnels de la structure de pyrolusite et la formation d'intermédiaire Mn(III) (eq.1) suivi par la dissolution de MnOOH qui donne la précipitation de l'hydroxyde de manganèse Mn(OH)₂ (eq.2) [3].

Lee et al. [5], Petitpierre et al. [6] ont considéré que le comportement électrochimique de MnO₂ durant la réduction est influencé par le pH, la température et la composition de l'électrolyte. Durant la réduction une couche fine conductrice est formée sur la surface des grains de MnO₂. Ruetschi [7, 8] a expliqué l'addition des protons en utilisant le modèle de lacune cationique pour le MnO₂ électrochimiquement active. Ce modèle suppose que les

protons peuvent sauter au voisinage des sites O^{2-} lesquels peuvent être remplacés par l'introduction de plusieurs protons suite à la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} .

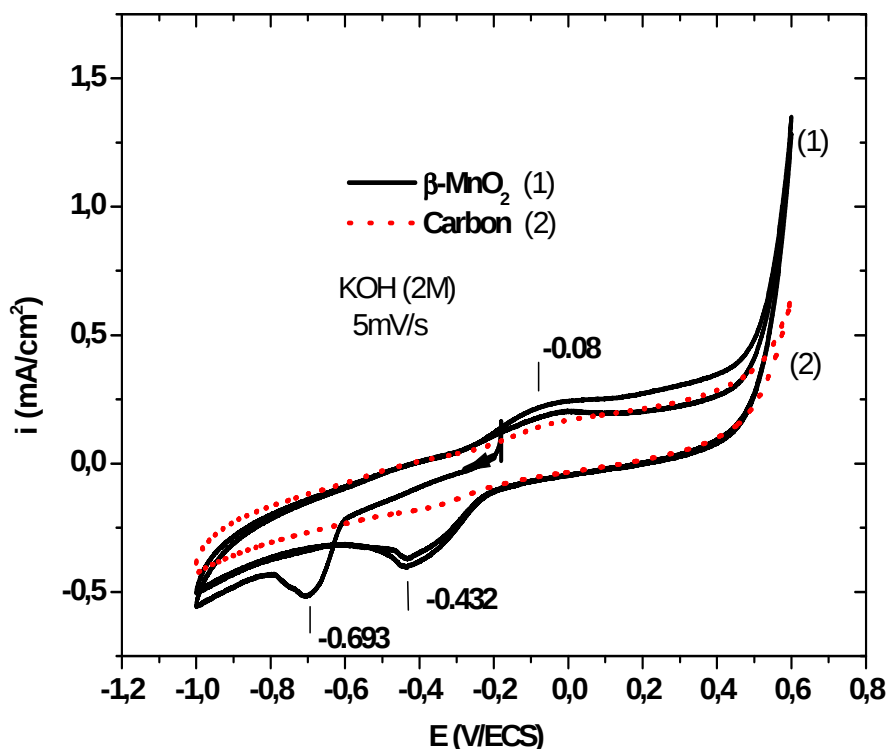


Figure 3.19 : Voltampérogrammes cycliques de $\beta\text{-MnO}_2$ dans une solution de KOH sur un domaine de potentiel compris entre -1 et 0,6 V/ECS à $v = 5 \text{ mV/s}$.

3.2.1.2) Electrodéposition du polymère organique conducteur sur l'électrode de poudre de $\beta\text{-MnO}_2$

3.2.1.2.a) Electrodéposition du polybithiophène (PBTh)

La Fig 3.20 montre l'enregistrement des courbes voltampérométriques cycliques correspondant à l'électrode modifiée PBTh / $\beta\text{-MnO}_2$. On rappelle à cette effet que l'électrode de travail est électrode de $\beta\text{-MnO}_2$ introduite à l'intérieur d'une cavité ayant une forme cylindrique, la hauteur de cavité est de 2 mm, où le fond est en carbone sur lequel la poudre est pressée et imbibé ($m = 0,029 \text{ g}$). Les voltampérogrammes sont enregistrées sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 1,5 V/ECS avec une vitesse de balayage de 50 mVs^{-1} .

Après l'immersion de l'électrode dans l'électrolyte $\text{CH}_3\text{CN} / \text{LiClO}_4$ 0,1M contenant 0,01M de bithiophène. Les voltampérogrammes montrent lors de balayage de potentiel négatif un large pic cathodique à 0,45 V/ECS. Un pic similaire est observé lors de l'électrodéposition des oligothiophènes sur le platine [9-11]. L'augmentation du courant anodique avec le nombre de cycles est attribuée à l'oxydation du bithiophène durant l'électropolymérisation, accompagné par l'incorporation du dopant ClO_4^- dans la matrice du film de polymère [10]. L'intensité du courant de ce dernier, ainsi de celui du courant anodique augmente au cours du cyclage, ceci est généralement la caractéristique d'un dépôt de polymère qui est entrain de déposer sur l'électrode. L'analyse du film prouve la présence du polybithiophène sur l'électrode de travail.

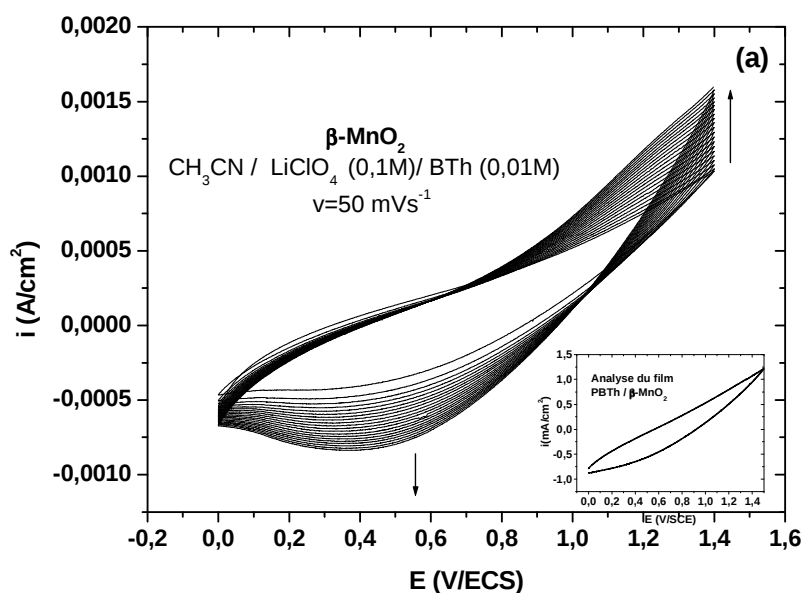


Figure 3.20 : Voltampérogrammes cyclique de $\beta\text{-MnO}_2$ dans $\text{CH}_3\text{CN} / \text{LiClO}_4$ (0,1M) / BTh (0,01M).

3.2.1.2.b) Electrodéposition de polypyrrole (PPy)

La Fig. 3.21 représente les voltampérogrammes cycliques de PPy/ $\beta\text{-MnO}_2$ en contact avec l'électrolyte $\text{CH}_3\text{CN} / \text{LiClO}_4$ (0,1M) contenant le pyrrole à 0,01M (b) sont enregistrées sur une gamme de potentiel comprise entre -0,2 et 1,2 V/ECS à une vitesse de balayage de 50 mVs⁻¹. Durant le cyclage les voltampérogrammes montrent que les courants d'oxydation et de réduction augmentent au cours de l'électrodéposition du polypyrrole sur la surface de $\beta\text{-MnO}_2$. L'analyse du film anodique la présence du polypyrrole sur les grains de $\beta\text{-MnO}_2$.

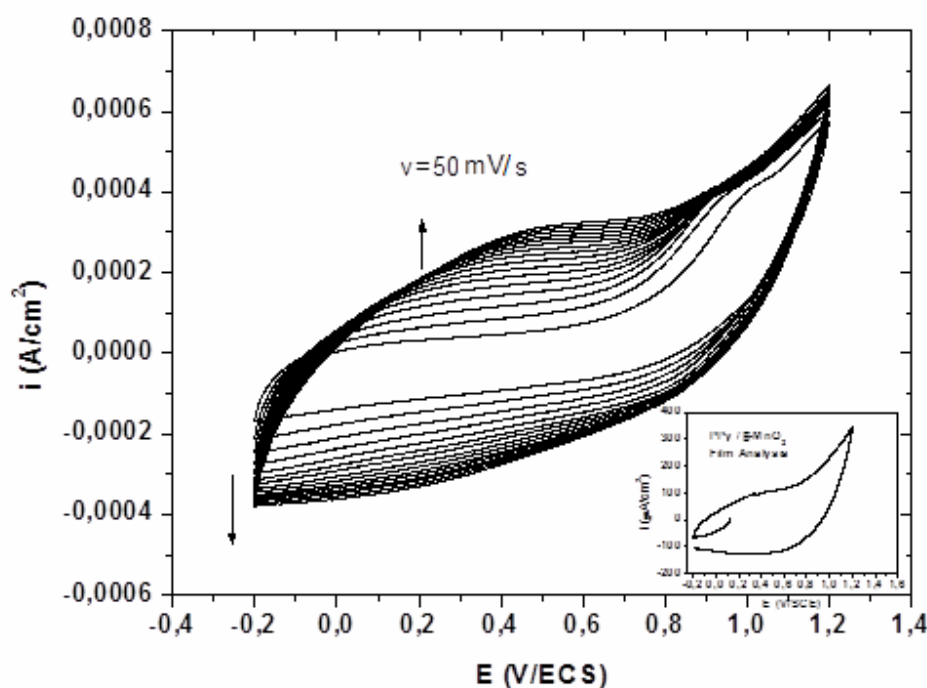


Figure 3.21 : Voltampérogrammes cycliques de $\beta\text{-MnO}_2$ dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (0,1M)/ Py (0,01M) enregistrés entre -0,2 et 1,2 V/ECS avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

3.2.2) Caractérisation par spectroscopie d'impédance

La Fig. 3.22 représente les diagrammes d'impédances électrochimiques dans le plan de Nyquist correspondant à une électrode de $\beta\text{-MnO}_2$ (a), et matériaux composites PBTh / $\beta\text{-MnO}_2$ (b) et PPy / $\beta\text{-MnO}_2$ (c) dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 0,1M, enregistrés entre 100 kHz et 50 mHz. Toutes les mesures ont été effectuées au potentiel abandon de 0,844 V/ECS.

