

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE KASDI MERBAH-OUARGLA



Faculté des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés
Thèse de Doctorat LMD

Présentée par

RAKHROUR Waffa

Option : Génie des Procédés des Matériaux

**Etude et caractérisation des matériaux d'électrodes
composites à base d'un semi-conducteur métal.**

Devant le jury :

Mr	BACHA	Oussama	MCA	UKMO	Président
Mr	BELKHALFA	Hakim	MCA	CRAPC Ouargla	Examineur
Mme	BENABDESSELAM	Soulef	MCA	UKMO	Examineur
Mr	ACHI	Fethi	MCA	UKMO	Examineur
Mr	SELLOUM	Djamel	MCA	UKMO	Encadreur
Mr	BENALIA	Mokhtar	Prof	UATL	Co-encadreur

Soutenue Le : 05/06/2022

Année Universitaire : 2021/2022

Dédicace

Je dédie cette thèse,

À mes enfants

Je remercie le bon dieu qui a béni les plus beaux enfants du monde. Puisse le bon dieu nous procure santé et longue vie.

À mon époux

Je te remercie de ne m'avoir jamais déçu, tu étais toujours à mes cotés. Aucun mot ne pourrait exprimer ma gratitude, mon amour et mon respect.

À mes très chers parents

Pour tout l'amour dont vous m'a entouré, pour tout ce que vous avez fait pour moi. Je ferai de ma mieux pour rester un sujet de fierté à vos yeux avec l'espoir de ne jamais vous décevoir. Que ce modeste travail, soit l'exaucement de vos vœux tant formulés et de vos prières quotidiennes.

À mes chers frères et mes sœurs et leurs petits enfants et ma belle famille. Aucune dédicace ne serait exprimer assez profondément ce que je ressens envers vous. Je vous dire tout simplement, un grand merci, je vous aime.

À toute ma famille vous occupez une place particulière dans mon cœur.

Remerciements

Avant tout je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a permis de mener à terme cette thèse;

Ma gratitude à mon encadreur Mr. Selloum Djamel et mon co-encadreur Mr. M.BENALIA, pour toutes ses aide, ses encouragements et ses conseils assez utiles et fructueux, qu'il n'avons pas hésité à m'accorder et qui m'ont aidé à la réalisation de mon travail. Qu'ils reçoivent l'expression de remerciements les plus sincères ;

Je remercie aussi les membres du jury BACHA Oussama, BELKHALFA Hakim, BENABDESSELAM Soulef, ACHI Fethi qui ont accepté d'évaluer cette thèse ;

Je tiens à remercier vivement toutes personnes qui m'a aidée à élaborer et réaliser cette thèse spécialement Mr. M.DJEDID, Mr. A.ALLAOUI, Mr. A.DAAS et Mr A.ZOUKEL, ainsi à tous ceux qui m'a aidée de près ou de loin à accomplir ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à tous les enseignants et toute l'équipe de laboratoire de département Génie des Procédés et de CRAPC pour ces efforts et ces patiences.

Un grand merci à mon père, ma mère et mon époux qui m'ont permis d'avoir la chance d'arriver jusqu'à là ;

Je ne peux pas finir sans remercier mes collègues.

Waffa

Liste des figures

FIGURE I.1: MODELE DE BANDES D'UN ISOLANT, SEMI -CONDUCTEURS ET D'UN METAL.	6
FIGURE I.2 : DIAGRAMME DE POURBAIX (E-PH) DU MANGANESE, A 25°C [7].	8
FIGURE I.3 STRUCTURE DE LA PYROLUSITE [9].	9
FIGURE I.4 STRUCTURE DE LA RAMSDELLITE [9].	9
FIGURE I.5 STRUCTURE DE LA NSUTITE [9].	9
FIGURE I.6 : QUELQUES EXEMPLES DES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS.	13
FIGURE I.7 : EXPLICATION DU MECANISME D'ELECTROPOLYMERISATION [41].	14
15	
FIGURE I.8 : CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE QUELQUES MATERIAUX INORGANIQUES ET DE POLYMERES CONJUGUES [43].	15
FIGURE I.9 : MECANISME DE SYNTHSE DU POLYPYRROLE PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE [62].	17
FIGURE II.1 : SCHEMA DE MONTAGE EXPERIMENTAL DU SYSTEME ELECTROCHIMIQUE.	30
FIGURE II.2 : L'ALLURE GENERALE DE LA COURBE VOLTAMPEROMETRIQUE ET CES GRANDEURS CARACTERISTIQUES [3].	31
FIGURE II.3 : SCHEMA THEORIQUE DE LA COURBE COURANT-TEMPS POUR LA GERMINATION TRIDIMENSIONNELLE [12].	34
FIGURE II.5 : DIAGRAMME D'IMPEDANCE POUR UN SYSTEME ELECTROCHIMIQUE EQUIVALENT AU CIRCUIT DE RANDELS.	37
FIGURE III.1 : COURBE DE VOLTAMETRIE CYCLIQUE SUR UNE ELECTRODE DE PT POUR 0,4 M EN CHLORURE DE POTASSIUM (KCL) A VITESSE DE BALAYAGE $v=100$ MV/S.	40
FIGURE III.2 : COURBES DE VOLTAMMETRIE CYCLIQUE D'UNE SOLUTION QUI CONTIENT 10^{-3} M DE CHLORURE DE MANGANESE ET 0,4 M DE KCL SUR UNE ELECTRODE DE PT, A $v=100$ MV/S.	41
FIGURE III.3 : EFFET DE LA VITESSE DE BALAYAGE SUR L'OXYDOREDUCTION ELECTROCHIMIQUE DU MANGANESE. 30 MV/S, 50 MV/S ET 100 MV/S.	42
FIGURE III.4 : VARIATION DES COURANTS DE PICS EN FONCTION DE LA RACINE CARREE DE LA VITESSE DE BALAYAGE.	43
FIGURE III.5 : COURBES DE VOLTAMETRIE CYCLIQUE D'OXYDOREDUCTION DU MANGANESE TRACEES SUR UNE ELECTRODE DE PT DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES 0,4 M EN KCL ET DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN $MnCl_2$: $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-2} ET 10^{-3} M.	44
FIGURE III.6 : ELECTRODEPOSITION DE MANGANESE SUR UNE ELECTRODE DE PT. (A) UN CYCLE ; (B) UN BALAYAGE REPETITIF, AVEC $v =$ $0,1$ V/s, PH=2.	45
FIGURE III.8 : VOLTAMPEROGRAMME CYCLIQUE DE L'ELECTROLYTE SUR ELECTRODE DE PT DANS Na_2SO_4 , A $v=100$ MV/S.	47
FIGURE III.9 : COURBE DE VOLTAMETRIE CYCLIQUE D'OXYDOREDUCTION DU $MnCl_2$ TRACEE SUR UNE ELECTRODE DE PT DANS UNE SOLUTION AQUEUSE 10^{-3} M EN $MnCl_2$ ET 0,4 M EN KCL. PH=5, $v=100$ MV/S.	48
FIGURE III.10 : COURBE DE VOLTAMETRIE CYCLIQUE D'OXYDOREDUCTION DU $MnSO_4$ TRACEE SUR UNE ELECTRODE DE PT DANS UNE SOLUTION AQUEUSE $MnSO_4 10^{-2}$ M ET $Na_2SO_4 0,4$ M, A $v=100$ MV/S.	49
FIGURE III.11 : COURBES DE VOLTAMMETRIE CYCLIQUE D'OXYDOREDUCTION DU MANGANESE (II) PAR DES BALAYAGES SUCCESSIFS TRACES POUR : (A) UNE ELECTRODE DE PT DANS UNE SOLUTION AQUEUSE 10^{-3} M EN $MnCl_2$ ET 0,4 M EN KCL A $v=100$ MV/S. (B) ELECTRODE DE PT DANS UNE SOLUTION AQUEUSE $MnSO_4 10^{-2}$ M ET $Na_2SO_4 0,4$ M, A $v=100$ MV/S.	50
FIGURE III.12 : COURBES DE VOLTAMETRIE CYCLIQUE D'OXYDOREDUCTION DU MANGANESE (+II) TRACEES AVEC : (A) UNE ELECTRODE DE PT DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES KCL 0,4 M ET DE DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE $MnCl_2$: $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3} ET 10^{-2} M. (B) UNE ELECTRODE DE PT DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES $Na_2SO_4 0,4$ M ET $MnSO_4$ AVEC DIFFERENTES CONCENTRATIONS $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} ET 10^{-3} M.	51
FIGURE III.13 : COURBES DE VOLTAMETRIE CYCLIQUE D'OXYDOREDUCTION DU MANGANESE (+II) TRACEES DANS : (A) UNE ELECTRODE DE PT DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES $MnCl_2 10^{-3}$ M ET KCL 0,4 M A DIFFERENTS PH : 7, 6 ET 5. (B) ELECTRODE DE PT DANS UNE SOLUTION AQUEUSE $Na_2SO_4 0,4$ M ET $MnSO_4 10^{-2}$ M, A DIFFERENTS PH : 3.61, 5.2, ET 8.5 A $v=100$ MV/S.	52
FIGURE III.14 : COURBES DE VOLTAMETRIE CYCLIQUE D'OXYDOREDUCTION DU MANGANESE (+II) TRACEES AVEC : (A) UNE ELECTRODE DE PT DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES 10^{-3} M EN $MnCl_2$ ET 0,4 M EN KCL A DIFFERENTES VITESSES DE BALAYAGE (30, 50 ET 100 MV/S). (B) UNE ELECTRODE DE PT DANS UNE SOLUTION AQUEUSE 0,4 M EN Na_2SO_4 , $5 \cdot 10^{-2}$ M EN $MnSO_4$ A DIFFERENTES VITESSES DE BALAYAGE.	53

FIGURE III.15 : VARIATION DE DENSITE DE COURANTS DES PICS ANODIQUES EN FONCTION DE LA RACINE CARREE DE LA VITESSE DE BALAYAGE ($MnCl_2$).....	54
FIGURE III.16 : VARIATION DE DENSITE DE COURANTS DES PICS ANODIQUES EN FONCTION DE LA RACINE CARREE DE LA VITESSE DE BALAYAGE ($MnSO_4$).....	55
FIGURE III.17 : COURBES DE CHRONOAMPEROMETRIE D'ELECTRODEPOSITION DE DIOXYDE DE MANGANESE TRACEES SUR UNE ELECTRODE DE PT DANS UNE SOLUTION AQUEUSE 10^{-3} M $MnCl_2$ ET 0,4 M KCL A DIFFERENTS POTENTIELS IMPOSES : 1,15, 1,2 ET 1,25 V/ECS.	56
FIGURE III.18 : COURBES DE CHRONOAMPEROMETRIE D'ELECTRODEPOSITION DU MANGANESE (II) TRACEES SUR UNE ELECTRODE DE PT DANS UNE SOLUTION AQUEUSE $5 \cdot 10^{-2}$ M EN $MnSO_4$ ET 0,4 M EN Na_2SO_4 A DIFFERENTS POTENTIELS IMPOSES : 1,0, 1,1 ET 1,2 V/ECS.	57
FIGURE III.19 : IMAGES DE MEB (A) ET EDX D'UN DEPOT DE MnO_2 SUR ITO.	58
FIGURE IV.1 : SCHEMA QUI REPRESENTE LES METHODES DE PREPARATIONS DES ELECTRODES D'ITO OU PT MODIFIEES PAR DES PARTICULES DE Mn.....	61
FIGURE IV.2 : BALAYAGES SUCCESSIFS (20 CYCLES) D'ELECTROPOLYMERISATION DU MONOMERE SUR UNE ELECTRODE DE PT, A $v=50$ MV/s.....	62
FIGURE IV.3 : VOLTAMMOGRAMMES DE CHRONOAMPEROMETRIE A DIFFERENTS POTENTIELS IMPOSES : 700, 750 ET 800 MV/ECS SUR PT, DANS UNE SOLUTION AQUEUSE 0,5 ML EN C_6H_5N ET 0,5 M EN Na_2SO_4 ET 1 M EN H_2SO_4	63
FIGURE IV.4 : COURBE DE VOLTAMETRIE CYCLIQUE DE L'ELECTROPOLYMERISATION DE MONOMERE ANILINE PAR DES BALAYAGES SUCCESSIFS (20 CYCLES) SUR UNE ELECTRODE D'ITO DANS UNE SOLUTION AQUEUSE 0,5 ML EN C_6H_5N ET 0,4 M EN Na_2SO_4 ET 1 M EN H_2SO_4 , A $v=50$ MV/s. INSERTION : LE PREMIER CYCLE DE BALAYAGE.	64
FIGURE IV.5 : COURBE DE VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE SUR UNE ELECTRODE MODIFIEE APRES DEPOT D'UN FILM DE POLYMERE DANS UNE SOLUTION AQUEUSE CONTENANT 0,4 M DE KCL A $v = 20$ MV/s.	65
FIGURE IV.6 : A) COURBE DE CHRONOAMPEROMETRIE D'ELECTROPOLYMERISATION DE MONOMERE ANILINE TRACEE SUR UNE ELECTRODE D'ITO ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) DANS UNE SOLUTION AQUEUSE 0,5 ML EN C_6H_5N ET 0,5 M EN Na_2SO_4 ET 1 M EN H_2SO_4 AU POTENTIEL IMPOSE : 0,8 V/ECS. B) SCHEMA DE CROISSANCE DU FILM DE POLYMERE PAR ZONE.	66
FIGURE IV.7 : COURBES DE CHRONOAMPEROMETRIE D'ELECTRO-POLYMERISATION DE MONOMERE ANILINE TRACEES SUR UNE ELECTRODE D'ITO ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) DANS UNE SOLUTION AQUEUSE 0,5 ML EN C_6H_5N ET 0,5 M EN Na_2SO_4 ET 1 M EN H_2SO_4 A DIFFERENTS POTENTIELS IMPOSES : 0,8, 0,9 ET 1,0 V/ECS.	67
FIGURE IV.8 : VOLTAMETRIE CYCLIQUE DE REDUCTION DU MANGANESE (II) TRACE SUR ELECTRODE MODIFIEE (PT/PAN) DANS UNE SOLUTION AQUEUSE 10^{-3} M EN $MnCl_2$ ET 0,4 M EN KCL, $v = 50$ MV/s.	68
FIGURE IV.9 : ELECTRODEPOSITION DE MANGANESE SUR PT/PAN PAR VOLTAMMETRIE CYCLIQUE APRES UNE INCORPORATION DANS UNE SOLUTION DE CHLORURE DE MANGANESE 10^{-3} M PENDANT 8 MINUTES, SUIVIE D'UNE REDUCTION DANS UNE SOLUTION DE KCL (0,4 M). $v = 50$ MV/s.	70
FIGURE IV.10 : COURBES DE REDUCTION DU MANGANESE (II) INCORPOREES DANS LE FILM DE POLYMERE DANS UNE SOLUTION AQUEUSE 0,4 M EN KCL APRES IMMERSION DES ELECTRODES MODIFIEES DANS UNE SOLUTION DE 10^{-3} M EN $MnCl_2$ ET 0,4 M EN KCL A DIFFERENTES DUREES DE TREMPAGE : 5, 10 ET 12 MINUTES.	71
FIGURE IV.11 : REDUCTION DE MANGANESE SUR UNE ELECTRODE MODIFIEE ITO/POLYANILINE, DE SURFACE $S=1 \times 1 \text{ cm}^2$, AVEC $v = 50$ MV/s.....	72
FIGURE IV.12 : ELECTRODEPOSITION DE MANGANESE SUR UNE ELECTRODE MODIFIEE ITO/PAN PAR BALAYAGE, APRES TREMPAGE DE 10 MIN DANS UNE SOLUTION DE CHLORURE DE MANGANESE 10^{-3} M, SUIVIE D'UNE REDUCTION DANS UNE SOLUTION DE KCL (0,4 M). $v = 50$ MV/s.	73
FIGURE IV.13 : TRACES D'IMPEDANCE DE NYQUIST EN PLAN COMPLEXE A $E_{APPL} = 0,2$ V VS ECS EN 0,1 M KCL.....	75
FIGURE IV.14 : LES IMAGES DE MEB DES ELECTRODES MODIFIEES : A(ITO/PAN/d-Mn), B(ITO/PAN/i-Mn (10 MIN)) ET C(ITO/PANI-Mn (12MIN)).	76
FIGURE IV.15 : SPECTRES DE DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) DE : ITO/Mn, ITO/PAN, ITO/PAN/Mn (i-Mn ET $T_{TREMPAGE} = 10$ MIN), ITO/PAN/Mn (i-Mn ET $T_{TREMPAGE} = 12$ MIN) ET ITO/PAN/Mn (d-Mn).....	77
FIGURE IV.16 : COURBES DE POLARISATION DES ELECTRODES MODIFIEES (ITO/Mn, ITO/PAN/d-Mn, ITO/PAN/i-Mn(10 MIN) ET ITO/PANI-Mn (12MIN)) AVEC ET SANS POLYMERE PAR DEUX METHODES (METHODE DIRECTE ET INDIRECTE) DANS UNE SOLUTION DE KCL (0,4 M) ET HCL (0,1 M). VITESSE DE BALAYAGE 20 MV/s.....	79

FIGURE V.1 : SCHEMA QUI REPRESENTE LES ETAPES DE PREPARATION D'UN FILM DE POLYMERE MODIFIE PAR MnO_2 SUR ITO.....	82
FIGURE V.2 : COURBE DE VOLTAMMETRIE CYCLIQUE D'UNE ELECTRODE D'ITO DANS UNE SOLUTION D'ACETONITRILE ET 10^{-1} M EN $LiClO_4$ A $v = 50$ MV/s.	83
FIGURE V.3 : VOLTAMMETRIE CYCLIQUE DU PYRROLE (0,1 M) AVEC UNE ELECTRODE D'ITO REALISEE SUR 20 CYCLES ENTRE -1 ET 1,2 V/SCE A UNE VITESSE DE BALAYAGE 50 MV/s, DANS UN ELECTROLYTE CONTENANT $LiClO_4$ (0,1 M) ET L'ACETONITRILE. INSERTION: IMAGE MEB DE L'ECHANTILLON ITO/PPY.	84
FIGURE V.4 : COURBE DE VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE D'UNE ELECTRODE MODIFIEE PAR UN FILM DE PPY DANS UNE SOLUTION D'ACETONITRILE CONTENANT 0,1 M DE $LiClO_4$ A $v = 20$ MV/s.	85
FIGURE V.5 : COURBES DE CHRONOAMPEROMETRIE D'ELECTROPOLYMERISATION DE MONOMERE PYRROLE TRACEES SUR UNE ELECTRODE D'ITO (1×1 cm^2) DANS UNE SOLUTION D'ACETONITRILE, 0,5 ML EN MONOMERE PYRROLE ET 0,1 M $LiClO_4$ A DIFFERENTS POTENTIELS IMPOSES : 1,0, 1,1 ET 1,2 V/ECS.	86
FIGURE V.6 : ELECTRODEPOSITION DU MnO_2 SUR UNE ELECTRODE ITO/POLYPYRROLE, ENTRE 0,4 A 1,5 V/ECS, AVEC $v = 50$ MV/s DANS UNE SOLUTION AQUEUSE 10^{-3} M EN $MnCl_2$ ET 0,4 M EN KCL.	88
FIGURE V.7 : ELECTRODEPOSITION DE MANGANESE (+II) SUR ITO/POLYPYRROLE PAR BALAYAGE A $v = 50$ MV/s DANS UNE SOLUTION CONTENANT KCL 0,4 M, APRES IMMERSION DANS UNE SOLUTION DE CHLORURE DE MANGANESE 10^{-3} M PENDANT 5 MINUTES.	89
FIGURE V.8 : VOLTAMMOGRAMMES D'OXYDATION ANODIQUES CYCLIQUES DU MANGANESE (+II) INCORPORÉES DANS LE FILM DE POLYMERE DANS UNE SOLUTION AQUEUSE 0,4 M EN KCL APRES IMMERSION DES ELECTRODES MODIFIEES ITO/PPY DANS UNE SOLUTION DE 10^{-3} M EN $MnCl_2$ ET 0,4 M EN KCL A DIFFERENTES DUREES DE TREMPAGE : 5 ET 10 MINUTES.	90
FIGURE V.9 : IMAGES DE MEB ET EDX DE (A,A') ITO/PPY/D- MnO_2 , (B,B') ITO/PPY/I- MnO_2 (5 MIN) ET (C,C') ITO/PPY/I- MnO_2 (10 MIN).	92
FIGURE V.10 : SPECTRES DE DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) DE : ITO/ MnO_2 , ITO/PPY, ITO/PPY/ MnO_2 (I- MnO_2 ET $T_{TREMPAGE} = 5$ MIN), ITO/PPY/ MnO_2 (I- MnO_2 ET $T_{TREMPAGE} = 10$ MIN) ET ITO/PPY/ MnO_2 (D- MnO_2).	94
FIGURE V.11 : SPECTRES FTIR DES FILMS ITO/PPY ET ITO/PPY/ MnO_2	95
FIGURE V.12 : DIAGRAMMES D'IMPEDANCE DE NYQUIST EN PLAN COMPLEXE A $E_{APPL} = 0,2$ V/ECS DANS UNE SOLUTION DE KCL (0,4 M), POUR LES ELECTRODES ITO/ MnO_2 , ITO/PPY, ITO/PPY/ MnO_2 (I- MnO_2 ET $T_{TREMPAGE} = 5$ MIN), ITO/PPY/ MnO_2 (I- MnO_2 ET $T_{TREMPAGE} = 10$ MIN) ET ITO/PPY/ MnO_2 (D- MnO_2).	96
FIGURE V.13 : COURBES DE POLARISATION LINIERES DES CATHODES COMPOSITES ITO/PPY/ MnO_2 DANS UN ELECTROLYTE AQUEUX DE 0,4M KCL ENTRE 1,4 ET 0 V/ECS A UNE VITESSE DE BALAYAGE DE 20 MV/s.	97
FIGURE V.14 : VOLTAMMOGRAMME CYCLIQUE D'OXYDO-REDUCTION DU MANGANESE (II) TRACE AVEC UNE ELECTRODE MODIFIEE PT/PAN DANS UNE SOLUTION AQUEUSE 10^{-3} M EN $MnCl_2$ ET 0,4 M EN KCL, A $v = 50$ MV/s.	99
FIGURE V.15 : COURBE D'OXYDATION ANODIQUE DU MANGANESE (+II) SUR UNE ELECTRODE DE PT MODIFIEE PAR UN FILM DE POLYMERE DANS UNE SOLUTION AQUEUSE 0,4 M EN KCL APRES IMMERSION PENDANT 5 MINUTES DANS UNE SOLUTION DE 10^{-3} M EN $MnCl_2$ ET 0,4 M EN KCL A $v = 50$ MV/s.	100
FIGURE V.16 : COURBES D'OXYDATION ANODIQUE DU MANGANESE (+II) INCORPORÉES DANS LE FILM DE POLYMERE DANS UNE SOLUTION AQUEUSE 0,4 M EN KCL APRES IMMERSION DES ELECTRODES MODIFIEES DANS UNE SOLUTION DE 10^{-3} M EN $MnCl_2$ ET 0,4 M EN KCL A DIFFERENTES DUREES DE TREMPAGE : 6, 7 ET 5 MINUTES.	101
FIGURE V.17 : VOLTAMPEROGRAMME CYCLIQUE D'OXYDO-REDUCTION DU MANGANESE (II) TRACE SUR ELECTRODE MODIFIEE (ITO/PAN) DANS UNE SOLUTION AQUEUSE 10^{-3} M EN $MnCl_2$ ET 0,4 M EN KCL, A $v = 50$ MV/s.	102
FIGURE V.18 : COURBE D'OXYDATION ANODIQUE DU MANGANESE (+II) SUR UNE ELECTRODE D'ITO MODIFIEE PAR UN FILM DE POLYMERE APRES IMMERSION PENDANT 3 MINUTES DANS UNE SOLUTION DE 10^{-3} M EN $MnCl_2$ ET 0,4 M EN KCL A $v = 50$ MV/s.	103
FIGURE V.19 : COURBES D'OXYDATION ANODIQUE DU MANGANESE (+II) INCORPORÉES DANS LE FILM DE POLYMERE DANS UNE SOLUTION AQUEUSE 0,4 M EN KCL APRES IMMERSION DES ELECTRODES MODIFIEES DANS UNE SOLUTION DE 10^{-3} M EN $MnCl_2$ ET 0,4 M EN KCL A DIFFERENTES DUREES DE TREMPAGE : 3 ET 5 MINUTES, A $v = 50$ MV/s.	104
FIGURE V.20 : IMAGES DE MEB ET EDX DE (A,A') ITO/PAN, (B,B') ITO/PAN/D- MnO_2 , (C,C') ITO/PAN/I- MnO_2 (3 MIN) ET (D,D') ITO/PAN/I- MnO_2 (5 MIN).	105
FIGURE V.21 : DIAGRAMMES D'IMPEDANCES DE NYQUIST A $E_{APPL} = 0,2$ V/ECS TRACES DANS UNE SOLUTION DE 0,4 M KCL, POUR LES ELECTRODES ITO, ITO/PAN, ITO/PAN/ MnO_2 (D- MnO_2) ET ITO/PAN/ MnO_2 (I- MnO_2 $T_{TREMPAGE} = 3$ MIN).	107

FIGURE V.22 : COURBES DE POLARISATION LINIERES DES CATHODES COMPOSITES ITO / PAN / MnO_2 DANS UN ELECTROLYTE AQUEUX DE 0,4 M KCL ENTRE 1,4 ET 0 V/ECS A UNE VITESSE DE BALAYAGE DE 20 MV/S.	109
FIGURE V.23 : PHOTOGRAPHIE D'UNE CELLULE BI-COMPARTMENTEE EN VERRE UTILISEE POUR CARACTERISER LA PILE Zn/MnO_2 ..	110
FIGURE V.24: COURBES DE POLARISATION (\square) ET DE PUISSANCE (O) D'UNE PILE AVEC UNE ANODE Zn ET UNE CATHODE ITO/PAN/ MnO_2 (I- MnO_2 $T_{TREMPAGE} = 3$ MIN) SEPARÉES PAR UNE MEMBRANE DE NAFION [®] (ANOLYTE PH 7 ET 0,4 M $ZnCl_2$ /CATHOLYTE KCL (0,4 M) PH 5. $v = 3,33$ MV/S.	111
FIGURE V.25: COURBES DE POLARISATION (\square) ET DE PUISSANCE (O) DES PILES AVEC UNE ANODE Zn ET DES CATHODES : (1) ITO/ MnO_2 (2) ITO/PAN/D- MnO_2 (3) ITO/PAN/I- MnO_2 (5 MIN) (4) ITO/PAN/I- MnO_2 (3 MIN), SEPARÉES PAR UNE MEMBRANE DE NAFION [®] (ANOLYTE PH 7 ET 0,4 M $ZnCl_2$ /CATHOLYTE KCL (0,4 M) PH 5. $v = 3,33$ MV/S.	114

Liste des tableaux

TABLEAU I.1. PROPRIETES PHYSIQUES DE DIOXYDE DE MANGANESE [24]	12
TABLEAU I.2 : PROPRIETES PHYSIQUES DE L'ITO.....	19
TABLEAU III.1: VALEURS DES COURANTS ET DES POTENTIELS DE PICS	42
TABLEAU III.2: VALEURS DES COURANTS ET DES POTENTIELS DE PICS	53
TABLEAU III.3: VALEURS DES COURANTS ET DES POTENTIELS DE PICS	54
TABLEAU IV.1. PARAMETRES D'IMPEDANCE DES ELECTRODES MODIFIEES.....	74
TABLEAU V.1 : PARAMETRES D'IMPEDANCE DES ELECTRODES COMPOSITES ITO/PPY/MnO ₂ ..	96
TABLEAU V.2 : PARAMETRES D'IMPEDANCE DES ELECTRODES COMPOSITES ITO/PAN/MnO ₂	107
TABLEAU V.3 : COMPARAISON DES PERFORMANCES ENTRE LES PILES : ANODE DE ZN ET CATHODES : (1) ITO/MnO ₂ (2) ITO/PAN/D-MnO ₂ (3) ITO/PAN/I-MnO ₂ (5 MIN) (4) ITO/PAN/I-MnO ₂ (3 MIN)	114

SOMMAIRE

<i>DEDICACE</i>	<i>I</i>
<i>REMERCIEMENTS</i>	<i>II</i>
<i>LISTE DES FIGURES</i>	<i>III</i>
<i>LISTE DES TABLEAUX</i>	<i>VII</i>
<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	<i>1</i>
<i>I-1 GENERALITES SUR LA CONDUCTIVITE DES MATERIAUX</i>	<i>5</i>
I-1-1 ISOLANTS.....	5
I-1-2 SEMI-CONDUCTEURS.....	5
I-1-3 CONDUCTEURS.....	5
I-1-4 DESCRIPTION ENERGETIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS.....	5
<i>I-2 GENERALITES SUR LE MANGANESE</i>	<i>6</i>
I-2-1 NOTIONS GENERALES.....	6
I-2-1 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU MANGANESE.....	6
<i>I-3 DIOXYDE DE MANGANESE (MnO₂)</i>	<i>8</i>
I-3-1- STRUCTURES DE TYPE TUNNEL.....	9
I-3-2 SYNTHESE DU DIOXYDE DE MANGANESE.....	10
I-3-2-1 Synthèse chimique.....	10
I-3-2-2 Synthèse électrochimique.....	11
I-3-3 PROPRIETES DU DIOXYDE DE MANGANESE.....	12
I-3-3-1 Propriétés physiques.....	12
I-3-3-2 Propriétés chimiques.....	12
I-3-3-3 Propriétés catalytiques.....	12
<i>I-4 NOTIONS GENERALES SUR LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS</i>	<i>12</i>
I-4-1 TYPES DES POLYMERES CONDUCTEURS.....	13
I-4-1-1 Electropolymérisation des polymères conducteurs.....	13
I-4-1-2 propriétés électriques des polymères conducteurs.....	15
I-4-2 LE POLYPYRROLE.....	15
I-4-2-1 domaines d'application.....	16
I-4-2-2 Méthodes de synthèse.....	16
I-4-3 POLYANILINE.....	17
I-4-3-1 Synthèse de la PAN par la méthode électrochimique.....	18
I-4-3-2 Synthèse de la PAN par la méthode chimique.....	18
I-4-4 APPLICATION DES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS.....	18

<i>I-5 OXYDE D'ETAIN DOPE A L'INDIUM (ITO).....</i>	19
I-5-1 PROPRIETES PHYSIQUES DE L'ITO.....	19
I-5-2 PROPRIETES ELECTRIQUES DE L'ITO.....	19
I-5-3 PROPRIETES OPTIQUES DE L'ITO.....	20
I-5-4 APPLICATIONS DE L'ITO.....	20
<i>I-6 NOTIONS SUR L'ELECTRODEPOSITION DES METAUX</i>	20
I-6-1 MECANISMES DE FORMATION DES DEPOTS.....	21
I-6-1-1 Transfert de masse.....	21
I-6-1-2 Transfert de charge.....	21
<i>I-7 ELECTRODES MODIFIEES.....</i>	21
I-7-1 TYPES D'ELECTRODES MODIFIEES.....	21
I-7-1-1 Electrode modifiée par un métal.....	21
I-7-1-2 Electrode modifiée par un polymère conducteur.....	22
<i>I-8 MATERIAUX D'ELECTRODES A BASE D'UN POLYMERE CONDUCTEUR-(MNO₂ OU MN).....</i>	23
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	
<i>II-1 CONDITIONS EXPERIMENTALES.....</i>	29
II-1-1 CELLULE ELECTROCHIMIQUE.....	29
II-1-2 SOLVANTS ET ELECTROLYTE SUPPORT.....	30
II-1-3 REACTIFS.....	30
<i>II-2 TECHNIQUE ELECTROCHIMIQUE.....</i>	30
II-2-1 LA VOLTAMMETRIE CYCLIQUE.....	31
II-2-1-1 Définition.....	31
II-2-1-2 Principe de la voltammétrie cyclique.....	32
II-2-1-3 Critères d'analyse et discrimination des différents systèmes en voltammétrie.....	32
II-2-1-4 Avantages de la voltammétrie cyclique.....	33
II-2-2 CHRONOAMPEROMETRIE.....	33
II-2-3 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE.....	34
II-2-3-1 Principe.....	35
II-2-3-2 Circuit de Randles.....	35
II-2-3-3 Circuit électrique équivalent à une cellule électrochimique.....	36
II-2-3-4 Application aux systèmes réels.....	36
II-2-3-5 Avantages de la méthode.....	37
<i>II-3 METHODES D'ANALYSE.....</i>	38
II-3-1 MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	38
II-3-2 ANALYSE CHIMIQUE PAR EDX (ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY).....	38
II-3-3 ANALYSE PAR RAYONS X ET IDENTIFICATION DES PHASES.....	38
II-4-1 LA SPECTROMETRIE INFRAROUGE (IR).....	39

<i>II-4-1-1 Principes de la spectroscopie infrarouge</i>	39
--	----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

III-1 ELECTRODEPOSITION DU MANGANESE SUR PLATINE	40
---	-----------

III-1-1 ESSAI A BLANC	40
III-1-2 EFFET DU PH DU MILIEU	41
III-1-3 EFFET DE LA VITESSE DE BALAYAGE	42
III-1-4 EFFET DE LA CONCENTRATION DU MILIEU	43
III-1-5 EFFET DU BALAYAGE REPETITIF	44
III-1-6 CARACTERISATION PAR MEB ET EDX	46

III-2 ELECTRODEPOSITION DU DIOXYDE DE MANGANESE (MnO₂) SUR PLATINE	46
--	-----------

III-2-1 ESSAI A BLANC DANS LE MILIEU Na ₂ SO ₄	46
III-2-2 ETUDE PAR VOLTAMETRIE CYCLIQUE	47
III-2-2-1 Effet du nombre de cycles sur la quantité de dioxyde de manganèse formée	49
III-2-2-2 Effet de la concentration de la solution	50
III-2-2-3 Effet du pH du milieu	51
III-2-3 EFFET DE LA VITESSE DE BALAYAGE	52
III-2-4 CHRONOAMPEROMETRIE	55
III-2-5 CARACTERISATION DE L'ELECTRODE MODIFIEE (ITO /MNO ₂) PAR MEB ET EDX	57

CONCLUSION	59
-------------------------	-----------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

IV- METHODE DE PREPARATION D'UNE ELECTRODE MODIFIEE	60
--	-----------

IV-1 ÉTUDE ELECTROCHIMIQUE DU MONOMERE L'ANILINE	61
---	-----------

IV-1-1 ÉLECTROPOLYMERISATION SUR PLATINE PAR VOLTAMETRIE CYCLIQUE	61
IV-1-2 ÉLECTROPOLYMERISATION SUR PLATINE PAR CHRONOAMPEROMETRIE	62
IV-2-1 ÉLECTROPOLYMERISATION SUR ITO	63
IV-2-1-1 Voltamétrie cyclique	63

IV-3 ETUDE DE L'INCORPORATION DU MANGANESE (MN) DANS LE FILM DE LA POLYANILINE SUR PLATINE	68
---	-----------

IV-3-1 DEPOT PAR METHODE DIRECTE (VOLTAMMETRIE CYCLIQUE)	68
IV-3-2 DEPOT PAR METHODE INDIRECTE (TREMPAGE)	69

IV-4 ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DU MANGANESE (Mn) SUR UNE ELECTRODE MODIFIEE ITO/PAN..... 72

IV-4-1 DEPOT DIRECT PAR VOLTAMETRIE CYCLIQUE..... 72

IV-4-2 DEPOT PAR TREMPAGE 73

IV-5 CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DE L'ELECTRODE MODIFIEE (ITO/PAN/Mn).....74

IV-5-1 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE..... 74

IV-6 CARACTERISATION DES ELECTRODES ELABOREES PAR MEB ET DRX..... 75

IV-6-1 ANALYSE MORPHOLOGIQUE PAR MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) 75

IV-6-2 ANALYSE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)..... 76

IV-7 APPLICATION DES ELECTRODES MODIFIEES DANS LA CATALYSE DE LA REACTION DE REDUCTION DE L'HYDROGENE. 77

CONCLUSION..... 80

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

V-1 ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU POLYPYRROLE..... 82

V-1-1 DOMAINE DE STABILITE DU SOLVANT ET DE L'ELECTROLYTE..... 82

V-1-2 ÉLECTROPOLYMERISATION DU MONOMERE PYRROLE 83

V-2 ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DU MANGANESE (+II) DANS LE FILM DE PPy..... 86

V-2-1 DEPOT PAR VOLTAMETRIE CYCLIQUE (METHODE DIRECTE)..... 86

V-2-2 DEPOT PAR TREMPAGE (METHODE INDIRECTE) 88

V-3 CARACTERISATION DE L'ELECTRODE MODIFIEE (ITO /PPY/ MnO₂)..... 91

V-3-1 ANALYSE MORPHOLOGIQUE PAR MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) ET SPECTROSCOPIE DE RAYONS X A DISPERSION D'ENERGIE (EDX) 91

V-3-2 ANALYSE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)..... 93

V-3-3 CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR) 94

V-3-5 APPLICATION DES ELECTRODES COMPOSITES (ITO/ PPy /MnO₂) DANS LA CATALYSE DE LA REACTION DE REDUCTION DE L'OXYGENE (ORR). 97

V-4 ELECTRODEPOSITION DU MANGANESE (+II) DANS LE FILM DU POLYMERE SUR PLATINE 98

V-4-1 DEPOT DIRECTE (PAR VOLTAMETRIE CYCLIQUE)..... 98

V-4-2 DEPOT INDIRECTE (PAR IMMERSION) 99

V-5 ETUDE DE L'ELECTRODEPOSITION DU MANGANESE (+II) DANS LE FILM DU POLYMERE SUR ITO 101

V-5-1 DEPOT PAR VOLTAMETRIE CYCLIQUE (METHODE DIRECTE)..... 101

V-5-2 DEPOT PAR TREMPAGE 102

V-6 CARACTERISATION DE L'ELECTRODE MODIFIEE (ITO/PAN/MnO₂)..... 104

V-6-1 ANALYSE MORPHOLOGIQUE PAR MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) ET SPECTROSCOPIE DE RAYONS X A DISPERSION D'ENERGIE (EDX) 104

V-6-2 CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE 106

V-6-3 APPLICATION DES ELECTRODES COMPOSITES (ITO/PAN/MNO₂) DANS LA CATALYSE DE LA REACTION DE REDUCTION DE L'OXYGENE (ORR). 108

V-7 APPLICATION DES CATHODES COMPOSITES (ITO /PAN/ MnO₂) COMME PILE ELECTROCHIMIQUE (Zn/MnO₂)..... 110

CONCLUSION..... 115

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CONCLUSION GENERALE 116

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Depuis des années, l'intérêt pour la recherche dans le domaine des matériaux est orienté vers la découverte des semiconducteurs organiques et inorganique en raison de leurs propriétés électriques et optiques [1-4]. Cette découverte a permis le développement de nouveaux matériaux composites se basant sur des techniques simples de dépôts pour des applications très variées dans différents domaines (électronique, électrocatalyse, électrosynthèse...) [5-7]. Ces nouvelles interfaces connues sous le nom d'électrodes modifiées ont pour objet d'améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques [8]. La modification de la surface d'électrodes par des films de polymères contenant des particules métalliques est une technique efficace pour élaborer des électrodes modifiées présentant des propriétés électrocatalytiques spécifiques et permettre d'orienter fortement les propriétés électrochimiques des réactions qui se déroulent à l'interface [9,10]. Ses électrodes modifiées sont utilisées comme des cathodes dans les piles rechargeables.

