

REPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ KASDI MERBAH-OUARGLA

Faculté des sciences appliquées
Département de génie des procédés



MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies.

Filière : Génie des Procédés.

Spécialité : Génie Chimique.

Présenté par :

KOUIDRI Nihed.

BEN MIR Randa.

Thème :

**Matériau d'électrode composite à base de Mn pour
l'électrocatalyse de l'O₂.**

Soutenu le : 11/06/2022

Devant le jury composé de :

Dr. ACHI Fethi	MCA	Président	UKM Ouargla.
Dr. BAKA Ouidad	MCB	Examineur	UKM Ouargla.
Dr. SELLOUM Djamel	MCA	Encadreur	UKM Ouargla.

Année universitaire 2021/2022

Remerciements

Mes remerciements vont d'abord à Allah, le tout puissant, clément et miséricordieux pour m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir mes études.

La première personne que nous tenons à remercier est notre encadreur Mr. SELLOUM Djamel pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant d'examiner, et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous remercions feu le professeur, Sekhri LakhderQue Allah lui fasse miséricorde et fasse de sa place le paradis.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs et tous les enseignants du département de génie des procédés qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans nos études. Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère « Khelil Amel »

A mon père « Ammar » école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.

A mes sœurs : Imane, Aya

A mes frères : Akram, Zakaria et sa petite famille Chiffa et jawed.

A mes chères tantes : Latifa, Noura, Monira.

mes cousins : Khaoula, Naila, et toute la famille .

A mes chères amis : wafa, Dida, Nesrine ,Sabrina, Fadila, Leila, Randa, Fatima, Bouchra, Achref, djihad, Basma, louiza, houaria, Nour, Hana, Asma, Houda, Amina, Anouar, Imane, Rihab, Abd rahmen.

A mes collègues et surtout : Ficham , Djalil , Ahlam, Aymen , Mohamed , Sabrina, Cheyma, Djihad, Kaouther, Halima, Nadia.

A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

Je dédie ce travail...

KOUIDRI Nihed

*Avec une Grande satisfaction et cœur ouvert,
je dédie ce travail aux être les plus chers aux monde mes parents :*

En premier lieu ma mère Fatma , fibre de mon âme.

Au père Bachir le maitre loyal qui règne sur moi sans cri infernal.

A mes frères : Khaled et Hashemi.

A ma sœur Mabrouka.

A ma chère tante Fatiha.

*A mes amies : Chaima, Widad, Soumaia, Fadila, Nihed, Leila, Safa, Aisha,
Basma.*

*Je ne pourrais pas oublier ma grande famille et tous mes amis aux quels je dédie
ce travail.*

BEN MIR Randa

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Le tableau périodique des éléments. Les métaux de transition sont montrés en couleur mauve.	10
Tableau III.1. Valeurs de i_{pc} à différentes vitesses de balayage appliqués lors de l'électrodéposition de manganèse (+II).	38
Tableau III.2. Valeurs des résistances et des conductivités de chaque électrode modifiée.	46

Liste des Figures

Figure.I.1. Conductivité électrique à température ambiante de quelque corps solides.	5
Figure I.2. Structure chimique d'aniline	8
Figure I.3. Formule générale de la polyaniline	9
Figure I.4. Diagramme de pourbaix à 25°C pour une concentration en manganèse de 10^{-6} M	11
Figure II.1: Allure d'un voltammogramme cyclique.	23
Figure II.2: Allure générale d'une courbe courant-temps	26
Figure II.3 : Photo de montage expérimentale du système électrochimique.	28
FigureII.4 : Schéma du dispositif expérimentale pour les mesures électrochimique	29
Figure III.1. Courbe de voltammétrie cyclique de chlorure de potassium (KCl) 0,4 M sur une électrode d'or ($S=0,07\text{cm}^2$) à vitesse de balayage 50 mV/s.	32
Figure III.2. Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (Mn) tracées sur une électrode d'Or $0,07\text{ cm}^2$ dans des solutions aqueuses de KCl (0,4 M) et MnCl_2 (0,01 M), pH=4 et la vitesse de balayage 50 mV/s. pour un seul cycle.	33
Figure III.3. Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (Mn) tracées sur une electrode d'Or $0,07\text{ cm}^2$ dans des solutions aqueuses de KCl	34

et MnCl ₂ ; pH=4 à vitesse de balayage 50 mV/s. pour 10 cycles.	
Figure III.4. Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (Mn) tracées sur une électrode d'or dans des solutions aqueuses de KCl et MnCl ₂ , pH=4 et de différentes concentrations: 0,001 ; 0,005 ; 0,01 M.	35
Figure III.5. Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (Mn) tracées sur une électrode d'Or 0,07 cm ² dans des solutions aqueuses de KCl 0,4 M et MnCl ₂ (0,005 M) à différents pH : 3, 4 et 5.	36
Figure III.6. Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (Mn) tracées sur une électrode d'or 0,07 cm ² dans des solutions aqueuses de KCl 0,4 M et MnCl ₂ (0,01 M) à différentes vitesses de balayage : 20,50,70 et 100mV/s	37
Figure III.7. Variation de la densité de courants en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.	38
Figure III.8. Courbes de Chronoampérométrie d'électrodéposition du manganèse (Mn) tracée sur une électrode d'Or 0,07 cm ² dans une solution aqueuse 0,01 mol/L de MnCl ₂ en KCl, à différents potentiels : -300, -350 et -400 mV/ECS.	39
Figure III.9. Courbes de voltammétrie cyclique de l'électropolymérisation de monomère par des balayages successifs (un seul cycle) sur une électrode d'or (S=0,07 cm ²) dans une solution aqueuse 0,5 ml en C ₆ H ₅ N et 0,5 M en Na ₂ SO ₄ et 1 M en H ₂ SO ₄ à v=100 mV/s.	40
Figure III.10. Courbes de voltammétrie cyclique de l'électropolymérisation de monomère par des balayages successifs (20 cycles) sur une électrode d'or (S=0,07 cm ²) dans une solution aqueuse 0,5 ml en C ₆ H ₅ N et 0,5 M en Na ₂ SO ₄ et 1 M en H ₂ SO ₄ à v=100 mV/s.	41
Figure III.11. Chronoampérométrie de l'électropolymérisation de l'aniline sur l'électrode d'Or H ₂ SO ₄ (0,5 M), t=325s.	42
Figure III.12. Courbes de voltammétrie cyclique de réduction du manganèse (Mn) tracées sur une électrode d'Or 0,07 cm ² dans des solutions aqueuses de KCl 0,4 M et MnCl ₂ .	43
Figure III.13. Courbes réduction cathodique du manganèse (+II) incorporées dans le film de polymère dans une solution aqueuse 0,4 M en KCl après immersion des	44

électrodes modifiées dans une solution de 10^{-2} M en $MnCl_2$ et 0,4 M en KCl à différentes durées de trempage : 2, 4 et 6 minutes.	
Figure III.14. Courbes d'impédance d'une solution aqueuse 0,4 M en KCl, avec les électrodes modifiées : (a) Or/PAN et (b) Or/PAN/Mn direct (c) Or/PAN/Mn indirect (d) Or/Mn.	45
Figure III.15. Courbes de voltammétrie linéaire de l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène, dans une solution de KCl 0,4 M, avec les électrodes : Or/Mn, Or/PAN/Mn direct et Or/PAN-Mn indirect.	47

Liste des abréviations

E : Potentiel électrique.

PAN : Polyaniline.

ECS : Électrode calomel saturée.

PCE : Polymères conducteurs extrinsèques.

PCI : Polymères conducteurs intrinsèques.

OLED : Dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques.

V : Volt

A : Ampère

S : Siemens.

Ω : Ohm.

δ : Conductivité électrique.

Hz : Hertz

Table des matières

Liste des Tableaux.....	I
Liste des Figures	II
Liste des abréviations	III
Introduction générale.....	1
Approche bibliographique	4
I.1. les semi-conducteurs	4
I.1.1.Introduction	4
I.1.2.Définition	4
I.1.3.Propriétés électriques des semi-conducteurs	4
I.2.Généralité sur les polymères conducteurs	5
I.2.1.Définition de polymère conducteur	6
I.2.2. Les types des polymères conducteurs	6
I.2.3.Application des polymères conducteurs	7
I.3.Polyaniline	7
I.3.1.Introduction	7
I.3.2. La structure de polyaniline et les formes de Polyaniline en fonction de son état d'oxydation	8
I.3.3.Préparation de la polyaniline.....	9
I.4. Les métaux de transition	9
I.4.1. Introduction	9
I.4.2. Définition d'un métal de transition	9
I.4.3.Généralités sur le manganèse	10
I.4.4. Potentiels de réduction	11
I.5.Electrodéposition	12
I.5.1. Principe et généralités	12
I.6. Les électrodes modifiées	12
I.6.1. Historique et définition	12
I.6.2. Types des électrodes modifiées	13
I.7. Electro-catalyse de la réduction de l'oxygène	14
Références bibliographiques	17

II. Techniques et Conditions Expérimentales

II.1. Technique électrochimique	22
<u>II.2. Introduction à la Voltammétrie</u>	<u>22</u>
II. 2.1. Voltammétrie Cyclique.....	22
II.3. Chronoampérométrie	25
II.4. Impédance électrochimique	26
II.4.1. Application	27
II.5. Vitesse de balayage	27
II.6. Le système à trois électrodes.....	27
II.7. Montage Expérimental.....	27
II.8. Cellule électrochimique	28
II.9. Produits chimiques	29
Références bibliographiques	30

III. Résultats Expérimentaux et Discussions

III.1. Electrodeposition du manganèse (Mn) sur une électrode d'or	32
III.1.1. Essai à blanc	32
III.1.2. Electrodeposition de Manganèse sur Or par voltammétrie cyclique	33
III.1.3. Electrodeposition de Manganèse sur l'électrode d'Or par Chronoampérométrie	39
III.2. Électropolymérisation de polyaniline sur l'électrode d'Or.....	40
III.2.1. Voltammétrie cyclique de polyaniline pour 1 cycle et 20 cycles	40
III.2.2. Dépôt de PAN par Chronoampérométrie	42
III.3. Dépôt du manganèse sur une électrode Or/PAN.....	42
III.3.1. Dépôt par méthode directe	42
III.3.2. Dépôt par méthode indirecte	43
Conclusion	48
Conclusion générale	49

Introduction générale

Introduction générale

La technologie des semi-conducteurs a connu la plus forte progression industrielle dans les dernières années, c'est un outil essentiel de développement des économies modernes et cela, grâce à leurs propriétés physiques curieuses [1].

Quand on parle d'un électrode modifiée, c'est à dire que cet électrode contient un matière chimique à la surface, ces espèces a des propriétés spécifiques, Afin d'obtenir des nouvelles propriétés électrochimiques, chimiques, électriques, optiques et magnétiques, ou pour développée ses propriétés [2].

La polyaniline PAN est probablement le plus ancien polymère organique synthétique connu. Les Chaînes de PAN ont deux sortes d'unités structurales qui sont quinoïde et benzéniques. Ces deux unités peuvent être transformées l'un dans l'autre par des procédés d'oxydoréduction. La PAN a attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de sa haute conductivité électrique. La PAN est un polymère conducteur unique pour ses propriétés : électrique, optiques et électro-optiques et ses nombreuses applications potentielles [3].

L'objectif de ce mémoire est de préparer par voie électrochimique un matériau d'électrode à base d'Or/polyaniline/manganèse par deux méthodes différentes, Méthode directe et l'autre indirecte, Les électrodes testées sont appliquées dans l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène.

Au cours de ces dernières décennies, de nombreux travaux ont été effectués pour la mise au point de nouveaux matériaux d'électrodes par incorporation de particules métalliques dans des films de polymère pour développer la production de l'oxygène dans le domaine industriel.

Notre travail se décline en trois chapitres, dans le premier chapitre, nous présentons des généralités sur les semi-conducteurs, les polymères conducteurs et leurs applications, et la polyaniline, Nous clôturons ce chapitre par des résumés du quelques articles qui ont une relation avec notre travail.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons les conditions expérimentales et les techniques électrochimiques (méthodes électrochimique: voltammétrie cyclique, voltammétrie linéaire Chronoampérométrie, impédance) utilisées dans le domaine des électrodes modifiées.

Introduction générale

Dans le dernier chapitre, nous présentons des résultats expérimentaux de l'électrodéposition de manganèse (Mn) et l'étude de l'incorporation de particules de manganèse dans le film de polyaniline par voltammétrie cyclique et par Chronoampérométrie. Nous avons ainsi étudié l'effet de certains paramètres tel que la concentration de la solution, le pH du milieu de l'électrodéposition, la vitesse de balayage, le potentiel imposé, et la durée de trempage, on termine par une caractérisation par impédance et une application dans l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène.

A la fin, une conclusion résume tout le travail et les perspectives possibles dans cet axe de recherche a été évoquée.

Références bibliographiques

- [1] B.KolliMémoire Magister «Etude des propriétés électroniques et optiques des alliages ternaires AlP_xSb_{1-x} », Université de Mohamed El Bachir El Ibrahimi , Bordj Bou Arréridj (2018).
- [2] C.Dehchar, Thèse de doctorat « Devloppement d'électrodes modifier a base de films minces electroactifs.Applicationa la détection electrocatalitique. », Université Annaba, 2017.
- [3] T. Merian,Thèse de Doctorat « Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline : Application à la détection de gaz, l'ammoniac ». France: Université du Maine, 2009 .

Chapitre 1 :

Approche bibliographique

Approche bibliographique :

Dans notre premier chapitre, nous présentons des généralités sur les semi-conducteurs, les polymères conducteurs, la polyaniline, et enfin des notions générales sur les métaux de transition et les électrodes modifiées.

I.1. les semi-conducteurs :

I.1.1.Introduction :

Les matériaux solides se divisent en deux catégories, les conducteurs (métaux) et les diélectriques (isolants et semi-conducteurs) [1]. Nous assistons à un grand développement dans plusieurs domaines, notamment dans la communication grâce à les semiconducteurs, ils sont des matériaux entre les métaux et les isolants, en plus ils ont des propriétés physique, Ce qui lui permet de transmettre le courant électrique et de contrôler l'intensité et la direction du courant, Il est largement utilisé dans l'informatique et l'électronique moderne. Les semi-conducteurs sont très nombreux car ils passent des éléments colonnes du tableau périodique IV (Si et Ge) aux composés de plusieurs colonnes [2].

I.1.2.Définition :

Le semi-conducteur est un matériau qui a une conductivité intermédiaire entre celle des métaux (conducteurs) et des isolants. La spécificité d'un semi-conducteur par rapport aux autres matériaux réside dans les propriétés suivantes : conductivité, photoconduction et redressement [3].