La boucle à haute fréquence correspond au transfert de charge du matériau composite constituant l'électrode de travail. On remarque que la présence du polymère organique conducteur sur la surface des grains $\beta\text{-MnO}_2$ augmente la résistance du transfert de charge, et diminue par conséquent la conductivité électrique du $\beta\text{-MnO}_2$ qui apparemment est meilleure que celle de PBTh / $\beta\text{-MnO}_2$ et de PPy / $\beta\text{-MnO}_2$. Aux basses fréquences, on observe une droite de Warburg de pente égale 45° caractéristique de la diffusion des ions de l'électrolyte au sein de l'électrode poreux du matériau POC/ $\beta\text{-MnO}_2$.

Cependant le démarrage des demi-cercles observés aux hautes fréquences s'effectue à des impédances plus basses, montrent par ce fait que le polymère conducteur influe la résistance de l'électrolyte qu'elle devient plus faible que celle de $\beta\text{-MnO}_2$ seul.

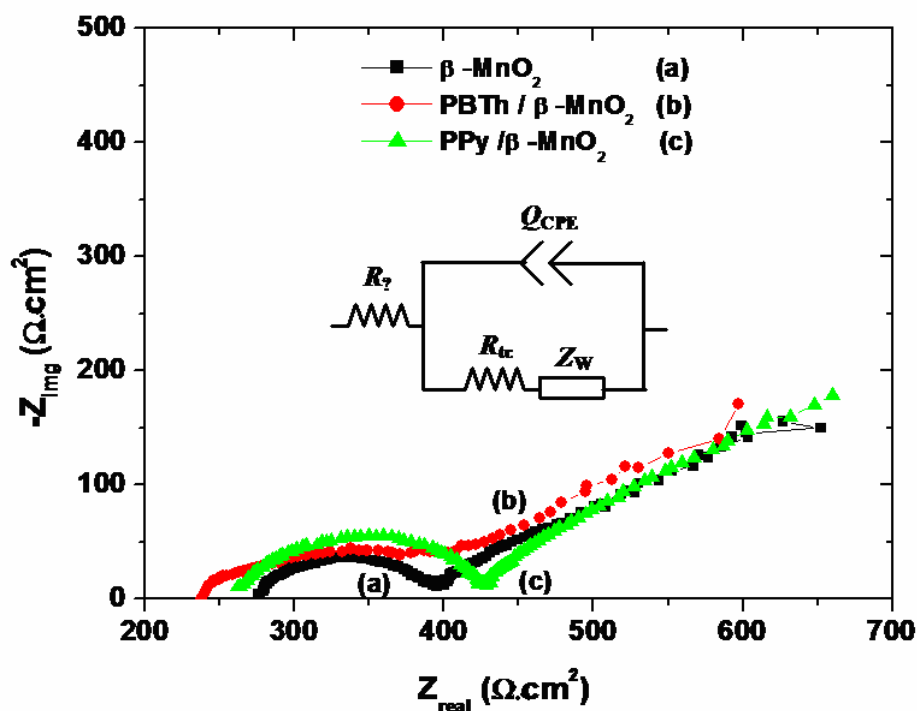


Figure 3.22 : Diagrammes de Nyquist de $\beta\text{-MnO}_2$ (a), PBTh / $\beta\text{-MnO}_2$ (b) et PPy / $\beta\text{-MnO}_2$ (c) analysés dans l'électrolyte $\text{CH}_3\text{CN} / \text{LiClO}_4$ (0,1M).

Un circuit électrique équivalent peut être représenté et simplifié en ce qui concerne les paramètres d'impédance. Deux types de courants sont distingués à l'interface de l'électrode. Le courant faradique dû à l'insertion de proton et au transfert d'électron à l'intérieur des particules $\beta\text{-MnO}_2$, et le courant capacitif de la double couche [15,16].

La branche faradique peut être représentée par une résistance de transfert de charge (R_{tc}) et par l'impédance de Warburg (Z_w), alors que la branche du courant capacitif peut être représentée par un condensateur de la double couche (C_{dl}).

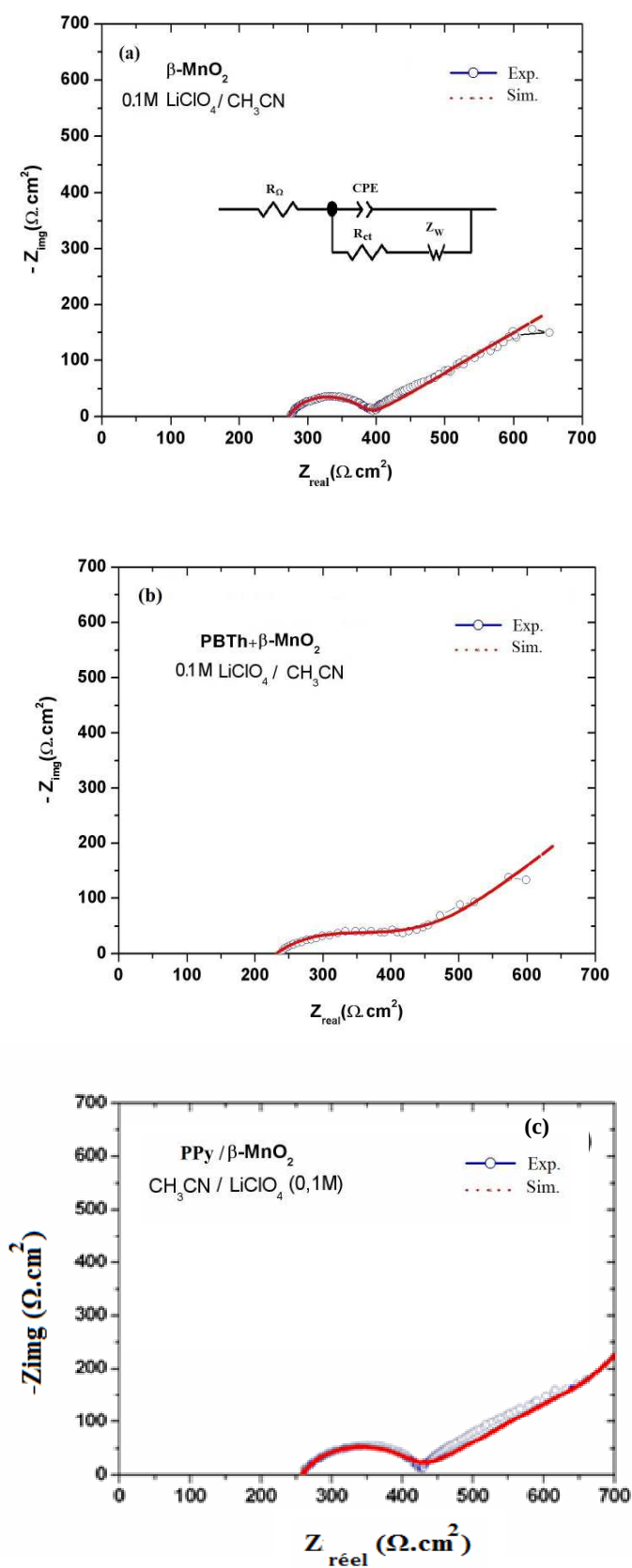


Figure 3.23: Diagrammes de Nyquist expérimentales et simulés correspondants aux : $\beta\text{-MnO}_2$ (a), $\text{PBTh} / \beta\text{-MnO}_2$ (b) et $\text{PPy} / \beta\text{-MnO}_2$ (c) dans $\text{CH}_3\text{CN LiClO}_4 (0,1\text{M})$

Le β -MnO₂ est une électrode contenant des pores de différentes tailles, et le taux de la diffusion ionique à l'intérieur des pores varie selon la forme des pores. La diffusion ionique à l'intérieure de l'électrode apparaît complexe. Une ligne de transmission de circuit équivalent a été développée par De Levi [22] pour représenter les électrodes poreuses impliquant le transfert de charge faradique.

La résistance de transfert de charge (R_{tc}) a été déterminée par le diamètre de demi-cercle. Pour une électrode poreuse, la capacitance de la double couche est souvent remplacée par l'élément de phase constante (CPE) [17,18] sa valeur est calculée par les équations (3.5), (3.6). Les paramètres d'impédance de Warburg sont donnés dans les équations (3.11), (3.12) et (3.13). Notons que la valeur de l'exposant de Warburg (n) a été fixé à 0,5 pour les trois matériaux d'électrodes, ces équations sont valables uniquement à haute fréquence.

Les valeurs de la capacité de l'élément de constante de phase (Q_{CPE}), coefficient de dispersion (m), la résistance électrolytique (R_{Ω}), la résistance de transfert de charge (R_{tc}) l'impédance de Warburg (Z_w) et le coefficient d'impédance de Warburg (n) sont indiquées dans le tableau 3.5. Ces valeurs sont obtenues à l'aide du logiciel d'ajustement de paramètres ZView.

Tableau 3.5. Paramètres d'impédance de β -MnO₂, PBTh/ β -MnO₂ et PPy/ β -MnO₂.

Échantillon	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_{CPE} (F/cm ²)	m	n
β -MnO ₂	271,9	100	$2,55 \cdot 10^{-5}$	0,728	0,5
PBTh / β -MnO ₂	230,9	140,3	$8,28 \cdot 10^{-4}$	0,4877	0,5
PPy / β -MnO ₂	258,1	160,5	$9,13 \cdot 10^{-5}$	0,725	0,5

La présence du polymère organique conducteur sur la surface des grains β -MnO₂ modifie les paramètres d'impédance. Ces valeurs sont tirées à partir d'une simulation des diagrammes d'impédance représentés dans la Fig. 3.23 à l'aide du logiciel d'ajustement ZView. La diminution de la conductivité électrique des matériaux composites est transmise par une imputation du rayon de la boucle, donc de la résistance R_{tc} , entraînant ainsi une diminution de

la conductivité électronique. On remarque que la capacité de l'élément de la constante de phase des composites en présence du polymère conducteur est augmenté par rapport au $\beta\text{-MnO}_2$ pur.