Pour un grand nombre de nanocomposants, les polymères conducteurs sont les matériaux de base, ils ont suscité un grand intérêt dans le domaine de l'électrochimie et de l'électronique en raison de leurs avantages de traitement et leurs applications [11-14]. Parmi ces polymères conducteurs, le polypyrrole (PPy) et la polyaniline (PAN) qui sont les plus étudiés. La simplicité de leurs mécanismes d'électropolymérisation et la compréhension de leurs propriétés électroniques, constituent l'objet d'une nouvelle étape de développement technologique [15-21].

Les besoins énergétiques sont à l'origine de l'augmentation des recherches scientifiques sur le stockage électrochimique de l'énergie ; Il s'agit principalement du développement de nouvelles technologies ou de nouveaux matériaux dans le domaine des batteries et des supercondensateurs électrochimiques. Les générateurs électrochimiques et les batteries sont les sources d'énergie électrique les plus anciennes et ils suscitent un intérêt croissant. Malgré les progrès significatifs réalisés par la pile classique (saline ou alcaline) la plus vendue du marché, ses performances sont encore insuffisantes pour un certain nombre d'utilisations [22,23]. Les oxydes de métaux de transition sont les matériaux d'électrodes les plus utilisés dans les batteries [24–29]. En raison de leur faible coût, de leur caractère inoffensif pour l'environnement et de leur grande capacité théorique.

Une grande attention a été consacrée au dioxyde de manganèse (MnO_2) en tant que matériau cathodique dans les batteries [30–33] et les supercondensateurs [34–38], qui

présentent une capacité théorique élevée et peut être produit de manière économique et durable [39–46]. Cependant, le MnO_2 présente une faible conductivité électronique indésirable dans les dispositifs électrochimiques [47, 48], associée à une diminution irréversible de sa capacité à haute tension ou haute température et sur plusieurs cycles de charge-décharge [49-52]. A cet égard, les efforts de recherche considérables ont été consacrés pour l'amélioration des performances électrochimiques des électrodes à base de MnO_2 en associant le MnO_2 à des matériaux hautement conducteurs tels que les nanostructures métalliques, les nanotubes de carbone, du graphène ou les polymères conducteurs (par polypyrrole, polyaniline et polythiophène) [53-60].

Dans ce travail nous allons faire une combinaison entre les polymères conducteurs et le manganèse pour avoir une matrice stable et conductrice et pour améliorer la capacité spécifique des matériaux cathodiques.

L'impact du dépôt électrochimique de manganèse (II) soit par oxydation ou par réduction sur des substrats conducteurs ou semiconducteurs est significatif en fabrication électronique. Les mécanismes d'électro-cristallisation et de morphologie du dépôt sur les divers substrats (métalliques et semiconducteurs) sont largement étudiés à l'aide de diverses techniques [61].

Le but recherché dans notre étude est l'élaboration et la caractérisation des nouveaux matériaux d'électrodes composites par incorporation de particules métallique ou des oxydes métalliques dans des films de polymère déposés sur une surface semi-conductrice ou conductrice par deux méthodes différentes, pour des applications dans les piles rechargeables.

Les électrodes étudiées sont modifiées par un dépôt des matériaux adsorbés (fixés) à leur surface. Cette disposition a donné une nouvelle électrode modifiée à des meilleures performances.

Dans ce travail, nous choisissons d'insérer le manganèse métallique (Mn) ou le dioxyde de manganèse (MnO_2) dans des films de polymère développés par polymérisation électrochimique sur un substrat d'ITO ou de platine. Nous rapportons ci-dessus l'évaluation de deux méthodes différentes pour insérer les particules de Mn(II) dans la matrice de polymère. La première méthode s'est basée sur la formation de Mn ou MnO_2 in situ dans l'électrode de ITO/Polymère ou platine /Polymère, alors que la deuxième méthode impliquait d'abord une adsorption préliminaire des ions de Mn^{2+} dans le polymère, suivie d'une réaction

électrochimique d'oxydation ou de réduction à l'électrode. La caractérisation de morphologie structurale des matières composites résultantes ITO/Polymère/Mn ou ITO/Polymère/MnO₂ a été effectuée par des études de DRX et de MEB. Nous avons réalisé la voltamétrie cyclique (VC), la chronoampérométrie et les études électrochimiques de la spectroscopie d'impédance (SI) pour évaluer la réduction de l'hydrogène ou d'oxygène due à la grande importance des cathodes actives dans des batteries rechargeables.

Cette thèse comprend une introduction générale, cinq chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les semiconducteurs, le manganèse, le dioxyde de manganèse, les polymères organiques conducteurs et en particulier le polypyrrole et la polyaniline, l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO), le principe de l'électrodéposition, des généralités sur les électrodes modifiées et enfin des généralités sur les matériaux composites à base du dioxyde de manganèse.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différentes méthodes et techniques expérimentales (méthodes électrochimiques, spectroscopiques et analyses de surfaces), qui y sont décrit les produits chimiques, les électrodes, la cellule électrochimique et les techniques utilisées dans ce travail.

Dans le troisième chapitre, on présente les résultats expérimentaux sur le comportement électrochimique du manganèse métallique (Mn) dans un milieu aqueux et du dioxyde de manganèse (MnO₂) sur un électrode de platine (Pt) dans deux milieux différents par voltamétrie cyclique et par chronoampérométrie ainsi que l'effet de certains paramètres tel que le nombre de cycles, la concentration de la solution, le pH du milieu de l'électrodéposition, la vitesse de balayage et le potentiel imposé. Les matériaux réalisés dans ce travail sont caractérisés par Microscopie électronique à balayage (MEB), rayons X à dispersion d'énergie EDX et diffraction des rayons x (DRX).

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus sur l'électrodéposition et la morphologie de l'incorporation de particules métalliques de manganèse dans le film de polyaniline déposé à la surface de substrats d'ITO et de platine et l'application de ces électrodes modifiées dans la catalyse de la réaction de réduction de l'hydrogène.

Le cinquième chapitre présente les résultats expérimentaux de préparation des électrodes modifiées à base d'ITO(Pt) /PPy/ MnO₂ ou ITO(Pt) /PAN/MnO₂ et les différentes caractérisations effectuées tel que : MEB, DRX, EDX, FTIR et SI puis une présentation des courbes de polarisation des électrodes modifiées élaborées comme catalyseurs de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) ; et enfin, faire une application d'une pile électrochimique à base d'une anode de Zn et d'une cathode ITO/PAN/MnO₂.

A la fin, nous résumerons les résultats de ce travail en conclusion générale.

Références

- [1] NGUYEN, Thien-Phap. Introduction à l'électronique organique 2: Applications et commercialisation. ISTE Group, 2020.
- [2] LONG, Guankui, SABATINI, Randy, SAIDAMINOV, Makhsud I., et al. Chiral-perovskite optoelectronics. *Nature Reviews Materials*, 2020, vol. 5, no 6, p. 423-439.
- [3] CONSTANTINOIU, Izabela et VIESPE, Cristian. ZnO metal oxide semiconductor in surface acoustic wave sensors: A Review. *Sensors*, 2020, vol. 20, no 18, p. 5118.
- [4] Wu, Z., Xie, J., Xu, Z. J., Zhang, S., & Zhang, Q. (2019). Recent progress in metal-organic polymers as promising electrodes for lithium/sodium rechargeable batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(9), 4259-4290.
- [5] A. Moliton, *Electronique et optoélectronique organiques*, Springer, (2011).
- [6] F. So (Ed.), *Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications*, CRC Press (Taylor and Francis Group), Boca Raton, (2010).
- [7] F. Gardiner and E. Carter (Eds.), *Polymer Electronics – A Flexible Technology*, Smithers, Shawbury, (2009).
- [8] A. Bahloul , B. Nessark , N.-E. Chelali , H. Groult , A. Mauger, C.M. Julien. *Solid State Ionics* 204-205 (2011) 53-60.
- [9] R. Inoue et M. Nakayama, « Fabrication of a Hybrid Capacitor Composed of Vertically-Aligned Multilayered Manganese Oxide Film », *ECS Trans.*, vol. 41, n° 22, p. 83-93. 2012
- [10] A. Bahloul et al., « Polypyrrole-covered MnO₂ as electrode material for supercapacitor », *J. Power Sources*, vol. 240, p. 267-272, oct. 2013.
- [11] E. Cantatore (ed.), *Applications of organic and printed electronics: a technology-enabled revolution*, Springer, Boston, (2013).
- [12] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, D.M. de Leeuw, Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers, *Nature* (1999), Vol. 401, p. 685.
- [13] A.R. Brown, A. Pomp, C.M. Hart, D.M. de Leeuw, Logic Gates Made from Polymer Transistors and Their Use in Ring Oscillators, *Science* (1995), Vol. 270, p. 972.
- [14] C.J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N.S. Sariciftci (eds.), *Organic photovoltaics: concepts and realization*, Springer, London, Vol. 60, (2003).
- [15] R. P. Mahore, D. K. Burghate, S. B. Kondawar, A. P. Mahajan, and D. V. Nandanwar, *Adv. Mater. Lett.* 9, 538 (2018).

- [16] S. A. El-Khodary, I. S. Yahia, H. Y. Zahran, and M. Ibrahim, *Phys. B Condens. Matter* 556, 66 (2019).
- [17] S. Shivakumara and N. Munichandraiah, *J. Alloys Compd.* 787, 1044 (2019)./ A. Bahloul, B. Nessark, E. Briot, H. Groult, A. Mauger, K. Zaghib, and C. M. Julien, *J. Power Sources* 240, 267 (2013).
- [18] Palaniappan, S.; John, A. *Polyaniline Materials by Emulsion Polymerization Pathway.* *Prog. Polym. Sci.*, 2008, 33, 732–758.
- [19] Thangarathinavelu, M.; Tripathi, A.K.; Goel, T.C.; Varma, I.K. Preparation and Characterization of polyaniline–PVC Polymer Composite Film. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, 51, 1347–1349.
- [20] Angelopoulos, M.; Patel, N.; Saraf, R. Amic Acid Doping of Polyaniline: Characterization and Resulting Blends. *Synth. Met.*, 1993, 55, 1552–1557.
- [21] Yang, S.; Ruckenstein, E. Processable Conductive Composites of Polyaniline/poly(alkyl Methacrylate) Prepared via an Emulsion Method. *Synth. Met.*, 1993, 59, 1–12.
- [22] B. Dunn, H. Kamath, and J.-M. Tarascon, *Science* 334, 928 (2011).
- [23] J. Chow, R. J. Kopp, and P. R. Portney, *Science* (80-.). 302, 1528 LP (2003).
- [24] H.-K. Kim, T.-Y. Seong, J.-H. Lim, W. Ii Cho, and Y. Soo Yoon, *J. Power Sources* 102, 167 (2001).
- [25] B.-O. Park, C. D. Lokhande, H.-S. Park, K.-D. Jung, and O.-S. Joo, *J. Power Sources* 134, 148 (2004).
- [26] C.-C. Hu and K.-H. Chang, *J. Power Sources* 112, 401 (2002).
- [27] I.-H. Kim and K.-B. Kim, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4, A62 (2001).
- [28] J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 142, 2699 (1995).
- [29] J. P. Zheng and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 142, L6 (1995).
- [30] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, *Chem. Mater.* 16, 3184 (2004).
- [31] R.N. Reddy, R.G. Reddy, *J. Power Sources* 132, 315 (2004).
- [32] C.-C. Hu, T.-W. Tsou, *J. Power Sources* 115, 179 (2003)
- [33] R.N. Reddy, R.G. Reddy, *J. Power Sources* 124, 330 (2003)
- [34] J. Zhou, H. Zhao, X. Mu, J. Chen, P. Zhang, Y. Wang, Y. He, Z. Zhang, X. Pan, E. Xie, *Nanoscale* 7, 14697 (2015) [35] M. Toupin, T. Brousse, and D. Bélanger, *Chem. Mater.* 14, 3946 (2002).

- [36] R. Rostami, M. Faraji, *Organomet. Polym. Mater* (2020)
- [37] S.K. Kandasamy, K. Kandasamy, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 28, 559 (2018)
- [38] J. Zhang, J. Chen, Q. Zhang, R. Wang, S. Wu, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 29, 1400 (2019)
- [39] F. Liao, X. Han, D. Cheng, Y. Zhang, X. Han, C. Xu, H. Chen, *Ceram. Int.* 45, 1058 (2019)
- [40] Q. Wang, Y. Ma, X. Liang, D. Zhang, M. Miao, *Chem. Eng. J.* 371, 145 (2019)
- [41] Y. Chai, Z. Li, J. Wang, Z. Mo, S. Yang, *J. Alloys Compd.* 775, 1206 (2019)
- [42] W. Guo, C. Yu, S. Li, Z. Wang, J. Yu, H. Huang, J. Qiu, *NanoEnergy* 57, 459 (2019)
- [43] P. Zhao, M. Yao, H. Ren, N. Wang, S. Komarneni, *Appl. Surf. Sci.* 463, 931 (2019)
- [44] M.S. Kolathodi, M. Palei, T.S. Natarajan, G. Singh, *Nanotechnology* 31, 125401 (2020)
- [45] S. Hong, X. Huang, H. Liu, Z. Gao, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 29, 1587 (2019)
- [46] S. Wu, J. Zhang, C. Sun, J. Chen, *Organomet (Polym, Mater)*, 2020
- [47] P. Lv, Y.Y. Feng, Y. Li, W. Feng, *J. Power Sources* 220, 160 (2012)
- [48] S. Grover, S. Shekhar, R.K. Sharma, G. Singh, *Electrochim. Acta* 116, 137 (2014)
- [49] J.-W. Wang, Y. Chen, B.-Z. Chen, *J. Electrochem. Soc.* 162, A1654 (2015)
- [50] S.R. Sivakkumar, J.M. Ko, D.Y. Kim, B.C. Kim, G.G. Wallace, *Electrochim. Acta* 52, 7377 (2007)
- [51] H. Xia, M.O. Lai, L. Lu, *JOM, J. Miner. Met. Mater. Soc.* 63, 54 (2011)
- [52] K.-T. Lee, C.-B. Tsai, W.-H. Ho, N.-L. Wu, *Electrochim. Commun.* 12, 886 (2010)
- [53] H. Yuan, L. Deng, J. Tang, S. Zhou, Y. Chen, Y. Yuan, *ChemElectroChem* 2, 1152 (2015)
- [54] G. Yu, L. Hu, M. Vosgueritchian, H. Wang, X. Xie, J.R. McDonough, X. Cui, Y. Cui, Z. Bao, *Nano Lett.* 11, 2905 (2011)
- [55] J. Chen, Y. Wang, J. Cao, Y. Liu, J.-H. Ouyang, D. Jia, Y. Zhou, *Electrochim. Acta* 182, 861 (2015)
- [56] J. Bo, X. Luo, H. Huang, L. Li, W. Lai, X. Yu, *J. Power Sources* 407, 105 (2018)
- [57] H. Zouaoui, D. Abdi, A. Bahloul, B. Nessark, E. Briot, H. Groult, A. Mauger, C.M. Julien, *Mater. Sci. Eng. B* 1, 10 (2016)

- [58] W. Ni, D. Wang, Z. Huang, J. Zhao, G. Cui, *Mater. Chem. Phys.* 124, 1151 (2010)
- [59] M. Nakayama, Y. Kashiwa, K. Suzuki, *J. Electrochem. Soc.* 156, D125 (2009)
- [60] Q. Lu, Y. Zhou, *J. Power Sources* 196, 4088 (2011)
- [61] Clarke, C. J., Browning, G. J., & Donne, S. W. (2006). An RDE and RRDE study into the electrodeposition of manganese dioxide. *Electrochimica Acta*, 51(26), 5773–5784.

CHAPITRE I :

Aperçu théorique et bibliographique

Dans ce chapitre, nous allons présenter des notions générales sur les semi-conducteurs comme le dioxyde de manganèse et les polymères organiques conducteurs et des généralités sur le manganèse et sur les techniques d'élaboration des électrodes modifiées.

I-1 GENERALITES SUR LA CONDUCTIVITE DES MATERIAUX

Selon la conductivité des matériaux, ils sont divisés en trois catégories : les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. [1]

I-1-1 Isolants

Les isolants sont caractérisés par une bande interdite plus grande que celle des métaux et les semi-conducteurs. La résistivité des isolants est de l'ordre de $10^{22} \Omega.m$.

I-1-2 Semi-conducteurs

Ils sont caractérisés par une conductivité moyenne, leur bande interdite est située entre la bande de conduction et la bande de valence. Ils ont des propriétés intermédiaires entre les isolants et les conducteurs. La résistivité des semi-conducteurs est comprise entre la résistivité des métaux et des isolants.

I-1-3 Conducteurs

Ils sont caractérisés par une très bonne conductivité électrique, leurs électrons de valence sont complètement délocalisés. On peut citer par titre exemple le Fer, le Platine et le Manganèse. La résistivité d'un métal est environ $10^{-8} \Omega.m$.

I-1-4 Description énergétique des semi-conducteurs

Les propriétés électroniques des matériaux sont généralement décrites en termes de modèles des bandes, qui traitent le comportement d'un électron qui évolue dans le champ créé par le noyau atomique et tous les autres électrons [2] [3].

Dans un isolant, le niveau d'énergie de la bande de conduction est beaucoup plus élevé que celui de la bande de valence (figure I.1). Le saut d'électron entre la bande de valence et la bande de conduction (bande interdite (E_g)) est plus rapide si ces deux bandes sont plus proches. Dans un semi-conducteur la largeur de la bande interdite est faible à franchir, le matériau peut conduire plus au moins l'électricité [4].

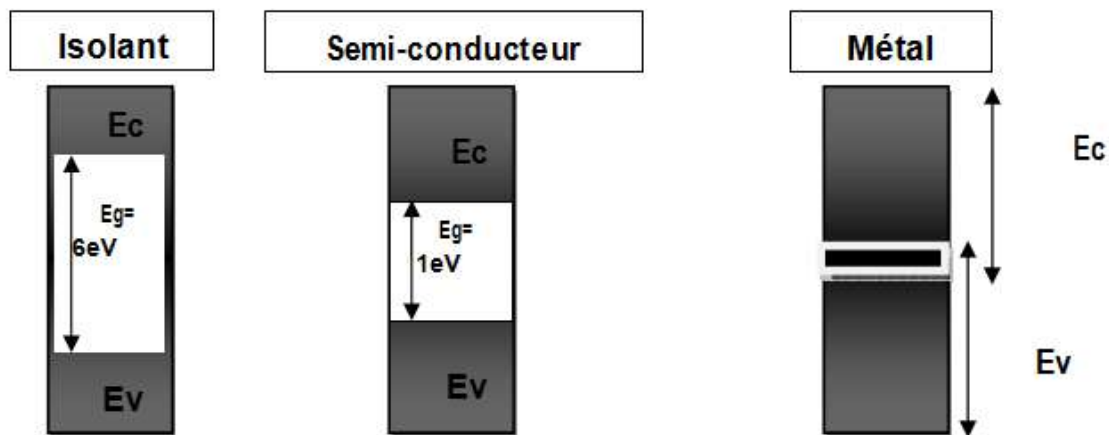


Figure I.1: Modèle de bandes d'un isolant, semi-conducteurs et d'un métal.

I-2 GENERALITES SUR LE MANGANESE

I-2-1 Notions générales

Le nom manganèse vient du latin *magnesia nigra* qui signifie magnésie noire (minerai d'oxyde de manganèse). Johan Gottlieb a découvert en 1774 le métal manganèse. Il a une grande réactivité dans ses formes impures, sa couleur est gris-blanc teinté de rose.

Le nom de "Manganèse" provient du fait que certains de ses dérivés chimiques présentent des propriétés magnétiques. Le manganèse (Mn) est l'un des éléments chimiques les plus abondants et les plus polyvalents de la croûte terrestre. C'est le 4^{ème} métal le plus utilisé dans le monde après le fer, l'aluminium et le cuivre. Bien que le manganèse soit un métal, il est rarement utilisé en tant que tel, mais il constitue une matière première pour une multitude d'applications, en particulier la sidérurgiques : plus de 90% du manganèse produit est utilisé sous forme de ferroalliages. On peut le trouver à l'état d'oxyde à des valences allant de -3 à +7. Il est présent dans plus d'une centaine de composés de sels et de minéraux communs que l'on retrouve dans les sols et les roches sous forme de dioxyde, de carbonate ou de silicate de manganèse [5].

I-2-1 Propriétés physico-chimiques du manganèse

- Configuration électronique de l'atome à l'état fondamental : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5, 4s^2$.
- Le 25^{ème} élément dans le tableau périodique.
- Il est placé entre le chrome et le fer dans la 4^{ème} période.
- Il forme quatre variétés allotropiques : α , β , γ et δ , dont la stabilité et la structure sont en

fonction du milieu et de la température, le αMn est la forme la plus stable à la température ambiante.

- Poids atomique : 54,9380 g.
- Degrés d'oxydation allant de 1 à 7.
- Potentiel standard d'électrode de Mn à 25°C, système Mn/Mn²⁺ :
 $\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2e^- ; E^0 = - 1,18 \text{ V/ENH.}$
- Point de fusion : 1244°C ; Point d'ébullition : 2095°C.
- Masse volumique : $\alpha\text{Mn} = 7,44 \text{ g.cm}^{-3}$, $\beta\text{Mn} = 7,29 \text{ g.cm}^{-3}$, $\gamma\text{Mn} = 7,21 \text{ g.cm}^{-3}$.
- L'ion Mn²⁺ est l'état d'oxydation le plus stable en solution.
- Le MnO₂ (Mn⁴⁺) est le composé le plus important des dérivés Mn en raison de son pouvoir oxydant et de sa valeur pratique. En plus, il est parmi les composés les plus étudiés en électrochimie.
- L'ion Mn³⁺ est généralement instable au milieu aqueux. Il est plus stable en solution contenant des anions complexant ou dans des composés solides de faible solubilité (complexes faiblement dissociés...). Le domaine de stabilité de Mn₂O₃ n'existe que pour des solutions légèrement acides, neutres ou alcalines. En milieu fortement acide, l'oxyde manganique Mn₂O₃ se dismute en Mn²⁺ et MnO₂ [6].

La figure I.2 présente le diagramme d'équilibre E-pH du Manganèse à 25°C pour différentes températures (60, 100, 150, 200, 250 et 300). Ce diagramme présente les domaines de stabilité du manganèse et de ses oxydes et hydroxydes. Les différentes variétés du Manganèse sont présentées dans le diagramme illustré dans la figure I.2 [7] :

- Corps solides : Mn(0), MnO(+2), Mn(OH)₂(+2), Mn₃O₄(+2.67), Mn₂O₃(+3), Mn(OH)₃(+3), MnOOH(+3), MnO₂(+4).
- Corps dissous : Mn²⁺, HMnO₂⁻(+2), Mn³⁺, MnO₄³⁻(+5), MnO₄²⁻(+6), MnO₄⁻(+7).

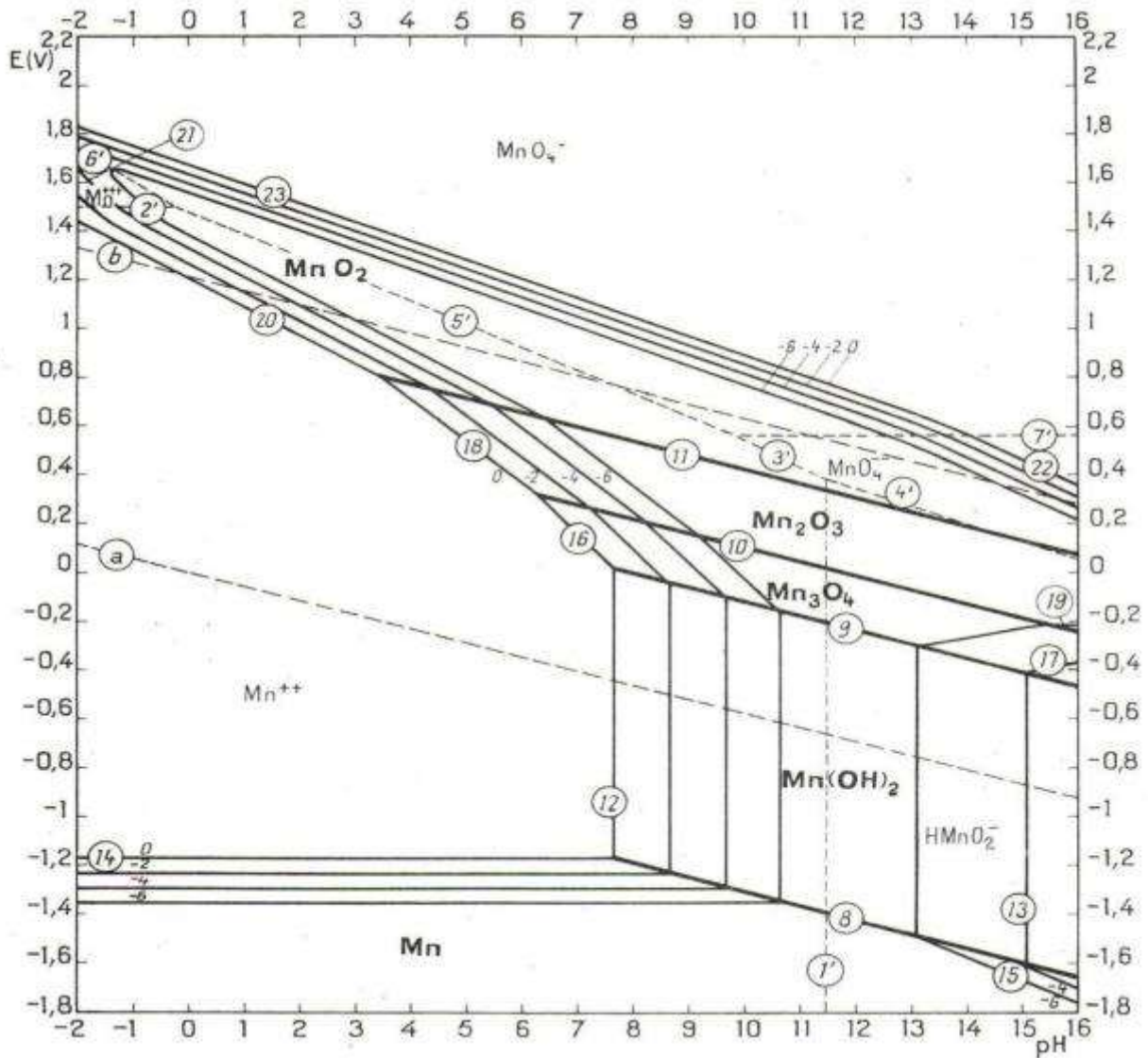


Figure I.2 : Diagramme de Pourbaix (E-pH) du Manganèse, à 25°C [7].

I-3 DIOXYDE DE MANGANESE (MnO₂)

Le dioxyde de manganèse a attiré l'attention des chercheurs, à cause de son utilisation comme matière active dans l'industrie des piles et des batteries, qui sont essentielles dans plusieurs aspects de notre vie quotidienne.

Il existe plusieurs formes cristallines du dioxyde de manganèse, comme : α MnO₂, β MnO₂, γ MnO₂, δ MnO₂ et λ -MnO₂.

δ -MnO₂ a une structure en feuillets et λ -MnO₂ à une structure de type spinel.

α -, β -, γ - MnO₂ ont des structures de type tunnel [8]

I-3-1- Structures de type Tunnel

Il existe plusieurs structures de MnO_2 de type Tunnel: la pyrolusite, la ramsdellite et la nsutite [9], [10]. La pyrolusite de formule αMnO_2 provient d'une formation directe (primaire) ou issue de la dégradation d'un autre composé (secondaire) [11]. La pyrolusite se caractérise par une faible réactivité et sa couleur est noire.



Figure I.3 Structure de la Pyrolusite [9].

La ramsdellite de formule βMnO_2 est un composé polymorphe de la pyrolusite, cet oxyde a une symétrie orthorhombique et possède des tunnels de section (1x2). La ramsdellite et la pyrolusite sont des composés simples [9,10].

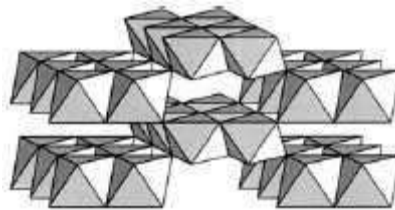


Figure I.4 Structure de la Ramsdellite [9].

La nsutite de formule γMnO_2 est souvent utilisé comme cathode dans les piles alcaline. La nsutite est l'un des oxydes de manganèse les plus actifs électrochimiquement [10]. La variété γMnO_2 utilisée dans l'industrie des piles est principalement préparée par méthode électrochimique (électrolyse de Mn^{2+}). Le γMnO_2 est un polymorphe constitué d'un mélange de ramsdellite (1x2) et de pyrolusite (1x1) [9,10], [12].



Figure I.5 Structure de la Nsutite [9].

I-3-2 Synthèse du dioxyde de manganèse

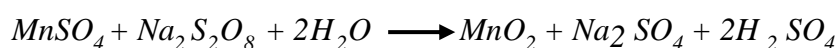
Le MnO_2 est généralement synthétisé par deux méthodes : - la méthode électrochimique (EMD le Dioxyde de Manganèse Electrolytique) - la méthode chimique (CMD le Dioxyde de Manganèse Chimique) [9,12].

I-3-2-1 Synthèse chimique

La synthèse chimique du γ - MnO_2 est basée sur une réaction chimique entre plusieurs produits chimiques dans des conditions distinctes. Plusieurs méthodes ont été présentées dans la littérature [13]:

a) Synthèse par oxydation chimique

X.G. Zhang et al. [14] Ont synthétisé le γ - MnO_2 mélangé avec le carbone par la méthode chimique. Cette méthode est basée sur une réaction d'oxydation chimique des sulfates de manganèse en présence du carbone dispersé dans une solution d'acide sulfurique et de thiosulfate de sodium :



b) Synthèse par des agents oxydants

Giovanoli et al. [15] Ont synthétisé le γ - MnO_2 par oxydation de 100 g de $MnSO_4$ dans 4 litres d'eau et 2 litres de HNO_3 2N, en ajoutant du persulfate d'ammonium avec une température de $60^\circ C$ [13].

L'oxydation des ions Mn^{2+} peut être ainsi réalisée par utilisation des oxydants forts tels que les persulfates.

c) Synthèse par réduction chimique des permanganates

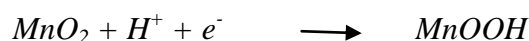
Dans ce cas le γ - MnO_2 est synthétisé par réduction chimique des permanganates dans une solution acide (HCl) contenant Mn^{2+} , ou par réduction de permanganate de potassium en présence de tétrahydroborate de sodium ($NaBH_4$) en milieu basique. L'activité électrochimique de γ - MnO_2 synthétisée par cette méthode est inférieure à celle de γ - MnO_2 électrolytique [10]. Le comportement électrochimique de γ - MnO_2 est affecté par plusieurs facteurs, comme la composition, les densités et la présence des impuretés dans la structure [13]. Tamura et all. [16] ont remarqué une bonne augmentation de l'activité électrochimique pendant la décharge du γ - MnO_2 en incorporant des impuretés de Fe^{3+} dans la structure cristalline de Dioxyde de Manganèse Electrolytique.

Les conditions expérimentales et la méthode de synthèse (type et diamètre des pores et des particules et la morphologie de la surface) ont une grande influence sur les propriétés physicochimiques de γMnO_2 , qui peut augmenter leur complexité et influence l'activité électrochimique de γMnO_2 [13].

I-3-2-2 Synthèse électrochimique

La littérature rapporte plusieurs études ayant travaillé sur la synthèse du dioxyde de manganèse par méthode électrochimique [17], [18] et qui est ensuite utilisé comme cathode dans les piles de type Leclanché. Le MnO_2 électrochimique peut être obtenu par oxydation de MnSO_4 en milieu acide (H_2SO_4). Le MnO_2 électrochimique obtenu est le plus souvent de la forme γMnO_2 qui est le plus utilisé dans l'industrie des piles [19][12]. Pendant la décharge, le γMnO_2 est réduit en MnOOH [13].

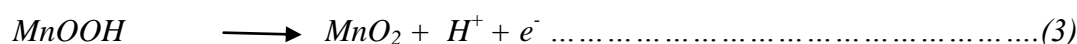
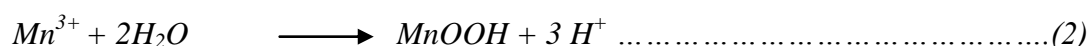
La réaction de décharge est la suivante [20]:



La réaction de charge est la suivante [21]:

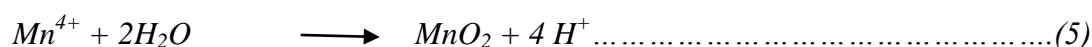


Paul et al. [22] ont synthétisé le γMnO_2 selon le modèle suivant :



Selon cette méthode, le γMnO_2 électrochimique est synthétisé en trois étapes, la première étape (1) est une oxydation de Mn^{2+} en Mn^{3+} qui se transforme en MnOOH en présence de l'eau (étape 2). La troisième étape (3) est une réoxydation de MnOOH en MnO_2 .

Petitpierre et al. [23] Ont trouvé que la réaction de la première étape (1) peut s'accompagner par une déprotonation suivant la réaction (4) en milieu fortement acide, et par la suite la formation du MnO_2 en présence de l'eau selon la réaction (5).



I-3-3 Propriétés du dioxyde de manganèse

I-3-3-1 Propriétés physiques

Les principales propriétés physiques du MnO_2 sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau I.1. Propriétés physiques de dioxyde de manganèse [24]

Nom, Symbole	Dioxyde de manganèse, MnO_2
Point de fusion	1 246 °C
Point d'ébullition	2 061 °C
Énergie de fusion	12,05 kJ/mol
Énergie de vaporisation	226 kJ/mol
Masse moléculaire	86,94 g/mol
Densité	5,026 g/cm ³

I-3-3-2 Propriétés chimiques

Le MnO_2 est un oxyde amphotère, il agit des fois comme oxydant [25] et des fois comme réducteur [26]. Les propriétés chimiques du MnO_2 change en fonction des fonctions chimiques qu'il possède.

I-3-3-3 Propriétés catalytiques

Wadsley et Walkley. [27] ont mené une étude importante sur la réactivité catalytique du MnO_2 . Le MnO_2 électrochimique réagi souvent comme oxydant, son pouvoir d'oxydation dépend de sa méthode de synthèse. Le MnO_2 qui possède un bon pouvoir d'oxydation c'est celui qui contient le plus de pores. A titre exemple, Le MnO_2 obtenu en présence de sulfate de manganèse par l'acide nitrique à froid est plus actif. [28]

I-4 NOTIONS GÉNÉRALES SUR LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS

Les polymères conducteurs ont ouvert de nouveaux domaines d'applications à causes de leurs propriétés électrochimiques et physico-chimiques intéressantes. Ils s'obtiennent par différentes méthodes de synthèse, soit par méthode chimique ou bien par méthode électrochimique. Ce qui permet de les utiliser dans diverses applications électroniques et

électrochimiques.