I.1.3.Propriétés électriques des semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs sont classés entre les métaux et les isolants par leur conductivité moyenne. la Connaissance les types d'électrons et de trous porteurs est ce qui assure la conduction par deux types de porteurs. Certains facteurs affectent la conductivité électrique notamment la température, la radiation électromagnétique et le champ magnétique ...ect. Différentes influences font des différences dans la conductivité électrique. Les semi-conducteurs sont une partie importante des matériaux isolants, ce sont des matériaux polarisables. , est le centre d'un champ électrique interne En plaçant les échantillons semi-conducteurs dans un champ électrique, la permittivité diélectrique est le paramètre macroscopique spécifique. La conductivité électrique est imprécise et insuffisante pour qu'un matériau détermine l'état d'un semi-conducteur. Ces derniers peuvent mieux conduire le courant que certains métaux et d'autres sont de meilleurs isolants que certains non-métaux. Il

existe des grandeurs physiques qui obéissent aux lois des propriétés assez spécifiques, grâce à des comportements représentatifs, il est possible d'établir des définitions phénoménologie de la classe des matériaux semi-conducteurs. [2]

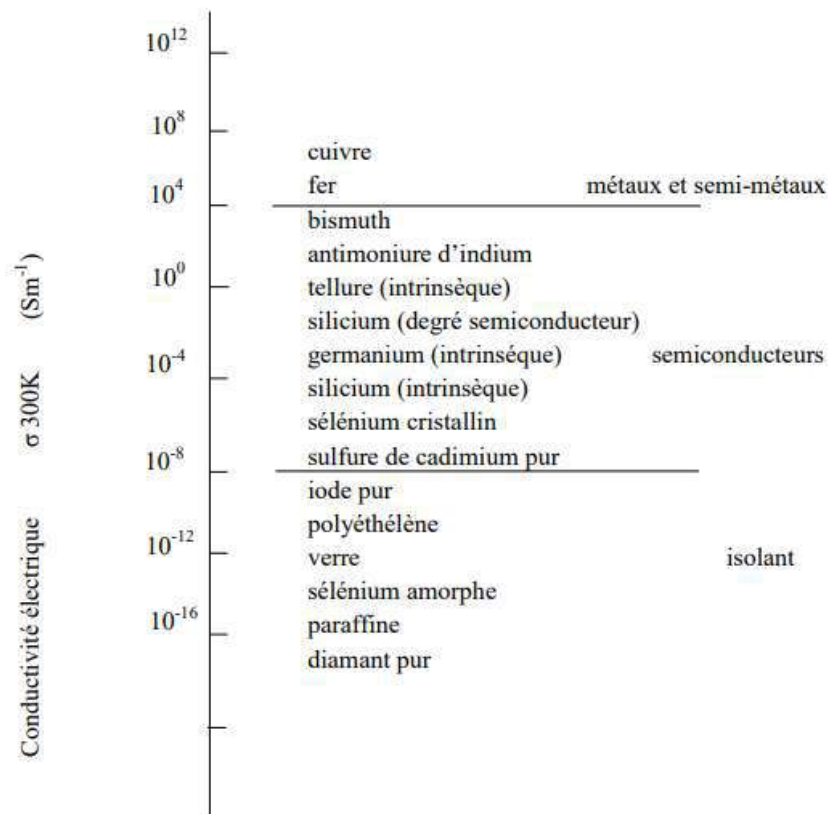


Figure.I.1 : Conductivité électrique à température ambiante de quelque corps solides. [4]

I.2.Généralité sur les polymères conducteurs :

Les polymères conducteurs ont reçu beaucoup d'attention ces dernières années dans le secteur électronique. La conductivité de ces matériaux qui à première vue, il y a l'état isolant qui est obtenu soit par dopage chimique, soit par ajout d'éléments Conducteurs. Ils offrent l'avantage d'avoir des propriétés mécaniques modulaires et flexibles plastiques que les matériaux conducteurs conventionnels n'ont pas. Les polymères conducteurs ont de nombreuses applications potentielles telles que les écrans flexibles, batteries légères, protection contre la corrosion, etc.

Les polymères conducteurs intrinsèques ont été découverts dans les années 1970 par Shirakawa, Heeger et MacDiarmid. En réalisant une oxydation partielle du film

polyacétylène par l'iode, il a montré les propriétés de conduction du premier polymère organique conducteur : polyacétylène. En 2000, le prix Nobel en chimie a été décerné à ces trois chercheurs pour cette découverte révolutionnaire et son développement matériel [5].

Les polymères conducteurs appartiennent à la famille des polymères conjugués, Elle se caractérise par la conjugaison de liaisons π le long de la chaîne, favorisant l'échange électroniques du métal avec la facilité d'installation de travail des plastiques [6].

I.2.1. Définition de polymère conducteur :

Le polymère se présente sous la forme d'une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères ou motifs monomères reliés par des liaisons covalentes. le monomère est un ensemble des molécules simples qui pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire. Le polymère a un autre terme qui est "macromolécule". Les polymères conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire.

Le système π -conjugué se traduit par une alternance de simples et doubles liaisons, ce qui a pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre par là même les matériaux à base de polymère π -conjugué insolubles et infusibles. La caractéristique a limité l'intégration de ces polymères dans les technologies avancées. Mais les recherches de ces dernières années ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique [7].

I.2.2. Les types des polymères conducteurs :

I.2.2. 1. Polymères conducteurs ioniques :

En général, Ils sont des complexes polymère/sel. Pour avoir un bon conducteur ionique, il faut une bonne solvataion du sel, assurée par la présence d'hétéroatomes (O, S, P ou N) et une bonne mobilité des chaînes. ils sont utilisés comme électrolytes dans des batteries rechargeables de forte densité d'énergie [8].

I.2.2.2. Polymères conducteurs électroniques : Il y a deux types des polymères conducteurs électroniques :

a) **Les polymères conducteurs extrinsèques (PCE) :** constitués d'une matrice polymère isolante mélangée avec des charges conductrices telles que poudres métalliques ou carbone.

La conduction du polymère chargé est assurée par la percolation des particules introduites. Des valeurs de conductivité, de l'ordre de 10 S/cm sont atteintes tout en préservant les propriétés mécaniques du polymère [9-10].

b) Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) : sont des polymères conjugués pouvant comporter des hétéroatomes O, S, N... qui participent à la délocalisation des électrons. Les PCI deviennent conducteurs à l'issue d'un processus de dopage [8].

I.2.3. Application des polymères conducteurs :

Les polymères conducteurs sont beaucoup plus utilisés dans les applications technologiques qui étaient réservés aux semi-conducteurs inorganiques [11]. Les polymères conducteurs se trouvent ainsi être un bon choix pour la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED) ou les transistors [12,13]. Ils sont également de bons candidats pour le blindage électromagnétique (absorptions de radiations électromagnétiques) [14,15].

I.3. Polyaniline :

I.3.1. Introduction :

La polyaniline (PAN) est un polymère conducteur qui est le plus intéressant en raison de la découverte de sa conductivité électrique élevée. Appartenant à la famille des polymères organiques conducteurs et semi-conducteurs, les propriétés les plus importantes de la polyaniline sont la facilité de synthèse, la stabilité environnementale et le dédopage chimique assez simple. Le mécanisme de polymérisation et la nature de l'oxydation chimique sont très complexes bien que les méthodes de fabrication des polyanilines synthétiques soient très simples [16], il est chimiquement stable, a une forte absorption dans le domaine visible et une haute mobilité des porteurs de charge.

La polyaniline (PAN) est une substance représentée sous la forme d'une poudre vert foncé, la polyaniline peut être préparée dans divers états d'oxydation. Produit par la polymérisation oxydative de l'aniline, le polymère est un composé unique. En raison de sa stabilité, de sa facilité de préparation et de ses propriétés électriques, optiques et électrochimiques. Les premiers articles traitant de l'électropolymérisation de l'aniline réalisée avec succès ont été publiés au début des années soixante [17]. , vers les années 1980 Mac Diarmid décrit la polyaniline comme un nouveau polymère conducteur [18].

les polymères plastiques ou isolants (10^{-9} S/cm) et métaux (10^4 S/cm), La gamme de conductivité électrique PAN varie. Le type de polymérisation utilisé dans la formation de polyaniline a été affecté dans le contrôle de la conductivité, ainsi que la quantité et la nature du matériau d'activation [19].

I.3.2. La structure de polyaniline et les formes de Polyaniline en fonction de son état d'oxydation :

Les Premiers qui ont découvert que la PAN est une chaîne de molécule d'aniline sont Green et Woodhead [20-21] (Figure.I.1).

La PAN est constituée d'unités répétitives d'aniline, la formule idéale en forme base est constitué de 3 ($-C_6H_4-NH-$) unité benzoïde et une unité quinoïde ($-N=C_6H_4=N-$) [7]. Il peut être facilement synthétisé chimiquement et électrochimiquement [22], Dans les années 1980, Mac Diarmid et Al ont fait la découverte très importante que le sel d'émeraude dans PAN a des propriétés conductrices intéressantes, et ceci est illustré par l'image où sa structure générale est montrée à la figure 2.I. [23].

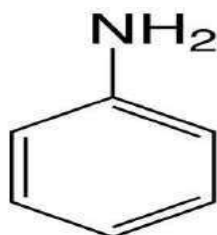


Figure I.2. Structure chimique d'aniline [24].

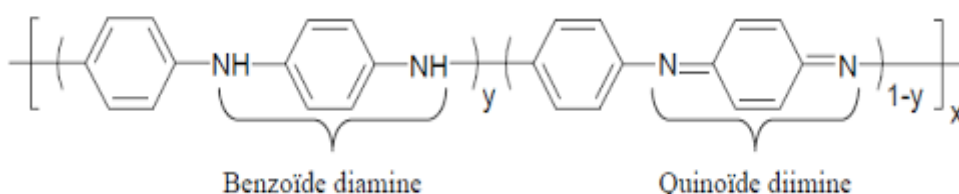


Figure I.3. Formule générale de la polyaniline [25].

I.3.3. Préparation de la polyaniline:

La polyaniline peut être obtenue par oxydation chimique ou électrochimique, par polymérisation enzymatique, par polymérisation photochimique ou par polymérisation plasma. Avant de lister les principales voies de synthèse des PAN par oxydation chimique, nous décrirons brièvement la méthode d'électropolymérisation [26-27].

I.4. Les métaux de transition :

I.4.1. Introduction :

Les métaux de transition sont très importants dans la technologie, car ils sont largement utilisés dans l'industrie. [28]

Les métaux de transition occupent une grande partie du tableau périodique. Ils possèdent des propriétés mécaniques, électriques et magnétiques remarquables. Ils possèdent plusieurs états d'oxydation avec une chimie riche, de nombreux types de liaisons et des complexes moléculaires aux structures variables. C'est leur réaction en catalyse et en tant que centres actifs en chimie biologique qui les a largement utilisés. [29]

I.4.2. Définition d'un métal de transition :

Un élément (métal) de transition est un élément qui forme un ou plusieurs ions stables avec des orbitales d incomplètes. Sur la base de cette définition, le scandium et le zinc ne sont pas des métaux de transition, même s'ils font partie du bloc d. [30]

Les métaux de transition ont été ainsi nommés car ils semblaient supposer une transition entre des éléments aux propriétés métalliques très prononcées et des non-métaux qui sont les anciennement métalloïdes. Ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments, Dans le tableau de Mendeleïeff (Tableau I.1).

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitales «d» incomplètement saturée en électrons. Les 5 orbitales «d» se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund, qui a un principe empirique : lorsque la couche orbitale est occupée par électrons, la distribution s'effectue de manière à ce que les électrons occupent un nombre maximal d'orbitales de cette couche [31].

Le tableau périodique des éléments est classé par groupe (IA à VIIIA) et période (1 à 7). Les éléments sont colorés selon leur famille chimique :

- Non métalliques : Blanc
- Métaux alcalins : Bleu clair
- Métaux alcalino-terreux : Bleu foncé
- Métaux de transition : Mauve
- Terres rares : Vert
- Gaz rares : Noir
- Métalloïde : Jaune
- Halogènes : Rouge
- Autres métaux : Gris

Les lanthanides (57-71) et actinides (89-103) sont placés en dessous du tableau principal.

Tableau I.1. Le tableau périodique des éléments. Les métaux de transition sont montrés en couleur mauve. [32]

I.4.3. Généralités sur le manganèse :

En 1774, le manganèse a été découvert par Johan Gottlieb Gahn. Étymologie du nom: vient du latin magnesianigra signifiant magnésie noire (minerai d'oxyde de manganèse). Le manganèse est un métal gris-blanc teinté de rose. Il rouille comme le fer dans l'air humide, ses formes impures sont très réactives [33].

Le nom de "manganèse" proviendrait du fait que certains de ses dérivés chimiques présentent des propriétés magnétiques. Le manganèse (Mn) est le 12^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre et l'un des éléments chimiques les plus polyvalents. Il est un métal mais c'est rarement utilisé en tant que tel, mais constitue une matière première nécessaire à une multitude d'applications, en particulier sidérurgiques: plus de 90% du manganèse produit est utilisé sous forme de ferroalliages. C'est le 4^{ème} métal le plus utilisé dans le monde après le fer, l'aluminium et le cuivre et avant le zinc. Il est présent dans plus d'une centaine de composés de sels et de minéraux communs que l'on retrouve dans les roches, les sols et au fond des lacs et des océans. Le plus souvent, le manganèse est trouvé sous forme de dioxyde, de carbonate ou de silicate de manganèse. On peut le trouver à l'état

d'oxyde à des valences allant de -3 à +7, les états d'oxydation dits manganeux (Mn^{2+}) et manganique (Mn^{4+}) sont ceux qui touchent particulièrement les systèmes d'aqueduc [34].

Le manganèse (Mn) dérivé d'oxydes naturels, le métal couramment utilisé aujourd'hui, est le quatrième métal plus souvent utilisé dans le monde après le cuivre, mais avant le zinc. Il intervient dans les principaux le secteur métallurgique dans le monde (90%), suivi de la chimie (10%). Ce le manganèse également utilisé dans la métallurgie des non-ferreux, pour les batteries, les catalyseurs, dans la céramique et la pharmacie [35]. Dans le domaine des batteries, le dioxyde de carbone le manganèse, qui doit être électrochimiquement actif [36,37, 38,39].

I.4.4. Potentiels de réduction :

Le diagramme de pourbaix (tension-pH) de système manganèse-eau, à 25°C, est représenté les potentiels des demi-réactions de réductions des différentes variétés de Manganèse sont regroupés dans la Figure I.7 [40] . Dans notre étude, nous l'utilisons pour connaître l'intervalle de pH et de courant électrique sur lesquels nous allons travailler :

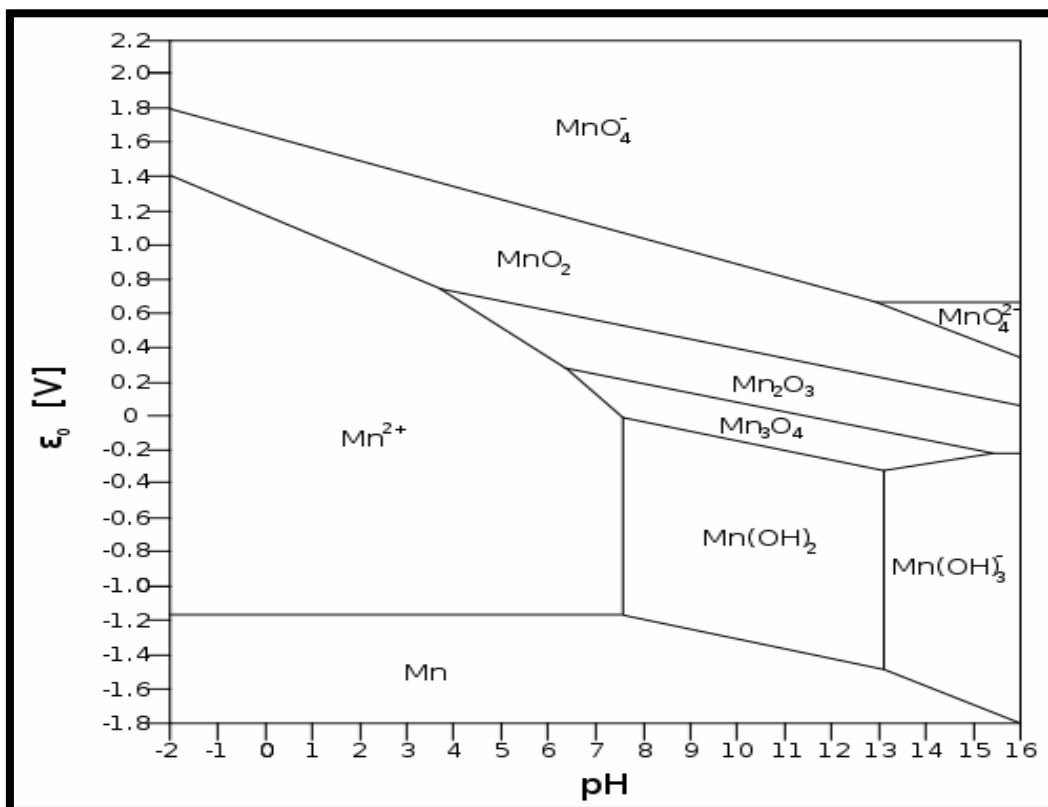


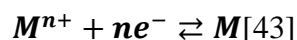
Figure I.4. Diagramme de pourbaix à 25°C pour une concentration en manganèse de 10^{-6} M [40].