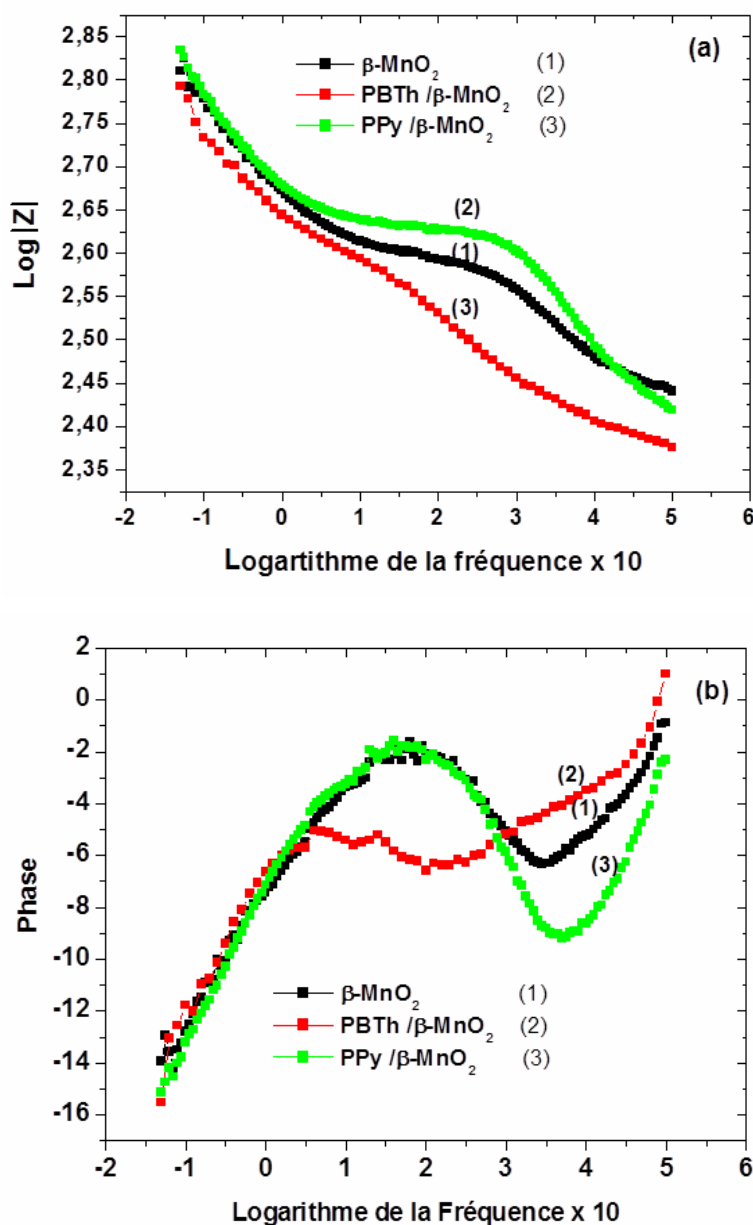


Figure 3.24 : Diagrammes de Bode de $\beta\text{-MnO}_2$ (1), PBTh / $\beta\text{-MnO}_2$ (2) et PPy / $\beta\text{-MnO}_2$ (3) dans $\text{CH}_3\text{CN LiClO}_4$ (0,1M),

(a) : Variations de logarithme décimal $|Z|$ en fonction du logarithme de la fréquence,

(b) : Déphasage en fonction du logarithme de la fréquence.

On remarque que la capacité la capacité de l'élément de la constante de phase a augmentée dans les cas des poudres de $\beta\text{-MnO}_2$ modifiées par le polymère organique. Dans le

cas de PBTh/ β -MnO₂ ($Q_{CPE} = 8,28 \cdot 10^{-4} \mu F.cm^{-2}$) et de PPy/ β -MnO₂ ($Q_{CPE} = 9,13 \cdot 10^{-5} \mu F.cm^{-2}$) la capacité de l'élément de la constante de phase est plus élevée que celle de β -MnO₂ ($Q_{CPE} = 2,55 \cdot 10^{-5} \mu F.cm^{-2}$).

Le tracé dans le plan de Bode (Fig. 3.24) permet d'observer les variations de logarithmiques du module de $|Z|$ en fonction du logarithme de la fréquence d'une part (a), le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part (b). Nous constatons que les courbes expérimentales de Bode obtenues pour les différents matériaux β -MnO₂ (1), PBTh/ β -MnO₂ (2) et PPy/ β -MnO₂ (3) dans CH₃CN/LiClO₄ (0,1M) ne se superposent pas sauf dans les faibles fréquences où le comportement est de type Warburg (phase égale à 45°).

Nous notons également que la fréquence caractéristique du déphasage maximal est la même pour β -MnO₂ et PPy/ β -MnO₂ qui est égale à 54 mHz.

3.2.3) Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de rayons X obtenus pour les échantillons β -MnO₂ (a), PBTh/ β -MnO₂ (b) et PPy/ β -MnO₂ (Fig. 3.25) présentent des pics de diffraction fins dont l'intensité diminue lorsque le film de polymère conducteur polypyrrole ou polybithiophène est déposé sur la surface des grains de bioxyde de manganèse.

On remarque qu'aucun décalage n'est observé, pour la position des raies à : 28,63 – 37,31 – 41,12 – 42,85 – 46,16 – 56,75 – 59,36 – 64,91 – 67,33 – 72,38 qui correspondent aux différents plans réticulaires (cristallines) indiqués sur les diffractogrammes. Aussi, les spectres de DRX sont identiques ; cela confirme que le dépôt du polymère organique conducteur se dépose sur la surface des particules de β -MnO₂ sans changement dans leur structure cristalline, de même l'absence d'autres pics résulte du fait que la structure des polymères est amorphe.

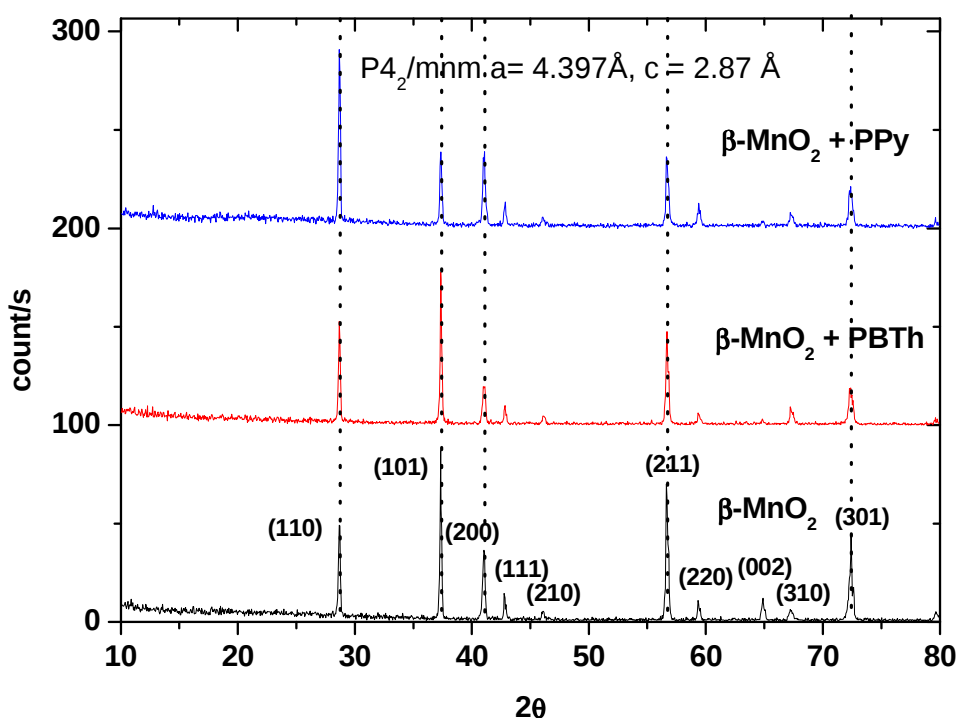


Figure 3.25: *Diffractogrammes de $\beta\text{-MnO}_2$ (a), PBTh / $\beta\text{-MnO}_2$ (b) et PPy / $\beta\text{-MnO}_2$ (c).*

On rappelle que la structure de pyrolusite cristallisée est la plus simple dans la famille des composés avec une structure en tunnel. Les atomes de manganèse occupent la moitié des vides octaédriques dans le sous-réseau hexagonal et les atomes d'oxygène forment une structure de type rutilé [43], avec des tunnels [1x1] dans la structure. Les paramètres cristallins de la cellule élémentaire $\beta\text{-MnO}_2$ tétragonale $P4_2/mnm$ sont $a = b = 4,397 \text{ \AA}$ et $c = 2,87 \text{ \AA}$ (calculés avec le logiciel U-FIT).

3.2.4) Analyse par microscopie à balayage électronique (MEB)

La morphologie des différents échantillons obtenus a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). La Fig. 3.26 montre les micrographies MEB de la surface de $\beta\text{-MnO}_2$ (a), PBTh/ $\beta\text{-MnO}_2$ (b) et PPy/ $\beta\text{-MnO}_2$ (c). Les films de polybithiophène et polypyrrole couvrent partiellement la surface des grains de $\beta\text{-MnO}_2$.

Les photos MEB montrent bien la présence de dépôts suit parfaitement la rugosité de la surface du MnO_2 sans pénétrer à l'intérieur de celui-ci, et ce, quel que soit l'épaisseur du film déposé. Ainsi, la porosité initiale de $\beta\text{-MnO}_2$ n'est plus visible sur la surface du dépôt de PBTh ou PPy, ce qui constitue un aspect fondamental pour l'application dans l'électrocatalyse.