Les polymères sont en générale des isolants ou des semi-conducteurs, donc au contraire des métaux, ils ne portent pas de charges électriques qui les rendent moins conducteurs. Mais à cause de leur faible coût de production, de leur résistance à la corrosion et de leur légèreté, les polymères organiques conducteurs sont considérés comme des matériaux concurrents par rapport aux métaux, bien qu'ils soient des semi-conducteurs [29].

Les polymères conducteurs comportent des liaisons simples et doubles entre leurs atomes qui leur permettent de conduire l'électricité. Les polymères conducteurs dopés par oxydation (perte d'électrons) ou par réduction (acquisition d'électrons) sont plus conducteurs que ceux non-dopés.

La naissance des polymères conducteurs a vu le jour à partir de l'année 1977 par H. Shirakawa et al. qui ont découvert le premier film de polymère organique conducteur de polyacétylène [30-35].

I-4-1 Types des polymères conducteurs

Les principaux types des polymères organiques conducteurs sont résumés dans la figure I.6.

PA : Le polyacétylène ; PPP : polyparaphénylène ; PANI : la polyaniline ; PPy: le polypyrrole et PTh : le polythiophène.

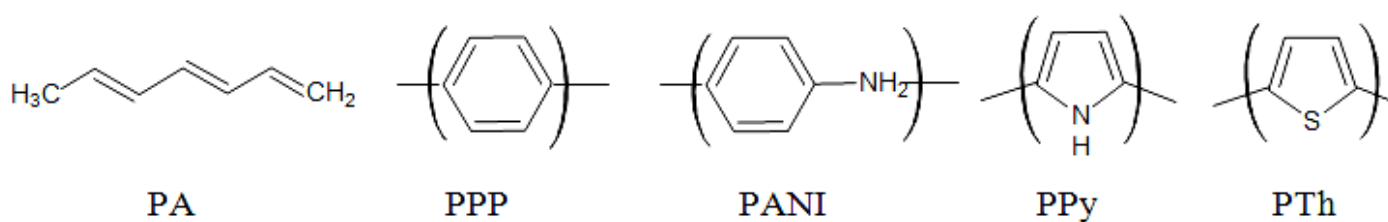


Figure I.6 : Quelques exemples des polymères organiques conducteurs.

I-4-1-1 Electropolymérisation d'un monomère

Le processus d'électropolymérisation est défini comme suit : le monomère s'oxyde en radicaux cation (M^+), ensuite le couplage de deux monomères va former un dimère et ainsi de suite. La formation du polymère commence à partir d'une chaîne de 39 monomères (formation d'un film solide) [36]. A titre exemple, Diaz et al. [37] ont expliqué l'électropolymérisation du pyrrole dans un milieu organique, l'oxydation du pyrrole en

radicale cation se fait dans la première étape, après les dimères sont rapidement oxydés puisque son oxydation est plus facile que celle du monomère. Après chaque oxydation, les protons sont éliminés du dihydrodimère doublement chargé. Cette oxydation se poursuit jusqu'à la formation d'une oligomère (+ 39 monomères dans la littérature), comme montré dans le schéma de la Figure I.7. L'électropolymérisation n'est pas encore définie jusqu'à aujourd'hui puisque plusieurs autres études ont donné des propositions sur le mécanisme de formation du polymère [38-40]. A titre d'exemple, l'électropolymérisation est basée sur le couplage entre un radical cation et un radical cationique ou un couplage entre le radical cation et le monomère neutre jusqu'à la formation d'un polymère.

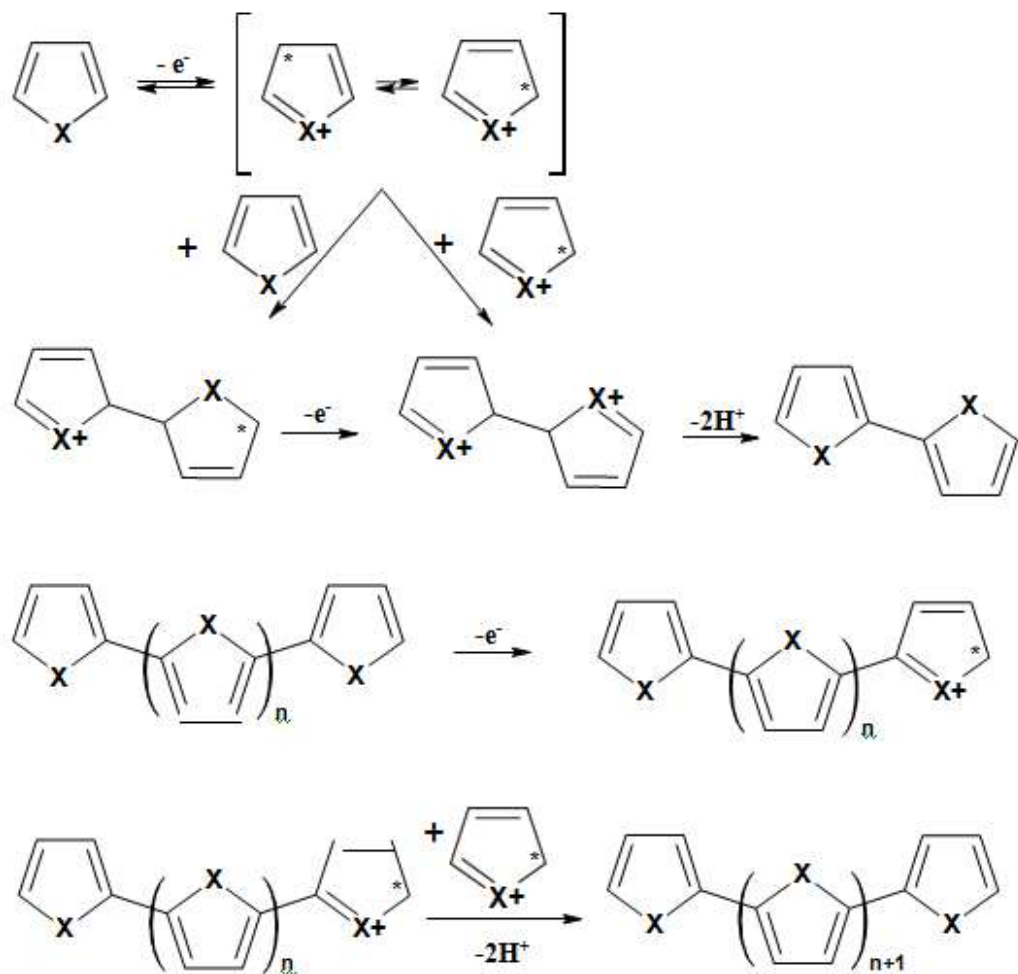


Figure I.7 : explication du mécanisme d'électropolymérisation [41].

I-4-1-2 propriétés électriques des polymères conducteurs

La conductivité des polymères varie en fonction de leur nature et son mécanisme de formation, et puisqu'ils sont toujours des semi-conducteurs (conductivité de l'ordre de 10^{-8} S/cm), ils nécessitent un dopage pour augmenter leur conductivité électrique. La conductivité la plus élevée obtenue récemment c'est environ 10^4 S/cm [42]. L'électropolymérisation d'un polymère et son dopage sont réalisés dans certains cas en même temps, puisque l'anion du dopant est incorporé dans le polymère pendant la synthèse pour assurer la neutralité électrique du film.

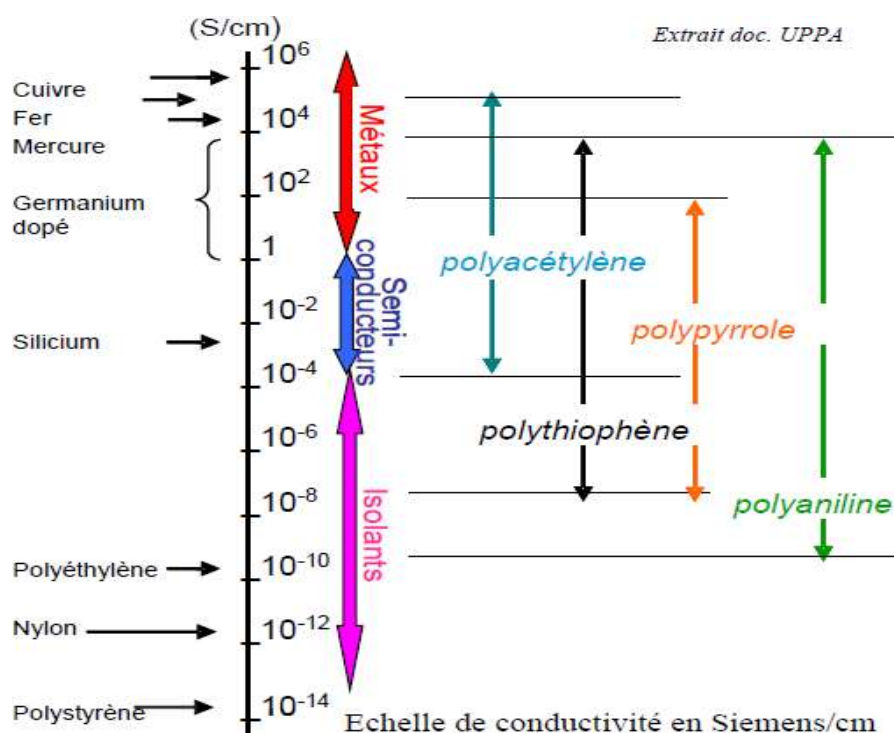


Figure I.8 : Conductivité électrique de quelques matériaux inorganiques et de polymères conjugués [43].

I-4-2 Le Polypyrrole

Le polypyrrole (PPy) est un polymère organique conducteur obtenu par électropolymérisation du pyrrole, qui a pour formule $H(C_4H_2NH)_nH$. Le polypyrrole est un polymère conducteur intrinsèque utilisé le plus souvent en électronique, en optique et en biologie. Il a obtenu un grand intérêt en raison de sa conductivité élevée, de sa facilité de synthèse et de sa simplicité [44, 45, 46, 47]. Sa conductivité est moyenne, elle se situe entre

les isolants et les conducteurs.

I-4-2-1 domaines d'application

Les domaines d'application du polypyrrole sont divers, il peut être utilisé dans un dispositif d'enregistrement comme élément de détection, comme il peut être utilisé pour protéger un métal contre la corrosion [48].

La forme et la structure du polypyrrole change avec la méthode de synthèse. Donc selon le domaine d'application souhaité, on peut jouer sur la méthode de fabrication pour chercher de telles propriétés, comme les propriétés électriques, électrochimiques ou mécaniques [49].

I-4-2-2 Méthodes de synthèse

Il existe plusieurs méthodes de synthèse du polypyrrole dans la littérature, les plus connus sont : la polymérisation chimique, électrochimique, ou photochimie et la méthode de plasma [50, 51]. Mais, elle reste la méthode d'électropolymérisation la plus connue pour préparer des polymères de grandes quantités [52].

a) Méthode chimique

Les méthodes chimiques utilisées donnent généralement un polymère sous forme de poudre noire qui a une conductivité moyenne [53]. Ces méthodes consistent à dissoudre le pyrrole en solution aqueuse ou organique en ajoutant un agent oxydant comme le persulfate d'ammonium [54,55]. Le pyrrole va perdre les protons de la position α pour former des liaisons et donc il est chargé positivement [56, 57, 58].

b) Méthode électrochimique

La méthode électrochimique est la méthode la plus utilisée dans la synthèse du polypyrrole, à cause de sa facilité de mise en œuvre et au bon contrôle de la morphologie et de l'épaisseur. Le dépôt de PPy est fait sur une électrode conductrice par électropolymérisation du monomère pyrrole dans un milieu organique ou aqueux [59, 60]. Le choix du solvant est important, puisque il devrait être stable au potentiel d'oxydation (environ 1,2 V/ECS), à titre d'exemple, l'acétonitrile est très stable dans un large domaine de potentiel, c'est pourquoi il est souvent utilisé comme solvant [61]. L'électropolymérisation est commencée par l'oxydation d'un seul monomère et se termine par la formation du polymère (figure I.9), l'augmentation de la chaîne polymérique conduit à une diminution du potentiel d'oxydation.

Les travaux de Funt et al. et Waltman et al. [62, 63] ont montré que l'activation du

pyrrole se fait par formation des radicaux cations à la surface de l'électrode, et donc il est préférable d'utiliser différentes méthodes électrochimique comme la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie pour assurer une bonne activation du polymère. [64]

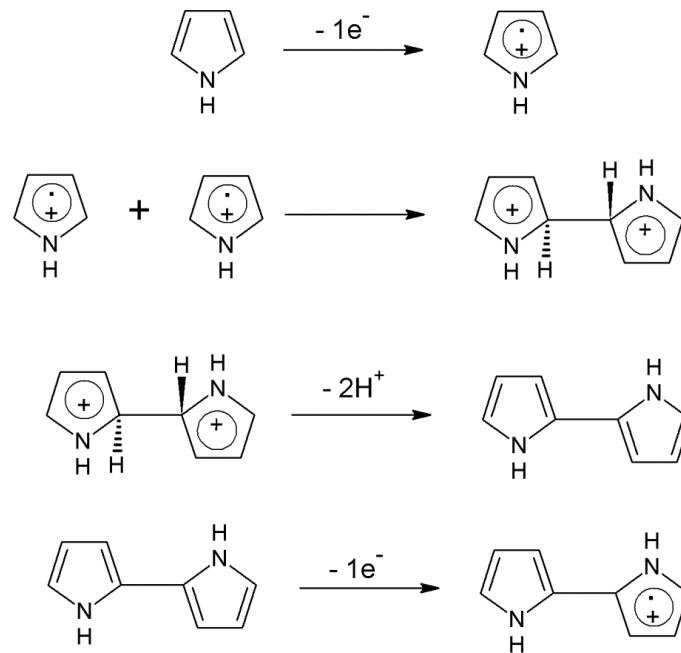


Figure I.9 : Mécanisme de synthèse du polypyrrole par voie électrochimique [62].

I-4-3 Polyaniline

Comme le PPy, la polyaniline (PAN) est un polymère conducteur. En général, la PAN est synthétisée dans l'eau pure sans atmosphère de gaz; toutefois, l'amélioration des propriétés de la PAN serait prometteuse pour des applications industrielles [65, 66, 67].

La polyaniline (PAN) peut être préparée à différents degrés d'oxydation. Il est connu pour sa stabilité, sa facilité de préparation et ses bonnes propriétés électrochimiques et électriques. En 1962, Mohilner et al. ont été parmi les premiers qui à faire la synthèse de la PAN par électropolymérisation de l'aniline [68]. Alors qu'en 1980, Mac Diarmid et al. ont prouvé que la PAN est un nouveau polymère conducteur [69]. La synthèse de la PANI est possible dans les deux milieux aqueux et organique. La PAN est préparée par la méthode chimique ou électrochimique [70, 71].

I-4-3-1 Synthèse de la PAN par la méthode électrochimique

Comme nous l'avons expliqué dans la partie synthèse du PPy, la PAN est ainsi préparée par électropolymérisation afin de former des films de polymères sur un substrat conducteur dans un milieu conducteur organique ou aqueux. La méthode d'électrodéposition nécessite l'emploi de trois électrodes, une électrode de travail sur laquelle on dépose le film de polymère, une contre électrode comme le platine pour assurer le passage du courant, une électrode de référence, pour mesurer le potentiel. Plusieurs méthodes électrochimiques sont possibles (galvanostatique, potentiostatique...) pour élaborer un film de polymère de bonne qualité et pour contrôler la morphologie du film formé (l'épaisseur, les pores,...) [72, 73, 74, 75, 76].

I-4-3-2 Synthèse de la PAN par la méthode chimique

La PAN synthétisée par cette méthode est sous forme de poudre de composition chimique très mal définie. Cette méthode nécessite une étape de purification afin d'éliminer les impuretés. La synthèse chimique de la PAN est basée sur une réaction d'oxydation chimique en utilisant le bromate de potassium ou l'iodate de potassium comme oxydant inorganique [77, 78, 79, 80, 81].

I-4-4 Application des polymères organiques conducteurs

Les polymères conducteurs ont un immense avantage d'être simples à synthétiser. Ils présentent une large gamme de conductivité électrique et peuvent atteindre les propriétés des métaux ($10^5 - 10^9$ S/cm) [82]. En plus de leur facilité de synthèse à moindre coût, ils ont un faible effet d'empoisonnement. Les polymères conducteurs ont de nombreuses applications telles que leur utilisation dans les cellules solaires modernes [83], dans les capteurs, dans la corrosion et dans la nanotechnologie. Des dispositifs de cellules solaires à base de couches minces de poly (o-toluidine) dopées dans l'acide ptoluène sulfonique, déposés sur des substrats n-Si ont été étudiées [84]. L'efficacité de conversion solaire était 2,55% pour des films ayant une épaisseur de 35 nm. Cette efficacité dépend de la morphologie et de l'épaisseur du film.

Un dépôt de polyaniline sur une surface d'un métal permet de diminuer le taux de corrosion d'un facteur de 100 fois [85, 86]. Les polymères conducteurs sont ainsi utilisés dans la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques [87-89], et dans le blindage électromagnétique [90,91].

I-5 OXYDE D'ÉTAÏN DOPE A L'INDIUM (ITO)

L'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO), est un verre semi-conducteur transparent. Il est composé de 10% de SnO_2 , et de 90 % d' In_2O_3 , il est transparent et incolore en couche minces [92]. L'ITO est très utilisé en industrie, il est insoluble dans l'eau, il est utilisé dans divers dispositifs électronique et optique comme support transparent ou comme couche antireflet pour la protection contre les champs électromagnétiques. L'ITO est ainsi utilisé dans la recherche comme support semi-conducteur afin de déposer des films en couches minces.

Puisque il est dopé par l'oxyde d'indium (In_2O_3), sa structure est proche de l' In_2O_3 . l'ITO se présente en deux formes: hexagonale ou cubique [93].

I-5-1 Propriétés physiques de l'ITO

Les propriétés d'ITO sont résumées dans le tableau suivant [94].

Tableau I.2 : propriétés physiques de l'ITO

Synonyme	Oxyde d'étain dopé à l'indium
Formule	ITO
Structure	Cubique, Hexagonale
Point de fusion	1900°C
Densité	7,14 g/cm ³

I-5-2 Propriétés électriques de l'ITO

Les propriétés électriques de l'ITO varient en fonction des paramètres de fabrication tels que la puissance de pulvérisation appliquée, le débit d'oxygène, la température, etc. La résistance de l'ITO diminue avec l'augmentation des lacunes d'oxygène, les lacunes d'oxygène créent des électrons libres dans l'ITO (l'absence d'oxygène crée deux électrons supplémentaires). Le dopage implique une augmentation de la densité de porteurs et une diminution de la largeur du gap. L'augmentation du nombre de lacunes d'oxygène conduit à une augmentation de la densité des porteurs et une diminution conséquente de la résistance (La concentration de porteurs est comprise entre 10^{20} et 10^{21} cm⁻³). Cependant, la résistance des films ITO augmente avec la diminution du débit d'oxygène [95]. L'ITO est un semi-conducteur de type n, il a un gap allant de 3,5 à 4,3 eV [94]. La résistivité électrique ρ est

comprise entre 10^{-3} et $10^{-4} \Omega cm$. Sa conductivité est assurée par les atomes d'étain et par les lacunes d'oxygène [96].

I-5-3 Propriétés optiques de l'ITO

Les propriétés optiques telles que la transmission et la réflexion sont mesurées par des spectrophotomètres fonctionnant dans les régions UV-VIS-IR. Dans la région infrarouge proche, l'interaction des électrons libres avec le rayonnement incident se produit en raison du nombre élevé d'électrons libres dans l'ITO. Cette interaction peut conduire à la polarisation du rayonnement à l'intérieur du matériau et donc, affectent la permittivité relative [97].

L'ITO présente une forte transmission (>85%) dans le spectre visible et infrarouge. L'ITO a un indice de réfraction de l'ordre de 1,7 à une longueur d'onde de 633 nm, sa transmission est importante dans la gamme entre 0,2 et 8 μm , son gap augmente si la densité des porteurs est supérieur à 10^{18} porteurs/cm³ [98,99].

I-5-4 Applications de l'ITO

- L'ITO est utilisé dans les domaines optiques, électroniques, mécaniques et énergétiques. Il est utilisé comme matériau transparent pour assurer la conductivité électrique du verre dans les dispositifs électroniques [100].

- L'ITO est utilisé comme un revêtement optique dans les miroirs chauds et dans les verres automobiles [101].

- Il est utilisé comme détecteurs à gaz et comme fenêtres d'avion [102].

- Il est utilisé comme conducteur transparent dans les dispositifs électroluminescents des écrans plats LCD (écran à cristaux liquides) [98, 99, 103].

I-6 NOTIONS SUR L'ELECTRODEPOSITION DES METAUX

L'électrodéposition est une méthode électrochimique qui permet de modifier la surface d'une électrode pour améliorer ses propriétés chimiques, physiques, optiques et électrochimiques. Cette modification donne à cette électrode de nouvelles propriétés telles que la conductivité, la surface spécifique, la porosité et l'esthétique.

Son principe est très simple, il suffit de réaliser un montage à trois électrodes et imposer une différence de potentiel pour avoir une source de courant. Le métal est déposé à la cathode selon la réaction de réduction suivante (M : métal) :

$$M^{n+} + n e^{-} \leftrightarrow M^0$$

I-6-1 Mécanismes de formation des dépôts

I-6-1-1 Transfert de masse

Le transfert des ions en solution est assuré par trois modes de transport différents :

- a) **La migration:** C'est le déplacement des ions en solution sous l'effet d'un gradient de potentiel (un champ électrique) entre deux électrodes.
- b) **La diffusion:** C'est le déplacement des ions en solution sous l'effet d'un gradient de concentration entre l'électrode et l'électrolyte.
- c) **La convection:** C'est un déplacement d'ions en solution sous l'effet d'un mouvement hydrodynamique dont les ions sont transférés par agitation mécanique par exemple [104].

I-6-1-2 Transfert de charge

Le transfert de charge est un phénomène purement électrochimique, dont les ions qui se trouvent à l'interface électrode-électrolyte (double couche électrochimique) sont alors adsorbés vers la surface de l'électrode pour faire transférer leurs charges [104].

I-7 ELECTRODES MODIFIEES

Une électrode modifiée est une électrode qui a subi un dépôt sur sa surface, ce dépôt va modifier les propriétés électrochimiques, chimiques et physiques de cette électrode qui donne une nouvelle électrode appelée « électrode modifiée ». Pour améliorer la réactivité d'une réaction électrochimique, il faut jouer sur la structure de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, afin de contrôler les propriétés physicochimiques de cette interface [105,106].

En 1973, Lane et al. [107] ont synthétisé la première électrode de platine modifiée par des dérivés éthyléniques déposés par adsorption. En 1975, Miller et al. [108] ont construit une électrode de carbone modifiée par le greffage covalent de quelques molécules pour activer la réaction de réduction de cétone. Moses et al. [109] ont développé un nouveau procédé de formation de liaisons covalentes entre les oxydes et les éléments à fixer sur la surface pour former une électrode modifiée. Après l'année 1980, les recherches se sont focalisées sur la préparation des électrodes modifiées par des éléments en multicouches.

I-7-1 Types d'électrodes modifiées

I-7-1-1 Electrode modifiée par un métal

C'est le cas d'un matériau modifié par un métal. En 1986, Pletcher et al. [110-112] ont élaboré une électrode de carbone vitreux modifiée par un dépôt homogène du nickel

métallique par méthode électrochimique. Cette électrode modifiée présente de bonnes activités et de reproductibilités (renouvellement de la couche de nickel et constant) avec la réaction d'hydrogénation.

I-7-1-2 Electrode modifiée par un polymère conducteur

Ce sont les électrodes modifiées les plus étudiées par les chercheurs. Ces électrodes modifiées ont subi une modification de leur surface par un polymère conducteur, qui est formé par oxydation électrochimique d'un monomère sur une surface métallique en multicouches. Le dépôt obtenu est uniforme, insoluble, stable chimiquement et fortement adhérent sur la surface. Le polymère conducteur déposé peut contenir des fonctions, comme les hétérocycles dans le cas du pyrrole et les groupements aromatiques dans le cas de l'aniline [113-115].

Certains travaux de recherches se sont basés sur l'incorporation de particules métalliques dans un film de polymère conducteur pour améliorer leur stabilité chimique et leurs propriétés électriques comme la conductivité.

Chikouche et al, ont étudiée l'effet d'électrodéposition du cuivre sur la surface d'une électrode de silicium modifiée par un dépôt de polypyrrole. Pour un potentiel appliqué de -1,2V, le polypyrrole présente une conductivité élevée et les particules de cuivre sont électrodéposées en grandes quantités (12,44%). L'image MEB montre que la surface de polypyrrole est occupée de façon homogène par les particules de cuivre. L'électrode composite (Si/PPy/Cu) est utilisée pour catalyser la réaction de réduction d'hydrogène. Il a été constaté qu'une fois le cuivre déposé est présent avec des quantités considérables, la réduction du proton se produit facilement [116]. L'incorporation des particules métalliques dans la matrice polymérique augmente considérablement la surface spécifique et l'efficacité catalytique du matériau. Cette électrode modifiée est élaborée généralement en deux étapes, la première est une électropolymérisation du monomère sur le support métallique et la deuxième est une incorporation des particules métalliques formées par réduction [117, 118, 119, 120, 121, 122]. L'électrode modifiée formée rassemble les propriétés conductrices et structurales du polymère conducteur et du métal [118,120].

Les électrodes modifiées sont utilisées dans plusieurs domaines comme : l'électrocatalyse et l'électronique.

I-8 MATERIAUX D'ELECTRODES A BASE D'UN POLYMERE CONDUCTEUR- (MnO₂ Ou Mn)

Au cours des dix dernières années, la recherche s'est poursuivie à grande échelle pour les nouveaux matériaux composites à base de polymères qui contiennent du manganèse (II) qu'il soit oxydé ou réduit. Parmi les travaux effectués on peut citer ceux réalisés par Bahloul et al. [123] qui consistent en la fabrication et la caractérisation d'une cathode composite de polybithiophène formé sur le dioxyde de manganèse électrolytique (PBTh / γ -MnO₂) comme nouvelle électrode positive dans des cellules Zn // γ -MnO₂. Les propriétés électrochimiques ont été caractérisées par différentes méthodes comme la voltamétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance, la spectroscopie FTIR et les mesures magnétiques. Cette cathode a donné de bonnes performances de décharge avec le MnO₂ modifié, qui présente une meilleure matière active et une augmentation de la capacité cellulaire ($I=2\text{mA}/\text{cm}^2$). Dans la même année, Ramchandra et al. [124] ont utilisé les caractéristiques catalytiques des nanostructures de MnO₂ pour catalyser le processus de réduction de l'O₂ (La taille du catalyseur et les cations présent dans les nanostructures de MnO₂). Une capacité de décharge aussi élevée que 1917mAh g⁻¹ est observée pour le α -MnO₂ avec un diamètre de 25 nm.

En 2012, Ryota Inoue et al [125] ont préparé le dioxyde de manganèse en couches de type busérite sur un substrat de Pt par dépôt anodique de birnessite intercalé avec des cations tétrabutylammonium. Cette modification à améliorer l'activité électrochimique du film et à augmenter le nombre de pas et de l'intervalle. Ce comportement s'est accompagné d'une transformation morphologique irréversible du film de MnO₂. Ils ont fabriqué une cellule hybride à partir de ce film optimisé et de charbon qui est cyclé de manière réversible dans la plage de tension de 0,0 à +1,8 V et présente une densité d'énergie de 1,1 Wh kg⁻¹.

La synthèse de γ -MnO₂ a été effectuée par procédé hydrothermique et a été étudié comme matériau d'électrode dans un supercondensateur asymétrique aqueux. L'électrode modifiée est formée par déposition de polypyrrole sur les particules de γ -MnO₂ [126]. Les matériaux composites (PPy/MnO₂) ont été caractérisés par différentes méthodes dont la voltamétrie cyclique, la chronoampérométrie, la diffractométrie des rayons X et les mesures BET. Ces films ont montré une augmentation des capacités spécifiques, offrant la possibilité d'application de ces derniers dans des supercondensateurs.

D'autre part, un polymère de coordination en couches (Layered Coordination Polymer) à base de manganèse ([Mn- (tfbdc) (4,4'-bpy) (H₂O)₂], Mn-LCP) à structure microporeuse a

été synthétisé par Qi liu et al. [127]. Le Mn-LCP a été caractérisée par l'analyse élémentaire, la spectroscopie IR, l'analyse thermogravimétrique, l'analyse de la structure monocristalline aux rayons X et la diffraction des rayons X sur poudre. Les données montrent que l'électrode Mn-LCP présente une capacité élevée irréversible dans le premier processus de décharge et une capacité de stockage réversible du lithium allant jusqu'à 390 mA h/g à partir du quatrième cycle. Ce nouveau matériau d'électrode a été utilisé dans les batteries lithium-ion.

En 2015, Jia-Wei Wang et al. [128] ont fabriqué un composite MnO_2 /charbon actif (AC) à haute performance électrochimique par une nouvelle méthode de synthèse (méthode d'oxydation par greffage). Des décharges galvanostatiques et des mesures d'impédance électrochimique ont été utilisées pour examiner les performances électrochimiques par rapport au matériau composite MnO_2 /AC préparé par la méthode en phase liquide. Les résultats ont démontré que la nouvelle méthode présentait une capacité spécifique beaucoup plus élevée qui va jusqu'à $332,6 \text{ F g}^{-1}$ à une vitesse de balayage de 2 mV s^{-1} .

En 2016 Mery et al. [129] ont synthétisé une électrode amorphe à base d'oxyde de manganèse (MnO_2) pour des applications dans les supercondensateurs. Différents matériaux d'oxyde de manganèse ont été synthétisés à partir de la réduction de KMnO_4 dans différents milieux tels que l'éthanol ou le diméthylformamide (DMF). Plusieurs supercondensateurs asymétriques ont été assemblés et étudiés en utilisant du MnO_2 amorphe comme électrode positive et de l'oxyde de graphène comme électrode négative. Ces systèmes asymétriques présentent une densité de courant de 1 A g^{-1} avec une tension de fonctionnement de 2 V .

Électropolymérisation des films composites PBTh – MnO_2 sur des substrats en verre d'oxyde d'indium étain (ITO) a été mené par Zouaoui et al. [130], à partir d'une solution du bithiophène en présence des particules de $\beta\text{-MnO}_2$ dispersées dans la solution électrolytique. La présence du dioxyde de manganèse a modifié la morphologie et les propriétés du polybithiophène. Ces films ont montré une augmentation significative des photo-courant (trois fois), qui sont peut être utilisés comme nouveau matériau actif dans les cellules solaires.

Pour étudier le comportement électrochimique d'un complexe de manganèse (II) $[\text{Mn}^{2+}(\text{acide thiophényl-2-carboxylique})_2(\text{triéthanolamine})]$, Sophia Karastogianni et al. [131] ont utilisé la voltampérométrie différentielle à impulsions et la voltamétrie pulsée cyclique et différentielle avec une électrode à pâte de carbone. La méthode voltampérométrique à impulsion différentielle de stripage par adsorption a été développée pour la détermination du

complexe de manganèse (II). Cette étude montre que l'électrode ne fonctionne qu'à des potentiels positifs.

Une autre méthode de préparation du matériau composite a été effectuée par Hamayun Khan et al. [132], ils ont synthétisés des composites polypyrroles (PPy) et PPy/MnO₂ en utilisant une méthode de polymérisation par oxydation chimique modifiée dans un milieu aqueux. Les résultats de caractérisation ont confirmé la synthèse des matériaux composites de nature amorphe et cristalline. Tous les composites ont montré des caractéristiques améliorées par rapport au PPy et la résistance électrique des composites a diminué avec l'augmentation des teneurs en MnO₂ en raison de l'augmentation de leur cristallinité et du dopage par le PPy. Les matériaux étaient de nature semi-conductrice; donc les composites synthétisés ont toutes les caractéristiques d'un matériau de détection typique.

En 2018 aussi Ritu P. Mahore et al. [133] utilisent la même méthode de préparation des composites dans les supercondensateurs mais avec différents pourcentages en poids. Les nanocomposites de polypyrrole/dioxyde de manganèse (PPy/MnO₂) ont montré une excellente augmentation de la capacité spécifique en tant que candidats potentiels pour les électrodes du supercondensateur. La composition à 10% de MnO₂ dans tous les nanocomposites PPy / MnO₂ synthétisés a montré la plus petite résistance de transfert de charge et la capacité spécifique (385 F/g) la plus élevée par rapport aux autres compositions.

En 2019 Shivakumara et al. [134] ont préparé des nanocomposites à base de dioxyde de manganèse /polypyrrole (MnO₂/ PPy) par un procédé simple en utilisant du pyrrole et une solution aqueuse de KMnO₄. Ils ont étudié l'effet de la température sur la structure, la morphologie, la surface spécifique et la capacité électrochimique des nanocomposites. La capacité de décharge du nanocomposite (MnO₂/PPy) préparée par cette méthode est de 290 F g⁻¹ à une densité de courant de 0,5 A g⁻¹.

El-Khodary et al. [135] ont fabriqué une électrode nanocomposite à base de MnO₂ modifié par le polypyrrole et l'oxyde de graphène réduit par un procédé de polymérisation oxydative en présence de nanotubes de carbone (NTC) (Py @ MnG2). Cette électrode nanocomposite a été étudiée comme matériau d'électrode dans un électrolyte aqueux de KCl par voltampérométrie cyclique. Le supercondensateur asymétrique (SCA) a été formé avec le Py@MnG2 comme électrode positive et l'oxyde de graphite à micro-ondes réduit (MrGO) comme électrode négative. La cellule SCA fabriquée a montré une densité d'énergie élevée de 11,22Wh Kg⁻¹, une capacité spécifique maximale de 31.55 Fg⁻¹, une bonne densité de

puissance de 807.67 W kg^{-1} avec une bonne stabilité de cyclage (78,42 %) après 1000 cycles à 200 mVs^{-1} .

Les nanocomposites MnO_2 /nanotubes de carbone mésoporeux dopé à l'hétéroatome (HMCNT) ont été synthétisées par Hong et al. [136], avec une structure poreuse et tridimensionnelle. Elles ont été synthétisées avec succès en utilisant un traitement de coprécipitation chimique facile en une seule étape. Les HMCNT améliorent la croissance des particules de MnO_2 dans le composite et jouent le rôle d'un canal conducteur pour améliorer les performances électrochimiques du composite. La capacité spécifique du matériau composite a été considérablement améliorée ($257,4 \text{ F/g}$ à $0,2 \text{ A/g}$). Lorsque la teneur en HMCNT dans le composite est de 25%, la capacité spécifique de l'électrode composite atteint la valeur maximale. Les performances électrochimiques améliorées du matériau composite MnO_2 /HMCNT ont fait un matériau d'électrode prometteur pour une application dans les supercondensateurs et d'autres dispositifs de stockage d'énergie.

En 2020 Chengqiang et al. [137] ont développé des nanocristaux de Co_3O_4 ancrés dans l' MnO_2 pour améliorer les performances des batteries métal-air. Ils ont procédé à une réaction de réduction de l'oxygène pour tester l'activité catalytique des nanocristaux. Les batteries zinc-air et aluminium-air ont été assemblées à l'aide du catalyseur hybride de nanotiges $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ dans une cathode à air, qui a délivré une densité de puissance maximale de 43 mW cm^{-2} dans une batterie zinc-air et 116 mW cm^{-2} en batterie aluminium-air.

Puisque le dioxyde de manganèse est un catalyseur peu coûteux pour la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) en milieu alcalin, Haixiang Sun et al. [138] ont préparé l' MnO_2 amorphe mélangé avec des nanotubes de carbone dopés avec des nanoparticules d'argent pour étudier les performances catalytiques de cette électrode modifiée. Les résultats expérimentaux montrent que les performances de l' MnO_2 amorphe sont légèrement inférieures à celles du $\beta\text{-MnO}_2$, qui est peut-être dû à l'absence de l'activité catalytique à l'état amorphe. Cependant, l'ajout de nanotubes de carbone avec les nanoparticules d'argent améliore considérablement les propriétés catalytiques de l' MnO_2 amorphe.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] C. Kittel, physique de l'état solide, Paris : Dunod, 2007.
- [2] Y. V. P. V. A. Myamlin, Electrochemistry of Semiconductors, New York: Plenum Press, 1967.
- [3] H. G. G. Ertl, *ibid.*, chap.7.
- [4] R. H. P. M. L. M. D. John W. Hill, Chimie générale, Paris.: renouveau pedagogique Inc, 2002.
- [5] P. p. l. g. d. t. s. l. r. p. l. q. d. l'eau, «Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada,» chez *Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement (CCME)*, Canada, mars 1987.
- [6] J. F. G. M. C. P. J.-L. V. Bernard DUBOIS, «MANGANÈSE,» Encyclopædia Universalis, Paris, 2021.
- [7] M. J. N. Pourbaix et N. d. Zoubov, Atlas d'équilibres électrochimiques, Paris : Gauthier-Villars: Publication du Centre belge d'étude de la corrosion "Cebelcor.", 1963.
- [8] P. Pascal, Traité de chimie minérale, Paris : Masson,, 1931-1934.
- [9] G. J. B. e. S. W. Donne, «Electrochemical kinetic behaviour of the aqueous manganese dioxide electrode,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 35, p. 437–443, 2005.
- [10] J. E. Post, «Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance,» *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 96, pp. 3447-3454, 1999.
- [11] E. Chalmin, «CARACTÉRISATION DES OXYDES DE MANGANÈSE EN TANT QUE PIGMENT NOIR DANS LES PEINTURES PARIÉTALES PRÉHISTORIQUES,» Université de Marne-La-Vallée, 2000.
- [12] S. D. & S. G. M. Devenney, «Application of Combinatorial Methodologies to the Synthesis and Characterization of Electrolytic Manganese Dioxide,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 34, p. 643–651, 2004.