I.5. Electrodeposition :

L'électrodeposition est une méthode qui applique un courant électrique ou une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal déposé. Cette technique d'élaboration peut présenter l'inconvénient d'incorporer dans les dépôts des impuretés présentes dans la solution électrolytique, ce qui peut fortement affecter leur comportement physico-chimique. Cet inconvénient peut être placé en dessous des avantages que présente encore cette méthode : faible coût, facilité et rapidité de mise en œuvre, etc. [41-42].

I.5.1. Principe et généralités :

L'électrodeposition peut être réalisée par différentes techniques de polarisation des électrodes : potentiostatique, intensiostatique et en mode pulsé ou continu. Plusieurs types de milieux sont possibles (aqueux, organique, sel fondu ...), mais généralement il s'agit d'environnements aqueux. Pour effectuer l'électrodeposition, le substrat est placé sur la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte, qui contient les ions métalliques (métal à déposer). Le générateur permet au courant de circuler entre deux électrodes dont le potentiel qui est différent de leur potentiel d'équilibre. Donc l'échange d'électrons peut s'établir entre les orbitales des atomes appartenant à l'électrode et les ions contenus dans l'électrolyte peut s'établir selon la réaction :



I.6. Les électrodes modifiées :

I.6.1. Historique et définition :

En 1973, Lane et Hubbard sont les premières qu'ont été préparées électrodes modifiées, par adsorption de dérivés éthyléniques sur une électrode de platine. En 1975 Miller qui a pu obtenir une introduction asymétrique de la réaction de réduction de cétones à l'aide d'électrodes de carbone modifiées par le greffage covalent de molécules optiquement actives, dans la même époque Murray a développé le procédé de silanisation qui permettant d'ancrer une monocouche de réactif sur une surface d'électrode par formation de liaisons covalentes entre les oxydes de surface et l'espèce à fixer [44-45].

Ces dernières années, pour améliorer les performances de l'analyse des appareils détection (capteurs et biocapteurs), de nombreuses recherches se sont concentrées essentiellement sur la modification des électrodes conventionnelles par l'addition d'espèces électro actives à leur

surface. Cette approche a permis le développement de nouvelles électrodes dites modifiées auxquelles correspondent une réactivité chimique variée et des comportements électrochimiques différents [46].

Les électrodes modifiées sont des matériaux d'électrode qui ont subi un dépôt d'une substance sur leur surface. La substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques des espèces adsorbées ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance à la notion de l'électrode modifiée, l'objectif est de contrôler la réaction électrochimique qui se produit à l'interface électrode-électrolyte [47,48].

I.6.2. Types des électrodes modifiées:

I.6.2.1. Electrodes modifiées par adsorption:

Différentes approches ont été développées pour l'adsorption d'espèces électro actives sur surface de l'électrode. On peut distinguer les méthodes ce qu'on appelle les méthodes de physisorption, qui mettent en jeu des faibles énergies de liaison entre la surface et les espèces adsorbées de l'ordre de quelques kJ/mol et les méthodes de chimisorption, ou plutôt chimigraphie, pour lesquelles les valeurs énergétiques sont nettement plus importantes (de l'ordre de la centaine de kJ/mol) [49].

I.6.2.2. Electrodes chimiquement modifiées par auto -assemblage ou greffage:

Depuis la première publication, la modification d'une surface d'Or par des monocouches auto-assemblées a suscité beaucoup d'intérêt, en 1983 (Nuzzo et Allara) [50], décrivant cette technique d'immobilisation. La formation de monocouches auto assemblées est réalisée spontanément par simple trempage d'une électrode d'or dans une solution contenant un dérivé thiol ou disulfure. Comme la modification par adsorption, cette technique permet d'obtenir un recouvrement maximal par une fine monocouche.

I.6.2.3. Electrodes chimiquement modifiées par des films de polymère:

La modification des électrodes conventionnelles (les métaux nobles) en immobilisant de manière irréversible d'espèces chimiques à leur surface permet de réaliser des électrodes modifiées. Les espèces organiques utilisés pour modifier les électrodes sont essentiellement polymères qui sont soit préformés, soit formés in situ par électropolymérisation monomère par oxydation ou réduction. La modification de l'électrode par un film polymère peut être réalisée selon deux les principales techniques, à savoir : dépôt d'un film polymère préformé et électropolymérisation du monomère [51].

I.6.2.4. Electrodes à pâte de carbone chimiquement modifiées:

Les électrodes à pâte de carbone sont des d'électrodes composites fabriquées à partir d'une mixture de plusieurs composés. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Adams en 1958. Les électrodes à pâte de carbone sont préparées en mélangeant de la poudre de carbone avec un liant adapté comme de la paraffine liquide ou de la graisse de silicone, et la pâte obtenue est insérée dans une seringue en plastique ou un tube de verre [52]

I.7. Électro-catalyse de la réduction de l'oxygène :

L'électrochimie de l'oxygène (O_2) est une description de la réduction électrocatalytique et de l'évolution de l'oxygène moléculaire. Dans la réaction de réduction de l'oxygène, la molécule d' O_2 se combine avec des électrons pour former un produit, tandis que la réaction de dégagement d'oxygène génère une molécule d' O_2 en retirant des électrons d'un réactif. L'électrochimie de l' O_2 a été largement et intensivement étudiée en raison de sa complexité fondamentale et de son importance dans de nombreuses technologies pratiques et procédés industriels [53]

L'optimisation et le développement des électrocatalyseurs de la réaction de réduction de l'oxygène utilisés dans les piles à combustible est l'un des aspects conditionnant pour le développement de la filière hydrogène à long terme. Plusieurs travaux ont été impliqués dans cette thématique depuis plus de quinze ans à travers la synthèse d'électrocatalyseurs à base de métaux nobles (platine, Or) et plus récemment d'électrocatalyseurs exempts de métaux nobles à base de carbone, d'azote et de fer. Le développement et l'étude de ces systèmes repose sur la mise en œuvre d'approches originales basées sur la réalisation d'électrodes poreuses sur lesquelles sont conduites les expériences de caractérisation de la réduction de l'oxygène par voltampérométrie cyclique [54].

Comme le manganèse est si diversifié, il est important de reconnaître quelles formes sont les plus propices à l'activité électrocatalytique bifonctionnelle, et pourquoi. Plusieurs travaux de recherche comparent les différentes structures de l'oxyde de manganèse et déterminent pourquoi certaines formes fonctionnent mieux comme électrocatalyseur que d'autres. Dans un travail réalisé par Gorlin et Jamarillo [55], l'inspiration a été prise par le complexe Oxygen Evolving trouvé dans la nature pour créer un catalyseur Mn_2O_3 à couche mince qui peut surpasser à la fois Ir et Ru dans la réaction de réduction d'Oxygène, et se situe à moins de 130 mV de la comparaison Pt/C demi-potentiel d'onde 26. L'état d'oxydation du catalyseur est Mn^{3+} , la forme la plus courante. Dans les performances de la réaction d'évolution de

l'oxygène, les performances du catalyseur rivalisent avec celles des catalyseurs Ir et Ru, avec un potentiel demi-onde de 1,77 V par rapport à 1,61 V et 1,62 V, respectivement. Sa différence de potentiel a été mesurée à 1,04 V ; cela surpasse le catalyseur Pt et se situe à moins de 0,12 V du catalyseur Ir le plus performant (Figure 5). Le catalyseur présente une surface hautement nanostructurée, dont on pense qu'elle contribue aux bonnes performances du catalyseur. [56].

Références bibliographiques :

- [1] Kittel, c.; Introduction to solid state physics, 6ème édition, John Wiley et Sons, New York, 1986.
- [2] F.MECHAI, Mémoire de magister «Etude et simulation des structures photovoltaïques à base de chalcogénures de métaux de transition MX₂ (M = W, Mo; X = S, Se)», Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2016).
- [3] Brahim Haraoubia, "Electronique Generale, Les Composants Passifs, Les Composants Actifs, L'amplificateur Operationnel". 2ème Edition, Office Des Publication Universitaires. Alger.
- [4] Francis lévy, Traitait des matériaux, Physique et technologie des semiconducteurs, V18, 1995.
- [5] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, and A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, Alan G. MacDiarmid, Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene Phys. Rev. Lett. 39, 1098–1101 (1977)
- [6] D.BELHADJI , Mémoire de magister Synthèse et caractérisation de composites polyethylendioxydeThiophene/Maghnite-Fe», Université ES Senia-Oran (2010).
- [7] J. H. Edwads, E.A. Zakhaova, V.M. Pichugina, T.P. Tolmacheva, Anal. Chem, 56, 1000 (1996).
- [8] : Etienne.S and David.L, Introduction à la physique des polymères - 2e éd. Dunod, 2012.
- [9] Jean-Claud Dubois, Philippe Michel polymères conducteurs Techniques d'Ingénieur 1993, Traité Electronique, E1860, 1-13.
- [10] Heymans.N, Plummer. C. J, and Decroly.P, Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques. PPUR presses polytechniques, 2001.
- [11] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee, Progress in Polymer Science, Volume 34, Issue 8, (2009), 783-810.
- [12] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, Advanced materials 15, (2003), pp 917.
- [13] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaró, IBM Journal of Research and Development, 45, (2001), 11.

Références bibliographiques

- [14] J. Joo, A. J. Epstein, *Applied Physics Letters* 65, (1994), 2278.
- [15] M. A. Soto-Oviedo, O. A. Araujo, R. Faez, M. C. Rezende, M-A. De Paoli, *Synthetic Metals*, 156, (2006), 1249–1255.
- [16] H. Benamrani, Thèse de doctorat «Etude de l'évolution des propriétés électriques etthermiques de nanocomposites polymères- Argiles en milieux agressifs », Université des Sciences et de la Technologie - Oran.
- [17] S. Palaniappan, A. John « Polyaniline Materials by Emulsion Polymerization Pathway ». *Prog. Polym. Sci*, Vol 33, P 732–758 (2008).
- [18] N. Harfouche « Electrodeposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie lithium-ion et de protection contre la corrosion », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif, Algérie (2016)
- [19] M. Ibrahim. Polyaniline-oxyde de titane: un composite pour la récolte et le stockage d'énergie [**en ligne**].Thèse de Doctorat. Liban: Université Libanaise, 2011, Pp 51-52
Disponible sur: <<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00740808/document>>*consulté le (13/10/2014).*
- [20] E. Woodhead, *J. Chem. Soc.*, vol. 97, p. 2388, 1910.
- [21] G. Woodhead, *J. Chem. Soc*, vol. 101, p. 1117, 1912 .
- [22] S. Palaniappan, A. John « Polyaniline Materials by Emulsion Polymerization Pathway ». *Prog. Polym. Sci*, Vol 33, P 732–758 (2008).
- [23]. M. Bouhadid. Conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques Conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques . Thèse de Doctorat. France : Université de PAU et des Pays de l'Adour, 2008, Pp 32 *Disponible sur* <https://tel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/419889/filename/TheseBouhadid.pdf>
Consulté le (08/06/2014)
- [24] G. G. Wallace, M. Spinks Geoffrey, A. P. Kane–Maguire Leon, Peter, R. Teasdale, *Conductive Electro-active Polymers (Intelligent Polymer Systems)*, Third ed., CRC Press, Boca Raton, 143 (2009).
- [25] C. Liong, Thèse de doctorat Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline / Polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20 GHz)

Références bibliographiques

- [26] S. Kobayashi, H. Uyama, and S. Kimura, —Enzymatic Polymerization,|| Chem. Rev., vol. 101, no. 12, pp. 3793–3818, Dec. 2001.
- [27] L. Mejias, M. H. Reihmann, S. Sepulveda-Boza, and H. Ritter, —New Polymers from Natural Phenols Using Horseradish or Soybean Peroxidase,||Macromol. Biosci., vol. 2, no. 1, pp. 24–32, 2002.
- [28] A.Abdellah, Mémoire de Master Thème: Simulation des propriétés structurales et électroniques des clusters des métaux de transition de taille faible : Étude à travers la DFT 2016
- [29] M. BOUKELKOUL THÈME : Propriétés magnéto-optiques des couches ultraminces et des slabs à base de métaux de transition. Université Sétif 1 (2013).
- [30].C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, Inorganic Chemistry, 2nd édition, Pearson, Prentice Hall, 2005
- [31] A. SAIDI, Mémoire de magister «L'évolution de l'élasticité dans les métaux de transition», UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID TLEMCEM (2010).
- [32]- Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement (CCMRE). Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada. Préparé par le groupe de travail sur les recommandations pour la qualité de l'eau, mars (1987).
- [33] H.BERREZOUG memoire de magister en physique de la matiere condensee et de semi-conducteurs universite abou bekr belkaid-tlemcen 2010
- [34]. Santé Canada (2019). Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : document technique — Le manganèse. Bureau de la qualité de l'eau et de l'air, Direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs, Santé Canada, Ottawa (Ontario).
- [35].E.Chalmin ; « Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur », Thèse de Doctorat de l'université de Marne-La-Vallée, Novembre 2003.
- [36].B.Messaoudi ; « Etude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques », Thèse de Doctorat d'état de l'université de Sétif, 2003.

Références bibliographiques

- [37].B.Messaoudi,S.Joiret, M.Keddou, H.Takenouti ; « Anodic behavior of manganese in alkaline medium », *ElectrochimicaActa*, 46 (2001) 2487-2498
- [38].E.Chalmin ; « Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur », Thèse de Doctorat de l'université de Marne-La-Vallée, Novembre 2003.
- [39] Y.Dahmane ; Mémoire de magistère «Multicouches magnétiques Co/Cu élaboré par voie Electrochimique» Université de Tizi-Ouzou (2002).
- [40]- M. Pourbaix, atlas d'équilibre électrochimique à 25°, Ed.G.Villars, PARIS (1963).
- [41] B.Benefedda thèse de doctorat «Préparation de films poreux d'aluminium anodisé et élaboration de nanofils de Bi et de Mn-Bi Par voie électrochimique » Université de Tizi-Ouzou (2011).
- [42] A.j Bard,L.RFaulkner,«Electrochemical methods : Fundamental and applications»(2nded),John Wiley and sons,INC,New York,(2001).
- [43] S. Derbal, Mémoire de magister « Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn », Université de Ferhat Abbas – Setif 1 (2014).
- [44] C.Dahchar, développement d'électrodes modifier a base de films minces electroactifs.Application a la détection electrocatalitique, Thèse de doctorat, Université Annaba, 2017.
- [45]- R. Moses, L. Wier et R.W. Murray ; *Anal. Chem.*, 47 (1975) 1882.
- [46]- A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa, *Chemica. Scripta*; 17,115 (1981) 120.
- [47]- J. Prejza, I. Lundstrom, T. Skotheim, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1685 (1982) 1689.
- [48] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani , D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos et J. L. Brédas. *Nature* ,1999, P 121-128.
- [49] R. G. Nuzzo et D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 105,1983, P 4481-3
- [50] F.Charef, Matériau d'électrode à base du carbone modifié par un film de polymère et contenant du bioxyde de manganèse ,thèse de Magister, Université Farhat Abbas , Sétif, 2011.
- [51] R. N. Adams, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1576.

Références bibliographiques

- [52] Habibeh-Sadat Hashemi, Alireza Nezamzadeh-Ejehi, Maryam Karimi–Shamsabadi, A novel cysteine sensor based on modification of carbon paste electrode by Fe(II) exchanged zeolite X nanoparticles, *Materials Science and Engineering C* 58 ,2016, P 286–293.
- [53] D.K. Kinoshita *Electrochemical Oxygen Technology* (first ed.), Wiley Interscience (1992)
- [54] H. Perez, V. Jorda, P. Bonville, J. Vigneron, M. Frégnaux, A. Etcheberry, A. Quinsac, A. Habert, Y. Leconte Synthesis and characterization of Carbon/Nitrogen/Iron based nanoparticles by laser pyrolysis as non-noble metal electrocatalysts for oxygen reduction. *C - Journal of CarbonResearch* 4 (2018) .
- [55] Y. Gorlin, T.F. Jaramillo, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 13612-13614.
- [56] Y. Meng, W. Song, H. Huang, Z. Ren, S.-Y. Chen, S.L. Suib, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014) 11452-11464.