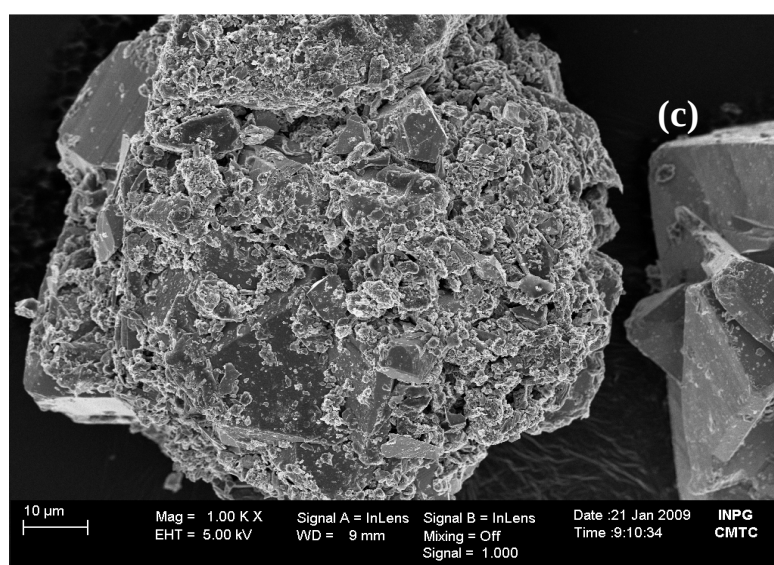
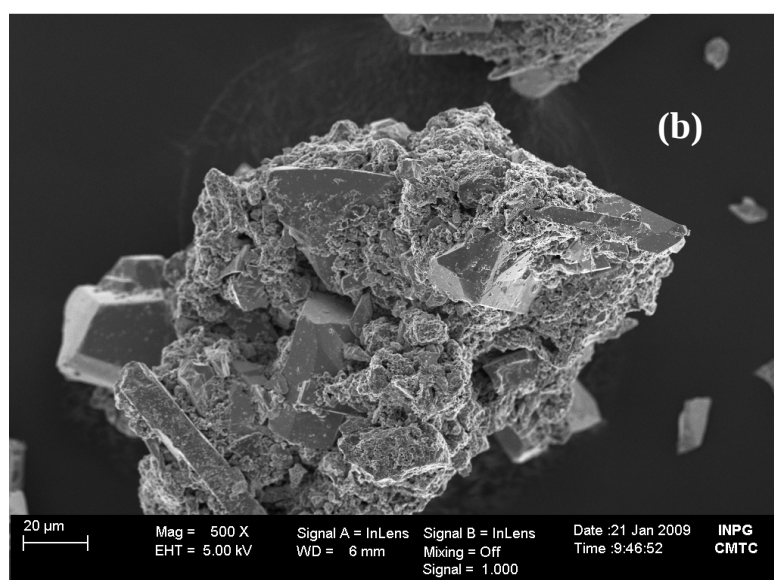
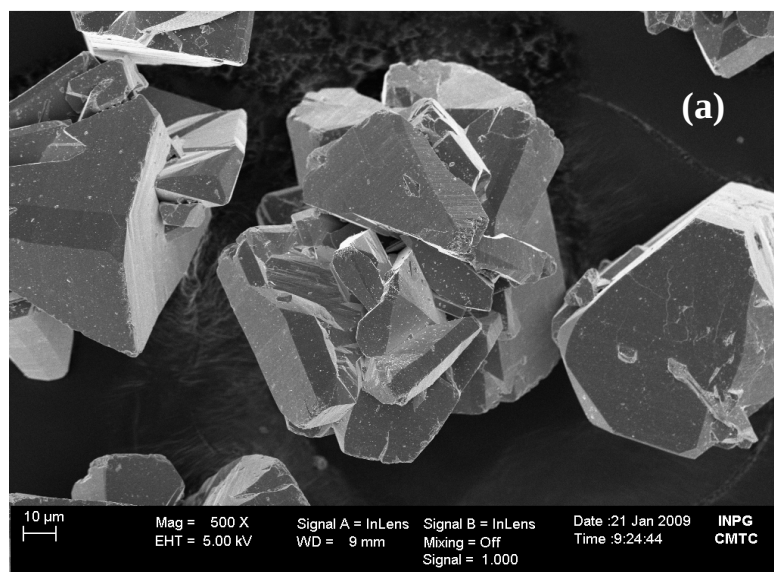


Figure 3.26 : Micrographies de MEB de β -MnO₂ (a), PBTh/ β -MnO₂ (b) et PPy/ β -MnO₂ (c).

3.2.5) Analyse des propriétés magnétiques

La Fig. 3.27 montre la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi_m$ des composés $\beta\text{-MnO}_2$ (a), PBTh / $\beta\text{-MnO}_2$ (b) et PPy / $\beta\text{-MnO}_2$ (c) en fonction de la température. Les mesures ont été enregistrées dans la gamme de température comprise entre 4 et 300 K avec un champ magnétique 10 kOe.

- A haute température ($T > 100$ K) : on observe que l'inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi_m$ décroît avec la diminution la température, le comportement des ces composés est paramagnétique dans ce domaine, l'inverse de la susceptibilité suit la loi de Curie-Weiss :

$$1/\chi_m = \frac{T - \theta_p}{C_p} \quad (3.32)$$

Les valeurs expérimentales de la constante de Curie C_p , la température de Curie paramagnétique θ_p et la température de Néel T_N des composés $\beta\text{-MnO}_2$ (a), PBTh / $\beta\text{-MnO}_2$ (b) et PPy / $\beta\text{-MnO}_2$ (c) sont représentées dans le Tab. 3.6.

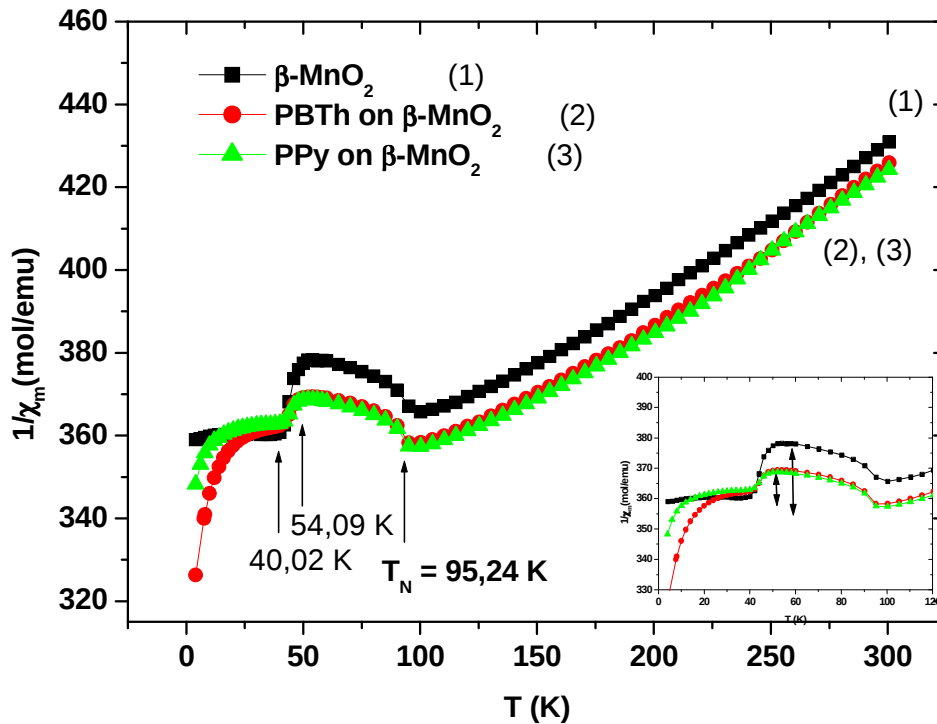


Figure 3.27: Susceptibilité magnétique de $\beta\text{-MnO}_2$, PBTh / $\beta\text{-MnO}_2$ et PPy / $\beta\text{-MnO}_2$.

- A basse température ($T < 100$ K): Le comportement magnétique de ces composés est fortement antiferromagnétique, On observe que l'inverse de la susceptibilité magnétique augmente et passe par un maximum à 54 K pour les composés $\beta\text{-MnO}_2$ (a), PBTh / $\beta\text{-MnO}_2$ (b) et PPy / $\beta\text{-MnO}_2$ (c), cette augmentation des valeurs de l'inverse de la susceptibilité magnétique est suivie par une diminution et passe par un minimum à 40 K, indiquant la présence d'une couche d'oxyde de Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 qui couvre la surface des grains de $\beta\text{-MnO}_2$. On remarque que la valeur dans les cas du PBTh / $\beta\text{-MnO}_2$ et PPy / $\beta\text{-MnO}_2$ sont inférieure à celle de $\beta\text{-MnO}_2$. Ceci indique que l'épaisseur de la couche d'oxyde de Mn_2O_3 ou de Mn_3O_4 est inférieure à celle des matériaux composites en présence du polymère conducteur. Les résultats montrent une diminution légère des moments effectifs de l'échantillon $\beta\text{-MnO}_2$ ($\mu_{\text{eff}} = 4,73\mu_B$) et passe à $\mu_{\text{eff}} = 4,62\mu_B$ et $4,60\mu_B$ pour les échantillons, respectivement, PBTh / $\beta\text{-MnO}_2$ and PPy / $\beta\text{-MnO}_2$. Cette diminution est observée en présence du polymère organique conducteur sur la surface de $\beta\text{-MnO}_2$ pour lequel les cations Mn^{3+} sont oxydés en Mn^{4+} . Il résulte une élévation de la concentration de cations Mn^{4+} par rapport aux cations Mn^{3+} ce qui diminue le moment effectif. D'après les valeurs théoriques de « spin-only » les moments effectifs magnétique de Mn^{3+} ($\mu_{\text{eff}} = 4,9\mu_B$) et Mn^{3+} ($\mu_{\text{eff}} = 3,87\mu_B$), l'évolution du moment effectif est attribué à l'oxydation des cations Mn^{3+} en Mn^{4+} . Les valeurs de la constante de Weiss (température de Curie paramagnétique) θ_p obtenues pour PBTh/ $\beta\text{-MnO}_2$ (-840,11 K) et pour PPy / $\beta\text{-MnO}_2$ (-823,99 K) sont supérieur à celle de $\beta\text{-MnO}_2$ qui est égale (-907,04 K), ces valeurs négatives de la constante de Weiss indiquent que les interactions les plus prédominants sont des interactions antiferromagnétiques et que les interactions de super-échanges ferromagnétiques sont négligeables. Ce sont les composantes interactions d'échange à travers une arête partagée dans les sites octaédriques de MnO_2 , l'origine de la composante intrinsèque ferromagnétique est attribuée aux interactions de la liaison $\text{Mn}^{3+}\text{-O- Mn}^{4+}$ avec un angle de 180° [44, 45].