- [13] Zhang.Qiuhua, «Syntheses of manganese oxides by using microwave heating and conventional heating.,» *Syntheses of nanosize materials*, 2001.
- [14] S. C. & L. H. Zhang. X, «Preparation of γ -MnO₂/carbon composite material by a wet chemical method.,» *Materials Research Bulletin*, vol. 36, pp. 541-546, 2001.
- [15] R. G. a. U. Lcucnkrgr, *Hefu.Chim.Acta*, vol. 52, p. 2333, 1969.
- [16] K. I. M. N. e. R. F. H. Tamura, «Incorporation of Impurity Metal Ions in Electrolytic Manganese Dioxide.,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 141, p. 2035, 1994.
- [17] R. B. Y. Z. L. & S. T. Ma, «Layered MnO₂ Nanobelts: Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Measurements.,» *Advanced Materials*, vol. 16, n° %111, p. 918–922, 2004.
- [18] R. N. R. e. R. G.Reddy, «Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO₂ electrochemical capacitor electrode material.,» *Journal of Power Sources*, vol. 132, n° %11-2, pp. 315-320, 2004.
- [19] J. H.Kahil, «Modification des concentrations cationiques à l'interface MnO₂- γ -noir d'acétylène au cours d'une réduction cathodique: Cas d'un électrolyte salin.,» *Surface Technology*, vol. 20, n° %13, pp. 181-192, 1983.
- [20] B. D. R. & K. D. V. Desai, «Applicability of four recent models to the discharge behaviour of different phases of MnO₂ in alkaline and acidic/neutral electrolytes.,» *Journal of Applied Electrochemistry* , vol. 18, p. 62–74, 1988.
- [21] S. S. A. & M. N. Rodrigues, «A cyclic voltammetric study of the kinetics and mechanism of electrodeposition of manganese dioxide.,» *ournal of Applied Electrochemistry* , vol. 28, p. 1235–1241, 1998.
- [22] R.L.PaulA.Cartwright, «The mechanism of the deposition of manganese dioxide: Part II. Electrode impedance studies.,» *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 201, n° %11, pp. 113-122, 1986.
- [23] J.-Ph.Petitpierre1Ch.ComninellisE.Plattner, «Oxydation Du MnSO₄ en dioxyde de manganese dans H₂SO₄ 30%,» *Electrochimica Acta*, vol. 35, n° %11, pp. 281-287, 1990.
- [24] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2004.

- [25] B. Botiger. Chem. Centm; (1880) 351.
- [26] Berthier. Ann. Ch.Ph. [2], 20 (1822)187.
- [27] Wadsley et Walkley. Rev. Pure et appl. Chem. (Australia).1 n° 3 (1951) 203.
- [28] M. Pourbaix, atlas d'équilibre électrochimique à 25°, Ed.G.Villars, PARIS (1963).
- [29] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, j. Chem. Soc., Chem. Commun. 578 (1977).
- [30] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, Chemical Communications 1979, 14, 635.
- [31] 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.
- [32] M. Salmon, K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, M. Krounbi, Journal of polymer science Part C, Polymer Letters 1982, 20, 187.
- [33] A. Pron, Z. Kucharski, C. Budrowski, M. Zagorska, S. Krichene, J. Suwalski, G. Dehe, S. Lefrant, Journal of Chemical Physics 1985, 83, 5923.
- [34] H. S. Nalwa, L. R. Dalton, W. F. Schmidt, J. G. Rabe, Polymer Communications 1985, 26, 240.
- [35] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Handbook of Conducting Polymers Second Edition, 1998, by Marcel Dekker, INC.
- [36] O. Hammerich, V. D. Parker, Adv. Phys. Org. Chem. Vol20, 1984, p 55-65.
- [37] J. Guay, A. Diaz, R. Wu, J.M. Tour, J. Am. Chem. Soc., 1993,115, 1869-1874.
- [38] T. Inoue, T. Yamase, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 985-990 (1983).
- [39] J. Heinze, Syntetic Metals, 41-43 (1991) 297-308.
- [40] J. Perjza, I. Lundestrom, T. Skotheim, J. Electrochem. Soc.,Vol. 129 N°. 8 (1982) 1685.
- [41] J. Heinze, Electronically conducting polymers. Topic in Current Chemistry, Electrochemistry IV Vol. 152. 1990, Springer-Verlag, p. 1-47.
- [42] M. S. Freund, Self-doped conducting polymers, Ed. John Wiley and Sons Ltd. (2007).
- [43] N. Toshima, O. Ihata, Synthetic Metals, 79 (1996) 165.
- [44] Y. X. Zhao, K. F. Ren, Y. X. Sun, Z. J. Li, J. Ji, RSC Advances, 4 (2014) 24511.

- [45] S. Lee, Y. Lee, M.-S. Cho, J.-D. Nam, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 4722.
- [46] X. Wan, N. Xu, G. Xue, *Macromolecules* 36 (2003) 276.
- [47] A. Vaitkuvienė, V. Kasetas, J. Voronovic, G. Ramanauskaitė, G. Biziulevičienė, A. Ramanavičienė, A. Ramanavicius, *J. Hazard. Mater.* 250 (2013) 167.
- [48] H. Nguye Thi Le, B. Garcia, C. Deslouis, Q. Le Xuan, *Corrosion protection and conducting polymers: polypyrrole films on iron*, *Electrochimica Acta* Volume 46, Issues 26–27, 24 August 2001, Pages 4259-4272
- [49] J. V. Thombare, S. K. Shinde, G. M. Lohar, U. M. Chougale, S. S. Dhasade, H. D. Dhaygude, B. P. Relekar, V. J. Fulari, *Journal of Semiconductors* 35 (2014) 063001.
- [50] S. A. Chen, C. C. Tsai, *Macromolecules* 26 (1993) 2234.
- [51] Y. Wei, J. Tian, A. G. MacDiarmid, J. G. Masters, A. L. Smith, D. Li, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 7 (1994) 552.
- [52] A. Ohtani, T. Shimadzu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62 (1989) 234.
- [53] A. Angel, L. Alessandri, *Gazzetta*, 3 (1916) 283.
- [54] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 635.
- [55] G. B. Street, T. C. Clarke, R. H. Geiss, V. Y. Lee, A. Nazzari, P. Pfluger, J. C. Scott, *Journal de physique, Colloque C3, supplément au n 06, Tome 44, juin 1983.*
- [56] T. Kazuyoshi, S. Tokushige, T. Michio, *Synthetic Metals*, 30 (1989) 271.
- [57] J. Lei, Z. Cai, C. R. Martin, *Synthetic Metals*, 46(1992) 53.
- [58] Y. Shen, M. Wan, *Synthetic Metals*, 96 (1998) 127.
- [59] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.* 29 (2000) 283.
- [60] J. Rodriguez, H. J. Grande, T. F. Otero, Ed. H. S. Nalwa, vol. 2, John Wiley & Sons, New York (1997) 415.
- [61] A. J. Bard, L. R. Faulkner, John Wiley & Sons, Hoboken (2007).
- [62] B. L. Funt, A. F. Diaz, Ed. H. Lund, Marcel Dekker, (1991) 1337.
- [63] R. J. Waltman, J. Bargon, *Tetrahedron* 40 (1984) 3963.
- [64] K. Doblhofer, K. Rajeshwar, T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds

- (Eds.), Marcel Dekker, (1998) 531.
- [65] Eftekhari, A.; Li, L.; Yang, Y. Polyaniline supercapacitors. *J. Power Sources* 2017, 347, 86–107.
- [66] Li, P.; Zhang, D.; Xu, Y.; Ni, C.; Shi, G.; Sang, X.; Cong, H. Hierarchical porous polyaniline supercapacitor electrode from polyaniline/silica self- aggregates. *Polym. Int.* 2018, 67, 1670–1676.
- [67] Sumboja, A.; Tefashe, U.M.; Wittstock, G.; Lee, P.S. Investigation of charge transfer kinetics of polyaniline supercapacitor electrodes by scanning electrochemical microscopy. *Adv. Mater. Interfaces* 2015, 2, 1400154.
- [68] Mohilner, D.M.; Adams, R.N.; Argersinger, W.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 3618–3622.
- [69] Alan G. MacDiarmid and Arthur J. Epstein., Polyanilines: a novel class of conducting polymers., *Chem. Soc.*, 1989,88, 317-332
- [70] M. Lapkowski, *Synth. Met.*, 35 (1-2) 1990) 183.
- [71] A.A. Syed, M.K. Dinesan "Review: polyaniline - a novel polymeric material" *Talanta*, 38 (8) (1991) 815.
- [72] D.Oukil, « Préparation d'un capteur électrochimique à base d'une électrode de fer modifiée par un film de PPy/Fe(CN) 6^{-3} . Application à la détection de l'acide ascorbique et de l'acide urique », Thèse de doctorat, Université A.Mira, Béjaia (Juin 2007).
- [73] B.P. Jelle, G. Hagen, R. Oedegaard, *Electrochim.Acta*, 37 (8) (1992) 1377.
- [74] Z. Mandic, L. Duic, F. Kovacicek, *Electrochim.Acta*, 42 (9) (1997) 1389.
- [75] K. Koziel, M. Lapkowski, *Synth. Met.*, 55 (2-3) (1993) 1011.
- [76] C.Q. Cui, L.H. Ong, T.C.Tan, J.Y. Lee, *Electrochim. Acta*, 38 (10) (1993) 1395.
- [77] C.Q. Cui, L.H. Ong, T.C.Tan, J.Y. Lee, *J. Electroanal. Chem*, 346 (1-2) (1993) 477.
- [78] N. D.Debarnot, P. F. Epailard, Polyaniline as a New Sensitive Layer for Gas Sensors. *Anal. Chim. Acta*, 2003, 475, 1–15.
- [79] Boyle, A.; Penneau, J.F.; Geniès, E.; Riekkel, C. The Effect of Heating on Polyaniline Powders Studied by Real-Time Synchrotron Radiation Diffraction, *Mass*

- Spectrometry and Thermal Analysis. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 1992, 30, 265–274.
- [80] Syed, A.A.; Dinesan, M.K. Review: Polyaniline-A Novel Polymeric Material. *Talanta*, 1991, 38, 815–837.
- [81] M. Coulibaly, M. ELRhazi, « Les polymères conducteurs » Technologie de laboratoire –N°12 (Décembre 2008).
- [82] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee, *Progress in Polymer Science*, Volume 34, Issue 8, (2009), 783-810.
- [83] B. Wessling, *Synthetic Metals*, 93, (1998), pp 143.
- [84] Kareema Ziadana, *Conducting Polymers Application*, In book: *New polymer for special applications* (pp.1-26)Chapter: Ch1Publisher: IntectEditors: Ailton de Souza Gomes.
- [85] T. Nakajima, T. Kawagoe, *Synthetic Metals*, 28 (1989) 629.
- [86] B. Wessling, *Synthetic Metals*, 93, (1998), pp 143.
- [87] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Advanced materials* 15, (2003), pp 917.
- [88] A. Babel, S. A. Jenekhe, *Journal of Physical Chemistry B* 107, (2003), pp 1749.
- [89] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaró, *IBM Journal of Research and Development*, 45, (2001), 11.
- [90] J. Joo, A. J. Epstein, *Applied Physics Letters* 65, (1994), 2278.
- [91] M. A. Soto-Oviedo, O. A. Araujo, R. Faez, M. C. Rezende, M-A. De Paoli, *Synthetic Metals*, 156, (2006), 1249–1255.
- [92] S. Li, M. Tian, Q. Gao, M. Wang, T. Li, Q. Hu, X. Li, and Y. Wu, *Nanometre- thin indium tin oxide for advanced high-performance electronics*, *Nature Mater.* (2019), Vol. 18, pp. 1091-1097.
- [93] F. Hadjersi, *Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF, Effet du recuit*, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas – Sétif 1, (2011).
- [94] D. Vaufrey, *Réalisation d’OLED à émission par la surface : Optimisation de structures*

- ITO/semiconducteurs organiques, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, (2003).
- [95] Hadi Askari, Hamidreza Fallah, Mehdi Askari, Mehdi Charkhchi Mohmmadieyh, Electrical and optical properties of ITO thin films prepared by DC magnetron sputtering for low-emitting coatings, September 2014 SourceXiv
- [96] L. Gupta, A. Mansingh and P. K. Srivastava, Band gap narrowing and the band structure of tin-doped indium oxide films, *Thin Sol. Films* (1989), Vol. 176, pp. 33-44.
- [97] H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*, Institute of Physics Publishing, Bristol, 1995 ; M. Bender, W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberger, B. Ocker, J. Stollenwerk, *Thin Solid Films* 326 (1998) 72 ; I. Hamberg, C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys* 60 (11) (1986) R123
- [98] L. Gupta, A. Mansingh and P. K. Srivastava, Band gap narrowing and the band structure of tin-doped indium oxide films, *Thin Sol. Films* (1989), Vol. 176, pp. 33-44.
- [99] H. Han, D. Adams, J.W. Mayer, T.L. Alford, Characterization of the physical and electrical properties of Indium tin oxide on polyethylene naphthalate, *J. Appl. Phys.* (2005), Vol. 98, N°083705.
- [100] Erie H. Morales, Ulrike Diebold, *Applied physics letters* 95 (2009) 253105.
- [101] A. El Hichou, A. Kachouane, J. L. Bubendorff, M. Addou, J. Ebothe, M. Troyon, A. Bougrine, *Thin Solid Films* 458 (2004) 263–268.]
- [102] M.T. Bhatti, A.M. Rana, A.F. Khan, M.I. Ansari, *Pakistan Journal of Applied Sciences* 2(5) (2002) 570-573.
- [103] S. De Wolf, A. Descoedres, Z.C. Holman, C. Ballif, High-efficiency silicon heterojunction solar cells: A review, *Green* (2012), Vol. 2, pp. 7-24.
- [104] YM. Azri, Thèse de doctorat « Contribution à l'étude de l'incinération des polluants organiques par le procédé d'électrooxydation directe et indirecte sur électrodes modifiées », Université des Sciences et de la Technologie d'oran (2015).
- [105] A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakaw, *Chemica. Scripta*; 17,115 (1981) 120.
- [106] J. Prejza, I. Lundstrom, T. Skotheim, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1685 (1982) 1689.

- [107] R.F. Lane et A.T. Hubbard ; J. Phys Chem., 77 (1973) 1411.
- [108] B.F. Watkins, J.R. Behling, E. Kariv et L.L. Miller ; J. Amer.Chem.Soc., 97 (1975) 3549.
- [109] R. Moses, L. Wier et R.W. Murray ; Anal. Chem., 47 (1975) 1882.
- [110] A. Zouaoui ; Thèse de magister, Université de Sétif (1991).
- [111] L. Troost ; Elementaire de chimie, Paris.
- [112] F. Revrchon ; Techniques d'ingénieur, Génie chimique des matériaux usines Parie, J5.
- [113] A. MERZ, electrochemistry, IV, Topics in current chemistry., 152, editeur E. Stechan, Springer verlag Berlin., (1990) 90.
- [114] M. KANEKO et D. WHOLE; electrochemistry IV, Advances in polymer sciences, Springer, Berlin. 84 (1988)141.
- [115] H. D. A BRUNA, Coord. Chem. Reve., 86 (1988) 135.
- [116] imene chikouche, ali sahari, ahmed zouaoui and ameur zegadi, electrodeposition of copper onto polypyrrole films: application to proton reduction, Surface Review and Letters, Vol. 23, No. 01, 1550086 (2016)
- [117] A. Mourato, A. S. Viana, J. P. Correia, H. Siegenthaler, L.M. Abrantes, ElectrochimicaActa 49 (2004) 2249-2257.
- [118] M. Ocyra, M. Ptasinska, A. Michalska, K. Maksymiuk, E. A. H. Hall, Journal of Electroanalytical Chemistry 596 (2006) 157-168.
- [119] X. Huang, Y. Li, Y. Chen, L. Wang, Sensors and Actuators B 134 (2008) 780-786.
- [120] A. Mourato, S.M. Wong, H. Siegenthaler, L. M. Abrantes, Journal of Solid State Electrochemistry 10 (2006) 140-147.
- [121] M. Ilieva, V. Tsakova, Synthetic Metals 141 (2004) 281-285.
- [122] S. Harish, J. Mathiyarasu, K. L. N. Phani, V. Yegnaraman, Journal of Applied Electrochemistry 38 (2008) 1583-1588.
- [123] A. Bahloul , B. Nessark , N.-E. Chelali , H. Groult , A. Mauger, C.M. Julien. Solid State Ionics 204-205 (2011) 53-60.
- [124] R. S. Kalubarme, M.-S. Cho, K.-S. Yun, T.-S. Kim, et C.-J. Park, « Catalytic

- characteristics of MnO_2 nanostructures for the O_2 reduction process », *Nanotechnology*, vol. 22, n° 39, p. 395402, sept. 2011.
- [125] R. Inoue et M. Nakayama, « Fabrication of a Hybrid Capacitor Composed of Vertically-Aligned Multilayered Manganese Oxide Film », *ECS Trans.*, vol. 41, n° 22, p. 83-93. 2012.
- [126] A. Bahloul *et al.*, « Polypyrrole-covered MnO_2 as electrode material for supercapacitor », *J. Power Sources*, vol. 240, p. 267-272, oct. 2013.
- [127] Q. Liu *et al.*, « Manganese-Based Layered Coordination Polymer: Synthesis, Structural Characterization, Magnetic Property, and Electrochemical Performance in Lithium-Ion Batteries », *Inorg. Chem.*, vol. 52, n° 6, p. 2817-2822, mars 2013.
- [128] J.-W. Wang, Y. Chen, et B.-Z. Chen, « A Synthesis Method of MnO_2 /Activated Carbon Composite for Electrochemical Supercapacitors », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, n° 8, p. A1654-A1661, 2015.
- [129] A. Mery, F. Ghamouss, C. Autret, D. Farhat et F. Tran-Van. *Journal of Power Sources* 305 (2016) 37- 45.
- [130] H. Zouaoui *et al.*, « Electro-synthesis, characterization and photoconducting performance of ITO/polybithiophene- MnO_2 composite », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 208, p. 29-38, juin 2016.
- [131] S. Karastogianni et S. Girousi, « Electrochemical Behavior and Voltammetric Determination of a Manganese(II) Complex at a Carbon Paste Electrode », *Anal. Chem. Insights*, vol. 11, p. ACIS32150, janv. 2016.
- [132] H. Khan, K. Malook, et M. Shah, « Polypyrrole/ MnO_2 composites: synthesis, structural and electrical properties », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, n° 11, p. 9090-9098, juin 2018.
- [133] R. P. Mahore, D. K. Burghate, S. B. Kondawar, A. P. Mahajan, et D. V. Nandanwar, « Polypyrrole/ MnO_2 nanocomposites as potential electrodes for supercapacitor », *Adv. Mater. Lett.*, vol. 9, n° 8, p. 538-543, août 2018.
- [134] S. Shivakumara, N. Munichandraiah. *Journal of Alloys and Compounds*; 787(2019) 1044-1050.

- [135] S. A. El-Khodary, I. S. Yahia, H. Y. Zahran, et M. Ibrahim, « Preparation of polypyrrole-decorated MnO₂/reduced graphene oxide in the presence of multi-walled carbon nanotubes composite for high performance asymmetric supercapacitors », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 556, p. 66-74, mars 2019.
- [136] S. Hong, X. Huang, H. Liu, et Z. Gao, « In Situ Chemical Synthesis of MnO₂/HMCNT Nanocomposite with a Uniquely Developed Three-Dimensional Open Porous Architecture for Supercapacitors », *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 29, n° 5, p. 1587-1596, sept. 2019.
- [137] C. Cui *et al.*, « Co₃O₄ nanoparticles anchored in MnO₂ nanorods as efficient oxygen reduction reaction catalyst for metal-air batteries », *J. Alloys Compd.*, vol. 814, p. 152239, janv. 2020.
- [138] Haixiang Sun, Zhengfei Hu, Cheng Yao, Jiasheng Yu, Zexu Du. *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 080539.

CHAPITRE II :

Méthodes électrochimiques

Ce chapitre est divisé en trois parties. La première est consacrée à la présentation de la nature des produits chimiques, les électrodes et la cellule utilisés au cours de ce travail, dans la deuxième partie nous présentons les techniques électrochimiques telles que la voltammétrie cyclique (VC), la chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) suivi des méthodes d'analyses comme la microscopie électronique à balayage (MEB), (EDX), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectrométrie infrarouge (IR).

II-1 Conditions expérimentales

II-1-1 Cellule électrochimique

Les études électrochimiques (voltammétrie cyclique et chronoampérométrie) et spectroscopiques d'impédances ont été effectuées dans une cellule à un seul compartiment de volume 10 ml. Dans l'étude de pile nous avons utilisé une cellule à deux compartiments.

Le système conventionnel à trois électrodes a été utilisé pour l'enregistrement des courbes de voltammétrie cyclique, de spectroscopie d'impédance et pour la préparation des échantillons pour analyse.

L'électrode de travail est une plaque d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO), ou un disque de platine.

L'électrode de référence utilisée en milieu organique et en milieu aqueux est une électrode au calomel saturée en KCl (ECS) (Tacussel C10).

L'électrode Auxiliaire (contre électrode) choisie dans notre étude est un fil de platine inoxydable.

La cellule électrochimique est connecté à un potentiostat/galvanostat Voltalab de type PGZ 301 (Radiomètre Analytique) assisté par ordinateur. Le choix de la méthode, le traitement des données et les courbes sont effectuées à l'aide d'un logiciel le voltamaster 4. Le montage électrochimique est représenté dans la figure (1).

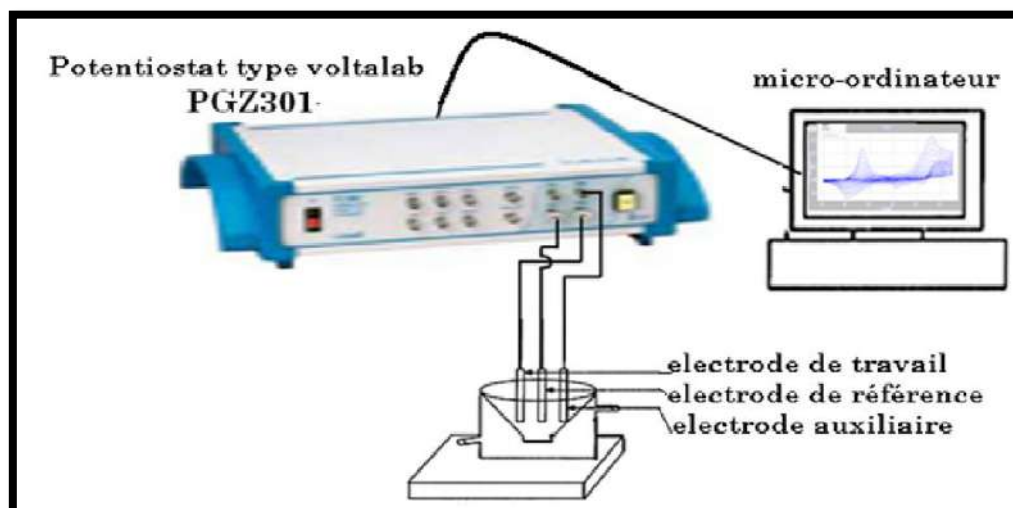


Figure II.1 : Schéma de montage expérimental du système électrochimique.

II-1-2 Solvants et électrolyte support

Le solvant utilisé en milieu organique est l'acétonitrile (CH_3CN) en milieu aqueux l'eau distillé. L'électrolyte support est le perchlorate de lithium (LiClO_4) en milieu organique et le chlorure de potassium (KCl) et sulfate de sodium (Na_2SO_4) en milieu aqueux. Ces solvants et électrolytes sont des produits (Aldrich) purs pour analyse.

II-1-3 Réactifs

Les réactifs utilisés sont le chlorure de manganèse (MnCl_2), la monomère aniline ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$) et le monomère pyrrole ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$), hydroxyde de sodium (NaOH), acide chlorhydrique (HCl), acide sulfurique (H_2SO_4), sulfate de manganèse (MnSO_4), sulfate de sodium (Na_2SO_4) et perchlorate de lithium (LiClO_4) et l'eau distillé.

II-2 Technique électrochimique

Nous allons au cours de cette section présenter un certain nombre de techniques électrochimiques. Elles peuvent être utilisées autant pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un processus d'électrodéposition que pour la formation du dépôt lui-même. Les techniques utilisées sont la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie et la méthode d'impédance.

II-2-1 La voltammétrie cyclique

II-2-1-1 Définition

La voltammétrie cyclique est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [1].

La voltammétrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérogramme les courbes d'oxydation et de réduction [2].

L'allure générale de tels voltampérogramme ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure (2).

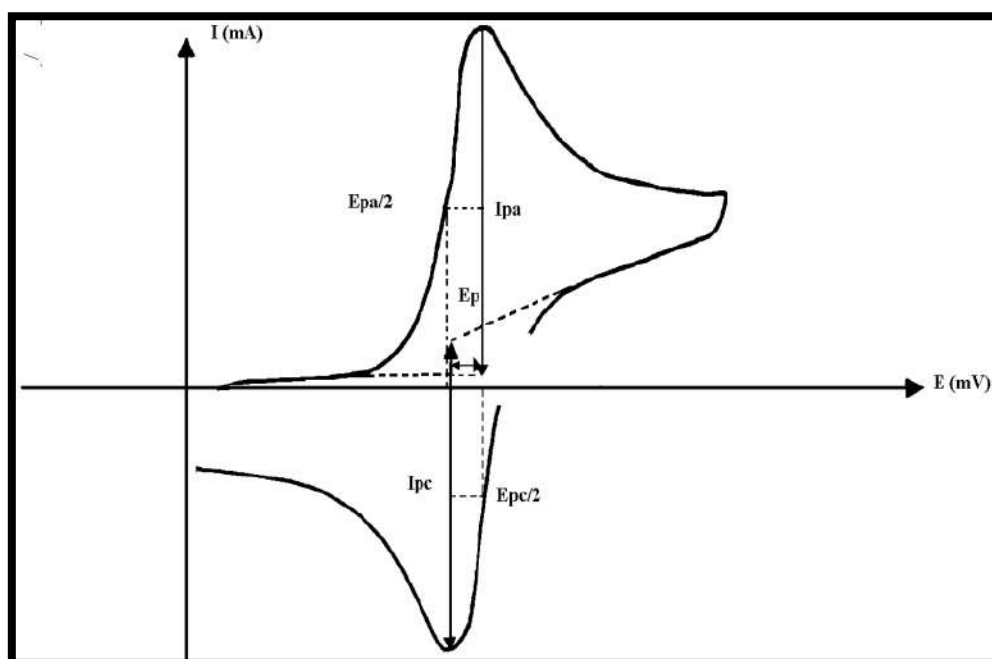


Figure II.2 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques [3].

Où:

I_{pa} : courants de pic anodique

I_{pc} : courants de pic cathodique.

E_{pa} : potentiels de pic anodique

E_{pc} : potentiels de pic cathodique.

$E_{pa} / 2$: potentiels à mi-hauteur de pic anodique.

$E_{pc} / 2$: potentiels à mi-hauteur de pic cathodique.

ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} [4].

II-2-1-2 Principe de la voltammétrie cyclique

Le principe de la voltammétrie cyclique consiste à appliquer, entre une électrode de travail et une électrode de référence, une tension triangulaire qui varie entre deux valeurs limites de potentiel E_i et E_f et à enregistrer le courant résultant. Le signal électrochimique obtenu est appelé voltammogramme [5]. Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes.

La cellule électrochimique est constituée de:

- ❖ **Une électrode de travail** qui est le siège des réactions électrochimiques. Notons que pour un système à trois électrodes l'électrode de travail se comporte tantôt comme une cathode, tantôt comme une anode suivant le sens de variation du potentiel.
- ❖ **Une électrode de référence**, de potentiel constant et connu, par rapport à laquelle un potentiel est imposé à l'électrode de travail. Les résultats des mesures électrochimiques sont donnés par rapport à cette électrode.
- ❖ **Une électrode auxiliaire** encore appelé contre électrode. Elle permet le passage du courant vers le circuit extérieur. L'électrode auxiliaire permet aussi de quantifier le courant électrique généré par la réaction électrochimique [6].

II-2-1-3 Critères d'analyse et discrimination des différents systèmes en voltammétrie

Les caractéristiques de la courbe [$I = f(E)$] résultante dépendent du mécanisme réactionnel des espèces électro-actives en présence. L'évolution des pics cathodiques et anodiques pouvant apparaître sur l'allure du voltammogramme en fonction de la vitesse de balayage peuvent renseigner sur ce mécanisme:

- ✓ Si $i_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine des axes de coordonnées, la réaction à l'électrode au potentiel de pic (E_p) est un transfert de charge contrôlé par diffusion.
- ✓ Si $i_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de cavité tournée vers l'axe des intensités du courant, le transfert de charge est affecté par un processus d'adsorption.
- ✓ Si $i_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de cavité tournée vers l'axe des vitesses de balayage, le phénomène à l'électrode comporte une réaction chimique associée au transfert de charge [7].

II-2-1-4 Avantages de la voltammétrie cyclique

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

- ❖ La rapidité de mesures.
- ❖ La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel.
- ❖ L'étude de la ré-oxydation des produits formés sur les électrodes.
- ❖ L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- ❖ La possibilité d'étudier des réactions inverses [8.9].

II-2-2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement [à l'aide des modèles théoriques] les phénomènes [transitoires] de nucléation, puis de croissance cristalline [10].

Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell comme suit:

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

Où:

i : Densité du courant appliquée.

n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday: 96500 c.

D : Coefficient de diffusion.

C : Concentration.

t : Temps [11].

Le schéma théorique (figure 3) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

Zone I : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

Zone II : Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

Zone III : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitante pour la réaction de croissance du film déposé.

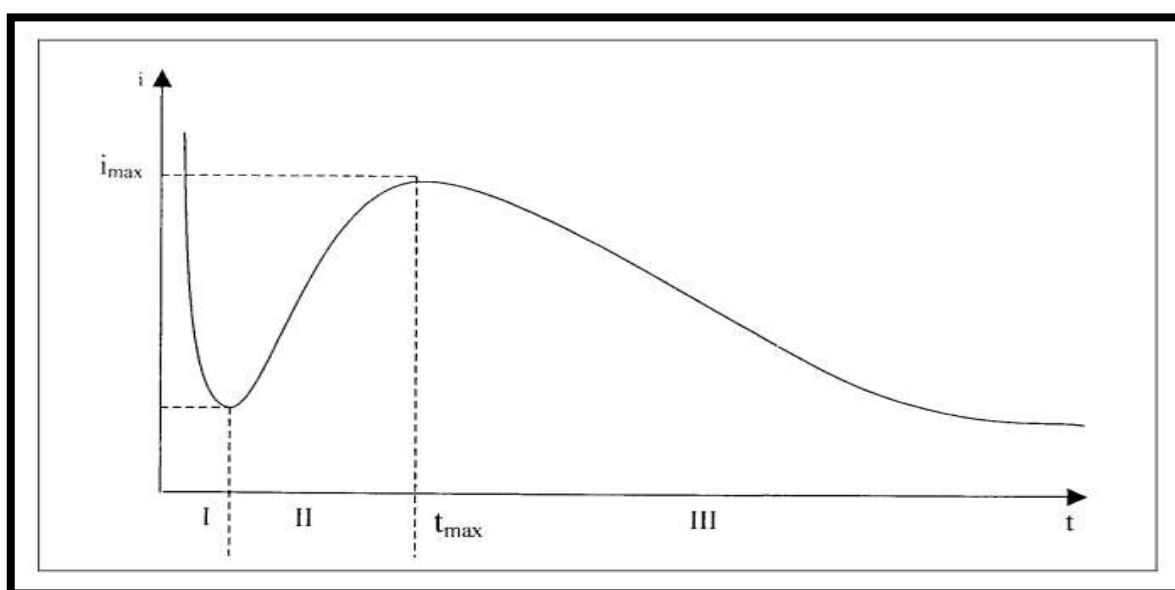


Figure II.3 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle [12].

II-2-3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux, elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques se produisant aux interfaces électrode solution qui y prennent place en terme de circuits électriques équivalents. Ces « circuits » ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode.

Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité,...) qui sont placés en parallèle ou en série dans un circuit dont on tire la fonction de transfert. A partir de cette fonction on

simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec les courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents.

II-2-3-1 Principe

La méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude (quelques millivolts) et étudier la façon dont le système électrochimique répond à cette perturbation de l'état stationnaire. Le signal d'entrée est donné par :

$$e = E.\sin (\omega t)$$

Et on obtient un signal de réponse qui correspond à un courant purement sinusoïdal sous la forme:

$$i = I.\sin (\omega t + \varphi)$$

Où:

φ : angle de phase ; ω : la pulsation, ($\omega = 2\pi f$).

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée décrit la fonction de transfert et l'impédance de système.

$$Z = e / i$$

II-2-3-2 Circuit de Randles

L'analyse du comportement électrochimique par les méthodes d'impédances consiste à modéliser la cellule électrochimique par un circuit électrique équivalent. Différents modèles ont été proposés, ces circuits sont des modifications de circuit équivalent classiques de Randles qui est le prototype de circuit équivalent pour les systèmes électrochimiques [13].

En prenant en considération la capacité de la double couche C_d , on est conduit au circuit équivalent de Randles, figure (4) où l'impédance faradique Z_f du circuit est remplacée par la résistance de transfert R_{ct} en série avec l'impédance de Warburg. On peut montrer que la partie hautes fréquences du diagramme d'impédance est un demi-cercle similaire à celui qui est obtenu dans le cas d'un circuit RC parallèle ou en série et la partie basse fréquence est une impédance de Warburg. L'extrapolation de la droite à 45°; représentant l'impédance de Warburg dans le plan complexe. Différentes formes peuvent être obtenues pour le diagramme d'impédance dépendant des valeurs relatives des paramètres de charges et de diffusion. De ce

fait, l'obtention des grandeurs électrochimiques par simple extrapolation de la droite à 45° peut être difficile.

Ce circuit comprend une résistance de l'électrolyte (R_e), une impédance faradique caractérisée par une résistance de transfert de charge (R_{ct}) et une impédance de diffusion (impédance de Warburg, Z_w) parallèle avec une capacité de double couche (C_{dl}).

II-2-3-3 Circuit électrique équivalent à une cellule électrochimique

Vis-à-vis d'une excitation sinusoïdale une cellule électrochimique est équivalente simplement à une impédance et peut être caractérisée par un circuit électrique équivalent [14], formé de résistances et de capacités, figure (4) et traversé pour une excitation donnée par un courant de même amplitude et de même déphasage que la cellule réelle.

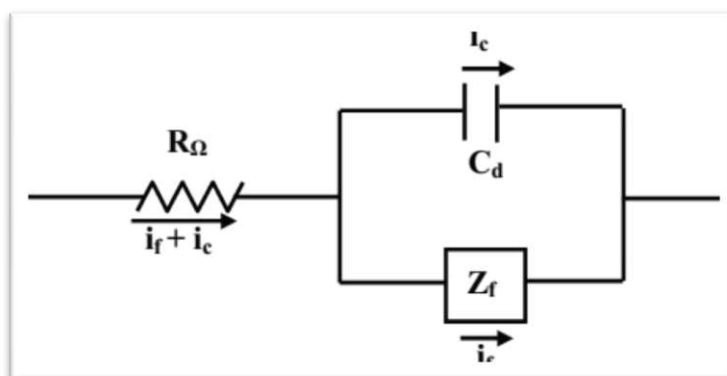


Figure II.4: Circuit équivalent d'une cellule électrochimique.

On a introduit des éléments en parallèle pour rendre compte de ce que le courant total traversant l'interface de l'électrode de travail est la somme de contributions distinctes d'un processus faradique (i_f), et de la charge de la double couche (i_c). La capacité de la double couche (C_{dl}) correspond exactement à une capacité pure. Le processus faradique doit être considéré comme une impédance générale (Z). Comme le courant global traverse aussi une résistance non composée de la solution, il faut introduire (R_e) en série dans le circuit.