Chapitre 2 :

Techniques et Conditions Expérimentales

II. Techniques et Conditions Expérimentales :

Il existe de nombreuses techniques d'électrochimie qui sont couramment utilisées dans l'électrodéposition, la voltammétrie cyclique et la Chronoampérométrie sont les méthodes les plus utilisées. Nous présentons dans ce chapitre des généralités pour expliquer le mode de fonctionnement de ces méthodes électrochimiques pour synthétiser un matériau d'électrode à base d'Or/polyaniline/Mn.

II.1. Technique électrochimique :

Une technique électrochimique permet la transformation d'une substance en une autre substance de plus grande valeur ajoutée. Il se distingue d'un procédé chimique par le fait que, au lieu de réactifs chimiques, c'est le courant électrique qui est mis en œuvre pour obtenir la transformation désirée. L'opération s'effectue dans une cellule électrochimique, parfois appelée réacteur, dans laquelle le substrat à transformer est introduit. Ce dernier est généralement dissout dans un liquide pouvant être traversé par le courant électrique: l'électrolyte. C'est dans ce liquide qu'aboutit le circuit électrique permettant l'entrée et la sortie du courant au moyen de deux électrodes. Un procédé électrochimique permet de réaliser deux types de réaction : des oxydations qui consistent à enlever des électrons au substrat à transformer et des réductions qui consistent à lui apporter des électrons [1] .

II.2. Introduction à la Voltammétrie :

Au sens général, la voltampérométrie est toute technique où le courant est mesuré alors que le potentiel entre deux électrodes est varié. Les méthodes voltammétriques comprennent la voltammétrie cyclique, la voltammétrie à balayage linéaire et un certain nombre de techniques électrochimiques similaires telles que la voltammétrie en escalier, la voltammétrie à onde carrée et la voltammétrie cyclique à balayage.

Lors de la voltammétrie, un courant est généré à la suite du transfert d'électrons entre les espèces redox et les électrodes. Celui-ci est transporté à travers la solution par la diffusion et la migration des ions.

II. 2.1. Voltammétrie Cyclique :

La voltammétrie cyclique est une technique électrochimique pour mesurer la réponse actuelle d'une solution active redox à un balayage de potentiel à cycle linéaire entre deux ou plusieurs valeurs définies. C'est une méthode utile pour déterminer rapidement des

informations sur la thermodynamique des processus redox, les niveaux d'énergie de l'analyte et la cinétique des réactions de transfert électronique.

Comme d'autres types de voltammétrie, la voltammétrie cyclique utilise un système à trois électrodes composé d'une électrode de travail, d'une électrode de référence et d'une contre-électrode.

Pour effectuer une voltammétrie cyclique, la solution d'électrolyte est d'abord ajoutée à une cellule électrochimique avec une solution de référence et les trois électrodes. Un potentiostat est ensuite utilisé pour balayer linéairement le potentiel entre les électrodes de travail et de référence jusqu'à ce qu'il atteigne une limite prédéfinie, à quel point il est ramené dans la direction opposée.

Ce processus est répété plusieurs fois au cours d'un balayage et le courant changeant entre les sondes de travail et de compteur est mesuré par l'appareil en temps réel. Le résultat est un tracé caractéristique en forme de canard connu sous le nom de voltammogramme cyclique.[2]

II. 2.1.1. Théorie et principes de base :

La voltammétrie cyclique est une méthode potentiométrique et voltammétrique sophistiquée. Au cours d'un balayage, le produit chimique perd un électron (oxydation) ou gagne un électron (réduction) en fonction de la direction du potentiel de rampe[3].

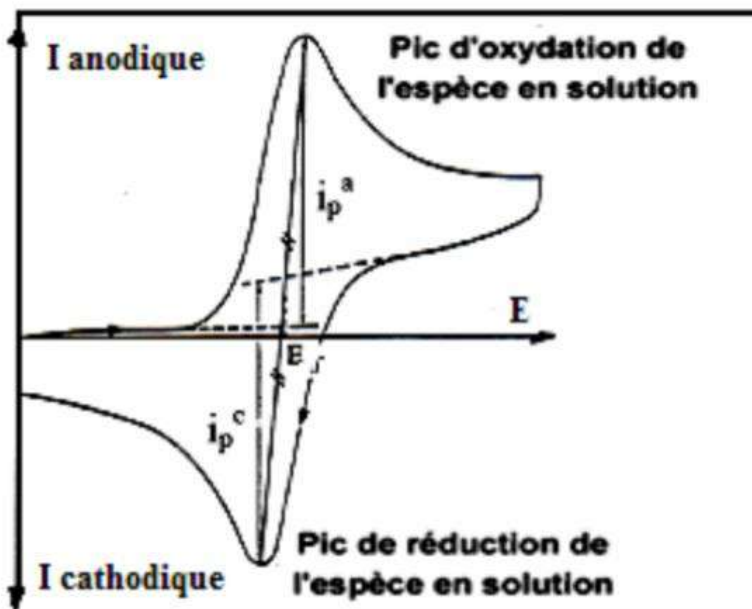


Figure II.1: Allure d'un voltammogramme cyclique [4].

II.2.1.2. Critères d'analyse et discrimination des différents systèmes :

L'étude des variations du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage ($I_p=f(v^{1/2})$ et $E_p=f(\log v)$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante du courant mesurée sur le mécanisme à l'électrode.

- Si $I_p=f(v^{1/2})$ est une droite ; la réaction est régie par la diffusion pure.

- Si $I_p=f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants; le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption; et dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage; le processus à l'électrode est associé à une réaction chimique.

- Si $E_p=f(\log v)$ est une droite :

a) de pente nulle; la réaction à l'électrode est rapide.

b) de pente différente de zéro et égale à -30 mV ; il s'agit d'un transfert de charge lent.

- Si $E_p=f(\log v)$ est une courbe et $I_p=f(v^{1/2})$ est une droite; on a affaire à des processus semi-rapide.

Dans ce cas; on note que pour un processus régi par la diffusion; le courant de pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électro-active[5].

II.2.2. Voltammétrie linéaire :

Technique électrochimique, la voltammétrie linéaire de balayage est pratiquée en disposant une électrode de travail, une de référence et une contre électrode dans l'échantillon à analyser. Au cours de l'analyse, des tensions croissantes sont imposées à l'échantillon, ce qui provoque l'oxydation progressive des composés selon leur potentiel d'oxydation. L'intensité générée par ces oxydations renseigne sur la composition de l'échantillon en composés oxydables. Lorsqu'elle est pratiquée sur des électrodes imprimées jetables, cette technique est particulièrement simple à mettre en œuvre et ne nécessite pas de préparation particulière d'échantillon. Dans le cas des contrôles de maturité, la seule précaution à prendre consiste à effectuer la mesure immédiatement après obtention du jus, soit par pressurage, soit par centrifugation des baies pour éviter toute oxydation (Ugliano 2015). Afin de faciliter l'interprétation en temps réel des résultats obtenus en cours de vinification, plusieurs indices ont été calculés à partir des voltamogrammes, notamment une valeur correspondant à des composés phénoliques totaux mesurés au moyen du Folin-Ciocalteu (équivalents d'acide gallique mg/L). Un indice correspondant au courant transmis dans la région des composés

phénoliques facilement oxydables peut aussi être calculé. Ces deux paramètres, appelés respectivement PhenOx et EasyOx, peuvent être utilisés pour caractériser les échantillons de raisin et de moût dans l'objectif d'anticiper ou de gérer certaines pratiques œnologiques[6].

II.3. Chronoampérométrie :

Méthode électrochimique consistant à porter brusquement le potentiel de l'électrode de travail à une valeur élevée dans une plage où la substance est électro-active et à mesurer l'intensité en fonction du temps pendant que le système revient à l'équilibre, le seul phénomène de transport étant la diffusion. Peu utilisée en analyse, mais précieuse en électrochimie fondamentale.

Comme décrit par l'équation de Cottrell [7].

$$i = n. F. C (D/\pi t)V^{1/2}$$

Où:

i: la densité de courant ($A.cm^{-2}$),

n: le nombre d'électrons échangés,

F: la constante de Faraday 96500 (C As),

D: coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$),

V : vitesse de balayage (v/s),

C: la concentration ($mole.cm^{-3}$) et **t**: temps (s).

Le courant est fonction linéaire de $t^{-1/2}$, cette linéarité permet de déduire le coefficient de diffusion D de la pente de la droite. Dans le cas des systèmes hétérogènes sous contrôle de la diffusion, les valeurs élevées du courant initial est due à l'augmentation des germes sur la surface toute fois que la nucléation est impliqué. La forme d'une courbe courant-temps est présentée sur la figure si dessous :

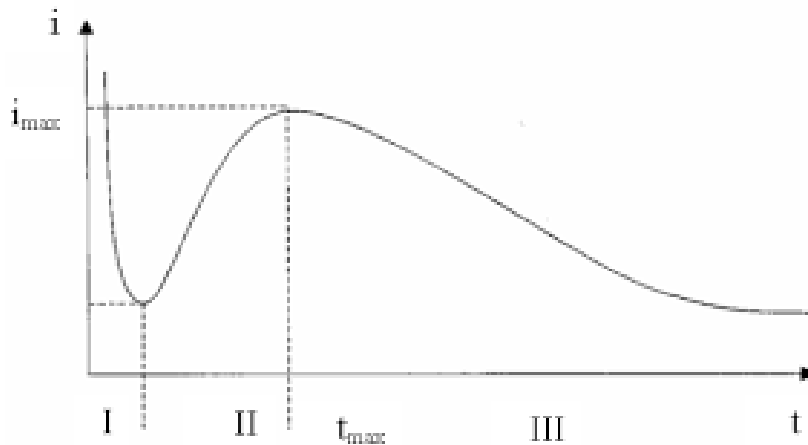


Figure II.02: Allure générale d'une courbe courant-temps [8].

- La partie I, correspond à la charge de la double couche donc au temps nécessaire pour la formation des germes.
- La partie II, le courant croit en parallèle avec la croissance des germes qui couvrent la surface de l'électrode jusqu'à une valeur I_{max} au moment t_{max} .
- La partie III, le courant est limité par la diffusion des espèces électroactives vers la surface de l'électrode qui est complètement couverte. [8]

II.4. Impédance électrochimique :

L'impédance électrochimique est généralement mesurée par application d'un potentiel alternatif à une cellule électrochimique et de mesurer le courant à travers la cellule. On applique une excitation sinusoïdale (potentiel). La réponse à ce potentiel est un signal de courant alternatif qui sera analysé en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (fréquence, amplitude...) [9-10-11].

Cette technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électriques inter-faciales [12-13], permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique en fonction de la fréquence : les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [14].

II.4.1. Application :

Une définition d'impédance permet d'étudier les systèmes linéaires soumis à des excitations variables sans avoir recours à des équations différentielles. La notion sert dans plusieurs domaines de la physique impliquant la propagation d'un signal [15].

II.5. Vitesse de balayage :

La vitesse de réponse, ou vitesse de balayage, est une grandeur électrique qui indique la vitesse, exprimée en volts par unité de temps, qui est capable de réagir un dispositif électronique ou d'un circuit, poussé sur son entrée, par une impulsion de tension, dont la valeur, du minimum au maximum, il est contenu dans un temps très court. Excitations du genre, idéalement, donner lieu à des signaux de sortie qui varient trop rapidement pour être effectivement reproduit: en fait, tout appareil physique est capable de délivrer des courants finis exclusivement, et ne peut donc pas faire plus de générer simplement des variations de tension qui ne dépasse pas une certaine quantité, la vitesse de réponse σ avec précision. Elle est exprimée en volt sur microseconde[16].

II.6. Le système à trois électrodes :

Bien qu'en principe la voltammétrie cyclique (et d'autres types de voltammétrie) ne nécessite que deux électrodes, en pratique, il est difficile de maintenir un potentiel constant et de s'assurer que la résistance mesurée est celle à travers l'interface électrode de travail-solution. Le passage du courant nécessaire peut rendre les deux difficiles, tout en faisant passer le courant pour contrer les événements redox au niveau de l'électrode de travail. De ce fait, un système à trois électrodes est souvent utilisé pour dissocier le rôle de référencement du potentiel appliqué et équilibrer le courant produit[17].

II.7. Montage Expérimental:

Les expériences sont réalisées par un appareil potenstioestat type Voltalab PGZ 301 et par un logiciel volta mastère 4 dans un ordinateur. La cellule est en verre d'une capacité de 50 ml à trois électrodes. La cellule et les électrodes sont reliées directement au Voltalab PGZ 301. Le montage expérimental du système électrochimique est représenté sur la Figure II.3 :



Figure II.3 : Photo de montage expérimentale du système électrochimique

II.8. Cellule électrochimique :

Une cellule électrochimique est un dispositif dans lequel une réaction chimique génère une réponse électrique ou, à l'inverse, un courant électrique est utilisé pour déclencher une réaction chimique. La cellule électrochimique la plus simple possible consiste en deux électrodes connectées dans une solution d'électrolyte. En voltammétrie cyclique, trois électrodes sont utilisées.

La configuration physique d'une cellule électrochimique est relativement simple. Les électrodes de travail et de contre-électrode se trouvent dans une solution électrochimique et l'électrode de référence se trouve dans un tube séparé à l'intérieur de la cellule contenant la solution de référence. Le tube de l'électrode de référence doit être rempli aux deux tiers environ - une seringue et une aiguille peuvent être utilisées pour ajouter la solution [18].

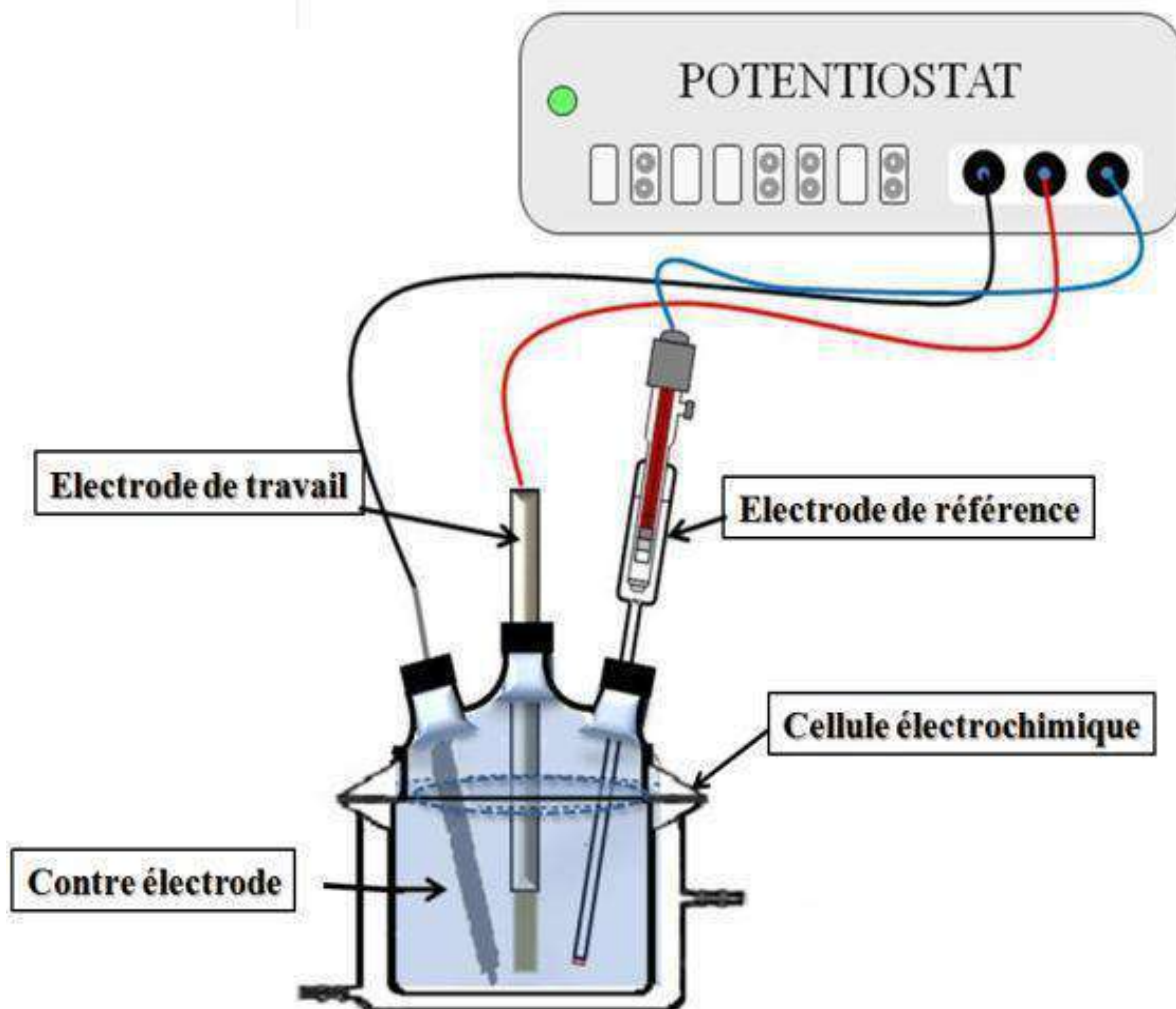


Figure II.4 :schéma du dispositif expérimentale pour les mesures électrochimique[19].