Tableau 3.6 : Propriétés magnétiques de $\beta\text{-MnO}_2$, PBTh/ $\beta\text{-MnO}_2$ et PPy/ $\beta\text{-MnO}_2$.

	$\theta_p(\text{K})$	C_p	T_N	μ_{eff}
$\beta\text{-MnO}_2$	-907,04	2,77	95	4,73 μ_B
PBTh / $\beta\text{-MnO}_2$	-840,11	2,64	95	4,62 μ_B
PPy / $\beta\text{-MnO}_2$	-823,99	2,62	95	4,60 μ_B

La diminution légère dans la température Weiss signifie une diminution dans les interactions antiferromagnétiques, ce qui confirme le changement de l'état d'oxydation des cations Mn.

La Fig. 3.28 représente les mesures de l'aimantation des composés $\beta\text{-MnO}_2$ (a), PBTh / $\beta\text{-MnO}_2$ (b) et PPy / $\beta\text{-MnO}_2$ (c) en fonction du champ magnétique à différentes températures. Aux basses températures, les courbes de magnétisation montrent une augmentation rapide avec le champ magnétique, la saturation magnétique est obtenue à un champ relativement faible. Dans la gamme de température de 4 à 300 K, les courbes de magnétisation indiquent que $\beta\text{-MnO}_2$ contient d'une petite quantité d'impuretés Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 .

Pour expliquer l'oxydation des cations de Mn^{3+} en Mn^{4+} lors de déposition du polymère organique conducteur sur la surface de $\beta\text{-MnO}_2$. Nous avons proposé un mécanisme réactionnel d'électropolymérisation qui s'effectue en plusieurs étapes (Tab. 3.7). La première étape consiste à l'oxydation des monomères (BTh, Py) en monomère radical cation (BTh^+ , Py^+). Dans la deuxième étape nous supposons qu'un transfert de charge aura lieu entre les radicaux cations et les cations Mn^{3+} qui sont en excès sur la surface des grains pour donner des radicaux ($\text{BTh}^\cdot$, $\text{Py}^\cdot$) et des cations de Mn^{4+} , l'oxydation des cations Mn^{3+} est confirmé par les mesures magnétiques précédentes. La troisième étape les monomères radicaux réagissent avec les monomères radicaux cations pour donner des dimères après la déshydrogénation, dans les autres étapes l'allongement de la chaîne polymérique s'effectue en ajoutant d'autres radicaux cations. Cette polymérisation est accompagnée par les dopants anioniques (ClO_4^-) pour former des polymères conducteurs.

Tableau 3.7 : Mécanisme d'électropolymérisation de bithiophène et de pyrrole sur la surface des grains de $\beta\text{-MnO}_2$.

<i>Bithiophène</i>	<i>Pyrrole</i>
$\text{BTh} \rightleftharpoons \text{BTh}^+ + \text{e}^-$	$\text{Py} \rightleftharpoons \text{Py}^+ + \text{e}^-$
$\text{BTh}^+ + \text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{BTh}^\cdot + \text{Mn}^{4+}$	$\text{Py}^+ + \text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Py}^\cdot + \text{Mn}^{4+}$
$\text{BTh}^+ + \text{BTh}^\cdot \rightleftharpoons \text{BTh-BTh} + \text{H}^+$	$\text{Py}^+ + \text{Py}^\cdot \rightleftharpoons \text{Py-Py} + \text{H}^+$
$\text{BTh-BTh} \rightleftharpoons \text{BTh-BTh}^+ + \text{e}^-$	$\text{Py-Py} \rightleftharpoons \text{Py-Py}^+ + \text{e}^-$
$\text{BTh-BTh}^+ + \text{BTh}^\cdot \rightleftharpoons \text{BTh-BTh-BTh} + 2\text{H}^+$	$\text{Py-Py}^+ + \text{Py}^\cdot \rightleftharpoons \text{Py-Py-Py} + 2\text{H}^+$
Allongement de la chaîne $\rightleftharpoons -(\text{BTh})_n-$	Allongement de la chaîne $\rightleftharpoons -(\text{Py})_n-$

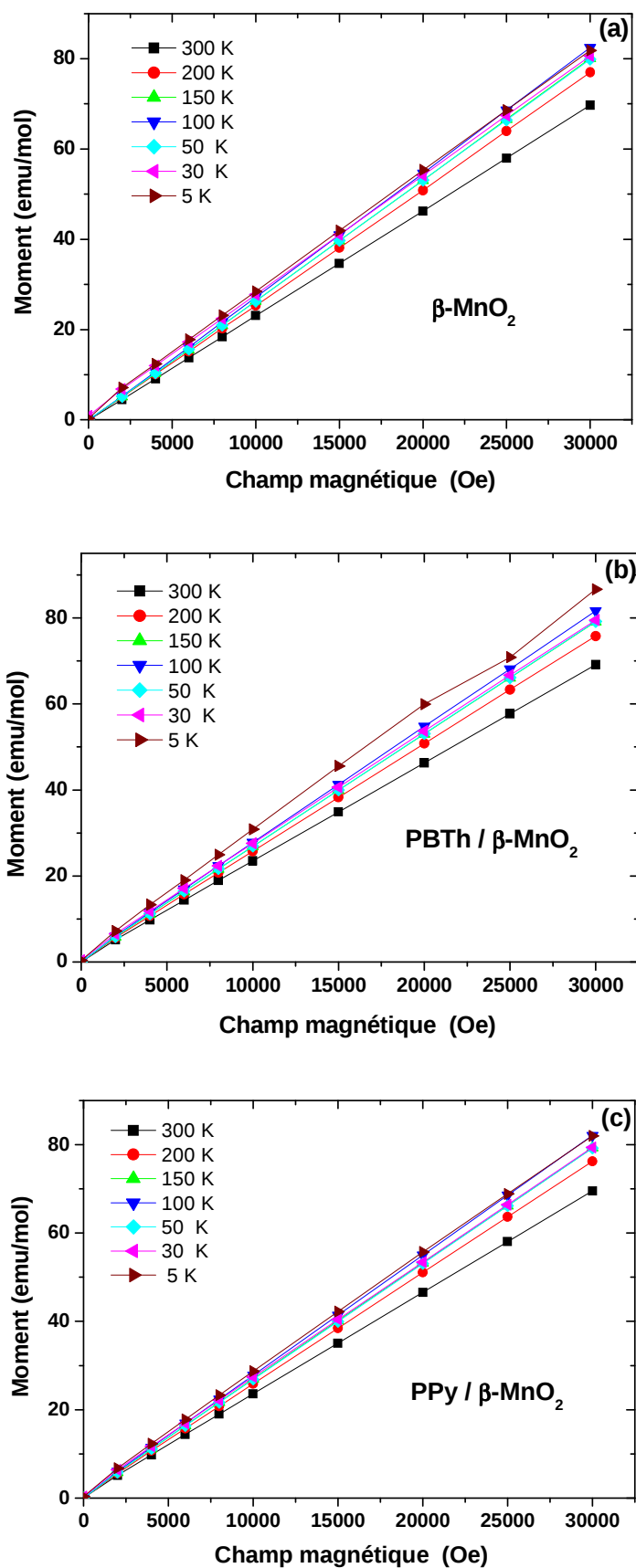


Figure 3.28 : Courbes d'aimantation en fonction de champ magnétique de $\beta\text{-MnO}_2$ (a), PBTh / $\beta\text{-MnO}_2$ (b) et PPy / $\beta\text{-MnO}_2$ (c).

Un schéma descriptif illustré dans la Fig.3.29 démontre les différentes étapes du mécanisme d'électropolymérisation. Après l'oxydation des monomères (BTh, Py) en radical cation (BTh^+ , Py^+), les cations de Mn^{3+} sont oxydés en Mn^{4+} par un transfert de charge entre les cations trivalents et les radicaux cations (BTh^+ , Py^+). Ensuite, l'allongement de la chaîne du polymère s'effectue en ajoutant d'autres radicaux cations.