II-2-3-4- Application aux systèmes réels

Une courbe réelle d'une impédance dans le plan complexe combine les caractéristiques des deux limites considérées, figure (5) :

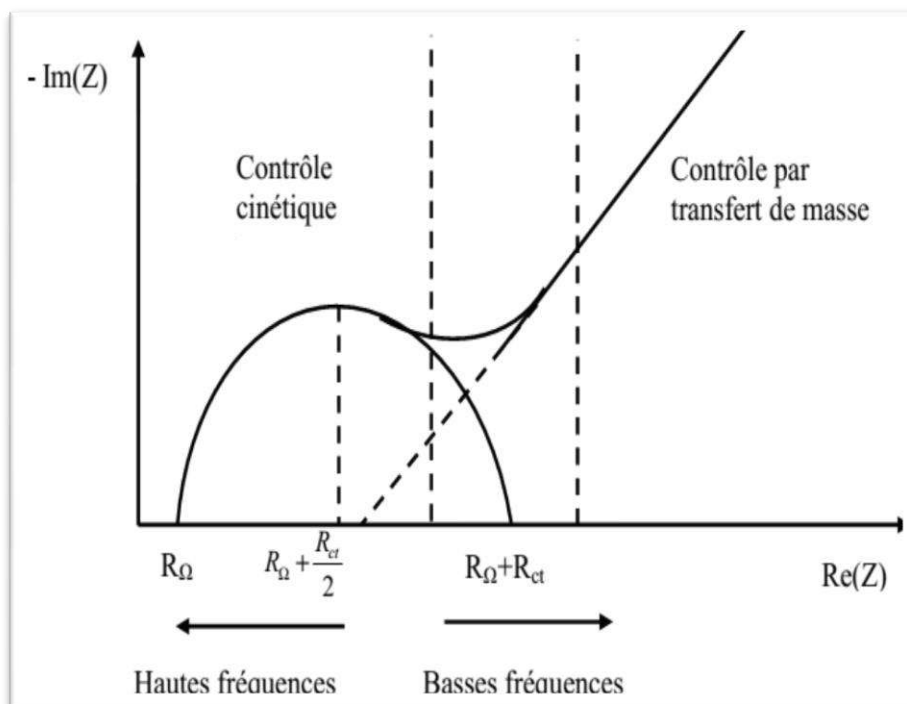


Figure II.5 : Diagramme d'impédance pour un système électrochimique Equivalent au circuit de Randels.

Cependant l'ensemble des deux régions peut ne pas être définie pour un système donné quelconque. Les éléments déterminants sont la résistance de transfert de charge R_{ct} [15] et sa relation avec l'impédance de Warburg Z_{ω} qui est contrôlé par σ et ω . Les régions de transfert de masse et de contrôle cinétique sont respectivement situées aux basses fréquences et hautes fréquences.

II-2-3-5- Avantages de la méthode

La méthode d'impédance consiste en la caractérisation complète de l'interface et permet l'identification des processus qui se déroule à une interface électrochimique. Cette méthode peut être d'une grande précision, et elle est fréquemment utilisée pour la détermination des paramètres du transfert de charge et les études de structure à double couche. La spectroscopie d'impédance peut nous donner des renseignements sur différents phénomènes électrochimiques tels que le comportement anodique des métaux, la résistance à la corrosion, les électrodes modifiées par un film de polymère redox et elle permet l'étude des électrolytes solides, l'estimation de l'état de charge des piles et accumulateurs.

II-3 Méthodes d'analyse

II-3-1 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface. Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction les électrons de faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réflexion d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau.

II-3-2 Analyse chimique par EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

La spectrométrie X par dispersion en énergie (EDS -Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) est une technique d'analyse chimique multi-élémentaire très rapide et non destructive. Les détecteurs EDS font partie intégrante des microscopes électroniques à balayage. L'analyse dispersive en énergie consiste à étudier les rayonnements X des atomes constituant l'échantillon. Le faisceau électronique traversant l'échantillon provoque l'ionisation d'atomes, et ce dernier émet des rayons X lors de sa désexcitation. L'énergie du rayonnement émis est caractéristique de la nature chimique de l'échantillon et permet donc de faire une analyse élémentaire, c'est-à-dire de savoir quels sont les atomes présents dans l'échantillon.

II-3-3 Analyse par rayons X et identification des phases

Lorsqu'un rayonnement incident de longueur d'onde fixée rencontre un matériau cristallin, la périodicité des positions atomique engendre des interfaces alternativement constructives des ondes renvoyées par chacun des atomes. Le résultat équivalant à des réflexions de l'onde incidente sur chacune des familles $\{h\ k\ l\}$ de plans cristallins lorsque la condition exprimée par la loi de Bragg est satisfaite :

$$2dhkl \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident, θ : est l'angle d'incidence, d : la distance des plans $\{h k l\}$ et n : un nombre entier.

II-4-1 La spectrométrie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures dans certaines molécules simples.

La spectroscopie IR est une méthode d'emploi courante, laissée un peu de côté ces dernières années au profit de la RMN, qui permet de déterminer avec une grande précision les structures moléculaires.

Un spectre IR est représenté sur un graphe qui reporte la transmission (T , l'inverse de l'absorption : $T = -\ln I/A$) en fonction du nombre d'onde, l'inverse de la longueur d'onde.

II-4-1-1 Principes de la spectroscopie infrarouge

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations.

Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

Il existe différents types de vibrations :

- les vibrations d'élongation, généralement intenses
- les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan... [16], [17].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A.H. Mahan, J. Carapella, B.P. Nelson, R.S. Crandall, I. balberg, J. Appl. Phys.69(1991) 6728-6730.
- [2] B. Bouzidi, Mémoire de magister « dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces», Université de Ferhat Abbas – Setif 1.
- [3] D.L. Staebler, C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. 31 (1997) 292-294.
- [4] M. Bouaoud, Mémoire de magister « Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable », Université de Ferhat Abbas – Setif 1 (2014).
- [5] HEINZE, Jürgen. Cyclic voltammetry—“electrochemical spectroscopy”. New analytical methods (25). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1984, vol. 23, no 11, p. 831-847.
- [6] S. Lankiang, Thèse de doctorat « Synthèse, caractérisation et évaluation électro catalytique de catalyseurs pluri métalliques pour la cathode de la pile à combustible », Université de poitiers (2016).
- [7] M. Benaïcha, Thèse de Doctorat, Université Setif1, 2010.
- [8] ARISTOV, N. et HABEKOST, A. Cyclic voltammetry-A versatile electrochemical method investigating electron transfer processes. *World J. Chem. Educ*, 2015, vol. 3, no 5, p. 115-119.
- [9] L. Lamiri, Thèse de doctorat « Synthèse, caractérisation et analyse des propriétés électrochimique et spectroscopiques des films de copolymères issus du : bi thiophène et méthyle-2furanne », Université de Ferhat Abbas – Setif 1 (2017).
- [10] D. Hamza, Thèse de doctorat « Electrodeposition et électro polymérisation de monocouches organiques conductrices », Université de Ferhat Abbas – Setif 1 (2018).
- [11] S. Belgacem, Mémoire de magister « Etude Des Propriétés Photo-Electrochimiques D'oxyde de Zinc Electro-Synthétisés », Université de Mohamed Boudiaf – Oran (2012).
- [12] 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).

- [13] M. Chemla, F. Lantelme, *technique de l'ingénieur* (1980) 2175
- [14] M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters dans A.J. Bard (Ed.). *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York; 15 (1989).
- [15] E. Sabatini, I. Rubinstein, *Journal of Physical Chemistry*; 91(1987) 6663.
- [16] Schor H.H.R. et Teixeira E.L. 1994 - The Fundamental Rotational-Vibrational Band of CO and NO - *J. Chem. Ed.*, 71, p. 771-774.
- [17] Walte B.A. 1989 - An Aufbau Methodology for the Modeling of Rotational Fine Structure of Infrared Spectral Bands - *J. Chem. Ed.*, 66, p. 805-809.

CHAPITRE III :

Etude électrochimique
d'oxydoréduction de
Mn(II) sur platine

Notre principal objectif c'est de construire un matériau l'électrode à base d'un substrat de platine modifié par un polymère conducteur dont le quel on incorpore le Manganèse métallique ou le dioxyde de Manganèse pour l'utiliser comme catalyseur de la réaction de réduction d'hydrogène ou d'oxygène simultanément. Nous allons tout d'abord commencer dans ce chapitre par une étude préliminaire sur l'électrodéposition du Mn métallique ou le dioxyde de Manganèse sur platine afin de déterminer les conditions opératoires comme la concentration, le pH, la vitesse de balayage et le balayage répétitif. Nous avons fait ainsi quelques caractérisations par MEB et EDX des matériaux élaborés.

III-1 Electrodeposition du manganèse sur platine

III-1-1 Essai à blanc

Afin de confirmer que toutes les réponses électrochimiques présentées dans les voltammogrammes de ce chapitre viennent des espèces électroactives et pas d'une autre espèce présentée préalablement dans la solution, nous avons fait un essai à blanc de notre solution de base qui contient un sel support de chlorure de potassium (KCl 0,4 M) dans l'eau, et sans présence de l'espèce électroactive (chlorure de manganèse (MnCl_2)). L'étude a été faite par voltammétrie cyclique entre +2 et -2 V/ECS comme présenté sur la figure III.1.

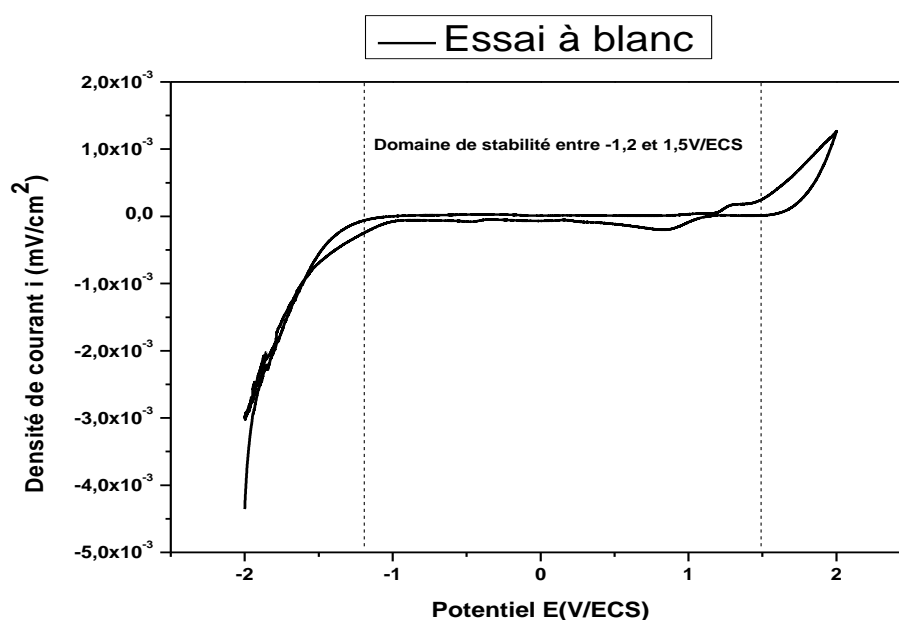


Figure III.1 : Courbe de voltamétrie cyclique sur une électrode de Pt pour 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) à vitesse de balayage $v=100$ mV/s.

Le voltammogramme de la figure III.1 présente un domaine de stabilité entre +1,5 et -1,2 V/ECS dont le courant est pratiquement nul. Dans ce domaine de potentiel, toute réponse électrochimique trouvée est attribuée aux espèces électroactives.

III-1-2 Effet du pH du milieu

Nous avons tout d'abord choisi d'étudier le comportement du manganèse en milieu aqueux par voltammétrie cyclique à différents pH dans une solution de chlorure de manganèse sur une électrode de platine (figure III.2). Puisque les métaux sont généralement déposés dans milieu acide, nous avons varié les valeurs des pH suivantes : pH 1, 2, 3 et 4.

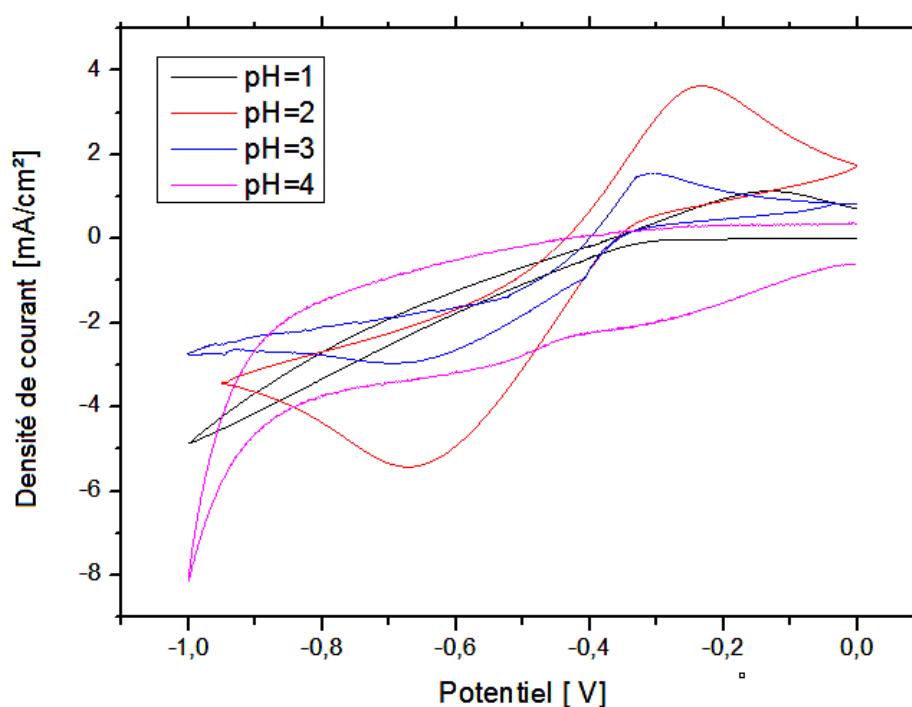


Figure III.2 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution qui contient 10^{-3} M de chlorure de manganèse et 0,4 M de KCl sur une électrode de Pt, à $v= 100$ mV/s.

D'après le voltammogramme, on peut constater que l'intensité du pic de réduction du manganèse varie avec le pH. A pH 1 et 4 on ne voit pas clairement les pics d'oxydation et de réduction du manganèse. A pH 2 et 3 les pics sont plus intenses. La valeur la plus intense des pics est obtenue avec un pH 2 ; donc on peut conclure que le pH 2 est l'optimale [1] pour l'électrodéposition du manganèse sur une électrode de platine dans notre milieu.7

III-1-3 Effet de la vitesse de balayage

Afin d'étudier la cinétique de la réaction électrochimique du manganèse, nous avons réalisé une étude par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage : $v = 30, 50$ et 100 mV/s, le pH de la solution est 2. Les courbes de voltammétrie cyclique obtenues sont présentées dans la figure III.3.

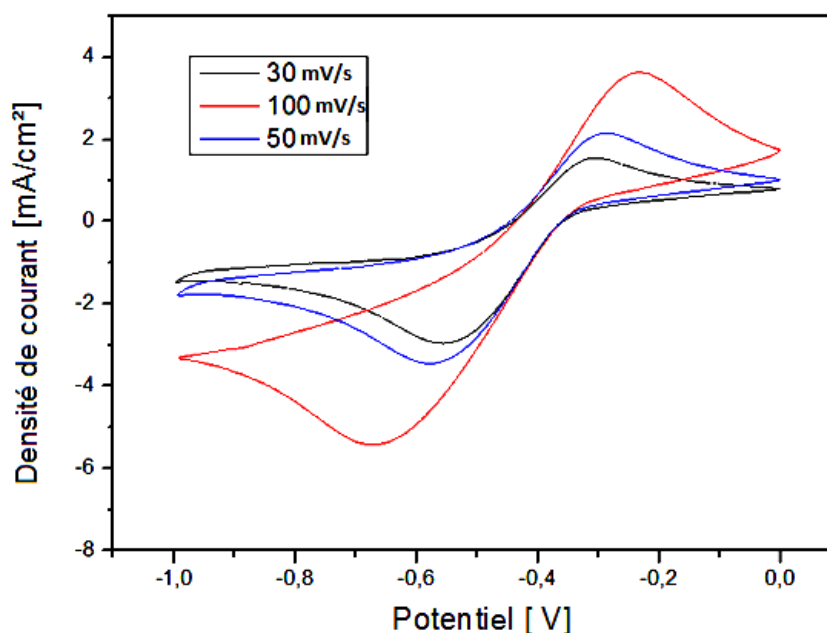


Figure III.3 : Effet de la vitesse de balayage sur l'oxydoréduction électrochimique du manganèse. 30 mV/s, 50 mV/s et 100 mV/s.

L'ensemble de ces courbes est caractérisé par une réduction et une oxydation du manganèse sur la surface de platine. L'intensité des pics augmente avec l'augmentation de vitesse de balayage, et un léger déplacement des pics vers les valeurs de potentiels les plus électronégatifs est observés en augmentant la vitesse de balayage [2]. A titre d'exemple, à 30 mV/s le potentiel de pic réduction prend la valeur $E_1 = -0,52$ V/ECS, et à 100mV/s, le potentiel prend la valeur $E_2 = -0,68$ V/ECS. Les valeurs de courants des pics cathodiques I_{pc} sont regroupées dans le tableau III.1 :

Tableau III.1: Valeurs d'intensités des courants et des potentiels de pics

V_b (mV/s)	30	50	100
I_{pc} (mA/cm ²)	3,1	3,85	4,7

Nous traçons ensuite la variation des courants des pics anodiques en fonction de la

racine carrée de la vitesse de balayage comme présenté dans la figure III.4.

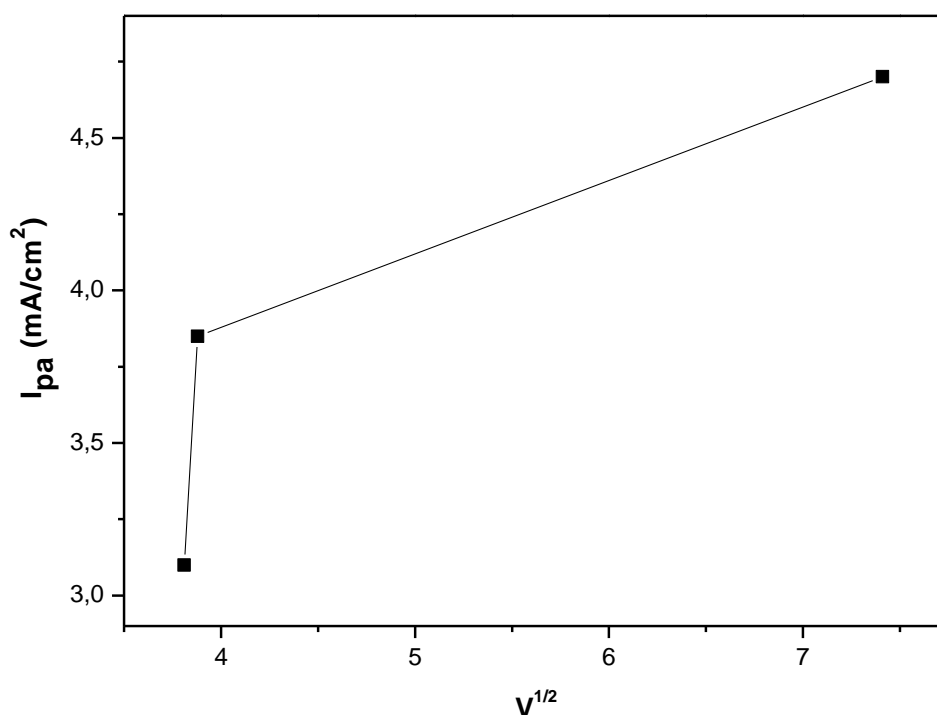


Figure III.4 : Variation des courants de pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

La représentation des intensités des pics anodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est une concavité vers les vitesses de balayage, ce qui indique que le régime de la réaction est diffusionnel associé à un transfert de charge.

III-1-4 Effet de la concentration du milieu

Il est bien connu que la concentration du milieu a une grande influence sur l'électrodéposition du manganèse. Nous avons donc préparé des solutions de chlorure de manganèse à différentes concentrations, puis étudié par voltammétrie cyclique l'effet de ce dernier sur le comportement électrochimique d'une solution de chlorure de manganèse sur une électrode de platine. Les courbes obtenues sont rassemblées dans la figure III.5.

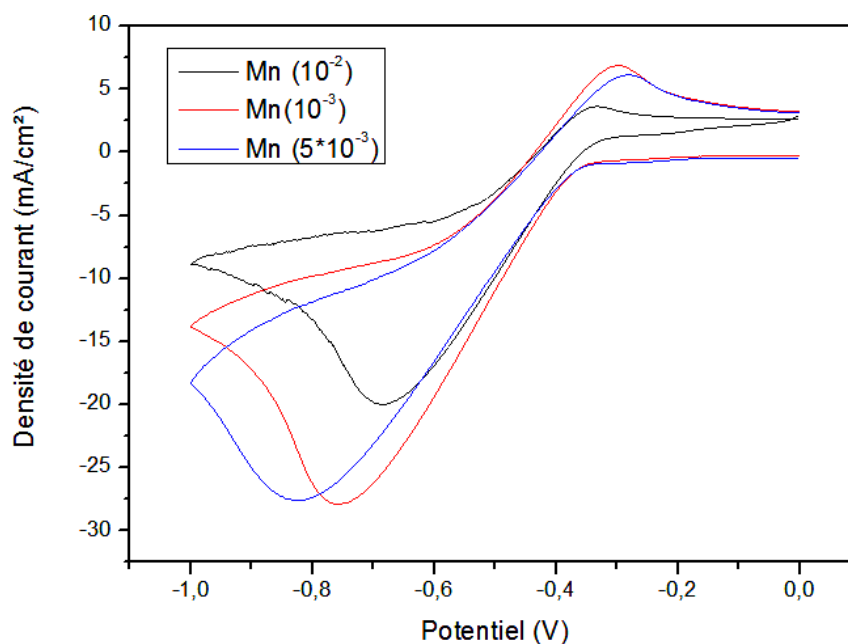


Figure III.5 : Courbes de voltamétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse tracées sur une électrode de Pt dans des solutions aqueuses 0,4 M en KCl et différentes concentrations en MnCl_2 : $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-2} et 10^{-3} M.

L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique, nous a permis de dire quand la quantité de l'espèce électroactive diminue la formation de manganèse métallique augmente. Ceci est expliqué par le fait que pour des concentrations élevées la diffusion de l'espèce électroactive Mn^{2+} qui se dirige vers l'électrode de platine est plus lente, alors que lorsque la concentration est plus faible la diffusion est plus rapide, c'est pourquoi la concentration 10^{-3} M a donné la meilleure réponse électrochimique. En effet, en regardant le déplacement de potentiels des pics de réduction, on voit clairement un déplacement des pics vers les valeurs les plus électro-négatives lorsque la concentration diminue de 10^{-2} à 10^{-3} M, donc l'énergie de la réaction augmente qui va conduire à une augmentation des densités de courant cathodiques.

III-1-5 Effet du balayage répétitif

Dans le but d'étudier l'effet de nombre de cycle sur le comportement électrochimique de manganèse métallique, nous avons effectué une voltammétrie cyclique d'une solution aqueuse de 10^{-3} M de chlorure du manganèse (MnCl_2), de 0,4 M de KCl sur une électrode de Pt et le pH de la solution est de l'ordre 2 (figure III.6).

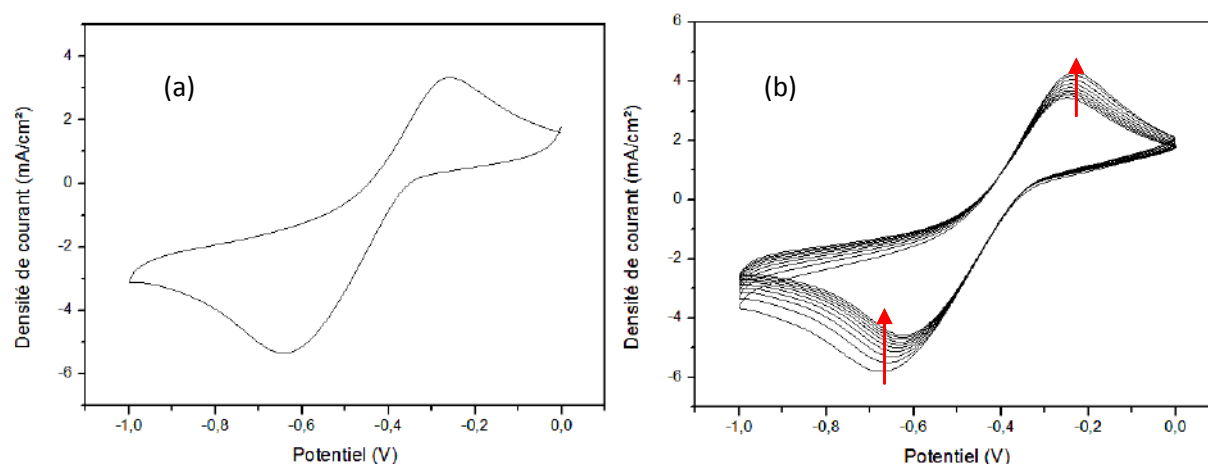


Figure III.6 : Electrodeposition de manganèse sur une électrode de Pt. (a) Un cycle ; (b) Un balayage répétitif, avec $v = 0,1$ V/s, pH=2.

Le voltammogramme, que l'on montre dans la figure III.6.a, enregistré dans une gamme de potentiels allant de 0 à -1 V/ECS, à une vitesse de balayage $v = 100$ mV/s est caractérisé par la présence d'un pic de réduction, intense au voisinage de -650 mV/ECS correspondant probablement à la réduction du manganèse bivalent en manganèse métallique sur le platine. Au balayage retour un pic d'oxydation est observé au voisinage de -250 mV/ECS, il correspond à l'oxydation de manganèse métallique déposé à la surface de platine au cours de la réduction.

Le balayage successif, que l'on montre dans la figure III.6.b, montre clairement le déplacement des pics de réduction et d'oxydation du manganèse vers les potentiels les moins électro-négatifs, avec une diminution de la densité du courant cathodique et une augmentation de la densité du courant anodique, par rapport au premier cycle.

La diminution de la densité de courant cathodique est expliquée par le fait que dans le premier cycle le manganèse est déposé sur le platine (première couche), alors que dans les cycles suivants le manganèse est déposé sur le manganèse, et puisque le manganèse est moins conducteur par rapport au platine, la densité de courant cathodique diminue. Dans le balayage retour, la densité de courant anodique augmente par rapport au premier cycle, qui signifie que la quantité du manganèse déposée augmente avec le nombre de cycle balayé et par conséquent la densité de courant anodique augmente.

Le déplacement des pics de réduction et d'oxydation du manganèse vers les potentiels les moins électro-négatifs, signifie probablement l'augmentation de l'épaisseur de la couche de manganèse.

III-1-6 Caractérisation par MEB et EDX

La morphologie et la microstructure de l'électrode modifiée ITO/Mn ont été examinées par MEB et EDX pour confirmer la présence de manganèse. Comme observé sur la figure III.7, l'électrode modifiée ITO/Mn est constituée de microparticules de Mn de taille 4 μ m. Ces microparticules ont la forme des micro-feuilles. Dans le spectre EDX on voit la présence du Manganèse (25,4%) et des autres atomes qui sont attribués à l'électrode ITO/Mn et l'électrolyte.

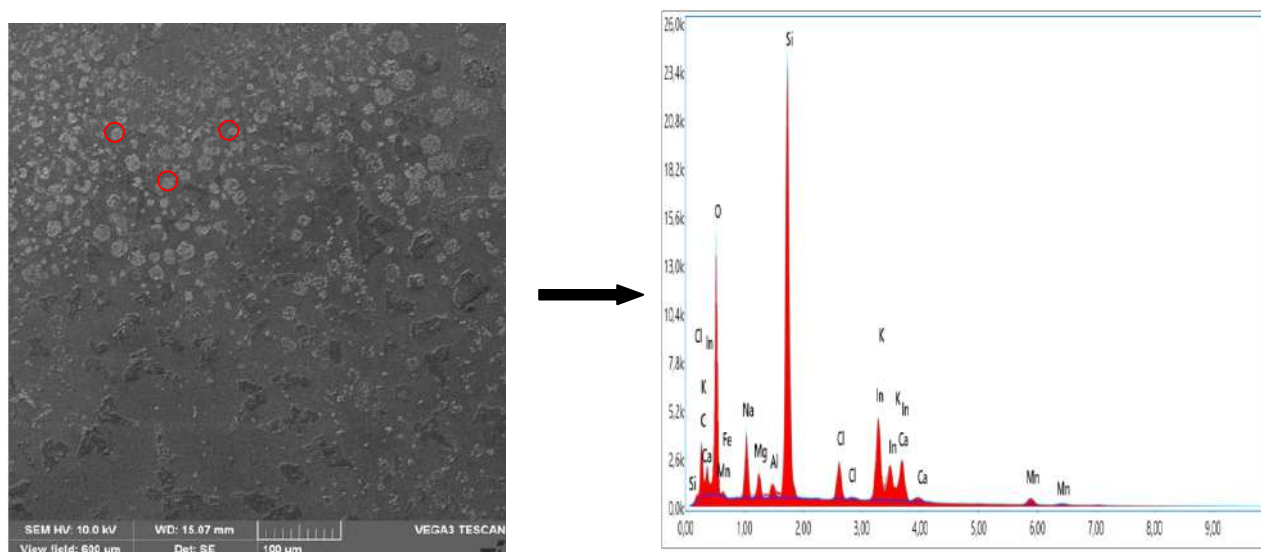


Figure III.7 : Images de MEB et EDX d'un dépôt de Mn sur ITO.

III-2 Electrodeposition du dioxyde de manganèse (MnO_2) sur platine

Dans cette partie nous allons présenter une étude d'électrodeposition du dioxyde de manganèse (MnO_2) sur une électrode de platine (Pt) dans deux milieux différents (KCl et Na_2SO_4) par voltamétrie cyclique et chronoampérométrie. L'effet de certains paramètres tels que le nombre de cycles, la concentration de la solution, le pH du milieu, la vitesse de balayage et le potentiel imposé a été étudié. Les matériaux élaborés sont caractérisés par Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie à dispersion d'énergie EDX.

III-2-1 Essai à blanc dans le milieu Na_2SO_4

Nous avons répété la même expérience présentée dans la partie (III.1.1) avec une solution de 0,4 M de sulfate de sodium (Na_2SO_4), sans espèce électroactive ($MnSO_4$). La courbe obtenue montre que le domaine de stabilité de l'électrolyte est situé dans l'intervalle [-1,6 et +1,6 V/ECS] (figure III.8).

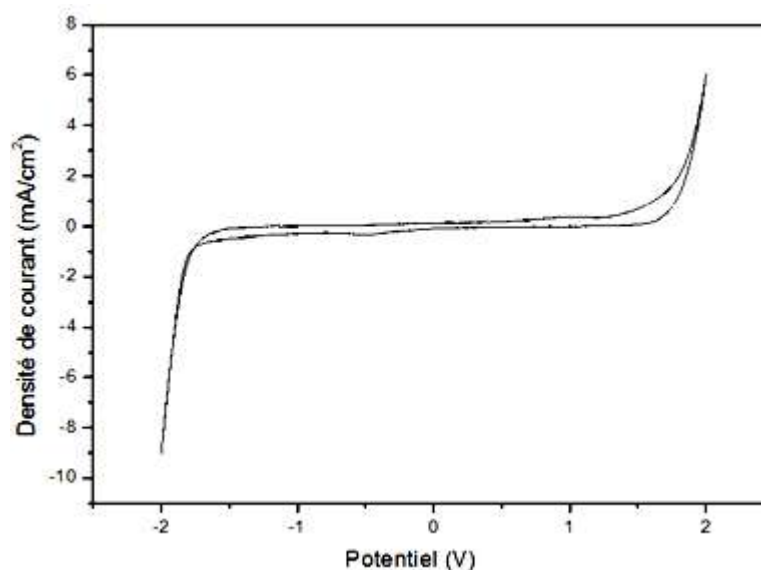


Figure III.8 : Voltampérogramme cyclique de l'électrolyte sur électrode de Pt dans Na₂SO₄, à $v = 100$ mV/s.

III-2-2 Etude par Voltamétrie Cyclique

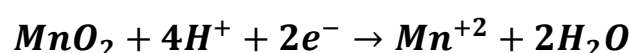
a) A partir du chlorure de manganèse (MnCl₂)

Le dioxyde de manganèse a été synthétisé dans un milieu aqueux contenant 10^{-3} M de chlorure de manganèse (MnCl₂) et 0,4 M de chlorure de potassium (KCl) comme électrolyte support, sur une électrode de platine par voltamétrie cyclique.

La courbe figure III.9 présente la réponse électrochimique obtenue sur une gamme de potentiel comprise entre [0,2 et 1,5 V/ECS]. Elle est caractérisée par la présence d'un pic d'oxydation au voisinage de 1,2 V/ECS correspondant à l'oxydation des ions de manganèse (+II) en manganèse (+IV) suivant la réaction [3] [4] [5] :



Au balayage retour on observe un pic au voisinage de 0,5 V/ECS correspondant à la réduction de manganèse (+IV) en manganèse (+II) suivant la réaction:



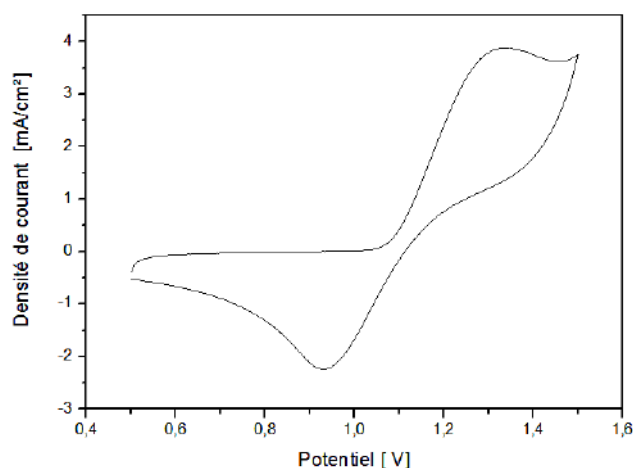


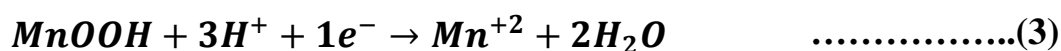
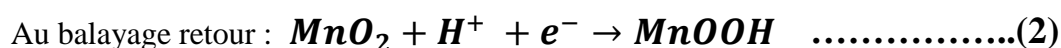
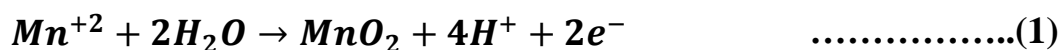
Figure III.9 : Courbe de voltamétrie cyclique d'oxydoréduction du MnCl₂ tracée sur une électrode de Pt dans une solution aqueuse 10⁻³ M en MnCl₂ et 0,4 M en KCl. pH=5, V=100mV/s.

b) A partir du sulfate de manganèse (MnSO₄)

Le comportement électrochimique de manganèse (II) a été étudié sur une électrode de platine, dans une solution aqueuse contenant Na₂SO₄ 0,4 M comme électrolyte support et le sel MnSO₄ 10⁻² M. Le voltampérogramme cyclique, enregistré à une vitesse de balayage v = 100 mV/s dans une gamme de potentiel comprise entre - 1,5 et + 1,5 V vs ECS.

La figure III.10 présente dans le balayage allé la présence d'un pic d'oxydation au voisinage de 1,1 V/ECS attribué à l'oxydation du Mn²⁺ en Mn⁴⁺ qui se transforme chimiquement en MnO₂ (1) [4]. Au balayage retour nous observons deux pics de réduction, le premier au voisinage de 0,8 V/ECS qui correspond à la réduction du Mn⁴⁺ en Mn³⁺ qui se transforme chimiquement en MnOOH (2) [5] et le deuxième au voisinage de 0 V/ECS qui est attribué à la réduction du Mn³⁺ en Mn²⁺ (3)[6]. Selon les réactions suivantes :

Au balayage allé :



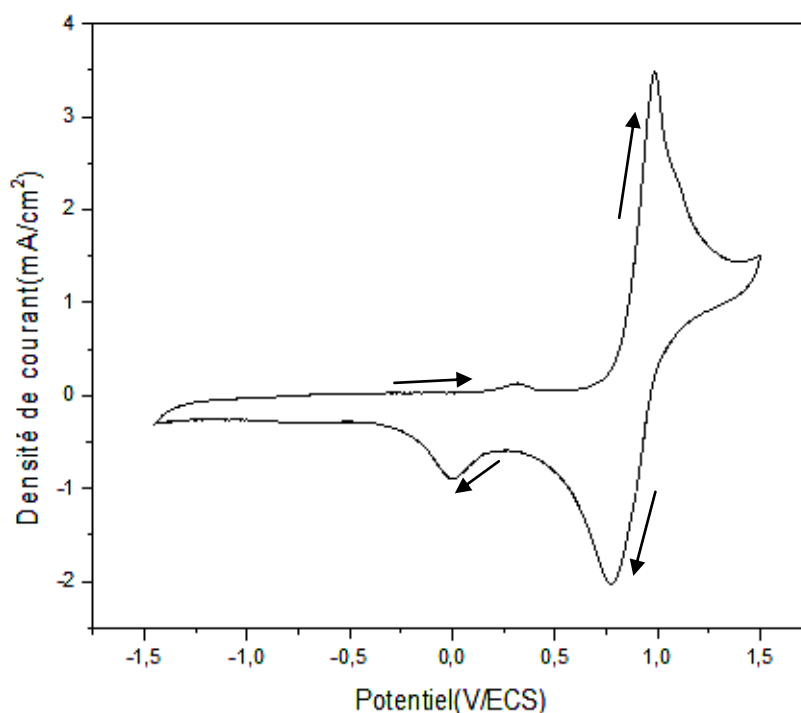


Figure III.10 : Courbe de voltamétrie cyclique d'oxydoréduction du MnSO_4 tracée sur une électrode de Pt dans une solution aqueuse $\text{MnSO}_4 10^{-2} \text{ M}$ et $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,4 \text{ M}$, à $v = 100 \text{ mV/s}$.