- **L'électrode de travail**, où le composé d'intérêt est réduit($Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$) ou oxydé ; qui est un fil d'Or.
- **La contre-électrode**, qui complète le circuit avec le potentiostat ; qui est un fil de platine.
- **L'électrode de référence**, utilisée pour mesurer le potentiel, qui est une électrode au calomel saturé ECS [20].

II.9.Produits chimiques :

•**Solvants** :Les solvants utilisés sont l'eau distillée H_2O et l'acide sulfurique H_2SO_4 .

•**Electrolytes supports** :Les électrolytes des supports utilisés sont le chlorure de potassium KCl et sulfate de sodium Na_2SO_4 .

•**Réactifs** : Les réactifs utilisés sont le chlorure de manganèse $MnCl_2$ et le monomère aniline C_6H_7N

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1] Procédé électrochimique_RedElec Technologie.
Site : <https://www.redelec.ch/fr/contact.html>
- [2] Sevéik, A. Collection of Czechoslovak Chemical Communications 1958, 13, 349
- [3] Z.taleb.these de doctorat [Etude comparative de la depollution de l'o-cresoldes effluente industriels par electro-adsorption]UniversiteDjillaliliabes (2015)
- [4] B. Le Gorrec "Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale" Edt. Masson.Paris (2005).
- [5] Southampton Electrochemistry Group, in: T.J. Kemp (Ed.), "Instrumental Methods in Electrochemistry ", Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK (1985).
- [6] Ugliano M., Wirth J., Begrand S., Diéval JB., Vidal S. Une nouvelle approche voltamétrique pour l'analyse des polyphénols des raisins blancs et le suivi des opérations préfermentaires. Rhône en VO, 2015, 36-45.
- [7] Southampton Electrochemistry Group, in: T.J. Kemp (Ed.), "Instrumental Methods in Electrochemistry ", Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK (1985)
- [8] S. Zouggar& A. Fourar, Mémoire de master «Elaboration des couches minces de ZnO modifiées par Mn, Ni, Cu et étude de leur activité électro catalytique », Université de A. MIRA - Bejaïa (2016).
- [9] Gastaut, S. (2002). Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- [10] Mendibide, C. (2003). Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrure de métaux de transition pour application mécanique. Ecole doctorale matériaux de Lyon.
- [11] Bounoughaz, M. (1993). Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage.
- [12] M. Yüce, H. Nazır, G. Dönmez, Using of Rhizopusarrhizus as a sensor modifying component for determination of Pb (II) in aqueous media by voltammetry, Bioresource technology, 101 (2010) 7551-7555.

Références bibliographiques

- [13] W. Zhang, J. Yin, F. Min, L. Jia, D. Zhang, Q. Zhang, J. Xie, Cyclic voltammetry analysis of copper electrode performance in Na₂WO₄ solution and optical property of electrochemical synthesized CuWO₄ nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 690 (2017) 221-227.
- [14] C. Ribaut, *Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée*, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2008.
- [15] P. Gardonio, *Mobility and impedance methods in structural dynamics : an historical review*, Institute of Sound and Vibration Research, University of Southampton, 2000 (OCLC 45590214, lire en ligne [archive]).
- [16] Jacob Millman et Arvin Grabel. *Microelectronics*. McGraw-Hill, 1995. ISBN 88-386-0678-1
- Adel Sedra et Kenneth Smith. *Circuits pour la micro-électronique*. Edises, 2005. ISBN 88-7959-328-5
- [17] A. L. Bard and L. Faulkner *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons 2001
- [18] L. J. L. B, and P. G *Advanced Practical Organic Chemistry*, 3rd edition. Manipal: Routledge 2013.
- [19] Thèse de doctorat "Elaboration par voie électrochimique et caractérisation structurale et morphologique des films minces à base d'oxydes et d'alliages de zinc." » UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1 (2018).
- [20] W. L. G. Armarego and C. L. L. Chai *Purification of Laboratory Chemicals*, 7th ed. Butterworth-Heinemann 2012.

Chapitre 3 :

Résultats Expérimentaux et Discussions

III. Résultats Expérimentaux et Discussions :

Dans ce chapitre nous présentons l'électrodéposition de manganèse (Mn) et l'électropolymérisation de monomère (aniline) sur une électrode d'Or. Nous avons utilisé deux méthodes électrochimiques différentes comme nous avons mentionné dans le chapitre précédant (Voltammétrie Cyclique et Chronoampérométrie) en variant plusieurs conditions (la concentration, pH du milieu, la vitesse de balayage, le potentiel imposé, le nombre de cycles), puis nous avons caractérisé nos échantillons par Voltammétrie linéaire et par impédance et enfin faire une application dans l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène.

III.1. Electrodeposition du manganèse (Mn) sur une électrode d'or :

III.1.1. Essai à blanc:

Nous avons utilisé tout d'abord la méthode de voltammétrie cyclique pour une solution de 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) sans espèce électro-active [chlorure de manganèse ($MnCl_2$)], qui s'appelle un essai à blanc et ce pour confirmer que la réponse électrochimique obtenue vient de l'espèce électro-active et pour trouver le domaine de stabilité de l'électrolyte support. On plonge l'électrode de travail (Or) dans une cellule à trois électrodes qui contient juste le sel support (KCl) et on fait une étude par voltammétrie cyclique. Le résultat est présentée sur la figure (III.1) :

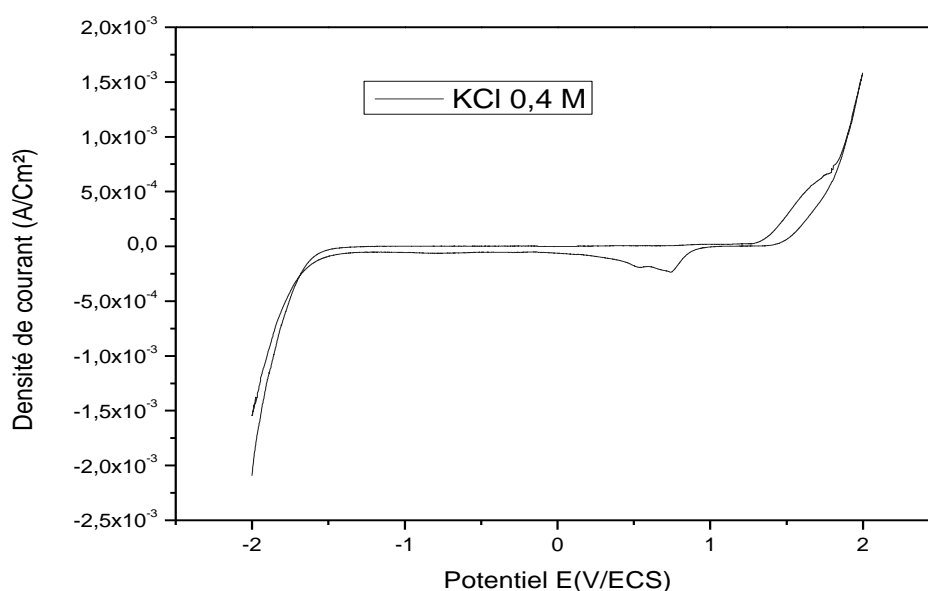


Figure III.1. Courbe de voltammétrie cyclique de chlorure de potassium (KCl) 0,4 M sur une électrode d'or ($S=0,07\text{cm}^2$) à vitesse de balayage 50 mV/s.

D'après la courbe de voltammétrie cyclique de chlorure de potassium présentée ci-dessus, nous remarquons un domaine de stabilité de potentiel entre [-1,5 et 1,5 V/ECS].

III.1.2. Electrodeposition de Manganèse sur Or par voltammétrie cyclique :

Pour étudier l'effet de nombre des cycles de notre espèce électro-active sur une électrode d'Or qui a une surface égale à $0,07 \text{ cm}^2$, nous avons réalisé une étude de voltammétrie cyclique de MnCl_2 (0,01 M) dans une solution aqueuse en chlorure de potassium KCl (pH=4) pour un seul cycle et 10 cycles, comme présenté sur la figure (III.2) :

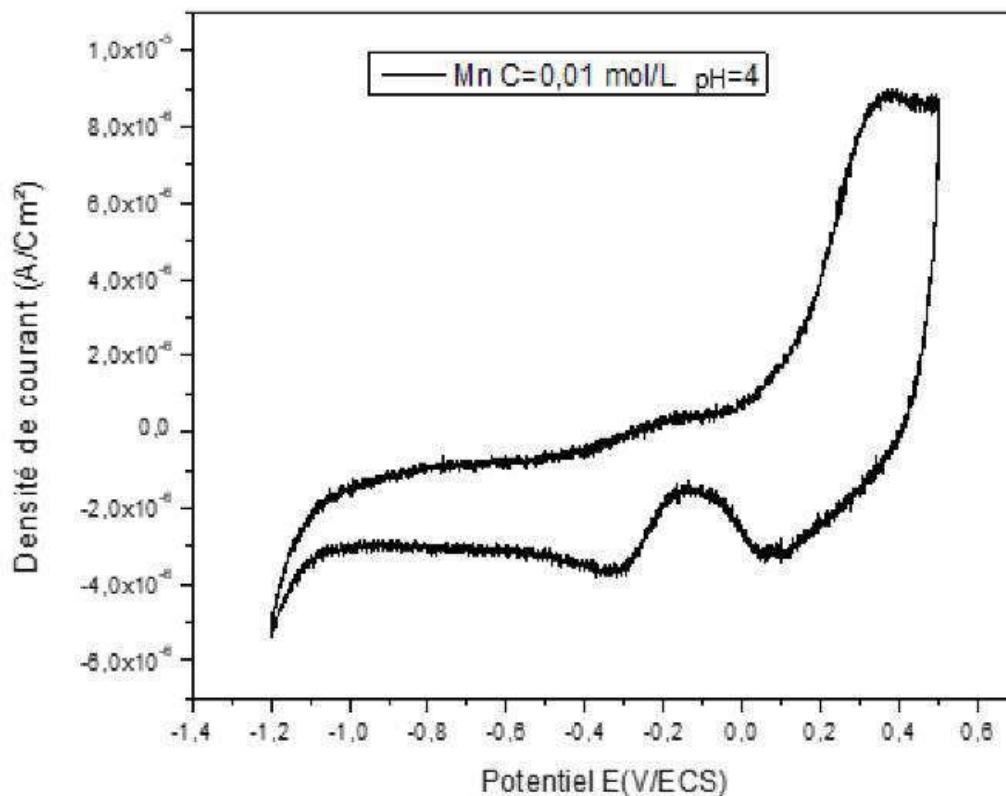


Figure III.2. Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (Mn) tracées sur une électrode d'Or $0,07 \text{ cm}^2$ dans des solutions aqueuses de KCl (0,4 M) et MnCl_2 (0,01 M), pH=4 et la vitesse de balayage 50 mV/s. pour un seul cycle.

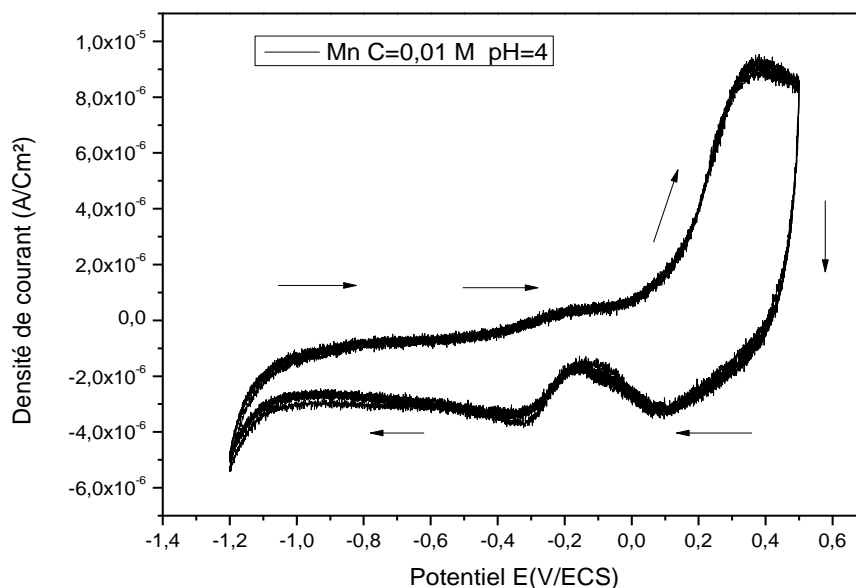


Figure III.3. Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (Mn) tracées sur une électrode d'Or $0,07 \text{ cm}^2$ dans des solutions aqueuses de KCl et MnCl_2 ; pH=4 à vitesse de balayage 50 mV/s. pour 10 cycles.

Les figures III.2 et III.3 représentent la voltammétrie cyclique du manganèse dans un milieu aqueux, tracées en variant la densité de courant en fonction de potentiel, dans un intervalle allant de $[-1.2 \text{ V/ESC}$ à $0.6 \text{ V/ESC}]$, avec une vitesse de balayage de 50 mV/s . Au balayage allé on constate deux pics de réduction vers $0,1$ et $-0,3 \text{ V/ECS}$ qui correspondent à la réduction des ions de Manganèse (+II) en Manganèse (+I) et à la réduction du Manganèse (+I) en Manganèse métallique successivement. Au balayage retour on observe un pic d'oxydation vers $0,3 \text{ V/ECS}$ qui est attribué à l'oxydation de Manganèse métallique qui est déposé sur la surface de l'électrode d'Or. Pendant le balayage cyclique (10 Cycles) les courbes sont presque superposées.

III.1.2.1. Influence de la concentration sur le dépôt de manganèse :

Nous avons étudié par voltammétrie cyclique l'effet de la concentration sur le comportement électrochimique d'une solution de chlorure de manganèse (MnCl_2) sur une électrode d'Or $0,07 \text{ cm}^2$. Afin d'étudier l'effet de la concentration de la solution sur la quantité manganèse formée, nous avons préparé des solutions de chlorure de manganèse à différentes concentrations ($0,001 \text{ M}$; $0,005 \text{ M}$; $0,01 \text{ M}$). Les courbes obtenues sont rassemblées dans la figure (III.4) :

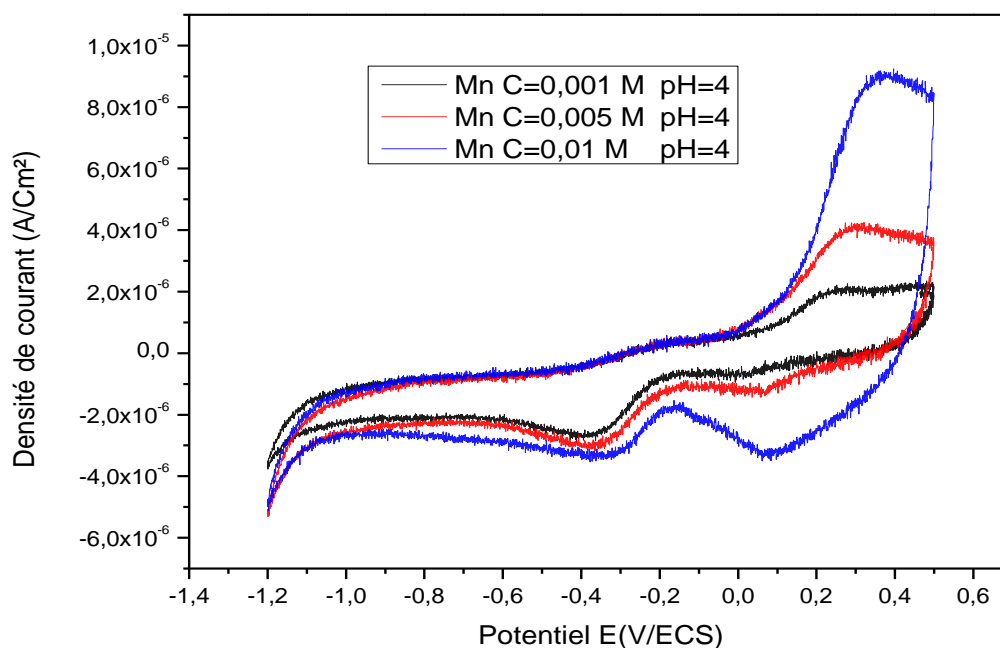


Figure III.4. Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (Mn) tracées sur une électrode d'or dans des solutions aqueuses de KCl et MnCl₂; pH=4 de différentes concentrations: **0,001 ; 0,005 ; 0,01 M.**

D'après les voltammogrammes présentés on observe une augmentation des densités des courants des pics anodiques et cathodiques en fonction de l'augmentation de concentrations. La meilleure concentration est observée avec la concentration de 0,01 M en MnCl₂, donc la plus grande quantité de manganèse (Mn) est formée avec cette concentration. Ceci est expliqué par le fait que plus la concentration augmente plus le nombre des ions de Mn (II) augmente qui fait augmenter la diffusion des espèces vers l'électrode et donc augmente la quantité de Mn déposée. Dans le travail qui suit nous avons fixé cette concentration comme référence.