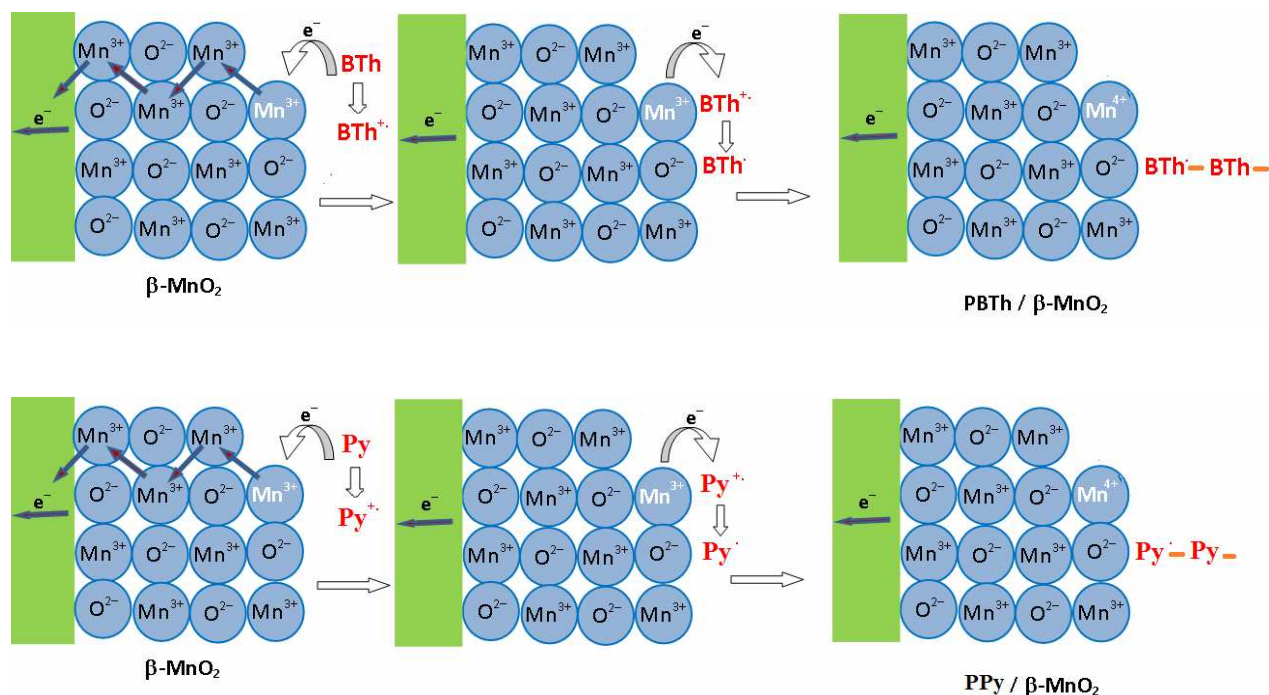
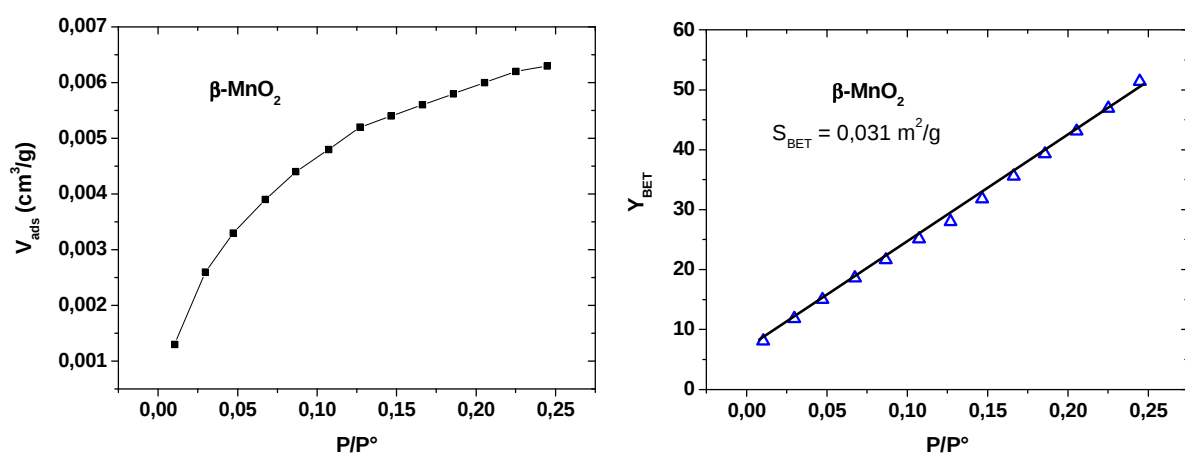


Figure 3.29 : Schéma représentatif du mécanisme d'électropolymérisation de bithiophène et de pyrrole sur la surface des grains de $\beta\text{-MnO}_2$.

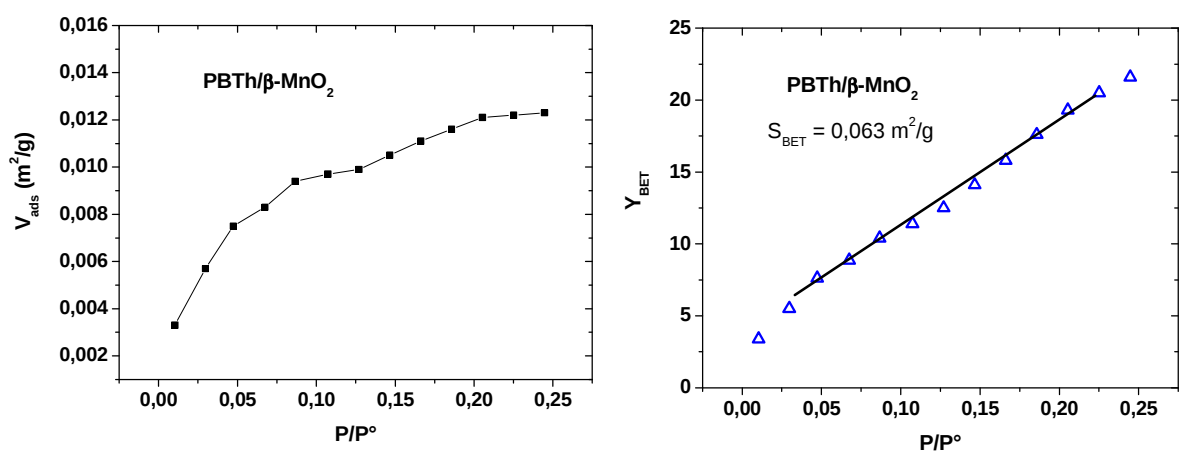
Un schéma descriptif illustré dans la Fig. explique les différentes étapes du mécanisme d'électropolymérisation. Après l'oxydation des monomères (Bth, Py) en radical cation (BTh^+ , Py^+) les cations de Mn^{3+} s'oxydent en Mn^{4+} . Ensuite, l'allongement de la chaîne du polymère s'effectue en ajoutant d'autre radicaux cations.

3.2.6) Mesure de surface spécifique par la méthode BET

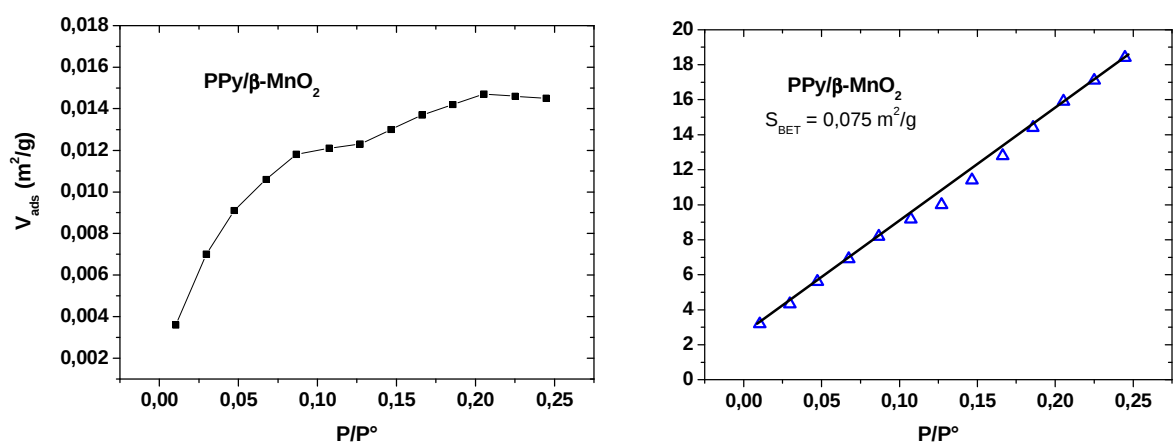
La compréhension de la morphologie et de la texture des composés $\beta\text{-MnO}_2$ (a), $\text{PBTh} / \beta\text{-MnO}_2$ (b) et $\text{PPy} / \beta\text{-MnO}_2$ (c) est indisponible pour connaître leur comportement électrochimique. Nous avons donc déterminé l'aire spécifique de nos composés en exploitant les isothermes d'adsorption obtenues par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) [18].



(a)



(b)



(c)

Figure 3.30 : Isothermes typiques de $\beta\text{-MnO}_2$ (a), PBTh/ $\beta\text{-MnO}_2$ (b) et PPy/ $\beta\text{-MnO}_2$ (c).

La Fig. 3.30 présente les isothermes typiques obtenues avec les échantillons β -MnO₂ (a), PBTh/ β -MnO₂ (b) et PPy/ β -MnO₂ (c), les échelles linéaires ont été utilisées pour une meilleure exploitation de la surface spécifique par la méthode BET. L'isotherme de β -MnO₂ est de type (I) selon la classification de l'IUPAC, en raison de la présence des micropores de diamètre inférieur à 2 nm. Les isothermes de PBTh/ β -MnO₂ et PPy/ β -MnO₂ sont de type (VI) qui correspond à une adsorption multicouche sur une surface uniforme. Ce type d'isotherme confirme la présence du polymère organique conducteur.

Après le calcul une augmentation remarquable de la surface spécifique est observée ; la surface spécifique de β -MnO₂ (a) avant l'électrodéposition du polymère égale à 0,031 m²/g, et la surfaces spécifiques de PBTh/ β -MnO₂ (b) et PPy/ β -MnO₂ (c) sont respectivement égale à 0,063 et 0,075 m²/g.

3.2.7) Réaction de réduction de l'oxygène

Depuis de nombreuses années, la réduction de l'oxygène intéresse les électrochimistes. Comprendre sa cinétique complexe pour trouver de meilleurs catalyseurs reste un challenge. L'objectif primordial reste l'amélioration de l'activité des catalyseurs déjà connus ainsi que la recherche de nouveaux catalyseurs qui soient plus efficaces et meilleur marché. Cette réaction a pu être mieux comprise en dépit du manque de précision du mécanisme. Les travaux les plus récents portent essentiellement sur la compréhension des relations qui existent entre l'état de surface du catalyseur et son activité catalytique dans cette réaction. A ce stade, nous disposons des électrodes de β -MnO₂ (a), PBTh / β -MnO₂ (b) et PPy / β -MnO₂ (c) immergées dans un électrolyte. Nous balayons alors notre domaine de potentiel négatif. Nous utiliserons la voltampérométrie cyclique pour effectuer la réduction électrochimique de l'oxygène gazeux.

La Fig. 3.31 représente l'enregistrement des voltampérogrammes cycliques de β -MnO₂ (a), PBTh / β -MnO₂ (b) et PPy / β -MnO₂ (c) dans une solution de KOH (2M), sur un domaine de potentiel compris entre 0 et -0,6 V/ECS, à $v = 5$ mV/s. Les voltampérogrammes cycliques enregistrés sous argon sont présentés en courbes pointillées.

Après un simple bullage de gaz d'oxygène dans l'électrolyte pendant 20 minutes, on observe lors de balayage négatif de potentiels un pic cathodique qui apparaît à -0,412, -0,506 et -0,365 V/ECS respectivement pour les matériaux d'électrode β -MnO₂ (a), PBTh / β -MnO₂ (b) et PPy / β -MnO₂ (c). Ce pic est attribué à la réaction de réduction de l'oxygène.