III-2-2-1 Effet du nombre de cycles sur la quantité de dioxyde de manganèse formée

Dans cette partie nous avons suivi l'effet de cyclage sur le comportement électrochimique du manganèse (+II) dans les deux solutions ($\text{MnCl}_2 + \text{KCl}$ et $\text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$) dans un domaine de potentiel entre +1,5 V et -1,5 V/ECS. L'évolution de la quantité du dioxyde de manganèse (MnO_2) formée en fonction du nombre de cycles est présentée sur la figure III.11.

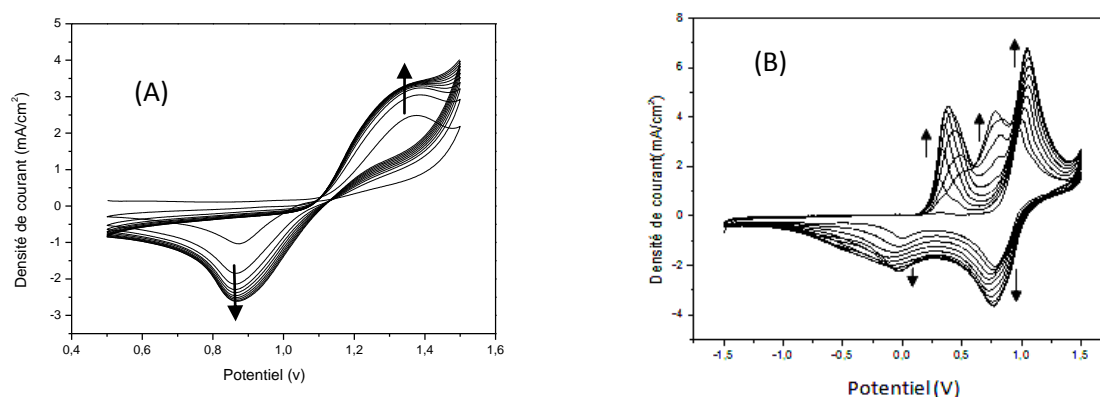


Figure III.11 : Courbes de voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du Manganèse (II) par des balayages successifs tracés pour : (A) une électrode de Pt dans une solution aqueuse 10^{-3} M en $MnCl_2$ et 0,4 M en KCl à $v=100$ mV/s. (B) Electrode de Pt dans une solution aqueuse $MnSO_4$ 10^{-2} M et Na_2SO_4 0,4 M, à $v =100$ mV/s.

La figure III.11 présente le balayage successif de la voltamétrie cyclique du manganèse (+II). Le balayage successif a fait apparaître deux nouveaux pics d'oxydation dans le voltammogramme (B), le premier au voisinage de 0,75 V/ECS qui correspond probablement à l'oxydation du Mn^{2+} en Mn^{3+} et le deuxième au voisinage 0,25 V/ECS qui probablement attribué à l'oxydation du dioxyde de manganèse déposé. Dans le voltammogramme (A), le balayage successif a peu augmenté la densité de courant des pics sans apparition de nouveaux pics[7].

L'augmentation continue de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction s'explique par la croissance du film de dioxyde de manganèse déposé à la surface de l'électrode de platine.

III-2-2-2 Effet de la concentration de la solution

Afin de voir l'effet de concentration sur le comportement électrochimique du dioxyde de manganèse, nous avons préparé des solutions à différentes concentrations (10^{-3} , 10^{-2} , et $5 \cdot 10^{-3}$ M) de chlorure de manganèse et (10^{-3} , 10^{-2} , et $5 \cdot 10^{-2}$ M) de sulfate de manganèse. Les voltammogrammes enregistrés sont regroupés dans la figure III.11.

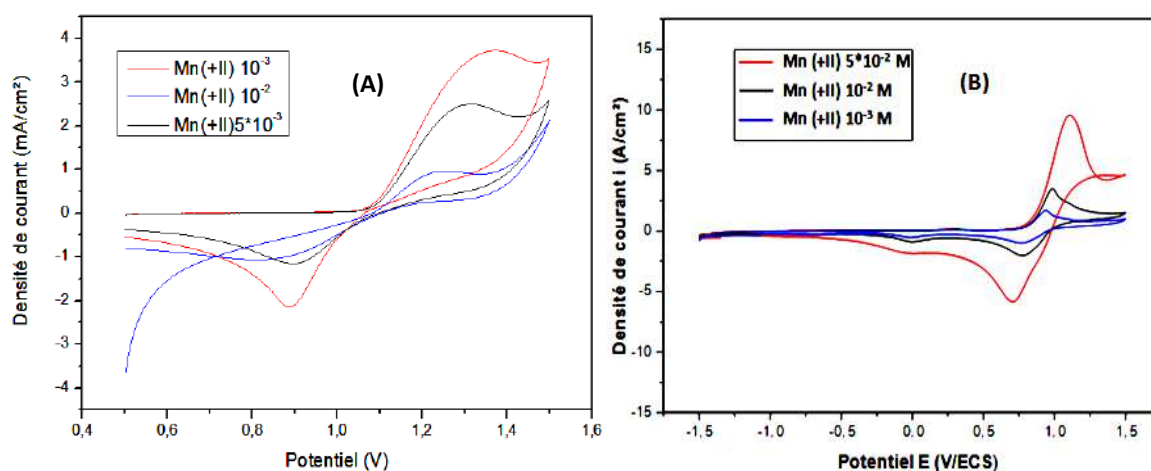


Figure III.12 : Courbes de voltamétrie cyclique d'oxydoréduction du Manganèse (+II) tracées avec : (A) une électrode de Pt dans des solutions aqueuses KCl 0,4 M et de différentes concentrations de MnCl_2 : $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3} et 10^{-2} M. (B) une électrode de Pt dans des solutions aqueuses Na_2SO_4 0,4 M et MnSO_4 avec différentes concentrations $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} et 10^{-3} M.

D'après les voltammogrammes de la figure (A), nous observons une augmentation de la densité de courant des pics d'oxydation avec la diminution de la concentration de l'espèce électroactive (MnCl_2). Ceci est expliqué par le fait que plus la concentration augmente plus la diffusion de l'espèce qui se dirige vers l'électrode est plus lente, alors que lorsque la concentration est plus faible la diffusion est plus rapide. La quantité du dioxyde de Manganèse (MnO_2) formée augmente avec la diminution de la concentration. Mais on observe le contraire dans les voltammogrammes de la figure (B), l'augmentation de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction augmente avec la concentration de la solution du manganèse (II), cela est probablement due au changement du milieu [8].

III-2-2-3 Effet du pH du milieu

Pour voir l'influence de pH de la solution du Manganèse (II), nous avons varié le pH de la solution de chlorure de manganèse et de sulfate de manganèse, par l'ajout de quelques gouttes de l'acide sulfurique ' H_2SO_4 ' ou de la soude ' NaOH ', puis nous avons tracé la courbe de voltamétrie cyclique. L'évolution de la quantité du dioxyde de manganèse (MnO_2) formée en fonction du pH du milieu est présentée sur la figure III.13.

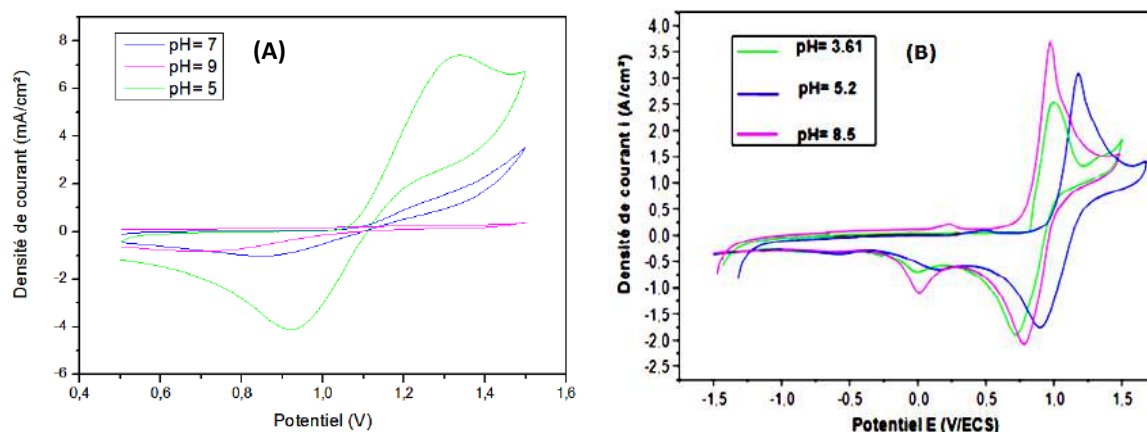


Figure III.13 : Courbes de voltamétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (+II) tracées dans : (A) une électrode de Pt dans des solutions aqueuses MnCl_2 10^{-3} M et KCl 0,4 M à différents pH : 7, 6 et 5. (B) électrode de Pt dans une solution aqueuse Na_2SO_4 0,4 M et MnSO_4 10^{-2} M, à différents pH : 3.61, 5.2, et 8.5 à $v=100$ mV/s.

D'après la figure III.12 où sont regroupés les voltammogrammes d'oxydations obtenues à différents pH avec une vitesse de balayage 100 mV/s, on remarque que l'intensité de courant des pics d'oxydation de manganèse varie avec le pH du milieu. En effet, la quantité déposée du manganèse est maximale à pH de 5 (A) et à pH de 8,5 (B).

Dans la première solution (MnCl_2) le dioxyde de manganèse est mieux formé à pH faiblement acide (pH=5) qui a été confirmé au balayage retour où nous observons une meilleure réponse à pH=5, mais dans le milieu sulfate, la déposition s'effectue pour un pH légèrement basique (pH=8.5)[9].

III-2-3 Effet de la vitesse de balayage

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique du dioxyde de manganèse dans deux différentes solutions aqueuses, l'une contenant 10^{-3} M en MnCl_2 et 0,4 M en KCl et l'autre contient $5 \cdot 10^{-2}$ M en MnSO_4 et 0,4 M en Na_2SO_4). Nous avons réalisé une étude par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage (30, 50 et 100 mV/s). Les courbes de voltammétrie cyclique obtenues sont présentées dans la figure III.14.

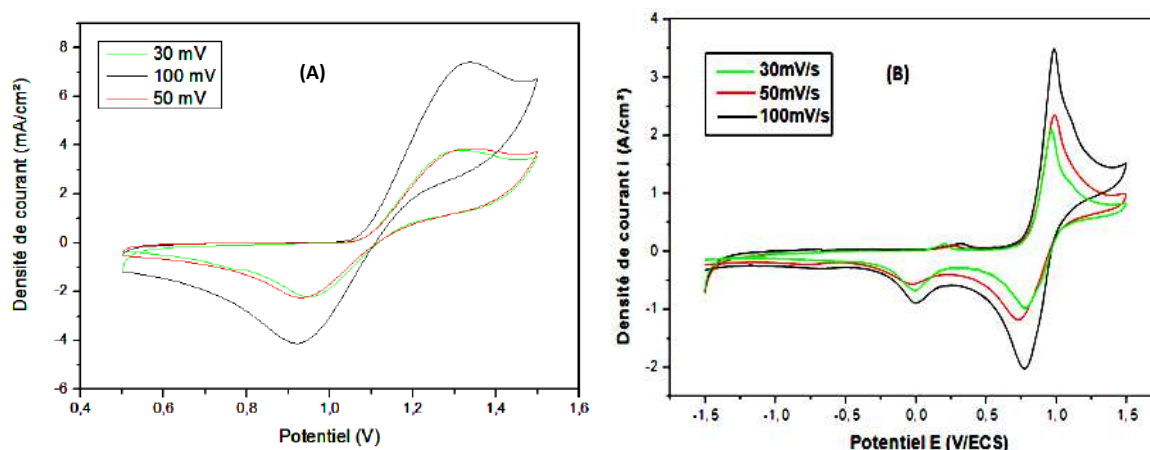


Figure III.14 : Courbes de voltamétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (+II) tracées avec : (A) une électrode de Pt dans des solutions aqueuses 10^{-3} M en $MnCl_2$ et 0,4 M en KCl à différentes vitesses de balayage (30, 50 et 100 mV/s). (B) une électrode de Pt dans une solution aqueuse 0,4 M en Na_2SO_4 , $5 \cdot 10^{-2}$ M en $MnSO_4$ à différentes vitesses de balayage.

L'ensemble de ces courbes est caractérisé par une oxydation et une réduction du Manganèse (II) sur la surface de l'électrode. L'intensité des pics augmente avec l'augmentation de vitesse de balayage, sans déplacement des potentiels des pics. Alors que la quantité maximale a été obtenue pour une vitesse de balayage de 100 mV/s pour les deux solutions.

Afin d'étudier la cinétique de la réaction de formation de dioxyde de manganèse, nous avons tracé les courbes de densité de courant des pics anodiques en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage.

a) Solution de $MnCl_2$

Tableau III.2: Valeurs des courants et des potentiels de pics

V_b (mV/s)	30	50	100
I_{pa} (mA/cm ²)	3,81	3,88	7,41

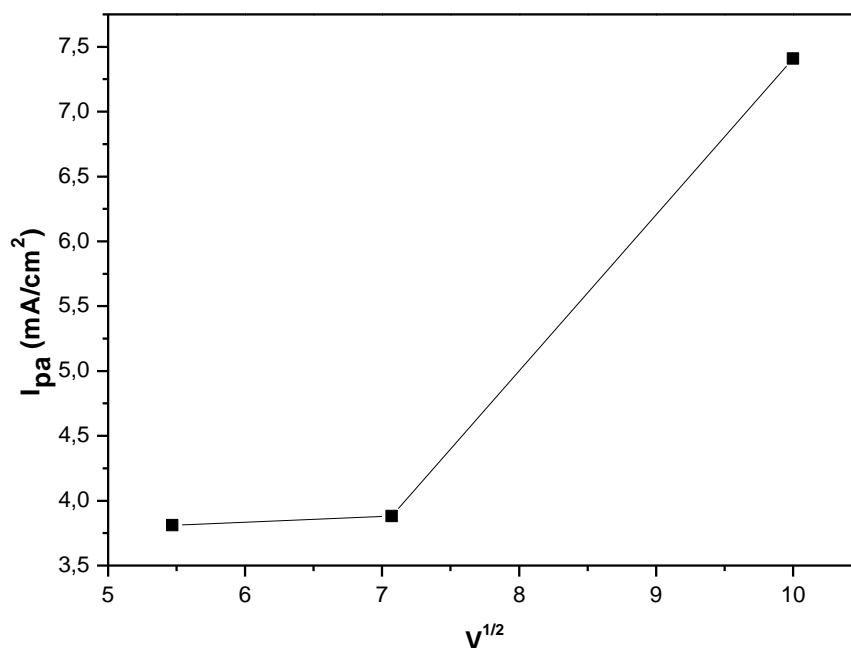


Figure III.15 : Variation de densité de courants des pics anodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (MnCl₂).

La représentation des intensités des pics anodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est une courbe de concavité tournée vers l'axe des densités de courant, ce qui indique que le processus à l'électrode comporte une réaction chimique associée à l'adsorption.

b) Solution de MnSO₄

Tableau III.3: Valeurs des courants et des potentiels de pics

V_b (mV/s)	30	50	100
I_{pa} (mA/cm ²)	2,38	2,78	3,16

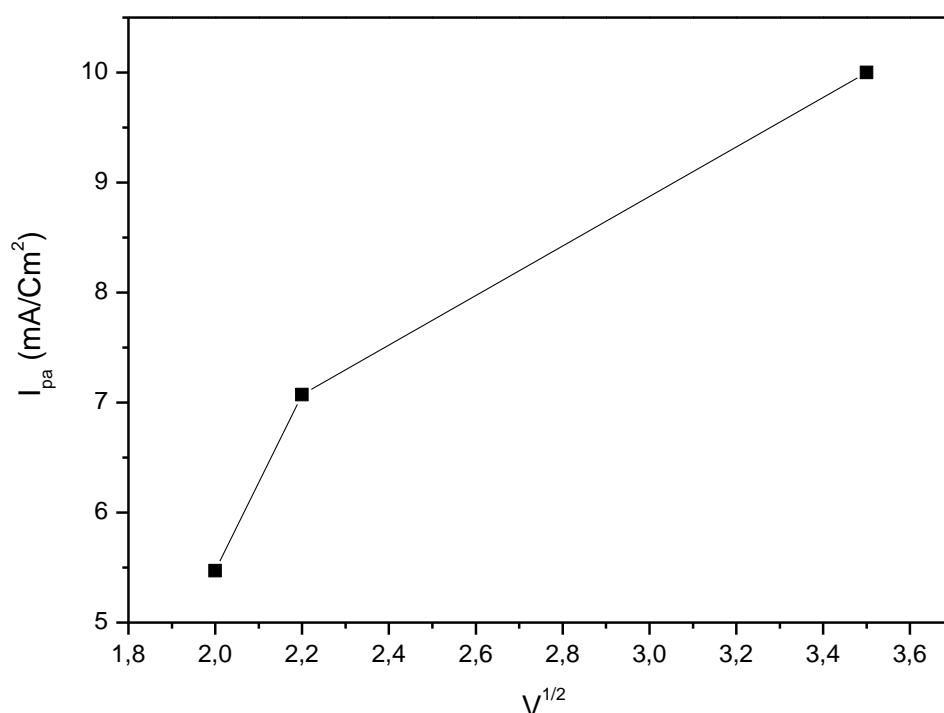


Figure III.16 : Variation de densité de courants des pics anodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (MnSO₄).

Nous avons observé la même remarque qu'avec le milieu chlorure, la courbe est une courbe de concavité tournée vers l'axe des vitesses de balayage, ce qui indique que le processus à l'électrode comporte une réaction chimique associée à un transfert de charge..

III-2-4 Chronoampérométrie

1) A partir du chlorure de manganèse (MnCl₂)

Afin de confirmer le pic de formation du dioxyde de manganèse et étudié leur comportement électrochimique, nous avons utilisé la méthode de chronoampérométrie. Cette courbe a été tracée en utilisant une électrode de platine dans une solution aqueuse contenant du chlorure de manganèse 10^{-3} M et 0,4 M en chlorure de potassium comme électrolyte support, dans un intervalle de temps comprise entre 0 et 10 minutes.

Le dépôt du film de dioxyde de manganèse a été obtenu à différents potentiels imposés: **1,15**, **1,2** et **1,25** V/ECS qui sont obtenus au voisinage du sommet du pic d'oxydation de formation de dioxyde de manganèse. L'évolution de la quantité du dioxyde de manganèse formée en fonction du potentiel imposé est présentée sur la figure III.16.

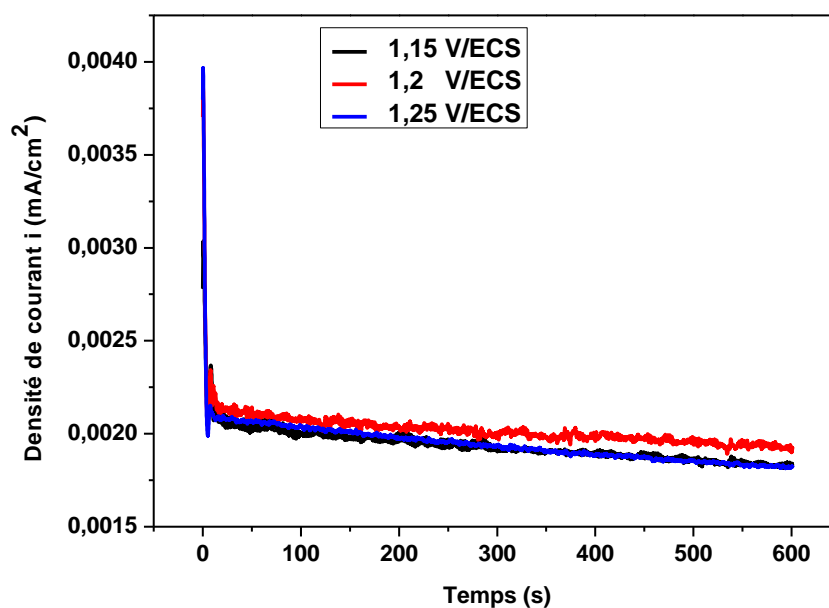


Figure III.17 : Courbes de chronoampérométrie d'électrodéposition de dioxyde de manganèse tracées sur une électrode de Pt dans une solution aqueuse 10^{-3} M $MnCl_2$ et 0,4 M KCl à différents potentiels imposés : 1,15, 1,2 et 1,25 V/ECS.

La figure III.17 montre une augmentation des densités de courant en fonction des potentiels imposés jusqu'à 1,2 V/ECS puis une diminution de la densité de courant avec un potentiel imposé supérieur à 1,2 V/ECS. Le dioxyde de manganèse est mieux formé avec un potentiel de 1,2 V/ECS qui correspond au sommet du pic d'oxydation qui est en concordance avec la voltamétrie cyclique.

2) A partir du sulfate de manganèse(II) ($MnSO_4$)

Le dépôt de dioxyde de manganèse a été obtenu à différents potentiels imposés : **1,0, 1,1** et **1,2** V/ECS dans une solution de $5 \cdot 10^{-2}$ M en sulfate de manganèse(II) ($MnSO_4$) et 0,4 M de sulfate de sodium (Na_2SO_4) comme électrolyte sur une électrode de platine (Pt) par chronoampérométrie. La figure III.17 présente la réponse électrochimique obtenue du potentiel en fonction du temps dans intervalle comprise entre 6 et 11 min.

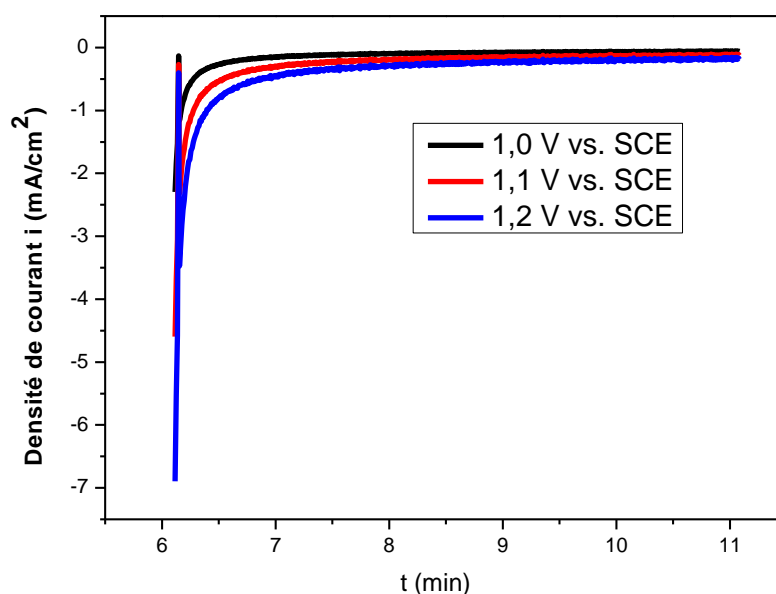


Figure III.18 : Courbes de chronoampérométrie d'électrodéposition du manganèse (II) tracées sur une électrode de Pt dans une solution aqueuse $5 \cdot 10^{-2}$ M en $MnSO_4$ et 0,4 M en Na_2SO_4 à différents potentiels imposés : 1,0, 1,1 et 1,2 V/ECS.

Les courbes de chronoampérométrie de l'électrodéposition du dioxyde de manganèse montrent bien que la densité de courant augmente avec l'augmentation de potentiel imposé. La réponse est observée pour un potentiel au voisinage de 1 V/ECS qui correspond au sommet du pic d'oxydation qui est en concordance avec la voltamétrie cyclique.

III-2-5 Caractérisation de l'électrode modifiée (ITO / MnO_2) par MEB et EDX

Dans le but de confirmer la présence de MnO_2 déposé à la surface d'ITO et la morphologie des particules de MnO_2 , nous avons fait une analyse par la microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX. L'image obtenue est présentée dans la figure III.18. Dans cette étude nous avons utilisé l'ITO comme support et pas le platine.

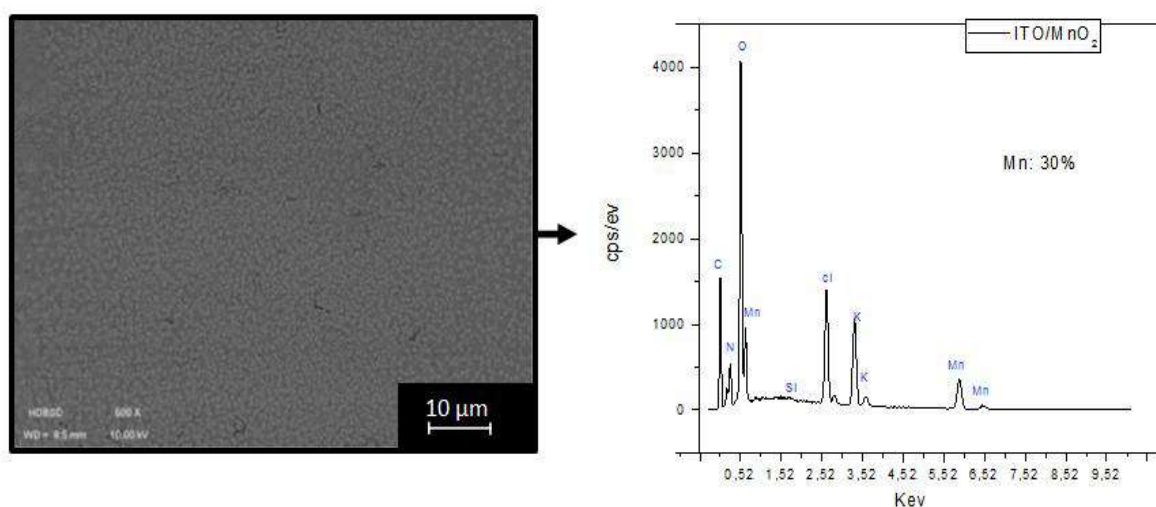


Figure III.19 : Images de MEB (A) et EDX d'un dépôt de MnO_2 sur ITO.

L'image indique la présence d'un film homogène de dioxyde de manganèse sous forme de grains de taille (0,5 à 1 μm) déposé sur la surface d'ITO. Ce résultat est confirmé par l'EDX. L'analyse est effectuée à la surface d'ITO a permis de mettre en évidence la présence d'atomes de manganèse et d'oxygène, ce qui caractérise la formation d'oxydes de manganèse. Le pourcentage massique et atomique de Mn est 30%.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons prouvé expérimentalement que l'électrodéposition du manganèse en milieu chlorure sur une électrode de platine est faisable. Nous avons fait une étude par voltamétrie cyclique dans une solution aqueuse pour former un film de manganèse de couleur gris argenté, et varié plusieurs paramètres comme le pH, la concentration et la vitesse de balayage. Les meilleures conditions trouvés pour déposer le manganèse métallique sur le platine sont : $\text{pH} = 2$, $C = 10^{-3} \text{ M}$, et $V = 100\text{mV}$.

Pour confirmer la présence de manganèse, nous avons examinées la morphologie et la microstructure de l'électrode élaborée par MEB et EDX.

Puis nous avons étudié le dépôt de dioxyde de manganèse sur une électrode de platine avec deux différentes solutions aqueuses (Chlorure de manganèse (MnCl_2) et Sulfate de manganèse (MnSO_4)), qui nous a permet :

- D'obtenir un film homogène de dioxyde de manganèse (MnO_2).
- De déterminer les meilleures conditions d'électrodéposition, en milieu chlorure $\text{pH} = 5$, $C = 10^{-3}$ et en milieu sulfate $\text{pH} = 8.5$, $C = 5 \cdot 10^{-2}$ et $v = 100\text{mv}$ dans les deux milieux.
- De dire qu'en milieu sulfate, la formation du dioxyde manganèse est plus compliquée qu'en milieu chlorure à cause de formation de plusieurs pics d'oxydation et de réduction, alors qu'en milieu chlorure on n'observe qu'un seul pic anodique et cathodique quelques soit le nombre de cycle.

La caractérisation par MEB et EDX nous a permet de confirmer la présence d'un film homogène de dioxyde de manganèse avec un taille de grains de quelques micromètres.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. M. Radhi et W. T. Tan, « Electrochemical Reduction of Mn (II) Mediated by C60/Li⁺ Modified Glassy Carbon Electrode », *Int J Electrochem Sci*, vol. 5, p. 13, 2010.
- [2] F. Fournier, J. Berthelot, et Y.-L. Pascal, « Réduction électrochimique de cétones aromatiques encombrées en milieu aprotique et en présence de chlorure de manganèse », *Can. J. Chem.*, vol. 61, n° 9, p. 2121-2125, sept. 1983, doi: 10.1139/v83-368.
- [3] R. Inoue et M. Nakayama, « Fabrication of a Hybrid Capacitor Composed of Vertically-Aligned Multilayered Manganese Oxide Film », *ECS Trans.*, vol. 41, n° 22, p. 83-93, déc. 2019, doi: 10.1149/1.3693065.
- [4] S. Nijjer, J. Thonstad, et G. M. Haarberg, « Oxidation of manganese (II) and reduction of manganese dioxide in sulphuric acid », *Electrochimica Acta*, vol. 46, n° 2-3, p. 395-399, 2000.
- [5] J.-Ph. Petitpierre, Ch. Cominellis, et E. Plattner, « Oxydation Du MnSO₄ en dioxyde de manganese dans H₂SO₄ 30% », *Electrochimica Acta*, vol. 35, n° 1, p. 281-287, janv. 1990, doi: 10.1016/0013-4686(90)85071-T.
- [6] « (Invited) Design Principle of Multi-Electron Water Oxidation Catalysts Composed of Mn Oxides », *ECS Meet. Abstr.*, 2013, doi: 10.1149/MA2013-01/37/1289.
- [7] T. Takashima, K. Hashimoto, et R. Nakamura, « Inhibition of Charge Disproportionation of MnO₂ Electrocatalysts for Efficient Water Oxidation under Neutral Conditions », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 44, p. 18153-18156, nov. 2012, doi: 10.1021/ja306499n.
- [8] M. Nakayama, A. Tanaka, Y. Sato, T. Tonosaki, et K. Ogura, « Electrodeposition of Manganese and Molybdenum Mixed Oxide Thin Films and Their Charge Storage Properties », *Langmuir*, vol. 21, n° 13, p. 5907-5913, juin 2005, doi: 10.1021/la050114u.
- [9] J. D. Hem, *Deposition and Solution of Manganese Oxides*. U.S. Government Printing Office, 1964.

CHAPITRE IV :

Elaboration et
caractérisation d'un
matériau composite :
ITO/PAN/Mn

Dans ce chapitre, nous allons décrire la méthode la plus simple pour l'élaboration d'un matériau composite à base d'une électrode d'ITO ou de platine modifiée par un film de polymère (polyaniline) contenant des particules métalliques de manganèse (Mn), s'effectue en deux étapes essentielles. Il s'agit du dépôt d'un film de polymère à la surface de l'électrode par oxydation électrochimique du monomère en milieu aqueux suivi de l'incorporation de particules de Manganèse (Mn) dans le film de polymère par voltammétrie cyclique (méthode directe) et par trempage (méthode indirecte).

Ce travail est caractérisé par des méthodes électrochimiques telles que : la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie, par des méthodes spectroscopiques telle que la spectroscopie d'impédance (SI) et par des méthodes physicochimiques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) et Diffraction des rayons (DRX) afin de confirmer la présence du Mn dans la matrice polymérique.

IV- Méthode de préparation d'une électrode modifiée

Notre travail est basé sur la préparation d'une électrode modifiée par un film de polyaniline (PAN) contenant des particules métalliques de Manganèse par deux méthodes. La première est un dépôt direct du Mn sur une électrode modifiée par le polymère (PAN). La deuxième est formée par immersion d'une électrode modifiée par un film de polymère (PAN) dans une solution contenant le sel du métal (MnCl_2) suivi d'une réduction électrochimique dans une solution exempte des ions métalliques (figure IV.1).

Après un dépôt de polymère sur une électrode d'ITO ou sur une électrode de platine par oxydation du monomère aniline dans un électrolyte aqueux, l'électrode est modifiée soit par un dépôt de Manganèse dans une solution aqueuse contenant 10^{-3} M en MnCl_2 et 0,4 M en KCl, soit elle est immergée dans une solution aqueuse en sel métallique de 10^{-3} M pendant quelques minutes, suivit d'une réduction dans une solution aqueuse 0.4 M en KCl pour former des microparticules de Manganèse dans le film de polyaniline.

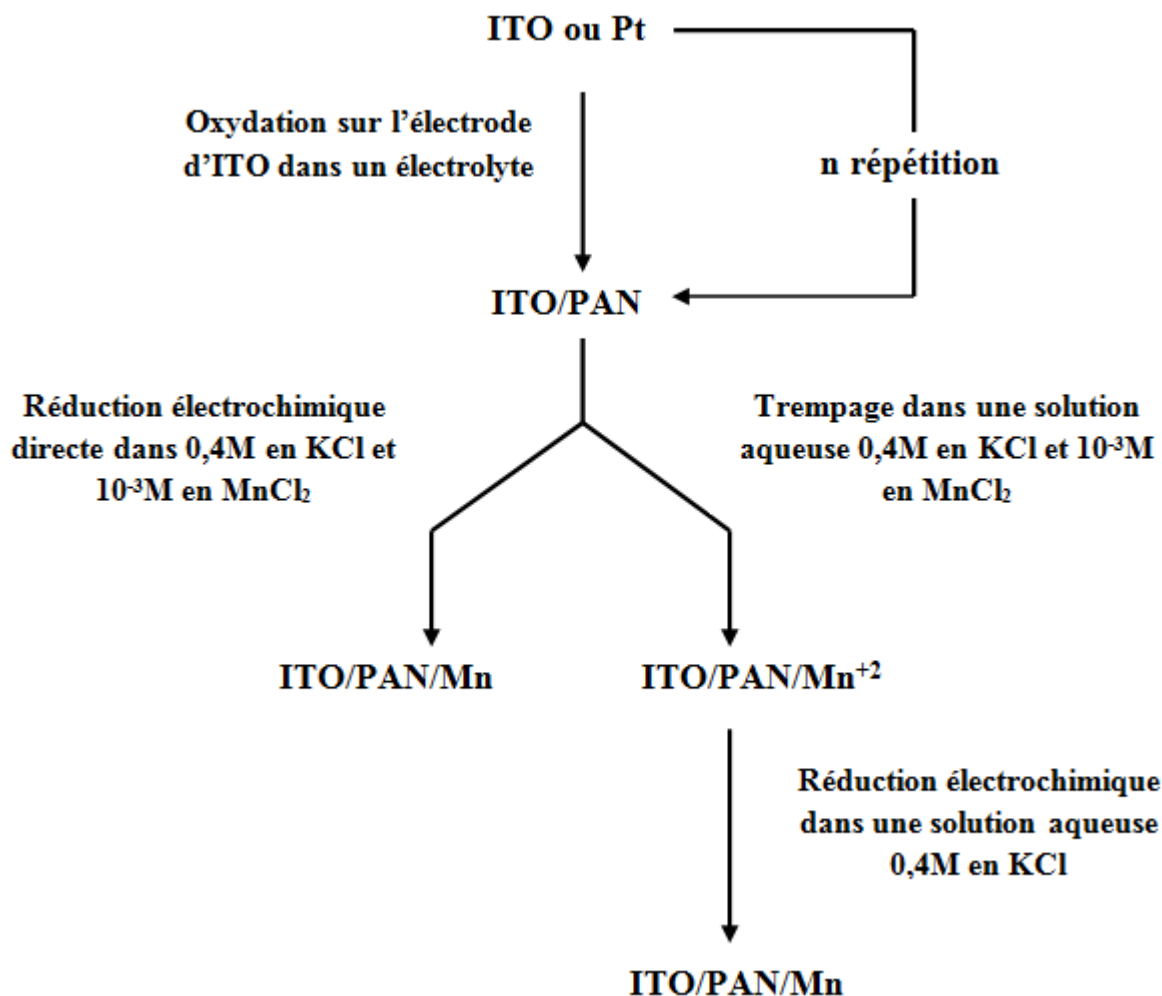


Figure IV.1 : Schéma qui représente les méthodes de préparations des électrodes d'ITO ou Pt modifiées par des particules de Mn.

IV-1 Étude électrochimique du monomère l'aniline

IV-1-1 Électropolymérisation sur platine par voltamétrie cyclique

La monomère aniline a été étudié dans une cellule à trois électrodes, le contre électrode c'est un fil de platine, l'électrode de référence est en calomel saturée (ECS) et l'électrode de travail est un disque de platine ($S= 0,2 \text{ cm}^2$) ou substrat d'ITO ($S= 1 \text{ cm}^2$). L'électropolymérisation du monomère a été faite par voltamétrie cyclique dans une solution contenant 0,5 M en sulfate de sodium (Na_2SO_4), 0,5 mL en monomère aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$) et 1 M en acide sulfurique (H_2SO_4). Le voltammogramme obtenu (Figure IV.2) se caractérise par l'apparition de deux pics d'oxydation irréversibles au voisinage de 0,5 V/ECS et 0,9 V/ECS qui sont attribués à l'oxydation du monomère en radical cation. Au balayage retour on observe ainsi deux pics de réduction au voisinage de -0,2 V/ECS et 0,1 V/ECS qui correspondent à la

réduction des radicaux cations en dimères. Le dépôt de film de polyaniline à la d'électrode de platine est apparu grâce au balayage répétitif qui va allonger la chaîne du polymère.