III.1.2.2. Influence de pH du milieu sur le dépôt de manganèse :

Dans le but de voir l'influence de pH de la solution électrolytique sur le comportement électrochimique du manganèse sur une électrode d'Or 0,07 cm², nous avons préparé différentes solutions de chlorure du manganèse (MnCl₂) avec la même concentration 0,01M et différentes pH : 3, 4, 5. Les courbes obtenues sont regroupées dans la figure (III.5) :

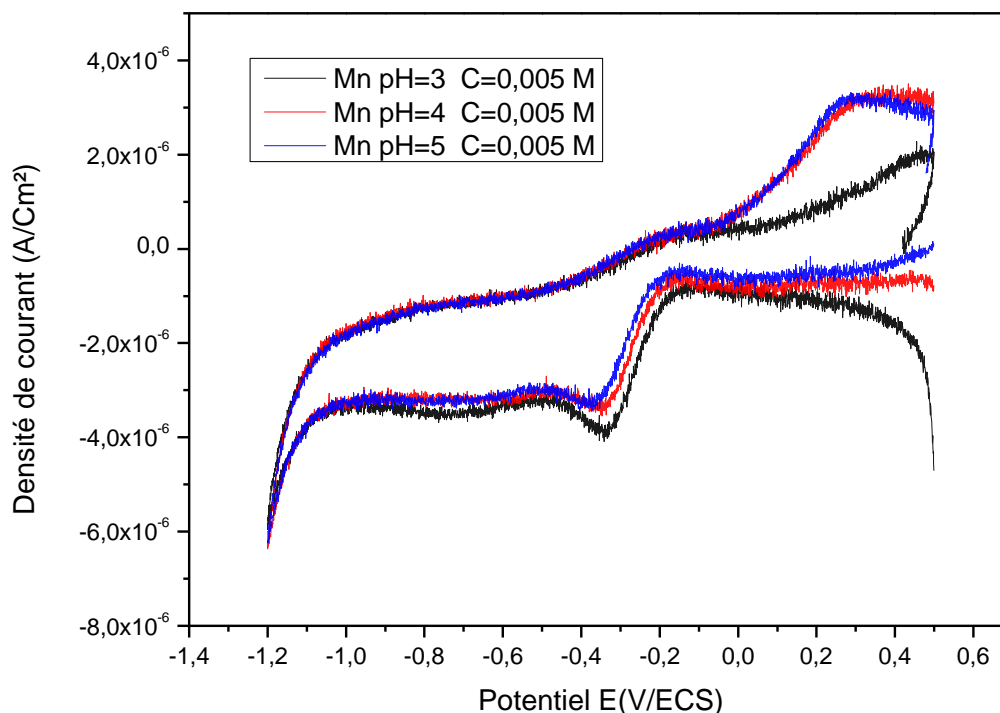


Figure III.5. Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (Mn) tracées sur une électrode d'Or $0,07 \text{ cm}^2$ dans des solutions aqueuses de KCl $0,4 \text{ M}$ et MnCl_2 ($0,005 \text{ M}$) à différents pH : **3, 4 et 5.**

D'après les courbes de voltammétrie cycliques, On remarque qu'il n'y a pas une très grande différence dans le changement de l'allure des courbes, avec un pH 3 on trouve la meilleure réduction mais pas d'oxydation. Avec les pH 4 et 5 l'intensité des pics est presque similaire. Nous avons fixé le pH 4 comme référence afin d'éviter la formation des oxydes de manganèse (MnO_2 , MnOOH ...).

III.1.2.3. Influence de la vitesse de balayage :

La Figure (III.6) représente les voltammétrie cycliques pour l'électro déposition de manganèse sur une électrode d'Or $0,07 \text{ cm}^2$ pour une solution aqueuse contenant $0,01 \text{ M}$ en chlorure de manganèse (MnCl_2) et $0,4 \text{ M}$ en chlorure de potassium (KCl) à pH 4, avec différentes vitesses de balayages (20 mV/s , 50 mV/s , 70 mV/s et 100 mV/s).

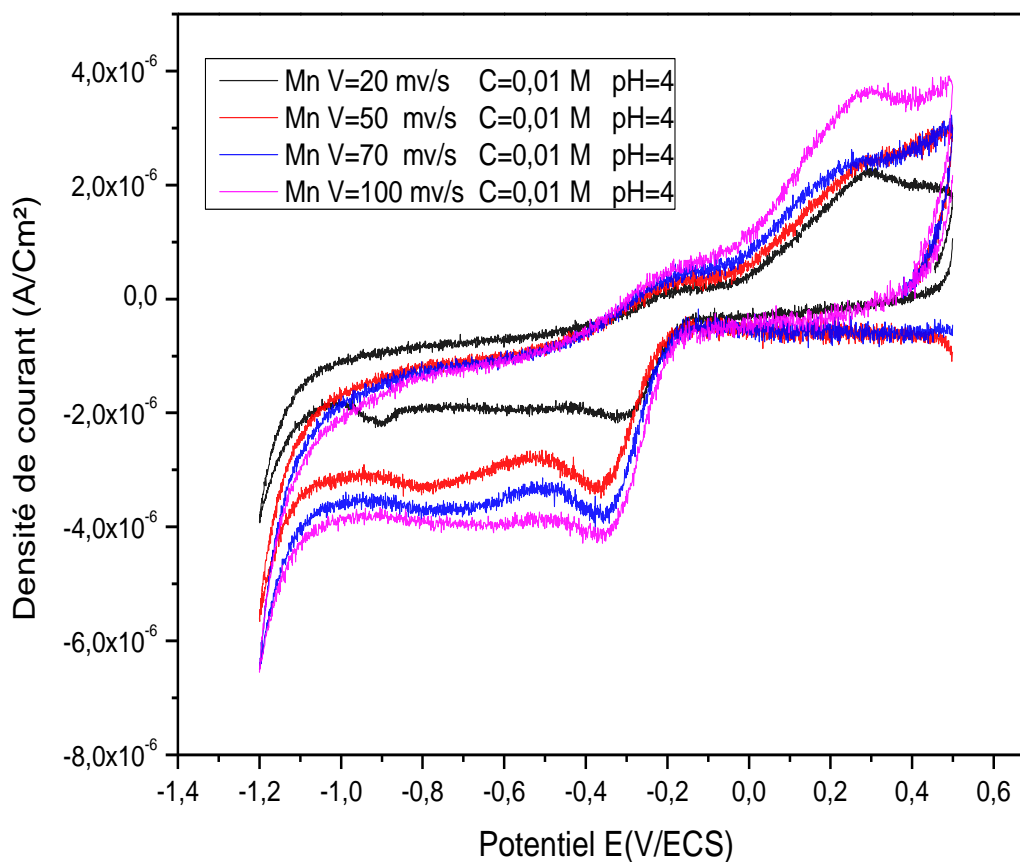


Figure III.6. Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (Mn) tracées sur une électrode d'or $0,07 \text{ cm}^2$ dans des solutions aqueuses de KCl $0,4 \text{ M}$ et MnCl_2 ($0,01 \text{ M}$), $\text{pH}=4$ à différentes vitesses de balayage : **20, 50, 70** et **100** mV/s.

L'ensemble des courbes sont caractérisées par des pics de réductions et d'oxydations du manganèse. On trouve que plus la vitesse de balayage est élevée, plus la diffusion des espèces qui se dirigent vers l'électrode est plus rapide est donc la densité des pics augmente. On remarque que pour une vitesse de balayage de 100 mV/s la formation de manganèse est maximale.

Afin d'étudier la cinétique des réactions de manganèse, nous avons tracé les courbes de densité de courant en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage (Figure III.7). Les valeurs de différentes densités de courant des pics (i_{pc}) analysées sont portées dans le tableau (III.1).

Tableau III.1. Valeurs de i_{pc} à différentes vitesses de balayage appliqués lors de l'électrodéposition de manganèse (+II).

Vitesse de balayage (mV/s)	20	50	70	100
$V^{1/2}$ (mV/s)	4,47213	7,071067	8,3666	10
i_{pc} (A/cm ²)	2,033146	3,274719	3,8151685	4,198595

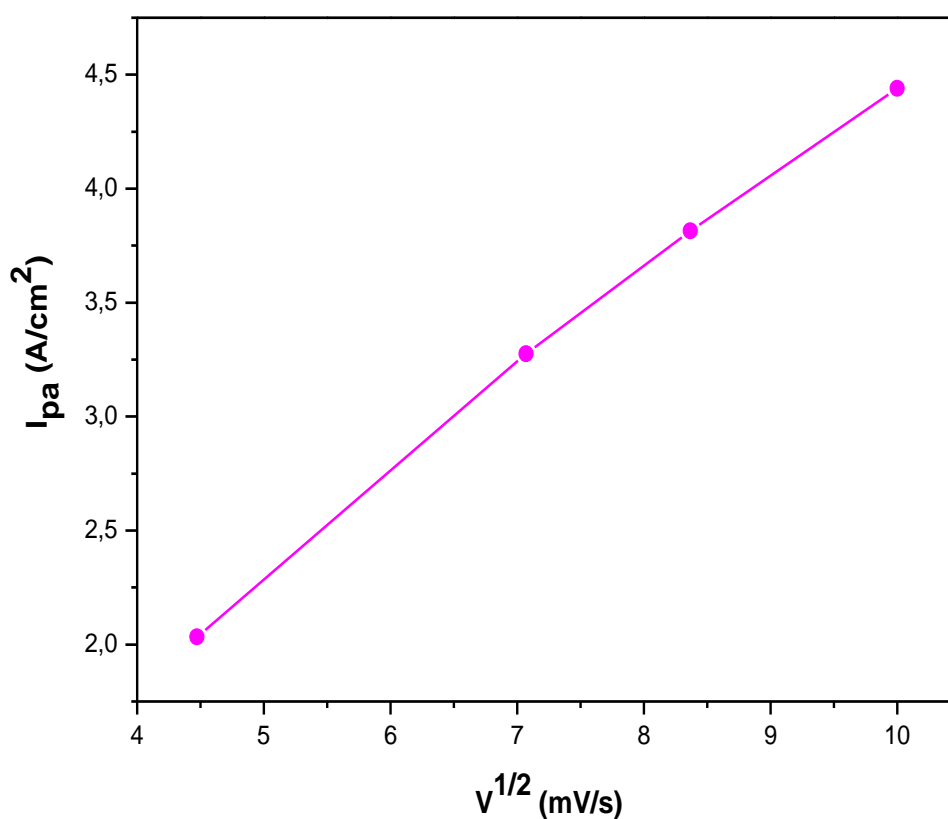


Figure III.7. Variation de la densité de courants en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

La représentation des intensités des pics cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est une courbe de droite, ce qui indique que la réaction est régie par diffusion pure.

III.1.3. Electrodeposition de Manganèse sur l'électrode d'Or par Chronoampérométrie :

La Chronoampérométrie est une technique qui révèle des informations très intéressantes sur les premiers instants du dépôt sur le substrat qui détermine ensuite la croissance des étapes ultérieures.

Afin d'étudier plus en détail le mécanisme de dépôt du Mn sur un substrat d'Or, une série de transitoires de courant en fonction du temps à différents potentiels de déposition dans les mêmes conditions (10 minutes) a été réalisée (Figure III-8) :

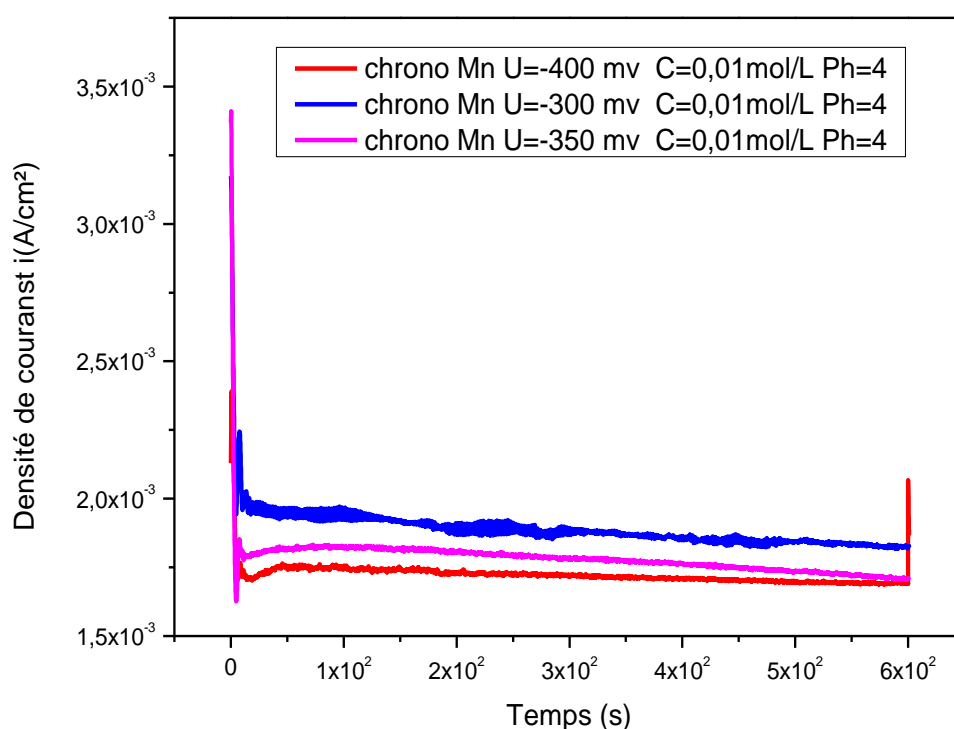


Figure III.8. Courbes de Chronoampérométrie d'électrodéposition du manganèse (Mn) tracée sur une électrode d'Or $0,07$ cm² dans une solution aqueuse $0,01$ mol/L de $MnCl_2$ en KCl, $pH=4$ à différents potentiels : -300 , -350 et -400 mV/ECS.

D'après les voltammogrammes on voit clairement que la densité de courant augmente avec l'augmentation de potentiel imposé jusqu'au -350 mV/ECS puis diminue si le potentiel dépasse cette valeur (valeur du sommet du pic de réduction).