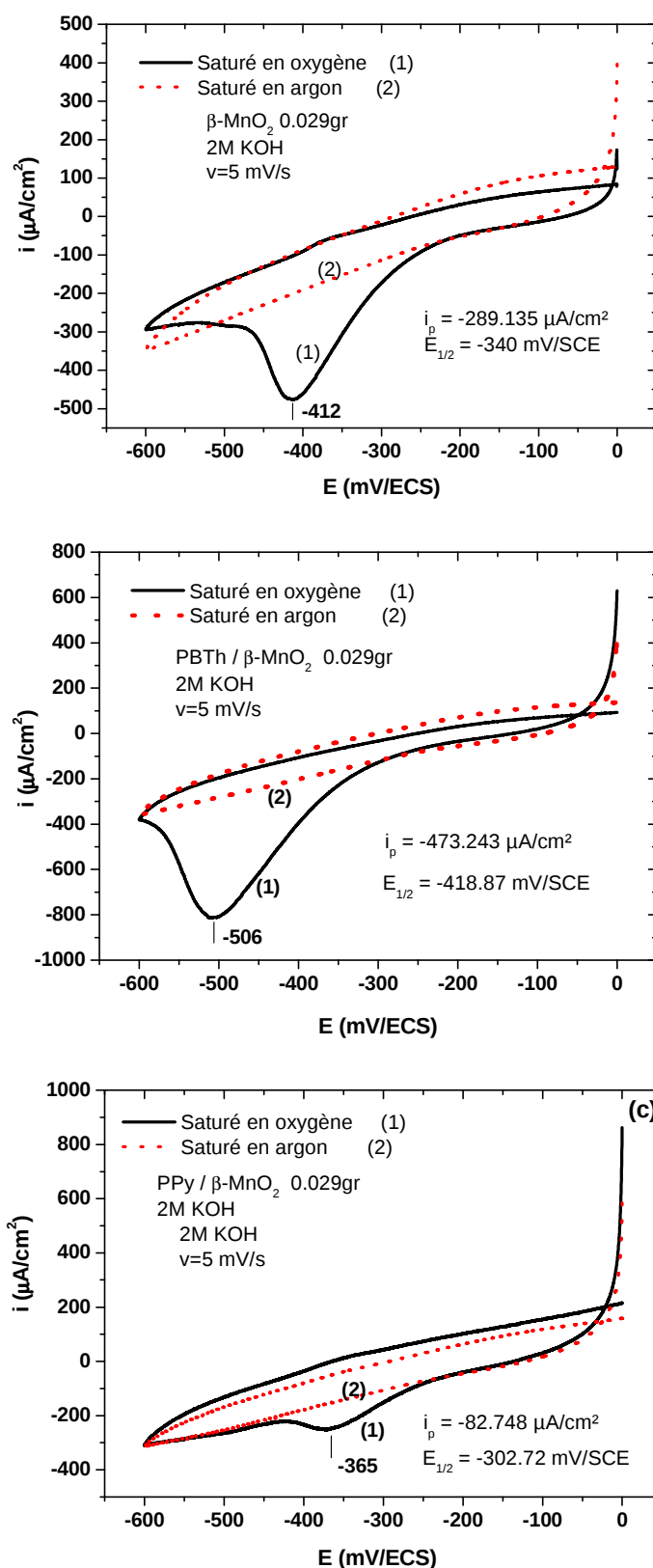


Figure 3.31: Voltampérogrammes cycliques de $\beta\text{-MnO}_2$ (a), PBTh / $\beta\text{-MnO}_2$ (b) et PPy / $\beta\text{-MnO}_2$ (c) dans une solution de KOH (2M), enregistrés sur un domaine de potentiel compris entre 0 et -0,6 V/ECS à $v = 5$ mV/s. Electrolyte saturé en oxygène (1) (courbe continue) et saturé en argon (2) (courbe en pointillée).

L'intensité de courant de pic de réduction de l'oxygène sur le matériau PBTh / β -MnO₂ est -473,24 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ supérieure à l'intensité de courant de pic de réduction de l'oxygène sur l'électrode de β -MnO₂ qui est égale -289,13 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. En ce qui concerne l'intensité de courant de pic de réduction de l'oxygène pour PPy / β -MnO₂ (-82,74 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) est inférieure à celui de β -MnO₂. Ceci est probablement dû à la réponse électrocatalytique du polypyrrole ou au recouvrement total de la surface des grains par le polypyrrole (images MEB).

Il a été rapporté [47] que l'oxyde de manganèse pourrait être utilisé comme électrocatalyseur dans la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) par le couple redox ($\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$). La manganite MnOOH possède une activité électrocatalytique élevée par rapport au MnO₂ [48]. La réaction électrochimique de réduction de l'oxygène en présence de MnO₂ s'effectue par un mécanisme à deux électrons [49] selon :



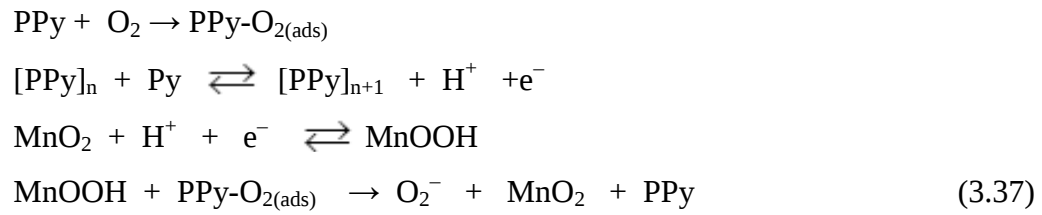
Les ions peroxyde HO_2^- se décomposent facilement avec MnO₂ pour donner OH^- et O_2 ,



Le processus de réduction de l'oxygène peut être un processus à un électron, l'activité électrocatalytique est attribuée en impliquant un changement de l'état d'oxydation de Mn^{3+} en Mn^{4+} selon les réactions suivantes:



PBTh/ β -MnO₂ montre une activité électrocatalytique remarquable pour la RRO. D'après les résultats de mesure de surface spécifique précédente par la méthode de BET. Nous supposons que la présence du polymère conducteur donne une surface active élevée et maintient un excès de sites électroactifs pour les RRO. Le déplacement des potentiels des pics de RRO dépend de la nature des électrodes, la cinétique et le transport de l'oxygène au cours de la réduction à l'électrode. Ding et al. [50] ont proposé un mécanisme expliquant l'intervention du polypyrrole sur la réduction de l'oxygène:



Le mécanisme proposé indique la participation du polypyrrole avec le MnOOH dans la réaction de réduction de l'oxygène. Après l'adsorption de l'oxygène sur la surface du polymère (PPy), l'oxygène adsorbé est réduit en O_2^- , cette réaction est accompagnée par l'oxydation des cations de Mn^{3+} en Mn^{4+} .

3.3 Références

- [1] Y. Chabre, J. Parmetier, Prog. Solid Stat. Chem. 23 (1995) 1-130.
- [2] B. Klapste, J. Vondrák, J. Velická, Electrochimica Acta 47 (2002) 2365-2369.
- [3] J. McBreen, J. Electrochimica Acta 20 (1975) 211.
- [4] P. Bezdicka, T. Grygar, B. Klápste, J. Vondrák Electrochimica Acta 45 (1999) 913-920.
- [5] J. A. Lee, W. C. Maskell, F. L. Tye, J. Electroanal. Chem. 110 (1980) 145.
- [6] J. Ph. Petitpierre, Ch. Comninellis, E. Plattner, Electrochim. Acta 35 (1990) 281.
- [7] P. Ruetschi, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 2737.
- [8] P. Ruetschi, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 2657.
- [9] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Handbook of Conducting Polymers Second Edition Marcel Dekker, INC., New York (1998).
- [10] J. H. Kaufman, T.-C. Chung, A. J Heeger, F.Wudl, J. Electrochemical society, 131 (1984) 2092.
- [11] J. Heinz, Topics in current Chemistry, 152 (1990) 1-47.
- [12] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, J.C.S. chem. Comm., 1 (1979) 635.
- [13] A. F. Diaz, J. Uan, I. Castillo, J. A. Logan, Wen-Yang Lee, J. Electroanal. Chem., 129, (1981) 115-132.
- [14] T. Inoue, T. Yamase, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56 (1983) 985-990
- [15] D. Qu, Electrochimica Acta, 48 (2003) 1675-1684.
- [16] D. Qu, Electrochimica Acta 49 (2004) 657- 665.
- [17] G. J. Burg, A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehabach, J.H Sluyters, J. Electroanal. Chem., 176 (1984) 275.
- [18] E. Barsoukov , J. Ross Macdonald, Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, Ed. wily interscience, Hoboken, New Jersey (2005).
- [19] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, P.R. Bueno, J. Electroanal. Chem. 475 (1999) 152.
- [20] G.C. Barker, J. Electroanal. Chem. 41 (1973) 201.
- [21] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. R. Bueno, E. Longo, L.O.S Bulhoes, J. Electroanal. Chem., 452 (1998) 229.
- [22] M. D. Levi, D. Aurbach, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 4630.
- [23] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, A. Zaban, P.J. Salvador Phys. Chem. B, 106 (2002) 334.
- [24] T. Jacobsen, K. West, Electrochim. Acta, 40 (1995) 225.