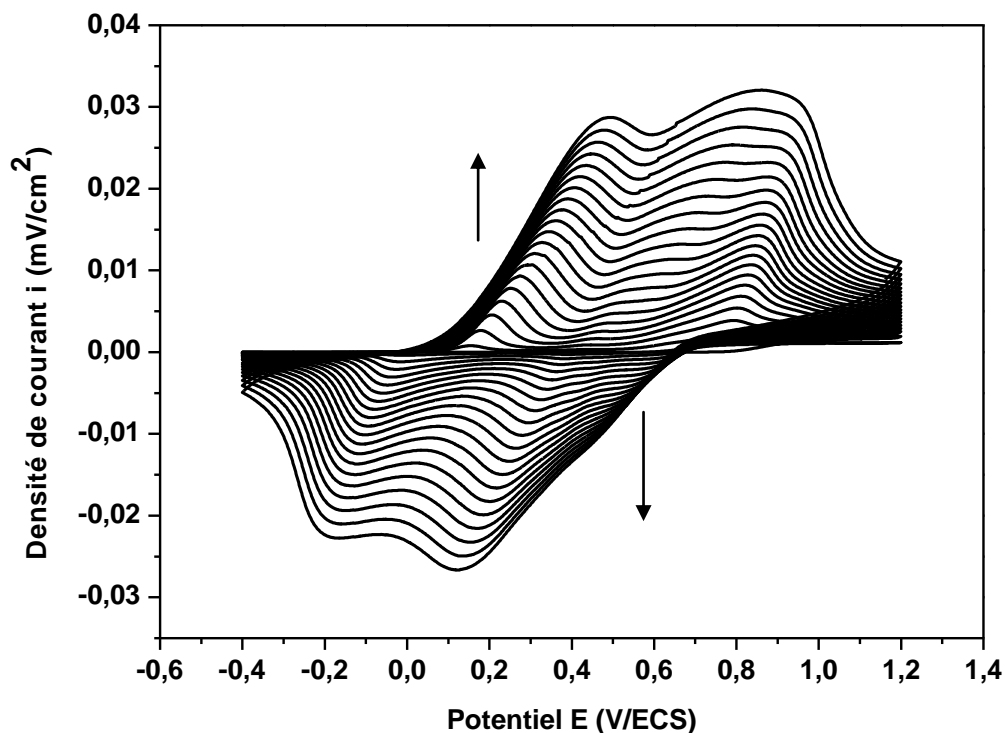


Figure IV.2 : balayages successifs (20 cycles) d'électropolymérisation du monomère sur une électrode de Pt, à $v=50$ mV/s.

IV-1-2 Électropolymérisation sur platine par chronoampérométrie

Pour obtenir un film de polyaniline nous avons fait une électrodéposition par chronoampérométrie à différents potentiels imposés sur une électrode de platine, dans une solution aqueuse contenant 0,5 ml en monomère aniline (C_6H_5N) et 0,5 M en sulfate de sodium (Na_2SO_4) et 1 M en acide sulfurique (H_2SO_4) (Figure IV.3).

Les voltammogrammes obtenus présentent une augmentation de densités de courants quand nous augmentons le potentiel imposé jusqu'à 750 mV/ECS, supérieur à cette valeur la densité de courant est diminué.

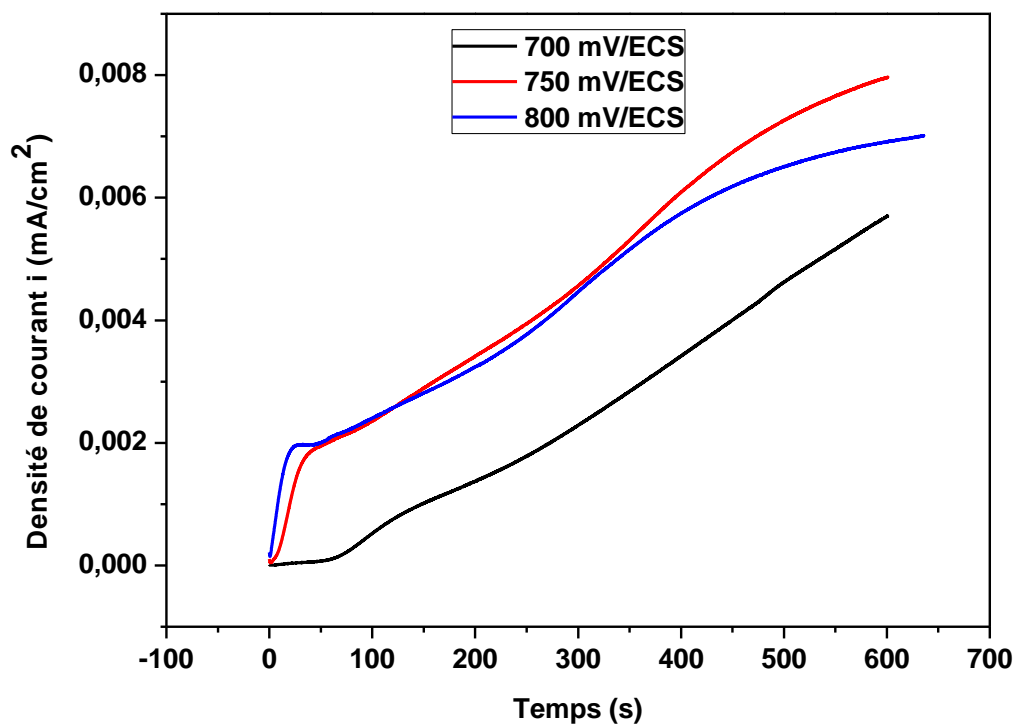


Figure IV.3 : Voltammogrammes de chronoampérométrie à différents potentiels imposés : 700, 750 et 800 mV/ECS sur Pt, dans une solution aqueuse 0,5 ml en C₆H₅N et 0,5 M en Na₂SO₄ et 1 M en H₂SO₄.

IV-2-1 Électropolymérisation sur ITO

IV-2-1-1 Voltamétrie cyclique

L'étude électrochimique du monomère aniline a été effectuée sur une électrode d'ITO de surface égale à 1x1 cm² par voltamétrie cyclique dans une solution aqueuse contenant 0,5 mL en monomère aniline (C₆H₅N) et 0,4 M en sulfate de sodium (Na₂SO₄) comme électrolyte support et 1 mL en acide sulfurique (H₂SO₄). La figure IV.4 présente l'enregistrement successif de la voltamétrie cyclique avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. Dans la même figure nous présentons le premier cycle.

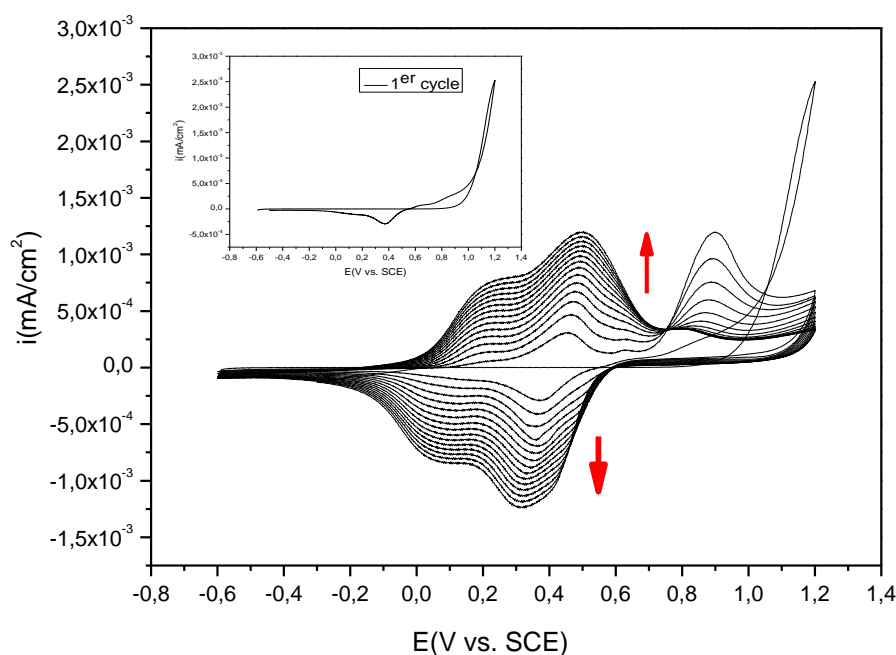


Figure IV.4 : Courbe de voltamétrie cyclique de l'électropolymérisation de monomère aniline par des balayages successifs (20 cycles) sur une électrode d'ITO dans une solution aqueuse 0,5 ml en C_6H_5N et 0,4 M en Na_2SO_4 et 1 M en H_2SO_4 , à $v=50$ mV/s. Insertion : le premier cycle de balayage.

Le premier balayage de la figure IV.4 présente un pic d'oxydation vers 1,2 V/ECS qui correspond à l'oxydation du premier monomère en son radical cation et une vague de réduction vers 0,4 V/ECS qui correspond à la réduction du dimère formé. Le balayage répétitif présente la réponse électrochimique obtenue sur une gamme de potentiel comprise entre -0,6 et 1,2 V/ECS. Elle est caractérisée par la présence de trois vagues d'oxydation au voisinage de 0,2 V/ECS, 0,5 V/ECS et 0,9 V/ECS qui correspondent à l'oxydation des dimères en radicaux cations en plusieurs étapes. Au balayage retour on observe deux vagues au voisinage de 0,0 V/ECS et 0,3 V/ECS qui correspondent à la réduction des radicaux cations en quatromère (deux dimères) [1], [2].

L'augmentation continue de l'intensité des vagues d'oxydation et de réduction s'explique par la croissance du film de polymère déposé à la surface de l'électrode d'ITO. La diminution du potentiel d'oxydation entre le premier et le dernier pic est expliquée par le fait que l'oxydation d'un monomère est plus difficile qu'un dimère est ainsi de suite. Plus la chaîne du polymère augmente plus le potentiel l'oxydation diminue.

Le voltammogramme de l'électropolymérisation de la polyaniline sur un substrat d'ITO est déplacé vers les potentiels positifs par rapport à celui sur un substrat de platine. Nous pouvons expliquer ce déplacement par l'effet de support, avec un semi-conducteur (ITO) le déplacement des électrons est plus difficile qu'avec un conducteur (Pt) donc la réaction a besoin d'une énergie plus grande pour se faire. C'est pourquoi le potentiel de la réaction augmente avec support semi-conducteur (ITO).

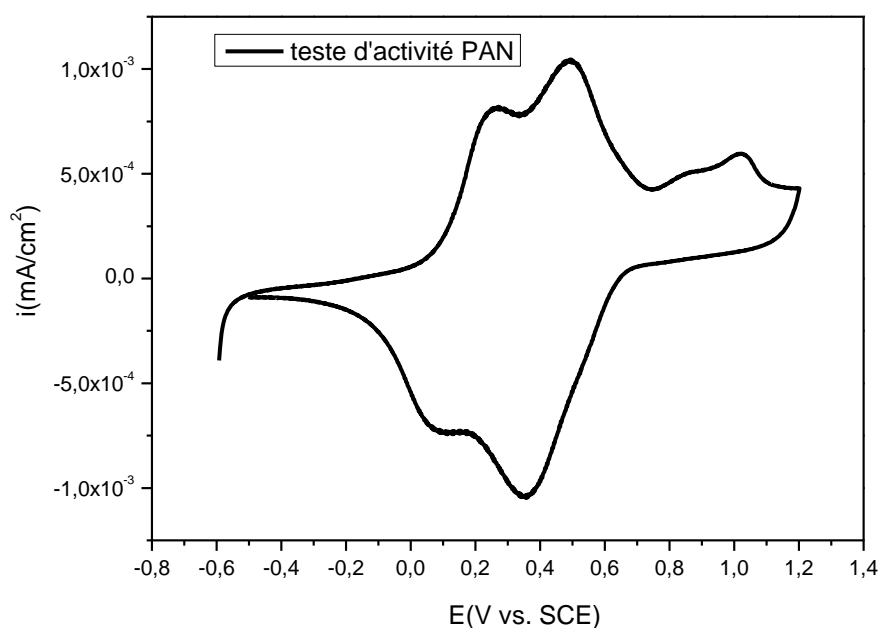


Figure IV.5 : Courbe de voltampérométrie cyclique sur une électrode modifiée après dépôt d'un film de polymère dans une solution aqueuse contenant 0,4 M de KCl à $v = 20$ mV/s.

La réponse électrochimique de l'électrode modifiée par un film de polyaniline montre la présence d'une vague irréversible (anodique et cathodique) caractéristique à l'électroactivité du film de polyaniline déposé à la surface de l'électrode (Figure IV.5).

IV-2-1-2 Chronoampérométrie

A travers les premières manipulations concernant le dépôt du film de polymère à la surface de l'électrode d'ITO par voltammétrie cyclique, nous avons constaté que le film polymère déposé est fin même en augmentant la durée de déposition. Ceci nous a conduits à faire appel à une autre technique à savoir la chronoampérométrie. Dans la but de former une couche épaisse du polymère (polyaniline), une électropolymérisation de monomère aniline

(0,5 mL) a été effectuée sur une électrode d'ITO ($S=1 \text{ cm}^2$) en milieu aqueux pour assurer la conductivité du milieu réactionnel, en imposant un potentiel de 0,8 V/ECS pendant 10 minutes, le potentiel a été choisi en se référant au résultat de la voltammétrie cyclique. La réponse électrochimique de l'électrode modifiée est montrée sur la figure IV.6.

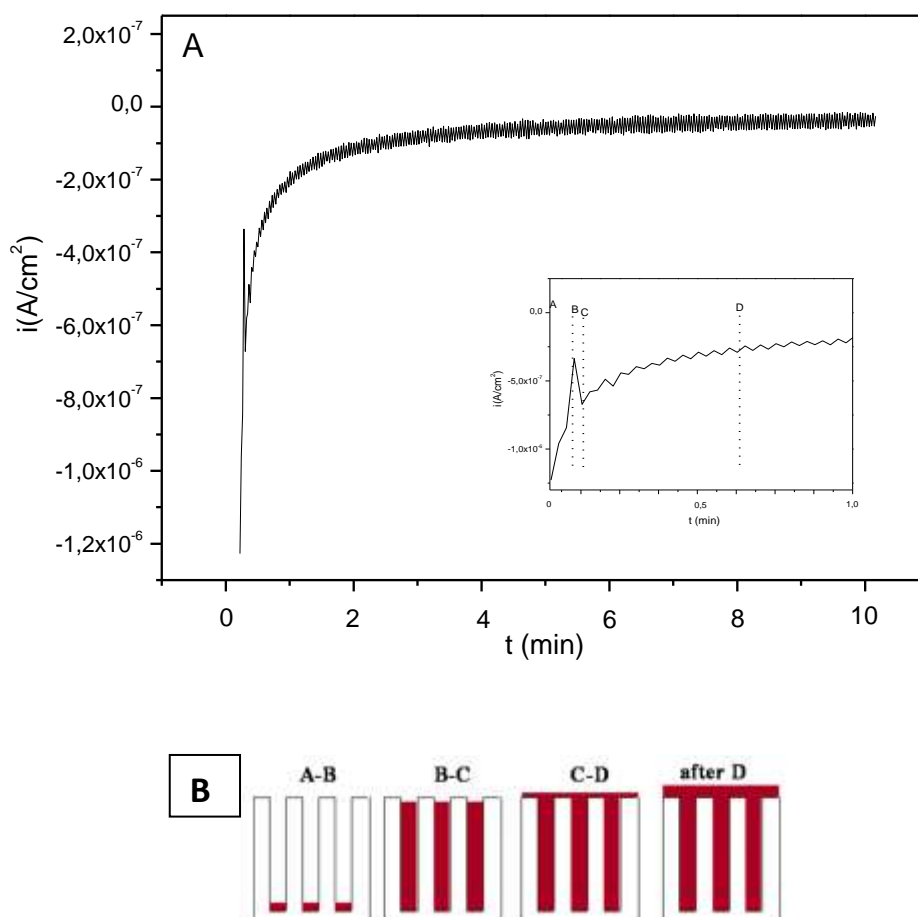


Figure IV.6 : A) Courbe de chronoampérométrie d'électropolymérisation de monomère aniline tracée sur une électrode d'ITO ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 0,5 ml en $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ et 0,5 M en Na_2SO_4 et 1 M en H_2SO_4 au potentiel imposé : 0,8 V/ECS. B) Schéma de croissance du film de polymère par zone.

L'enregistrement de la courbe courant-temps conduit à la courbe représentée sur la figure IV.6A, qui peut être répartie en Quatre zones distinctes schématisées dans la figure IV.6B[3] :

- Zone 1: A-B Dans cet intervalle, le courant augmente rapidement puis il reste constant, et le polymère commence à se déposer dans les nanopores d'ITO.

- Zone 2: B-C le courant diminue et il atteint une valeur minimale au point C, ce qui implique que tous les nanopores d'ITO ont été remplis par le polymère (formation des germes ou germination).
- Zone 3: C-D Le courant réaugmente, et le polymère commence à se déposer sur la surface de l'ITO (croissance des germes).
- Zone 4: après D, Le courant se stabilise et la couche de polymère déposée devient plus importante.

Le dépôt du film de polyaniline a été obtenu à différents potentiels imposés : **0,8, 0,9 et 1,0** V/ECS, dans une solution de monomère aniline sur une électrode d'ITO par chronoampérométrie. L'évolution de la quantité de la polyaniline déposée en fonction du potentiel imposé est présentée sur la figure IV.7.

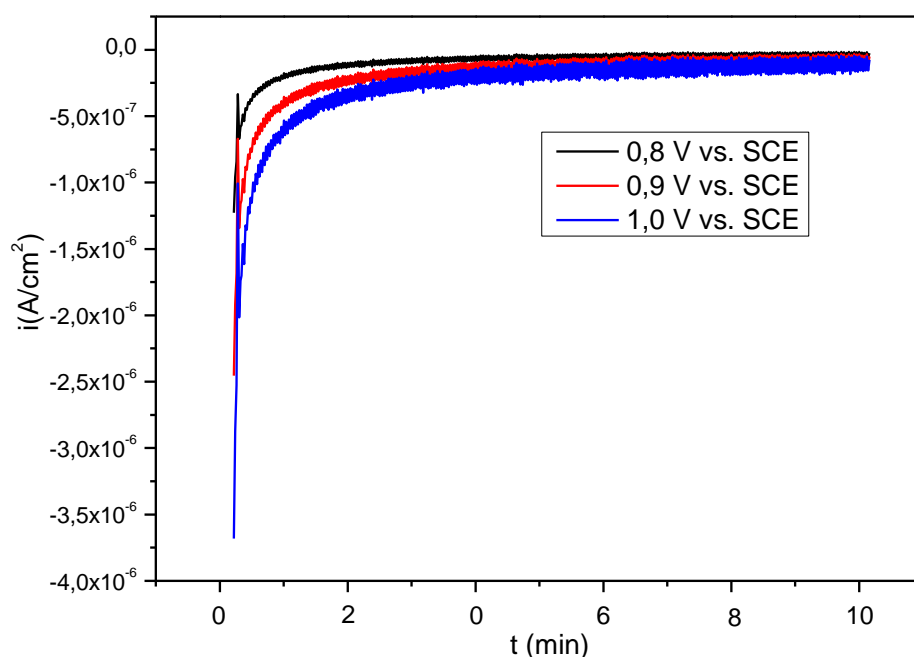


Figure IV.7 : Courbes de chronoampérométrie d'électro-polymérisation de monomère aniline tracées sur une électrode d'ITO (1x1 cm²) dans une solution aqueuse 0,5 ml en C₆H₅N et 0,5 M en Na₂SO₄ et 1 M en H₂SO₄ à différents potentiels imposés : 0,8, 0,9 et 1,0 V/ECS.

Les courbes de chronoampérométrie de l'électro-polymérisation de monomère aniline montrent bien que la densité de courant diminue avec l'augmentation de potentiel imposé. L'allure générale est similaire que celle expliqué ci-dessus. Ces résultats montrent clairement

que le dépôt du film de polymère s'effectue mieux avec un potentiel égale à 0,8 V/CES dont l'étape de formation des germes (C-D) est plus importante.

IV-3 Etude de l'incorporation du manganèse (Mn) dans le film de la polyaniline sur platine

IV-3-1 Dépôt par méthode directe (Voltammétrie Cyclique)

Pour étudier l'incorporation des microparticules de manganèse dans le film de polyaniline sur une surface de platine, nous avons fait une réduction par voltamétrie cyclique dans une solution aqueuse contenant 10^{-2} M de chlorure de manganèse (MnCl_2) et 0.4 M en KCl. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.8.

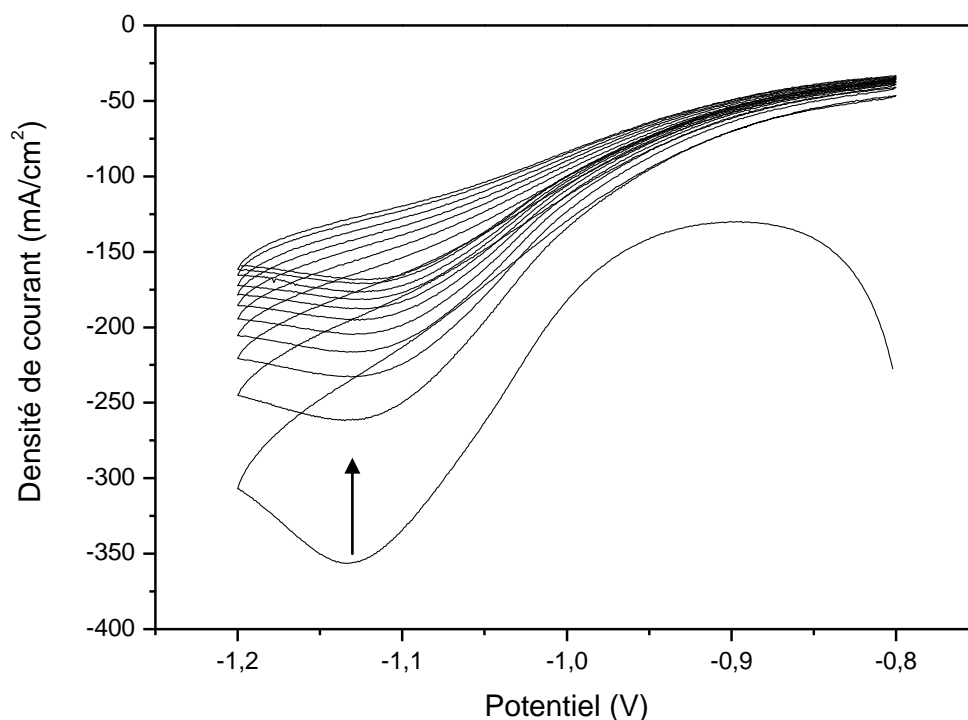


Figure IV.8 : Voltammétrie cyclique de réduction du Manganèse (II) tracé sur électrode modifiée (Pt/PAN) dans une solution aqueuse 10^{-3} M en MnCl_2 et 0,4 M en KCl, $v = 50$ mV/s.

Les voltamogrammes obtenus présentent un pic de réduction au voisinage de -1,13 V/ECS (1^{er} pic) qui est attribué à la réduction du manganèse bivalent (Mn(II)) en manganèse métallique (Mn) sur une électrode de platine modifiée par la polyaniline pour former une couche métallique de manganèse. Un déplacement du pic de réduction vers les potentiels les

plus positifs est observé après quelques cycles de balayages. Ceci est probablement dû à la formation du manganèse métallique à la surface du platine qui joue probablement le rôle d'un catalyseur. Il est à noter que le dépôt du manganèse (couleur gris-argent) est confirmé même à l'œil nu.

IV-3-2 Dépôt par méthode indirecte (trempage)

Le principe de de cette méthode c'est d'incorporer des microparticules de manganèse à l'intérieur du film de polymère pour ne pas cacher les propriétés de polymère. Dans cette méthode il n'y a pas de dépôt massique sur la surface de polymère mais plutôt des microparticules dispersés dans le polymère. Alors que dans la méthode directe le dépôt du Manganèse est massique qui va changer l'état de surface de l'électrode modifiée, il n'y a plus le polymère mais plutôt une couche de Manganèse.

Une électrode de platine modifiée par un film de polyaniline est plongée dans une solution de chlorure de manganèse 10^{-3} M pendant dix minutes pour permettre l'incorporation des ions de manganèse bivalent dans le film de polyaniline par interaction physique, puis réduite électrochimiquement dans une solution aqueuse de chlorure de potassium exempte de cation Mn^{2+} par balayage de potentiels entre -0,8 V et -1,5 V/ECS (figure IV.9).

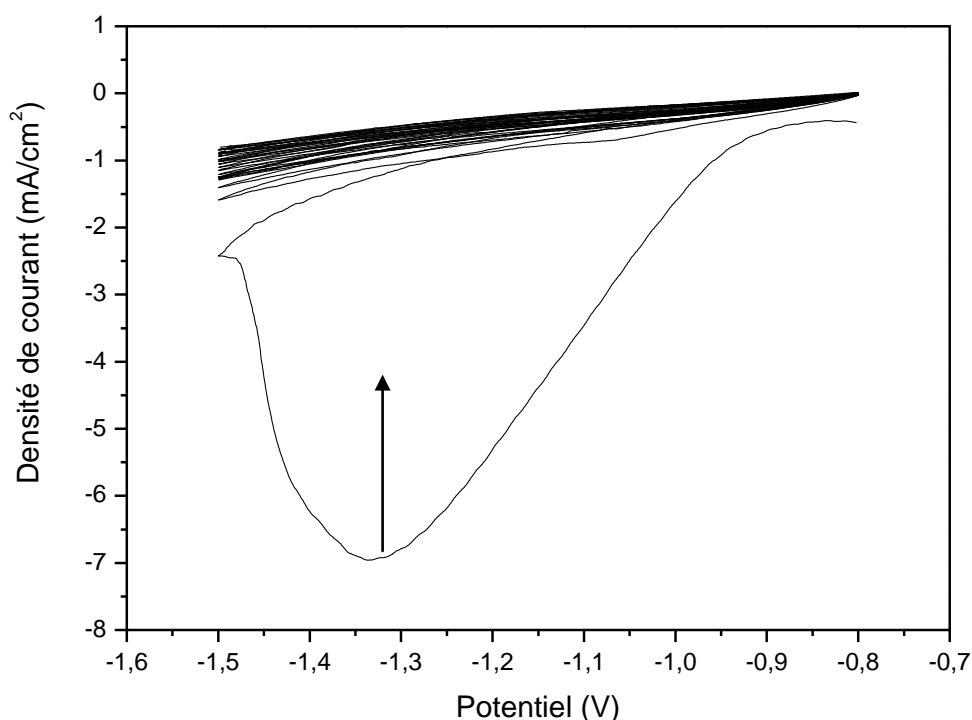


Figure IV.9 : Electrodeposition de manganèse sur Pt/PAN par Voltammétrie cyclique après une incorporation dans une solution de chlorure de manganèse 10^{-3} M pendant 8 minutes, suivie d'une réduction dans une solution de KCl (0,4 M). $v = 50$ mV/s.

La figure IV.9 présente une réduction du manganèse avec un large pic intense vers -1,33 V/ECS attribué au dépôt du manganèse sur l'électrode de platine modifiée par le film de polyaniline. Le second cycle ne présente que l'activité électrochimique du solvant et de l'électrolyte. En effet, la totalité des ions de manganèse retenue par le film de polymère est réduite au cours du premier cycle. Ces résultats confirment l'incorporation de particules de manganèse dans le film de polymère.

IV-3-2-1 Effet de temps d'immersion

Pour voir l'effet de la durée de trempage sur l'électrodeposition du Manganèse par la méthode indirect, nous avons préparé trois électrodes de platine modifiées par la polyaniline, puis nous les plongeons dans une solution aqueuse de 10^{-3} M de chlorure de manganèse à différents temps : 5, 10 et 12 min. Une voltamétrie cyclique a été effectuée pour chaque électrode dans une solution de 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) comme montre la figure IV.10.

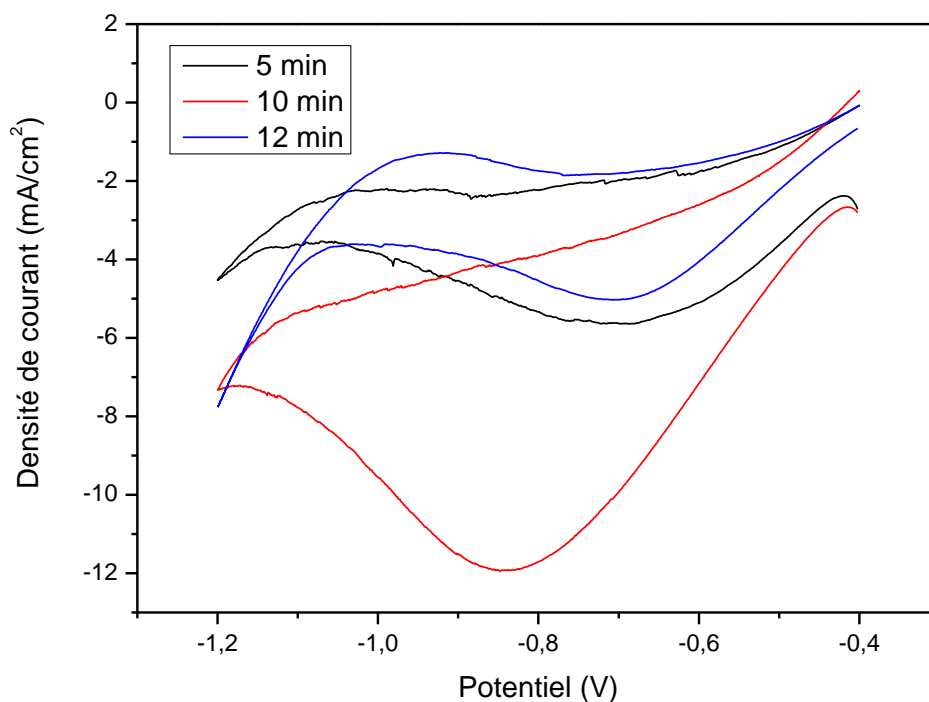


Figure IV.10 : Courbes de réduction du manganèse (II) incorporées dans le film de polymère dans une solution aqueuse 0,4 M en KCl après immersion des électrodes modifiées dans une solution de 10^{-3} M en $MnCl_2$ et 0,4 M en KCl à différentes durées de trempage : 5, 10 et 12 minutes.

Les voltammogrammes obtenues après la réduction électrochimique, montrent que plus le temps d'immersion augmente plus le courant cathodique augmente jusqu'à 10 min puis diminue, le meilleur résultat d'immersion est à $t=10$ minutes. Ceci est expliqué probablement par le fait que plus on donne le temps aux ions pour s'incorporer dans le film de polymère on aura une quantité importante de Manganèse formée. Lorsque les pores de polymère sont saturés les ions Mn^{2+} incorporés sont probablement désorbés vers l'électrolyte est donc le courant diminue.

IV-4 Etude de l'électrodéposition du manganèse (Mn) sur une électrode modifiée ITO/PAN

IV-4-1 Dépôt direct par voltamétrie cyclique

Après le dépôt du polymère sur l'ITO, nous avons déposé le manganèse sur l'électrode modifiée ITO/polyaniline par une voltammétrie cyclique (20 cycles) dans une solution de chlorure de manganèse 10^{-3} M et 0,4 M en KCl entre -0,3 et -1,2 V/ECS à pH=2, la figure IV.11.

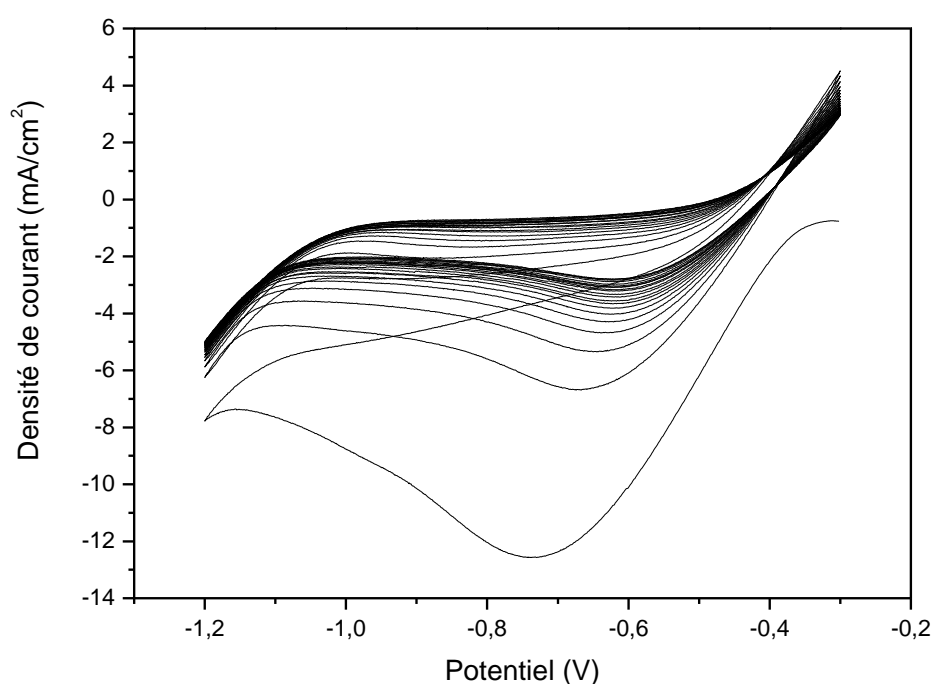


Figure IV.11 : Réduction de manganèse sur une électrode modifiée ITO/polyaniline, de surface $S=1 \times 1 \text{ cm}^2$, avec $v = 50 \text{ mV/s}$.

Le voltammogramme indique la présence d'un pic de réduction au voisinage de -0,73 V/ECS attribué à la réduction de manganèse bivalent en manganèse métallique qui se dépose sur la polyaniline pour former une couche métallique. Au balayage répétitif, ce pic intense qui apparaît à -0,73 V/ECS se déplace vers les valeurs les plus positives avec une diminution de la densité de courant. On peut toujours remarquer le déplacement des voltammogrammes vers les potentiels positifs en changeant le support de platine par l'ITO.

IV-4-2 Dépôt par trempage

Comme dans le cas de platine, l'électrode modifiée ITO/PAN est plongée dans une solution de chlorure de manganèse 10^{-3} M pendant dix minutes pour permettre l'incorporation de manganèse dans le film par interaction, le pH de la solution étant égale à 2, puis réduite électrochimiquement dans une solution aqueuse de chlorure de potassium par balayage de potentiels entre -0.3 et -1.2 V/ECS (figure IV.12).

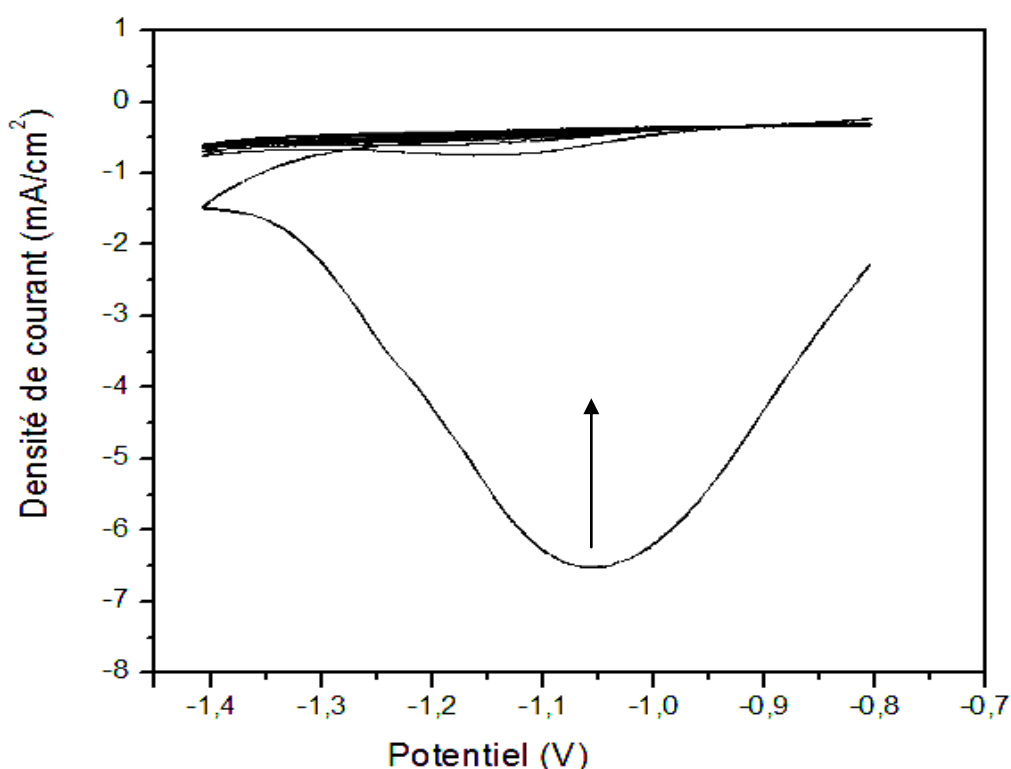


Figure IV.12 : Electrodeposition de manganèse sur une électrode modifiée ITO/PAN par balayage, après trempage de 10 min dans une solution de chlorure de manganèse 10^{-3} M, suivie d'une réduction dans une solution de KCl (0,4 M). $v = 50$ mV/s.