III.2. Électropolymérisation de polyaniline sur l'électrode d'Or:

III.2.1. Voltammétrie cyclique de polyaniline pour 1 cycle et 20 cycles :

Dans cette partie nous voulons déposer le polymère (polyaniline) par Voltammétrie cyclique pour un seul cycle (Figure III.9) et 20 cycles (Figure III.10). Nous avons étudié par cette méthode le comportement électrochimique de notre monomère (aniline) en milieu aqueux sur une électrode d'Or de surface égale à $0,07 \text{ cm}^2$ dans une solution aqueuse contenant $0,5 \text{ ml}$ en monomère aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$) et $0,5 \text{ M}$ en sulfate de sodium (Na_2SO_4) comme électrolyte support et 1 M en acide sulfurique (H_2SO_4). Les résultats sont présentés ci-dessous :

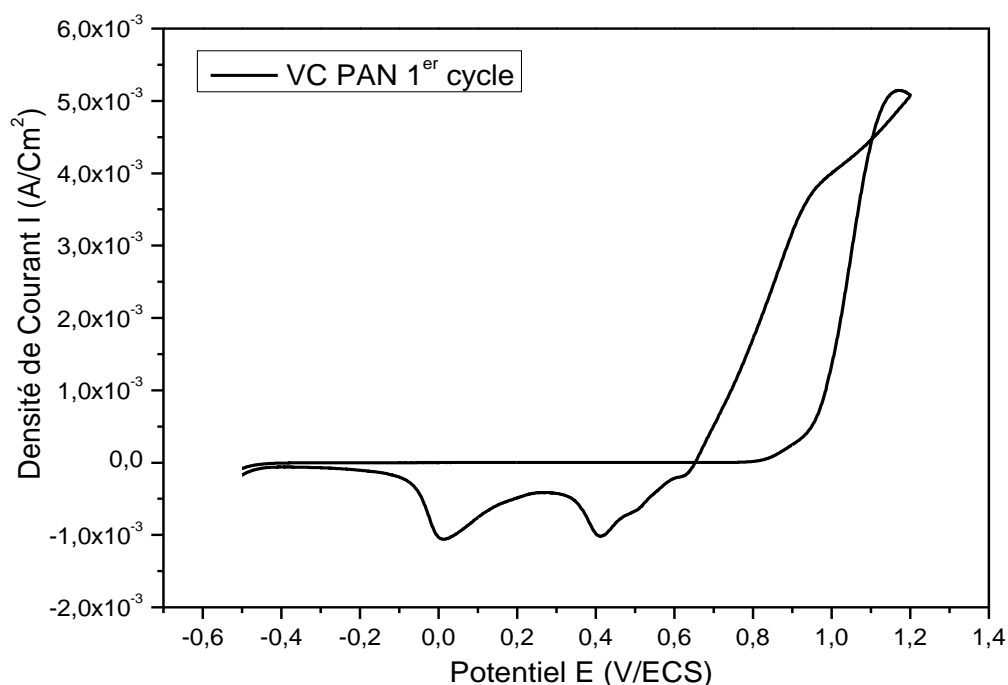


Figure III.9. Courbes de voltammétrie cyclique de l'électropolymérisation de monomère par des balayages successifs (un seul cycle) sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse $0,5 \text{ ml}$ en $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ et $0,5 \text{ M}$ en Na_2SO_4 et 1 M en H_2SO_4 à $v=100 \text{ mV/s}$.

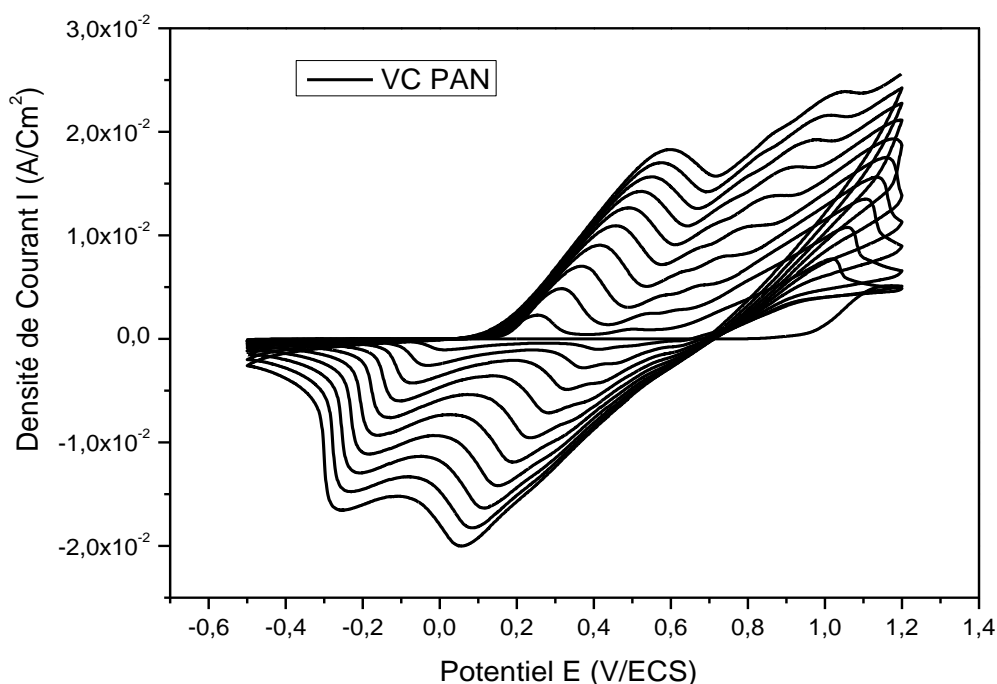


Figure III.10. Courbes de voltammétrie cyclique de l'électropolymérisation de monomère par des balayages successifs (20 cycles) sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 0,5 ml en $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ et 0,5 M en Na_2SO_4 et 1 M en H_2SO_4 à $v=100 \text{ mV/s}$.

D'après les courbes de voltammétries cycliques de l'électropolymérisation de monomère qui sont tracées sur une gamme de potentiel comprise entre $[-0,5 \text{ et } 1,2 \text{ V/ECS}]$, on remarque dans la figure III.9 (première cycle) un pic d'oxydation vers $1,2 \text{ V/ECS}$ (nucléation) qui correspond à l'oxydation de premier monomère aniline en radicale cation (R^+) au balayage allé puis des vagues de réduction vers $0,1$ et $-0,3 \text{ V/ECS}$ qui correspond à la formation des dimères à partir du couplage de deux monomères.

On observe d'après la figure III.10 une augmentation des pics d'oxydation et de réduction qui correspond à la croissance du film de PAN déposé à la surface de l'électrode d'Or., avec un déplacement de potentiel vers le sens le plus électropositif qui est expliqué par la difficulté d'oxyder un dimère que d'oxyder un monomère.

III.2.2. Dépôt de PAN par Chronoampérométrie :

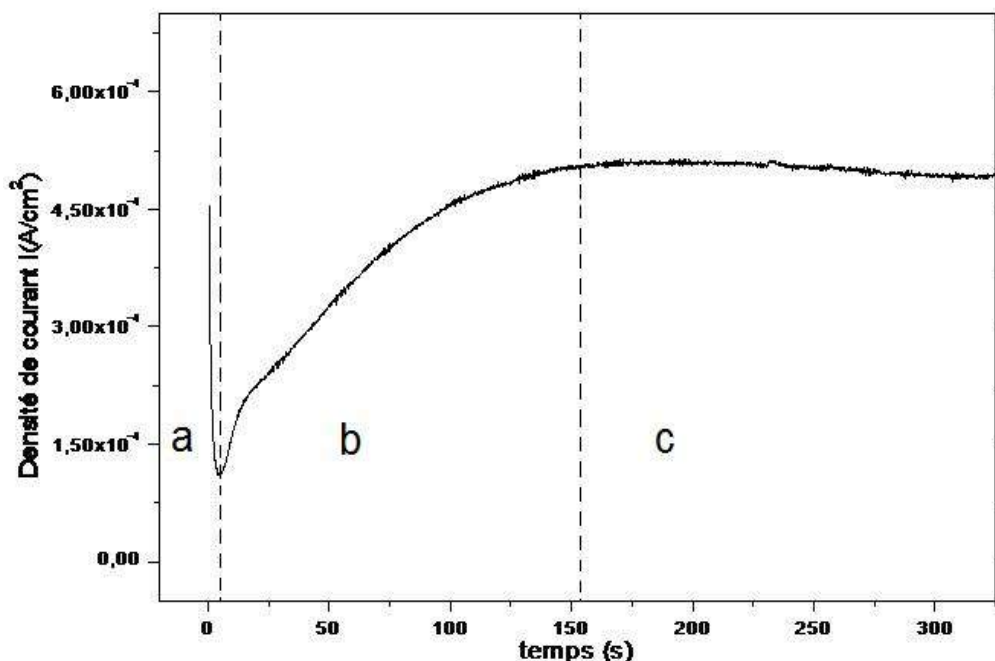


Figure III.11 : Chronoampérométrie de l'électropolymérisation de l'aniline sur l'électrode d'Or, $\text{H}_2\text{SO}_4(0,5 \text{ M})$, $t=325\text{s}$.

En regardant la courbe montrée sur la figure (III.11), on peut tout de suite distinguer trois grandes zones :

La Zone a : dans ce domaine on voit une diminution du courant qui due à la nucléation du monomère.

La Zone b : dans celui-ci on constate une forte augmentation du courant et potentielcommence à se déposer sur les nanopores d'Or.

La Zone c : dans cette zone on voit presque une stabilisation du courant, ce qui implique que tous les nanopores d'Or ont été remplis par le polymère, et la diminution après correspondre à la formation de polymère sur la surface d'Or.

III.3. Dépôt du manganèse sur une électrode Or/PAN:

III.3.1. Dépôt par méthode directe :

Dans la cellule électrochimique à trois électrodes, l'électrode modifiée Or/PAN est plongée dans une solution de chlorure de potassium (KCl) de concentration 0,4 M qui contient le

chlorure de manganèse (MnCl_2) (méthode indirect) dans la gamme de potentiel comprise entre $[-0,6$ et $0,2$ V/ECS](figure III. 11) :

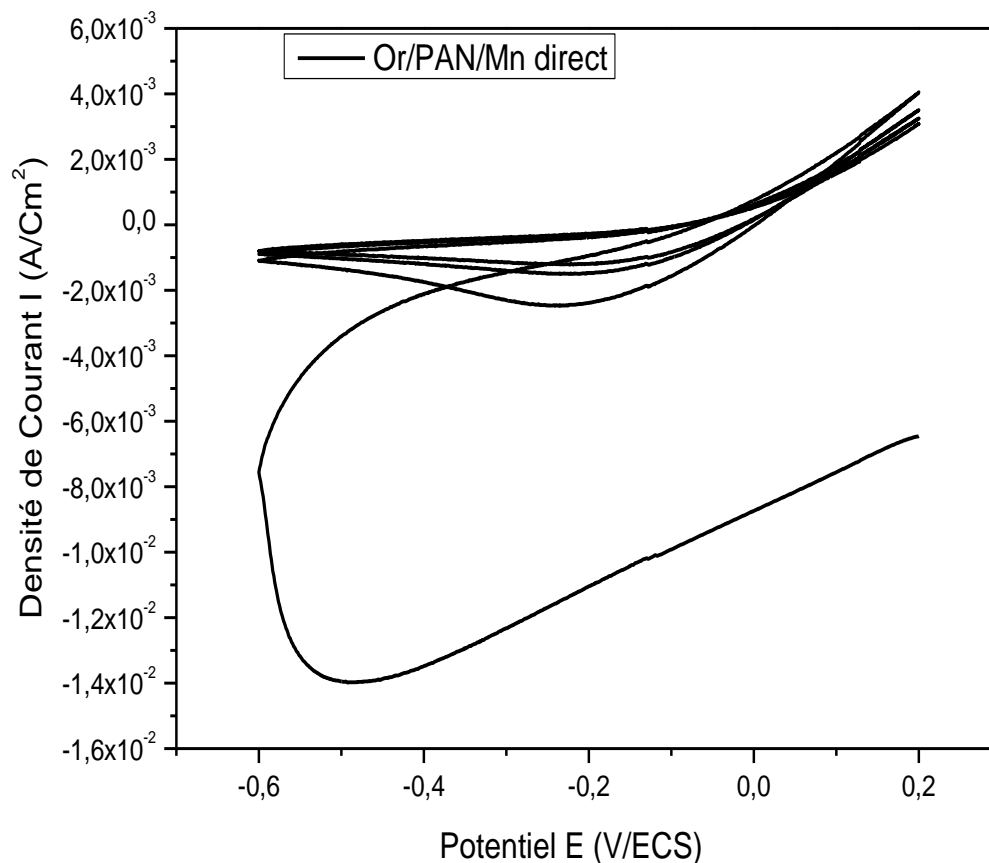


Figure III.12. Courbes de voltammétrie cyclique de réduction du manganèse (Mn) tracées sur une électrode d'Or $0,07 \text{ cm}^2$ dans des solutions aqueuses de KCl $0,4 \text{ M}$ et MnCl_2 .

D'après la figure III.12 nous observons un grand pic de réduction vers $-0,5$ V/ECS qui correspond à la réduction de M(II) en Mn métallique. Au balayage successif nous remarquons une diminution des pics qui correspond probablement à la saturation des pores de PAN et un déplacement des pics vers les potentiels les plus électropositifs qui est due peut être l'effet électrocatalytique du Mn.

III.3.2. Dépôt par méthode indirecte :

Pour étudier l'influence de la durée de trempage de l'électrode modifiée Or /PAN/Mn par la méthode indirect, nous avons fait plonger une électrode d'Or modifiée par la polyaniline dans une solution aqueuse contenant 10^{-2} M en chlorure de manganèse (MnCl_2) et $0,4 \text{ M}$ en chlorure de potassium (KCl) à différentes durées de trempage: 2, 4 et 6 minutes. Une voltammétrie cyclique a été effectuée dans une solution de $0,4 \text{ M}$ en chlorure de potassium

(KCl) dans la gamme de potentiel comprise entre [-0,6 et 0,2 V/ECS]. Le résultat est présenté sur la figure (III.13) :

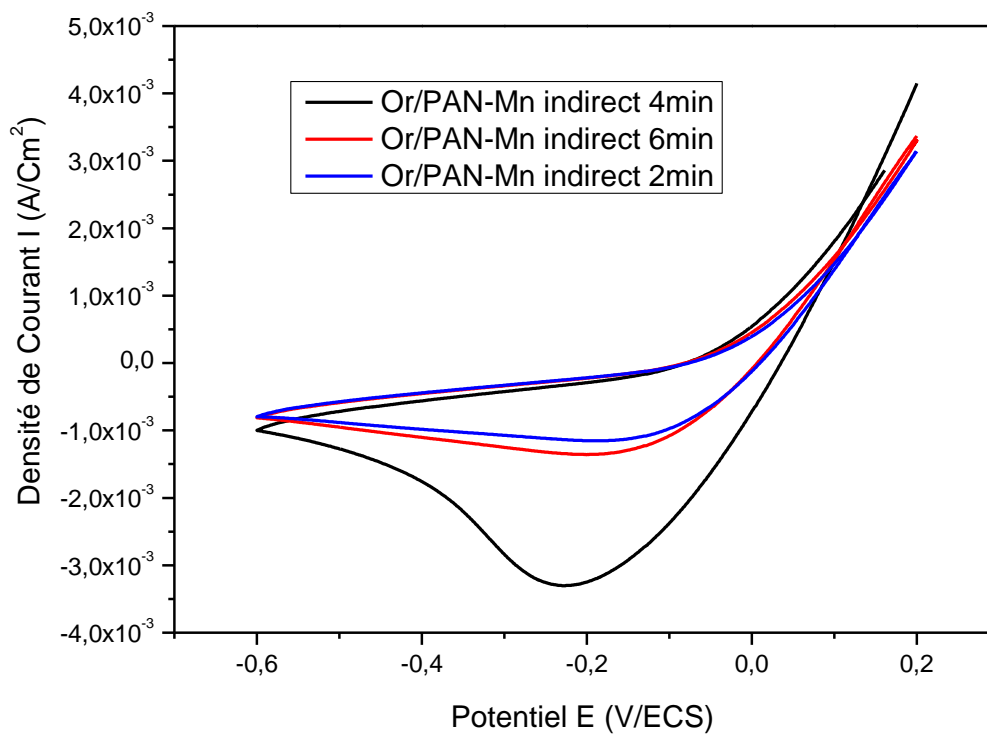


Figure III.13. Courbes réduction cathodique du manganèse (+II) incorporées dans le film de polymère dans une solution aqueuse 0,4 M en KCl après immersion des électrodes modifiées dans une solution de 10^{-2} M en $MnCl_2$ et 0,4 M en KCl à différentes durées de trempage : 2, 4 et 6 minutes.