- [25] R. Cabanel, G. Barral, J.-P. Diard, C. Montella, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 93.
- [26] N. Warburg, *Ann. Phys. Chem.*, 76 (1899) 493.
- [27] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, N. S. Ferriols, P. R. Bueno, E. Longo, J. S. Anton, S. Castro-Garcia, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) E302.
- [28] C. Julien, M. Massot, S. Rangan, M. Lemal, D. Guyomard, *J. Raman Spectrosc.*, 33 (2002) 223-228.
- [29] K. Kham, S. Sadki, C. Chevrot, *Synthetic Metals* 145 (2004) 135-140.
- [30] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy : Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons New York (2004).
- [31] D. Zhang, J. Qin, G. Xue, *Synthetic Metals*, 100 (1999) 285–289.
- [32] J. B. Lambert, H. F. Shurvell, L. Verbit, R. G. Cooks, G. H. Stout, *Organic structural analysis*, Collier Macmillan Publishing Co., Inc. New York.
- [33] M. Kopec, J.R. Dygas, F. Krok, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 955.
- [34] K. Dwight, N. Menyuk, *Phys. Rev.* 119 (1960) 1470.
- [35] C. A. Vincent B. Scrosati, *Modern Batteries, an introduction electrochemical to power sources*, Sec. Ed., Butterworth-Heinemann, Linacre House, Jordan Hill, Oxford (1997).
- [36] R.B. Hodjean, J. Farcy, et al., *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2083.
- [37] S. Atlung, T. Jacobsen, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 575.
- [38] K. Kamamura, K. Yuasa, Z. Takehara, *J. Power Sources* 20 (1987) 127.
- [39] H. Kahil, F. Dalard, J. Guitton, *Surface Technology*, 16 (1982) 331-340.
- [40] T. Uchina, Y. Marihaua, H. Ikuta, *J. Electrochem. Soc.* 43 (1996) 2606.
- [41] J.P. Gabano, J. Seguret, J.F. Laurent, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 147.
- [42] C. Gabrielli, M Kaddam, H Takenouti, VU Quang Kinh, F. Boureliev, *Electrochimica Acta*, 24 (1979) 61-65.
- [43] J. O. Besenhard, *Handbook of battery Materials*, Wiley-VCH GmbH New York (1999).
- [44] J.B. Goodenough, *Magnetism and the chemical bond*, Wiley, New York (1963).
- [45] C.M. Julien, A. Ait-Salah, Mauger A, F. Gendron, *Ionics* 12 (2006) 21.
- [46] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. SOC.*, 60 (1938) 309.
- [47] J. P. Brenet, *J. Power Sources* 4 (1979) 183.
- [48] K. Matsuki, H. Kamada, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 13.
- [49] L. Mao, T. Sotomura, K. Nakatsu, N. Koshiba, D. Zhang, T. Ohsaka, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A504.
- [50] K. Ding, F. Cheng, *Synth. Met.*, 159 (2009) 2122–2127.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux exposés dans ce manuscrit porte sur la préparation des matériaux composites à base de POC + MnO_2 , en vue de leurs utilisations dans les générateurs électrochimiques et en électrocatalyse comme électrodes modifiées dans la réduction de l'oxygène en milieu alcalin.

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé les matériaux composites, par électrodéposition du polybithiophène et du polypyrrole sur la surface des oxydes $\gamma\text{-MnO}_2$ et $\beta\text{-MnO}_2$. Cette électrodéposition a été effectuée par voltampérométrie cyclique. Les courbes voltampérométriques ont montré au cours du cyclage une augmentation des intensités des courants de pics de réduction et d'oxydation. Ceci a été attribué aux changements dans le comportement cinétique résultant probablement de la participation d'un fort courant capacitif et d'une modification de la surface des grains $\gamma\text{-MnO}_2$, $\beta\text{-MnO}_2$. L'analyse du film par voltampérométrie cyclique a montré la présence du polymère organique conducteur sur la surface de l'électrode. Les mesures d'impédance ont permis de mettre en évidence un processus de transfert de charge aux hautes fréquences suivi d'un autre purement diffusionnel aux faibles fréquences, caractérisés respectivement par un arc de cercle capacitif avec un centre décalé au-dessous de l'axe des réels, suivi par une droite de pente 45° . Aussi, il a été remarqué que l'incorporation du polymère influe sur les paramètres d'impédance électrochimique. Ceci a été montré par une diminution de la résistance de transfert de charge de $\gamma\text{-MnO}_2$ lors de l'électrodéposition de PBTh et PPy, alors que pour le $\beta\text{-MnO}_2$ la résistance de transfert de charge augmente en présence de PBTh et PPy. Un circuit équivalent a été proposé, et où la composante capacitive de la double couche est remplacée par un élément à phase constante (CPE).

L'analyse structurale des matériaux composites par diffraction des rayons X montre que les spectres sont très similaires tant pour la position 2θ que pour l'intensité des pics, cela confirme que le dépôt du polymère organique conducteur sur la surface des particules ne modifie pas la structure cristalline de MnO_2 .

Les images prises par le microscope électronique à balayage indiquent la présence du polymère organique conducteur, polybithiophène ou polypyrrole, sous forme d'une couche mince qui couvre la surface des grains de bioxyde de manganèse.

Les mesures des paramètres magnétiques par le magnétomètre de SQUID ont montré à des températures supérieures à 150 K ; un comportement de type paramagnétique classique et la variation de la susceptibilité (χ_m) obéit à la loi de Curie-Weiss. En dessous de la température

de Néel (T_N) le comportement de ces composés est de type antiferromagnétique. Le calcul du moment magnétique effectif (μ_{eff}) porté par l'atome de manganèse dans la partie intrinsèque montre que ce dernier augmente légèrement lors de la déposition de PBTh et de PPy, respectivement de $3,98 \mu_B$ à $4,06 \mu_B$ et $3,99 \mu_B$. Cette augmentation du moment effectif des composés PBTh + $\gamma\text{-MnO}_2$ et PPy + $\gamma\text{-MnO}_2$ est attribuée à la réduction des cations Mn^{4+} en Mn^{3+} . Cependant, pour le $\beta\text{-MnO}_2$ le moment magnétique effectif a diminué dans les matériaux composites de PBTh + $\beta\text{-MnO}_2$ et de PPy + $\beta\text{-MnO}_2$, respectivement de $4,73 \mu_B$ à $4,62 \mu_B$ et $4,60 \mu_B$, ce qui montre une augmentation de la concentration de cations Mn^{4+} par rapport aux cations Mn^{3+} . L'augmentation ou la diminution du moment effectif nous a permis de proposer des mécanismes réactionnels d'électropolymérisation indiquant la réduction des Mn^{4+} dans le $\gamma\text{-MnO}_2$ et l'oxydation des Mn^{3+} dans le $\beta\text{-MnO}_2$. Les résultats suggèrent, la formation d'une couche d'oxyde, passive, sur les grains du bioxyde de manganèse, qui, elle une fois formée sert comme base d'accrochage pour le polymère organique conducteur qui par la suite participe au changement du comportement physico-chimique de l'interface oxyde/polymère et contribue à la modification magnétique du MnO_2 .

Enfin, des applications de ces nouveaux matériaux ont été proposé dans ce mémoire, en utilisant les composites POC + $\gamma\text{-MnO}_2$ dans les piles Zn // MnO_2 et en étudiant la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de POC + $\beta\text{-MnO}_2$.

Les courbes de décharge des piles alcalines ont montré que le temps de décharge des piles Zn // (PBTh + $\gamma\text{-MnO}_2$) et Zn // (PPy + $\gamma\text{-MnO}_2$) est supérieur de 15 à 25% à celui de la pile Zn // $\gamma\text{-MnO}_2$, d'où la capacité délivrée par la pile Zn // $\gamma\text{-MnO}_2$ est $5,67 \text{ mAh/cm}^2$, celle correspondant à la pile Zn // (PBTh + $\gamma\text{-MnO}_2$) est $7,15 \text{ mAh/cm}^2$, et celle de la pile Zn // (PPy + $\gamma\text{-MnO}_2$) est de $6,46 \text{ mAh/cm}^2$.

Pour en savoir plus sur l'augmentation de la capacité électrochimique des piles contenant du polymère organique conducteur, nous avons analysé les trois piles déchargées par la spectroscopie d'impédance électrochimique. Aux hautes fréquences on observe un arc de cercle capacitif, cette réponse est caractéristique d'un processus de transfert de charge au niveau de la cathodique liés au contact entre les particules. Les résistances de transfert de charge des matériaux de la pile Zn // $\gamma\text{-MnO}_2$ + PBTh ($3,42 \Omega.\text{cm}^2$) et de la pile Zn // $\gamma\text{-MnO}_2$ + PPy ($3,36 \Omega.\text{cm}^2$) sont inférieures à la résistance de transfert de charge de la pile Zn // $\gamma\text{-MnO}_2$ ($4,49 \Omega.\text{cm}^2$). Aux basses fréquences on observe une évolution quasi-linéaire de l'impédance, cette réponse est caractéristique d'un processus de diffusion des protons H^+ au sein de l'électrode positive. Dans cette étude nous avons utilisé la technique de spectroscopie

d'impédance pour calculer le coefficient de diffusion des protons dans la matrice cathodique des trois matériaux. Le calcul du coefficient de diffusion des protons (D_{H^+}) donne : $2,7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour $\gamma\text{-MnO}_2$, $1,2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$ et $1,8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{PPy}$. La présence du polymère organique conducteur sur la surface des grains a conduit à une amélioration de la diffusion des protons qui est presque 10 fois supérieures à celle de la matrice $\gamma\text{-MnO}_2$.

L'étude de la réduction de l'oxygène sur la surface des matériaux POC + $\beta\text{-MnO}_2$ par voltampérométrie cyclique a montré que lors de balayage négatif de potentiels un pic de réduction qui apparaît à -412, -506 et -365 mV/ECS, respectivement, pour les matériaux d'électrode $\beta\text{-MnO}_2$, PBTh + $\beta\text{-MnO}_2$ et PPy + $\beta\text{-MnO}_2$. Ce pic est attribué à la réaction de réduction de l'oxygène. L'intensité de courant de pic de réduction de l'oxygène de PBTh + $\beta\text{-MnO}_2$ ($-473,24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) est supérieure à l'intensité de courant de pic de réduction de $\beta\text{-MnO}_2$ ($-289,13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Alors que, l'intensité de courant de pic de réduction de l'oxygène de PPy + $\beta\text{-MnO}_2$ ($-82,74 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) est inférieur à celle de $\beta\text{-MnO}_2$; ceci est probablement due à la réponse électrocatalytique du polypyrrole.

Les résultats obtenus sont d'une importance certaine et conduisent à de nombreuses perspectives électrochimiques. L'utilisation d'autres types de polymère organique conducteur dans les piles $\text{Zn} // \text{MnO}_2$ et leurs application dans les piles au lithium, l'étude chronopotentiométrique et cristallographique plus détaillée des électrocatalyseurs POC + $\beta\text{-MnO}_2$, l'effet de pH, la pression de l'oxygène, température s'avèrent nécessaire pour valider en pile à combustible les résultats obtenus sur la cathode. Enfin, l'étude de la durabilité de ces nouveaux matériaux en relation avec leur activité électrochimique est à poursuivre.