D'après les courbes de voltammétries cycliques de réduction du manganèse (+II) dans le film de polymère on note que la quantité maximale a été obtenue pour une durée de trempage de 4 minutes, les courbes montrent que les pics de réduction augmentent avec l'augmentation de la durée de trempage de l'électrode modifiée jusqu'à 4 minutes puis une diminution de la densité de courant à $t=6$ minutes qui est due à la saturation des pores de polymère qui entraîne une désorption des ions. Dans les étapes qui vont suivre la durée de trempage sera fixée à 4 minutes.

III.4. Caractérisation par Spectroscopie impédance électrochimique :

Dans la Figure (III.14), nous avons représenté les diagrammes d'impédances relatifs à l'électrode d'or et des électrodes modifiées Or/Mn, Or/PAN, Or/PAN/Mn par la méthode directe, Or/PAN/Mn par la méthode indirecte (Figure III.13). Les fréquences fixées sont de 100 KHz à 10 mHz.

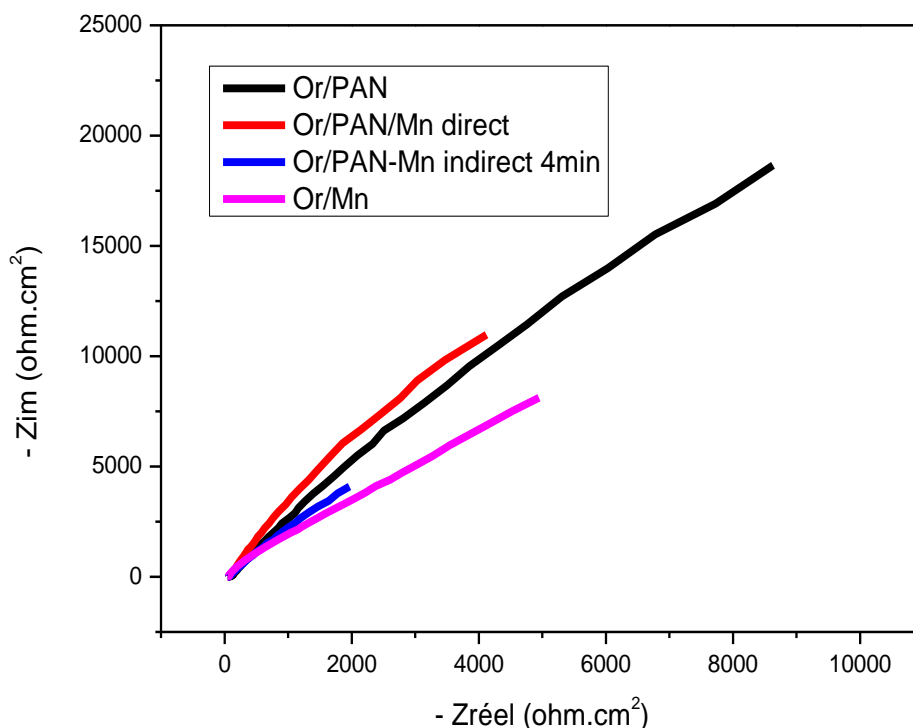


Figure III.14. Courbes d'impédance d'une solution aqueuse 0,4 M en KCl, avec les électrodes modifiées : (a) Or/PAN et (b) Or/PAN/Mn direct (c) Or/PAN/Mn indirecte (d) Or/Mn.

D'après la figure (III.14), on remarque une diminution de la résistance de l'électrode de Manganèse lorsque elle est modifiée par le polymère PAN (Or/PAN/Mn) par la méthode direct et encore une diminution lorsque elle est modifiée par la méthode indirecte qui ne dépasse pas 4000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Donc la résistance diminue dans ce sens :

$$R(\text{Or/PANI}) < R(\text{Or/Mn}) < R(\text{Or/PAN/Mn direct}) < R(\text{Or/PAN/Mn indirect})$$

Cette diminution augmente la conductivité de l'électrode modifiée, à cause du rôle important du polymère qui augmente la surface spécifique de l'électrode qui va augmenter l'incorporation des particules métalliques dans le film de PAN, en plus la méthode indirecte a donné la meilleure conductivité à cause de la meilleure distribution des microparticules de Mn dans la matrice polymérique qui va raccourcir la distance entre l'espèce et l'électrode.

Dans le but d'étudier la conductivité de notre matériau composite, on a tracé le tableau suivant qui résume les résistances de transfert de charge des différentes électrodes :

Tableau III.2. Valeurs des résistances et des conductivités de chaque électrode modifiée.

Electrode modifiée	Rct ($\Omega.cm^2$)	$\delta(S.cm^{-2})$
Or/PAN	16000	0,0000625
Or/Mn	10000	0,0001
Or/PAN/Mn méthode directe	80000	0,000125
Or/PAN/Mn Méthode indirecte	4000	0,00025

La conductivité c'est l'inverse de la résistance, elle augmente par le sens inverse :

$$\delta(\text{Or/PAN/Mn indirect}) > \delta(\text{Or/PAN/Mn direct}) > \delta(\text{Or/Mn}) > \delta(\text{Or/PAN}).$$

Donc on peut conclure que la structure poreuse de la polyaniline et l'incorporation de métal (Mn) a une grande influence sur l'augmentation de la conductivité du matériau composite.

III.5. Électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène :

Les courbes de polarisation peuvent donner des informations utiles sur la reconstitution du film passif par la détermination du potentiel de re-passivation (E_{rp}). Les mesures de polarisations ont été réalisées, sur l'électrode modifiée (Or/PAN) dans la solution de sel support de (KCl). Le domaine de balayage de potentiels est fixé entre 0,6 et 0 V/ECS, à pH 7 pour les différentes électrodes élaborées :

La figure III.15 représente la voltammétrie linéaire de réaction de réduction de l'oxygène catalysée par le Mn. On voit que les cathodes élaborées par la méthode indirecte et directe ont un potentiel de départ de 0,6 V/ECS. On constate ainsi que la réaction de réduction de l'oxygène de la cathode élaborée par méthode indirecte est plus rapide que les cathodes élaborées par la méthode directe. La cathode élaborée avec la méthode indirecte 4 min à donner la meilleure densité de courant ($-4,8.10^{-2}A/Cm^2$) qui est 4 fois supérieure que l'électrode à base de manganèse sans polymère.

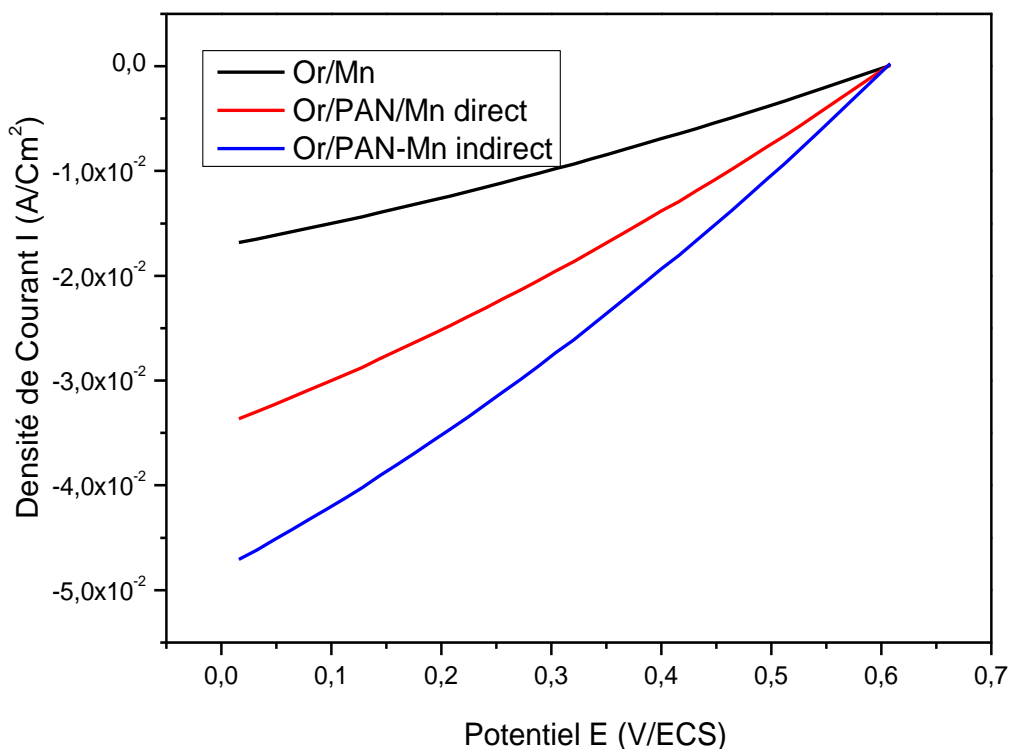


Figure III.15. Courbes de voltammétrie linéaire de l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène, dans une solution de KCl 0,4 M, avec les électrodes : Or/ Mn, Or/PAN/Mn direct et Or/PAN-Mn indirect.

La formation de l'oxygène (O_2) est maximale par l'électrode de Mn élaborée par la méthode indirecte que la méthode directe et sans polymère, ceci est expliqué par le fait que dans la méthode indirecte le Mn est disponible dans les pores de polyaniline qui catalyse mieux l' O_2 , dans la méthode directe le Mn se trouve en surface donc la catalyse est plus faible. Dans le cas de Mn seule, la formation de l'oxygène est la plus faible car le dépôt est formé sur la surface d'Or (pas de polymère) qui a une structure plane. À partir de ces résultats on peut conclure que la méthode indirecte donne des meilleures performances que les autres méthodes grâce à la polyaniline qui a une structure poreuse qui assure une bonne distribution du Manganèse.

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons pu synthétiser des électrodes modifiées à base d'Or/PAN-Mn par la méthode électrochimique, nous avons trouvé les conditions opératoires optimales (concentration, pH et vitesse de balayage) en milieu aqueux, qui sont utilisées pour l'électrodéposition de manganèse, comme nous avons également vu l'influence de l'incorporation de manganèse sur l'électrode d'Or et Or/PAN par la méthode directe et indirecte sur l'augmentation de la conductivité du matériau composite et pour comparer entre ces électrodes.

La réalisation d'un dépôt de polyaniline par électropolymérisation sur une électrode d'Or est effectuée dans une solution contenant le monomère aniline dans un milieu acide. La présence de polyaniline déposée est confirmée par la présence d'une vague d'oxydation au cours de l'étude par voltammétrie cyclique.

L'électrodéposition du manganèse dans le film de polyaniline est effectuée par trempage de l'électrode modifiée dans une solution de chlorure de manganèse (MnCl_2) dans la méthode indirecte, la durée de trempage dans la méthode indirecte est très importante, la diminution de cette dernière diminue la quantité des ions de manganèse (Mn^{2+}) incorporés, L'augmentation de la durée de trempage au-dessus de la limite requise provoque la désorption des ions de manganèse (Mn^{2+}).

Nous avons fait des analyses par spectroscopie impédance pour étudier les propriétés électriques de nos électrodes modifiées, on a trouvé que l'électrode de Mn élaborée par la méthode indirecte donne les meilleures performances électriques.

Après une application de notre électrode modifiée dans l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène, on a prouvé que la méthode indirecte est la meilleure.

Enfin nous concluons que dans notre étude le polyaniline a un effet positif sur l'électrocatalyse de la réaction de réduction d'oxygène parce qu'il augmente la surface spécifique d'électrode d'Or. Pour la comparaison entre la méthode directe et indirecte, les résultats confirment que la méthode indirecte est la meilleure à cause de la bonne distribution de manganèse dans les pores de polyaniline.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude nous a permis de démontrer la possibilité de réaliser des électrodes d'Or modifiées par un dépôt métallique de manganèse et ainsi un dépôt de polymère polyaniline.

L'électrodéposition des ions de manganèse à la surface d'Or est réalisée par la réduction électrochimique des ions de chlorure de manganèse (MnCl_2) en milieu aqueux. La vitesse de balayage, la concentration du milieu réactionnel et le pH du milieu électrolytique sont très importants. Ils ont une grande influence sur la quantité de manganèse déposée à la surface d'Or, l'étude nous a permis de trouver les meilleures conditions optimales, Ils ont été obtenues avec des concentrations en chlorure de manganèse de l'ordre de 10^{-2} M, une vitesse de balayage $v=100$ mV/s, un pH=4 et un potentiel imposé et un potentiel imposé $E= -350$ mV/ECS.

Les films de polymère déposés par électropolymérisation sont stables sur la surface de l'électrode d'Or. Nous avons montré aussi la possibilité de déposer les films par Voltammétrie cyclique.

Le trempage de l'électrode d'Or modifiée par le film de polyaniline dans une solution aqueuse de chlorure de manganèse affecte l'électrodéposition des ions de manganèse, la meilleure durée de trempage est 4 min.

Les caractérisations par impédance et par l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène effectuée par la voltammétrie linéaire des électrodes modifiées (Or/Mn, Or/PAN, Or/PAN/Mn-direct, Or/PAN/Mn-indirect) ont permis de conclure que cette étude électrochimique a donné des meilleures performances électriques (conductivité) dans la méthode indirecte, à cause de meilleure distribution des microparticules de Manganèse dans le film de polymère.

Nous pensons que la nouvelle structure d'Or/polyaniline/manganèse offre plusieurs possibilités d'application dans la production d'oxygène.

Résumé

Ce travail concerne la réalisation d'une électrode modifiée à base d'Or/polyaniline-Manganèse par incorporation du Mn dans les pores de polyaniline par deux méthodes. L'objectif est la synthèse d'un matériau d'électrode à base d'Or/polyaniline/Manganèse par deux méthodes différentes, une est basée sur le dépôt direct du manganèse métallique sur le polyaniline (méthode directe) et l'autre nécessite un trempage de l'électrode modifiée Or/polyaniline dans une solution de chlorure de manganèse $MnCl_2$ pendant quelques minutes afin de permettre aux ions de Mn^{2+} d'adsorbés dans les pores de polymère suivit d'une réduction dans une solution de KCl pour former des particules métalliques de Mn dans les pores de polyaniline (méthode indirecte). Les électrodes testées sont appliquées dans l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène.

Mots clés: Polymère conducteurs ; électrodes modifiées; Manganèse; Polyaniline.

Abstract

This work concerns the realization of a modified electrode based on Gold/polyaniline-Manganese by incorporation of Mn in the pores of polyaniline by two methods. The objective is the synthesis of an electrode material based on Gold/polyaniline/Manganese by two different methods, one is based on the direct deposition of metallic manganese on the polyaniline (direct method) and the other requires soaking the modified gold/polyaniline electrode in a solution of manganese chloride $MnCl_2$ for a few minutes in order to allow the Mn^{2+} ions to adsorb into the pores of the polymer followed by a reduction in a solution of KCl to form metallic Mn particles in poly aniline pores (indirect method). The tested electrodes are applied in the electrocatalysis of the oxygen reduction reaction.

Key-words: conducting polymer , modified electrodes; manganese; Polyaniline.

ملخص

يتعلق هذا العمل بكيفية تحضير قطب كهربائي معدل انطلاقا من الذهب / البولي أنيلين - المنغنيز من خلال دمج المنغنيز في مسام بولي الأنيلين بطريقتين. الهدف هو تحضير قطب كهربائي من الذهب / بولي أنيلين / المنغنيز بطريقتين مختلفتين ، الأولى تعتمد على الترسيب المباشر للمنغنيز المعدني على بولي الأنيلين (الطريقة المباشرة) والأخرى تتطلب غمر القطب المعدل الذهب / البولي الأنيليني محلول كلوريد المنغنيز لبضع دقائق من أجل السماح لأيونات المنغنيز الثنائية الامتزاز في مسام البولي أنيلين تتبعها إرجاع في محلول كلوريد البوتاسيوم لتكوين جزيئات المنغنيز المعدنية في مسام بولي الأنيلين (طريقة غير مباشرة) . يتم تطبيق الأقطاب الكهربائية المختبرة في التحفيز الكهربائي لتفاعل إرجاع الأكسجين.

الكلمات المفتاحية : المنغنيز ; أقطاب معدلة ; كلوريد المنغنيز ; بولي الأنيلين