On remarque au cours du premier cycle l'apparition d'un pic de réduction de manganèse bivalent vers manganèse métallique au voisinage de -1,05 V. Tous les cations de manganèse sont réduits dès le premier cycle puis les autres cycles présentent l'activité électrochimique du solvant. Ce résultat confirme l'incorporation de manganèse dans le film de polymère.

IV-5 Caractérisation électrochimique de l'électrode modifiée (ITO/PAN/Mn)

IV-5-1 Analyse par spectroscopie d'impédance

Dans le but d'étudier la conductivité des électrodes modifiées ITO/PAN/Mn, nous avons réalisé une analyse par spectroscopie impédance dans une solution aqueuse contenant 0,4 M de chlorure de potassium sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz. Les courbes d'impédances (SI) sont représentées dans la figure IV.13 qui correspondent aux électrodes modifiées : ITO/Mn, ITO/PAN/d-Mn, ITO/PAN/i-Mn(10 min) et ITO/PANi-Mn (12min).

D'après les courbes obtenues, on remarque que les diagrammes d'impédance se composent d'un arc de cercle aux hautes fréquences correspondant à un processus de transfert de charge (R_{ct}). Pour tous les échantillons, le demi-cercle commence à la même valeur, indiquant que la résistance de l'électrolyte R_e reste inchangée (0,077 $K\Omega\ cm^2$).

Z_{CPE} Impédance de l'interface électrode – électrolyte = $1/[A.(j\omega)^\alpha]$

R_{ct} Résistance de transfert de charge

R_e Résistance de l'électrolyte

Tableau IV.1. Paramètres d'impédance des électrodes modifiées.

Électrodes	$R_e(k\Omega\ cm^2)$	$Z_{CPE}(\mu F/cm^2)$	$R_{ct}(k\Omega\ cm^2)$	α
ITO/Mn	0,077	153,7	21,90	0,79
ITO/PAN/d-Mn	0,077	191,9	17,78	0,63
ITO/PANi-Mn (12min)	0,077	269,6	8,85	0,61
ITO/PAN/i-Mn(10 min)	0,077	293,4	5,27	0,59

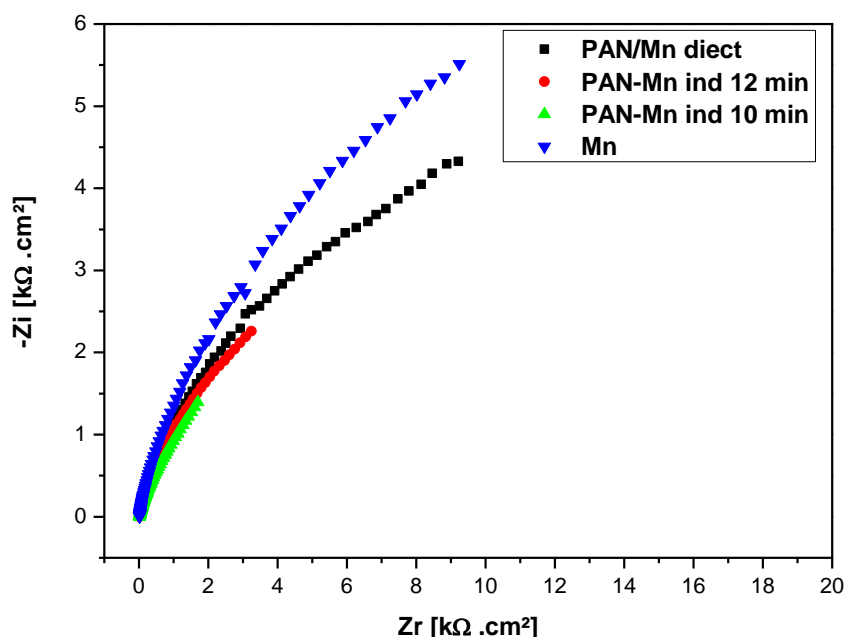


Figure IV.13 : Tracés d'impédance de Nyquist en plan complexe à $E_{\text{appl}} = 0,2 \text{ V}$ vs ECS en $0,1 \text{ M KCl}$.

D'après la figure IV.13 et le tableau IV.1, on voit clairement que la meilleure électrode modifiée qui a présenté la plus faible résistance et la meilleure conductivité c'est celle à base d'ITO/PAN/i-Mn(10 min) ($0,19 \text{ KS/cm}^2$). Cela confirme que cette électrode contient une quantité plus importante de Manganèse par rapport aux autres et une meilleure distribution des microparticules métalliques dans les pores de polymère qui va assurer un meilleur transfert de courant entre l'électrode et l'électrolyte en concordance avec les résultats trouvés dans ce chapitre.

IV-6 Caractérisation des électrodes élaborées par MEB et DRX

IV-6-1 Analyse morphologique par microscope électronique à balayage (MEB)

Les propriétés de surface des films déposés sur ITO et incorporés par le Manganèse en deux différentes méthodes (direct/indirect) ont été examinées par MEB. Le MEB a été utilisé pour analyser la morphologie et les grains sur la surface des films élaborés. Les micrographies MEB des électrodes modifiées : ITO/PAN/d-Mn, ITO/PAN/i-Mn (10 min) et ITO/PANi-Mn (12min) sont illustrées sur la figure IV-14.

Le changement morphologique des différents matériaux déposés est évidemment observé. Comme le montrent les images A, B, C, tous les films PAN ont une structure en forme globulaire (couche noire). Il est évident à partir de toutes les images MEB que toute la surface des films est étroitement tassée par des grains de manganèse qui ont une structure de surface relativement dense et uniforme. Les microparticules ont une forme presque sphérique et une morphologie creuse et poreuse. La taille moyenne de la microparticule de Manganèse est environ $4\mu\text{m}$.

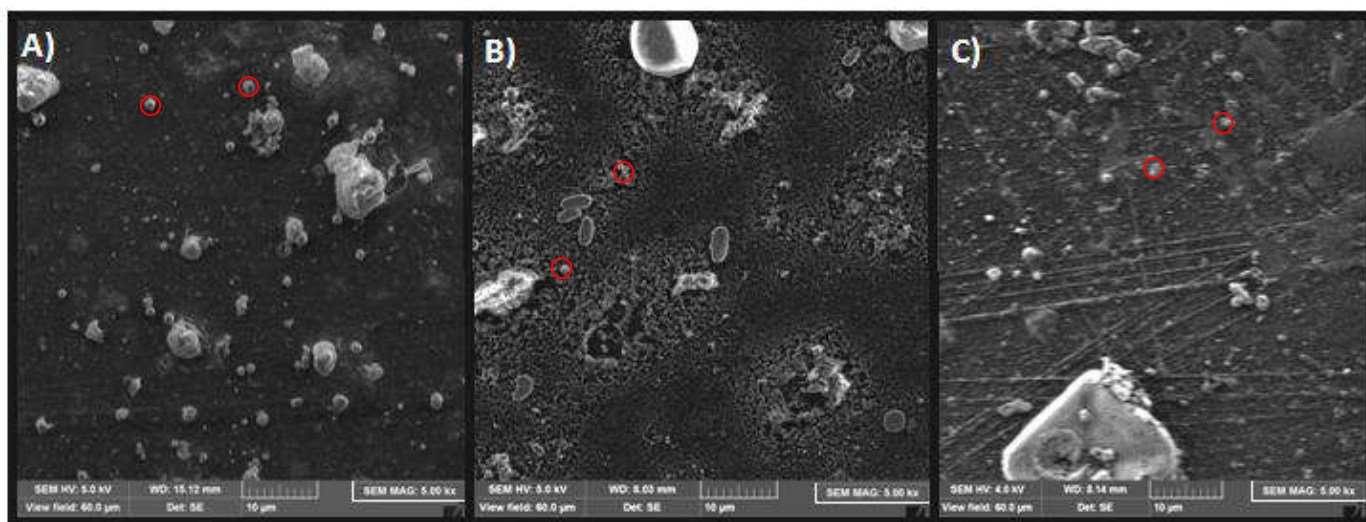


Figure IV.14 : Les images de MEB des électrodes modifiées : A(ITO/PAN/d-Mn), B(ITO/PAN/i-Mn (10 min)) et C(ITO/PANi-Mn (12min)).

IV-6-2 Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

La mesure par diffraction des rayons X (DRX) est effectuée pour étudier la structure de la phase cristalline des matériaux d'électrode élaborés.

La figure IV-15 montre les profils DRX de : ITO/Mn, ITO/PAN, ITO/PAN/d-Mn, ITO/PAN/i-Mn (10 min) et ITO/PAN/i-Mn (12min). Les pics de diffraction conservent des caractéristiques larges, indiquant une cristallinité et une phase amorphe dans une certaine mesure. Le PAN montre deux pics de diffraction à 2θ : 31.9° et 37.8° correspondant à la forme amorphe de polyaniline et les spectres 2θ : 45.6° , 50.2° et 60.7° (JCPDS : 01-084-0542) de γMn présente les caractéristiques d'un corps cristallin.

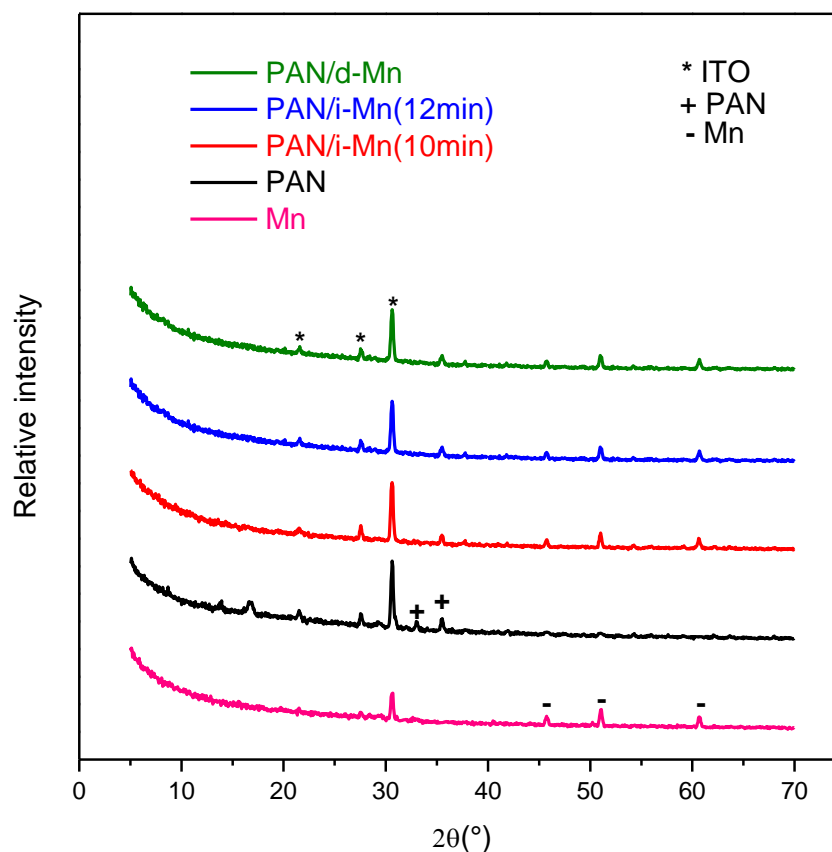


Figure IV.15 : Spectres de diffraction des rayons X (DRX) de : ITO/Mn, ITO/PAN, ITO/PAN/Mn (i-Mn et $t_{\text{trempage}} = 10$ min), ITO/PAN/Mn (i-Mn et $t_{\text{trempage}} = 12$ min) et ITO/PAN/Mn (d-Mn).

IV-7 Application des électrodes modifiées dans la catalyse de la réaction de réduction de l'hydrogène.

Afin de mieux confirmer notre résultat, nous avons fait une application des électrodes modifiées (ITO/Mn, ITO/PAN/d-Mn, ITO/PAN/i-Mn(10 min) et ITO/PAN/i-Mn (12min)) dans la catalyse de la réaction de réduction de l'hydrogène en milieux aqueux. La réponse électrochimique des cathodes élaborées en présence de polymère est représentée sur la figure IV.16, et comparée avec la cathode réalisée en absence de polymère (ITO/Mn: courbe bleu).

Les électrodes modifiées sont immergées dans une solution contenant le KCl (0,4 M) et HCl (0,1 M) comme source de protons. Pour chaque électrode modifiée nous avons tracé une courbe de polarisation entre -0,2 et -1,2 V/ECS avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

Le courant de réduction de l'hydrogène commence à -0,2 V/ECS (potentiel d'abandon), sans surtension, l'allure de la courbe est typique d'un contrôle de la réaction électrocatalytique par diffusion de l'hydrogène à la surface de l'électrode.

La présence de polymère conduit à une augmentation de la densité de courant jusqu'à $-9,2 \text{ mA/cm}^2$, soit 9 fois supérieure à celle construite sans polymère. L'électrode modifiée à base d'ITO/PAN/i-Mn(10 min) présente la meilleure densité de courant. Ce résultat peut être attribué à la structure poreuse du PAN qui offre un contact intime entre le Manganèse et le polymère et les ions H^+ et améliore la limitation de transfert de masse des espèces à travers la matrice.

L'électrode modifiée élaborée par la méthode indirect présente des meilleures performances ($i = -9,2 \text{ mA/cm}^2$) par rapport à celle élaborée par la méthode direct ($i = -4,7 \text{ mA/cm}^2$). Ceci s'explique par la meilleure distribution des particules de Manganèse dans la matrice polymérique avec la méthode indirecte qui est n'est pas le cas avec la méthode directe qui présente un dépôt massique de Manganèse qui va diminuer les propriétés du polymère (Surface, courant...).

Nous avons comparé ces résultats avec la littérature, CHIKOUCHE et al. [4] ont étudiée l'application à la réaction de dégagement d'hydrogène et ont constaté que la présence de cuivre en surface avec des quantités considérables favorise remarquablement l'activité catalytique vers la réaction de l'hydrogène, et la réduction des protons se produit facilement et la présence de cuivre sur la surface d'électrode modifiée (PPy/Si) améliore légèrement la conductivité totale. On peut dire donc quand la quantité de métal augmente la conductivité augmente et la réduction des protons se fait facilement.

D'autre part Liqian wu et al. [5] ont fabriqué un matériau hybride de disulfure de molybdène dopé au Mn/oxyde de graphène réduit (Mn-MoS₂/OGr). Cette électrode a été évaluée comme catalyseur électrochimique pour la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH). Ils ont remarqué que l'augmentation de la teneur en Mn favorise le dégagement d'hydrogène ($i = 4.52 \text{ mA/cm}^2$). Ceci a été expliqué par la conductivité et l'activité catalytique élevée générée par le dopage des ions de Mn. Ces résultats vérifient l'effet de facilitation de dégagement d'hydrogène en présence de Mn.

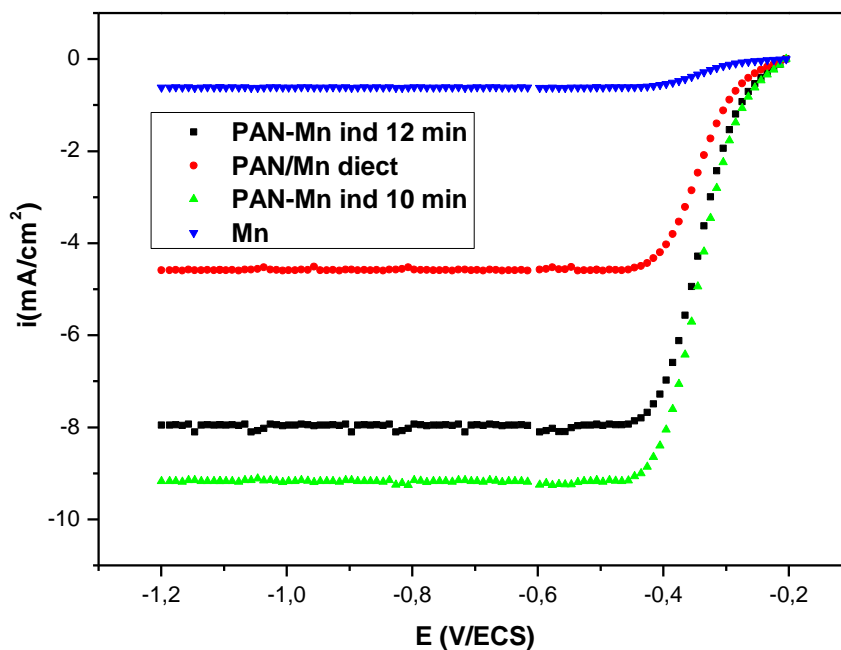


Figure IV.16 : Courbes de polarisation des électrodes modifiées (ITO/Mn, ITO/PAN/d-Mn, ITO/PAN/i-Mn(10 min) et ITO/PANi-Mn (12min)) avec et sans polymère par deux méthodes (méthode directe et indirecte) dans une solution de KCl (0,4 M) et HCl (0,1 M). Vitesse de balayage 20 mV/s.

Conclusion

En conclusion de ce chapitre; nous avons élaborée un nouveau matériau d'électrode composite à base d'ITO/PAN/Mn.

Nous avons étudié dans un premier temps le dépôt d'une couche de polymère sur un substrat de platine ou d'ITO. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'insertion de manganèse dans le film de polyaniline déposé à la surface de ces substrats.

L'étude du comportement électrochimique par voltammétrie cyclique du monomère aniline a montré une activité électrochimique similaire soit sur un support d'ITO ou platine.

L'électrodéposition du manganèse à la surface des substrats platine et ITO, a été réalisée par une réduction électrochimique directe des ions de chlorure de manganèse en milieu aqueux et par immersion (méthode indirecte) puis réduite électrochimiquement dans une solution aqueuse. Cette étude a montré qu'il est possible de déposer ce métal sur les substrats. Le pH optimal pour l'électrodéposition de manganèse est au voisinage de 2.

L'étude électrochimique du manganèse a montré que sa réduction est plus facile sur le substrat de platine que sur l'ITO. En effet, dans le cas du substrat ITO, le potentiel de réduction du manganèse est de l'ordre de -0,73 V/ECS. Par contre, dans le cas du substrat de platine, le potentiel de réduction est au voisinage de -1,13 V/ECS.

Le temps d'immersion du manganèse dans le film de polymère était le paramètre majeur qui influence sur l'activité du matériau élaboré, le meilleur résultat est à $t=10\text{min}$.

La caractérisation du processus a été étudiée par des méthodes électrochimiques et spectroscopie d'impédance. Les diagrammes de Nyquist correspondants aux électrodes modifiées montrent un arc de cercle aux hautes fréquences correspondant à un processus de transfert de charge (R_{ct}). la meilleure électrode modifiée est : ITO/PAN/i-Mn(10 min).

La morphologie et la structure des électrodes élaborées ont été vérifiées par MEB et DRX afin de confirmer la présence de manganèse. Il est observé par les images MEB que les électrodes élaborées ont une structure dense et uniforme, la taille moyenne de la microparticule de Manganèse est environ $4\mu\text{m}$. Les spectres DRX ont montré une cristallinité qui correspond au manganèse déposé et une phase amorphe de polyaniline.

Enfin, les matériaux d'électrodes élaborés ont été testés dans la catalyse de la réaction de réduction de l'hydrogène en milieux aqueux. L'électrode ITO/PAN/i-Mn(10 min) présente

une activité électrocatalytique supérieure 9 fois à celle construite sans polymère et donne la meilleure densité de courant par rapport aux autres matériaux composites à cause de la meilleure distribution du Mn dans le film de polymère qui a amélioré la conductivité de l'électrode.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. M. Geniès, M. Lapkowski, et J. F. Penneau, « Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 249, n° 1-2, p. 97-107, juill. 1988, doi: 10.1016/0022-0728(88)80351-6.
- [2] G. Zotti, S. Cattarin, et N. Comisso, « Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 239, n° 1-2, p. 387-396, janv. 1988, doi: 10.1016/0022-0728(88)80293-6.
- [3] F. A. Harraz, M. S. Salem, T. Sakka, et Y. H. Ogata, « Hybrid nanostructure of polypyrrole and porous silicon prepared by galvanostatic technique », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 10, p. 3734-3740, avr. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2007.09.019.
- [4] I. Chikouche, A. Sahari, A. Zouaoui, et A. Zegadi, « ELECTRODEPOSITION OF COPPER ONTO POLYPYRROLE FILMS: APPLICATION TO PROTON REDUCTION », *Surf. Rev. Lett.*, vol. 23, n° 01, p. 1550086, févr. 2016, doi: 10.1142/S0218625X15500869.
- [5] L. Wu *et al.*, « Mn doped MoS₂/reduced graphene oxide hybrid for enhanced hydrogen evolution », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 425, p. 470-477, déc. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.06.223.

CHAPITRE V :

Elaboration et
caractérisation d'un
matériau composite :
ITO/PPy ou PAN/MnO₂

Après avoir étudié les processus électrochimiques de l'électrodéposition de la polyaniline et de manganèse sur le verre revêtu d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) et sur platine, on présente ici les résultats obtenus sur l'oxydation de particules métalliques de manganèse (+II) (MnO₂) dans un film de polypyrrole ou de polyaniline déposé à la surface de substrats de platine et d'ITO. Dans un premier temps, on va présenter la polymérisation électrochimique du monomère pyrrole en milieu organique (solvant : acétonitrile, sel support : perchlorate de lithium) sur des substrats d'ITO (comme vu dans l'étude de la polyaniline dans chapitre précédent). Dans un deuxième temps, nous présentons l'insertion de manganèse (II) dans le film de polymère suivie d'une oxydation électrochimique pour former le dioxyde de Manganèse. Afin de valider notre résultat, nous avons fait des caractérisations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Dispersive en Energie (EDX), spectroscopie Infra Rouge (FTIR), Diffraction des Rayons X (DRX) et Spectroscopie d'Impédance (SI). Enfin nous présentons les courbes de polarisation des électrodes modifiées élaborées pour catalyser la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) et faire une application d'une pile électrochimique à base d'une anode de Zn et d'une cathode ITO/PAN/MnO₂.

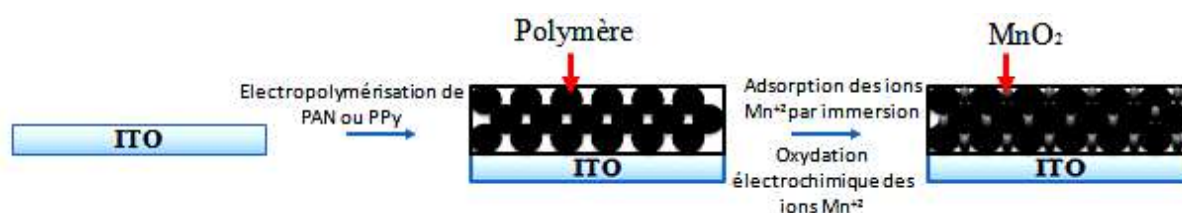


Figure V.1 : Schéma qui représente les étapes de préparation d'un film de polymère modifié par MnO₂ sur ITO.

V-1 Etude électrochimique du polypyrrole

V-1-1 Domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte

Pour déterminer le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte, nous avons effectué une voltampérométrie cyclique d'une solution de 0,1 M LiClO₄ comme électrolyte support et l'acétonitrile comme solvant sur une électrode d'ITO (surface 1x1 cm²), à une vitesse de balayage de 50 mV/s (figure V.2).

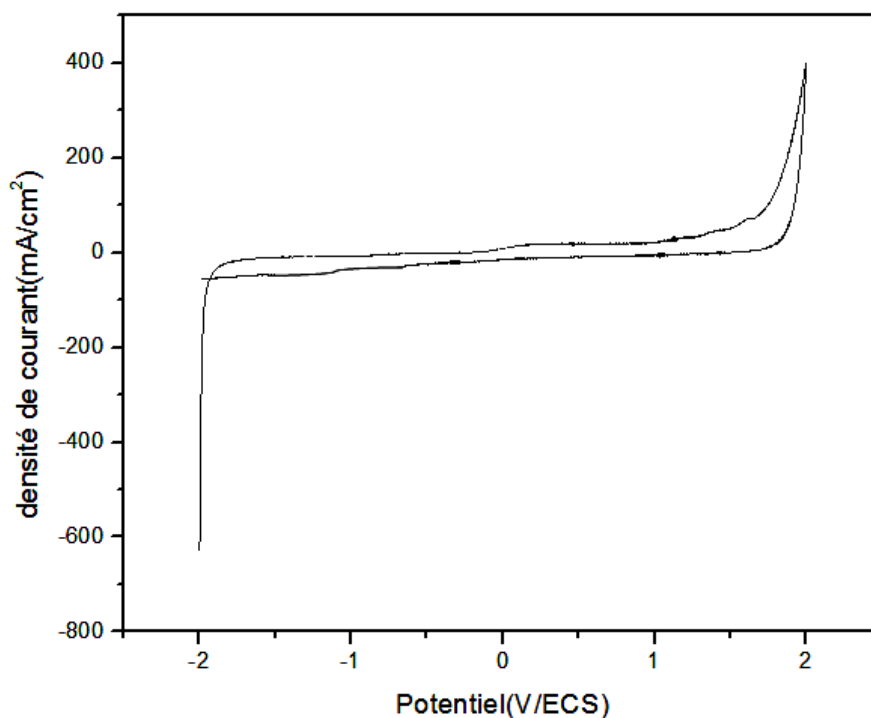


Figure V.2 : Courbe de voltammétrie cyclique d'une électrode d'ITO dans une solution d'acétonitrile et 10^{-1} M en LiClO_4 à $v = 50$ mV/s.

Les courbes de voltammétrie cyclique, montre bien un domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte très large ($-1,8$ V/ECS à $+1,8$ V/ECS) qui est favorable à l'étude électrochimique du monomère pyrrole ou aniline.

V-1-2 Électropolymérisation du monomère pyrrole

V-1-2-1 Voltamétrie cyclique

L'électropolymérisation du monomère pyrrole a été effectuée sur un support d'ITO dans une cellule à trois électrodes, contenant un fil de platine comme contre électrode, une électrode de référence en calomel saturée (ECS) et un substrat d'ITO ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) comme électrode de travail.

L'électropolymérisation a été effectuée par voltamétrie cyclique avec un balayage de 20 cycles entre $-1,0$ à $1,2$ V/ECS à 50 mV/s, dans une solution d'acétonitrile contenant $0,1$ M de LiClO_4 et $0,1$ M de pyrrole [1]. La figure V.3 présente l'enregistrement successif de la voltamétrie cyclique et en insertion une image MEB qui présente la morphologie du dépôt du polymère.

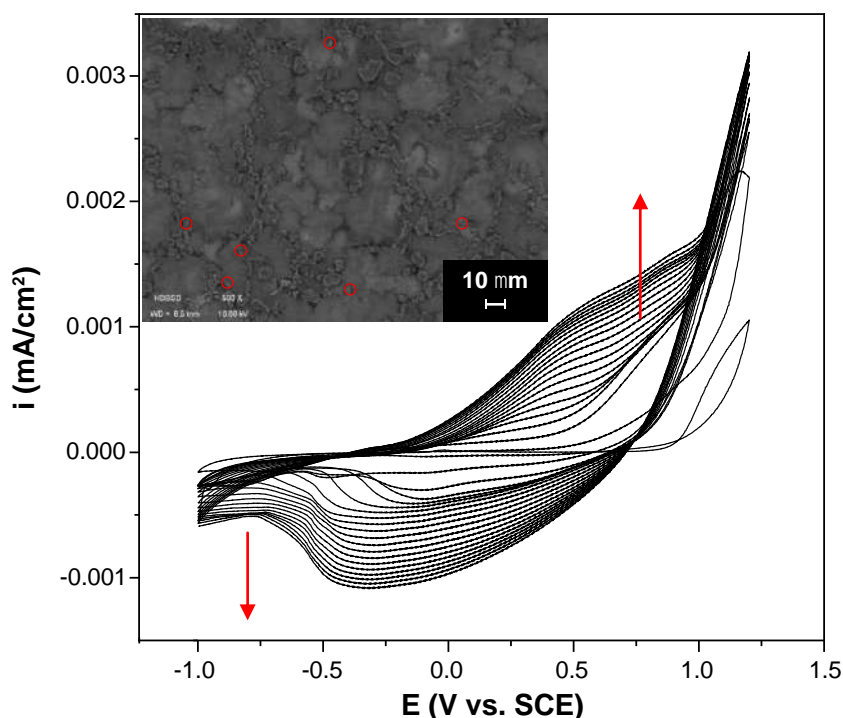


Figure V.3 : Voltammétrie cyclique du pyrrole (0,1 M) avec une électrode d'ITO réalisée sur 20 cycles entre -1 et 1,2 V/SCE à une vitesse de balayage 50 mV/s, dans un électrolyte contenant LiClO₄ (0,1 M) et l'acétonitrile. Insertion: image MEB de l'échantillon ITO/ PPy.

Les voltammogrammes cycliques présentent la croissance du film de PPy sur un substrat d'ITO. Ils sont caractérisés par un pair de pics redox situés à 0,5 V/ECS et -0,25 V/ECS, qui sont attribués à la transition électrochimique de la forme réduite de PPy à l'état oxydé [2], [3], [4]. L'intensité des deux pics anodiques et cathodiques augmente avec le développement du film de polypyrrole.

En insertion de la figure V.2 l'image MEB du film de polypyrrole déposé sur ITO, l'image montre la formation d'un réseau tridimensionnel de polymère. La nucléation et la croissance de PPy se produisent au hasard, formant des particules de forme irrégulière avec des limites définies, qui sont des morphologies typiques de polypyrrole, c'est très difficile de contrôler la morphologie de PPy. Cette morphologie dépend de la charge de polymérisation et de la nature des contre-anions. Contrairement aux films de PPy caractérisés par une morphologie irrégulière avec des tailles de particules restantes comme sites de nucléation variant de 0,10 à 5,0 μm.

Afin de vérifier l'électroactivité du film de PPy déposé, nous avons tracé une courbe de voltammétrie cyclique d'une électrode modifiée par le PPy dans un milieu contenant l'acétonitrile et LiClO₄.

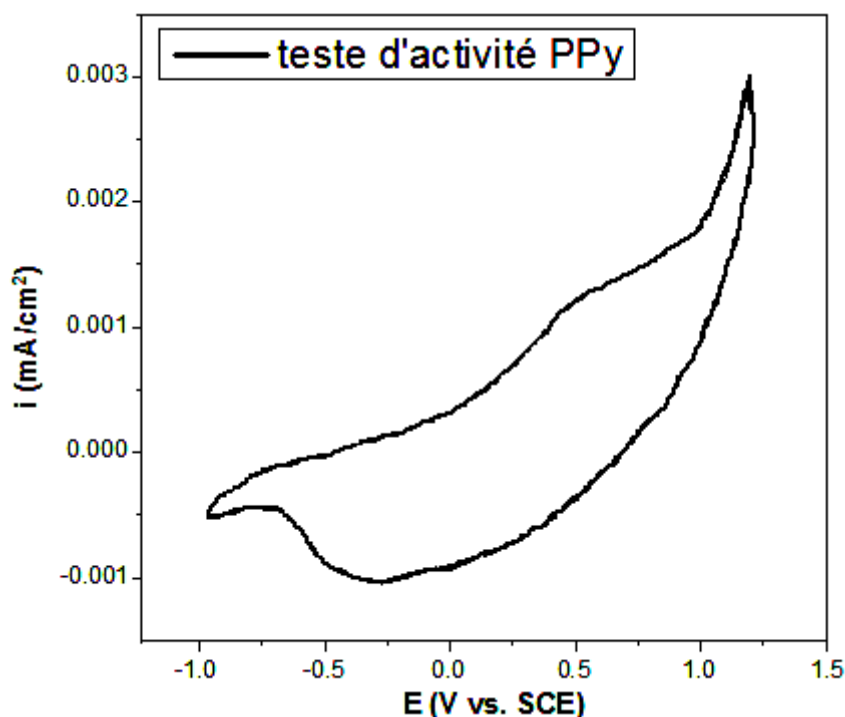


Figure V.4 : Courbe de voltampérométrie cyclique d'une électrode modifiée par un film de PPy dans une solution d'acétonitrile contenant 0,1 M de LiClO₄ à $v = 20$ mV/s.

La réponse électrochimique de l'électrode modifiée dans un électrolyte exempt de monomère montre la présence de deux vagues irréversibles entre -1,0 et 1,2 V/ ECS. Ceci confirme bien que le dépôt du film de polypyrrole est électroactif (figure V.4).

V-1-2-2 Chronoampérométrie

L'étude électrochimique du monomère pyrrole a été effectuée sur une électrode d'ITO par chronoampérométrie dans une solution d'acétonitrile contenant 0,5 ml en monomère pyrrole et 0,1 M LiClO₄. Le dépôt du film de polypyrrole a été obtenu à différents potentiels imposés: 1,0, 1,1 et 1,2 V/ECS. L'évolution de la quantité de polypyrrole déposée en fonction du potentiel imposé est présentée sur la figure V.5.

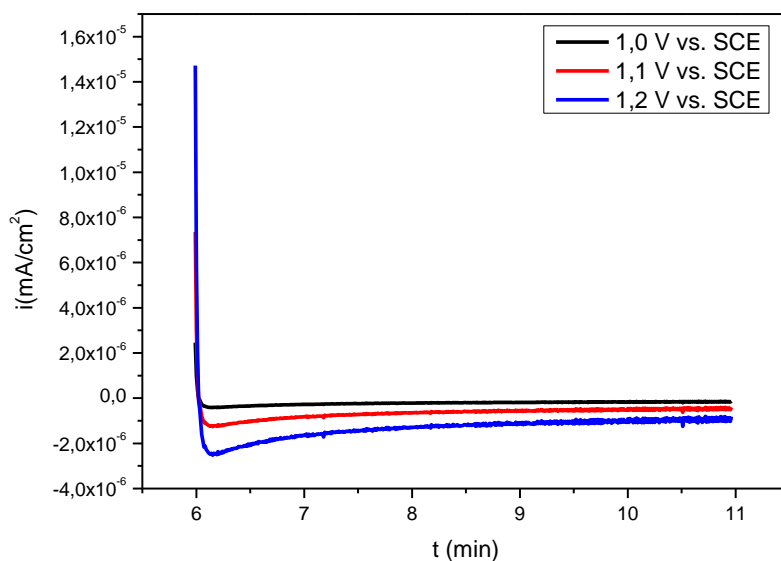


Figure V.5 : Courbes de chronoampérométrie d'électropolymérisation de monomère pyrrole tracées sur une électrode d'ITO (1x1 cm²) dans une solution d'acétonitrile, 0,5 ml en monomère pyrrole et 0,1 M LiClO₄ à différents potentiels imposés : 1,0, 1,1 et 1,2 V/ECS.

On remarque que la densité de courant diminue avec l'augmentation du potentiel imposé. L'allure générale des courbes montre bien une augmentation rapide de la densité de courant au départ (le PPy commence à se déposer dans les nanopores), puis il diminue et stabilise, puis il atteint une valeur maximale (correspond à la croissance des germes formés).

V-2 Etude de l'électrodéposition du manganèse (+II) dans le film de PPy

V-2-1 Dépôt par voltamétrie cyclique (méthode directe)

Après le dépôt du polymère sur l'ITO, par oxydation électrochimique du monomère (pyrrole) dans une solution d'acétonitrile et 10⁻¹ M en LiClO₄, nous avons déposé le dioxyde de manganèse sur le polymère (polypyrrole) par une voltammétrie cyclique (10 cycles) d'une solution aqueuse contenant 10⁻³ M en chlorure de manganèse (MnCl₂) et 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) comme électrolyte support.

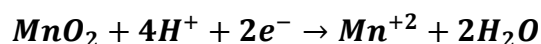
Les voltammogrammes (figure V.6) présentent la réponse électrochimique obtenue sur une gamme de potentiel comprise entre 0,4 et 1,5 V/ECS. Elle est caractérisée par la présence d'un pic d'oxydation au voisinage de 1,25 V/ECS correspondant à l'oxydation des ions de

manganèse (+II) en manganèse (+IV) et un pic de réduction au voisinage de 0,65 V/ECS correspondant à la réduction de manganèse (+IV) en manganèse (+II) suivant la réaction [5]–[7] :

- Balayage allé :



- Balayage retour :



Dans le balayage successif on remarque une diminution de la densité de courant anodique en fonction de nombre de cycle qui s'explique par la saturation de la surface de PPy par MnO₂, et une augmentation du courant cathodique qui est due probablement à la réduction du MnO₂ en Mn²⁺ qui passe en solution.

L'allure de la courbe de voltammétrie cyclique de l'électrodéposition du MnO₂ sur ITO/PPy est similaire que celle obtenue sur ITO (chapitre III.2.2.a) avec en petit déplacement des pics vers les potentiels les plus électropositifs (pic d'oxydation 1,2 V/ECS sur ITO et 1,25 V/ECS sur ITO/PPy, pic de réduction 0,4 V/ECS sur ITO et 0,65 V/ECS sur ITO/PPy). Ceci s'explique probablement par l'augmentation de la quantité du MnO₂ déposée sur le PPy grâce à sa structure tridimensionnelle (surface spécifique plus grande) qui va augmenté l'énergie nécessaire pour l'électrodéposition est donc une augmentation du potentiel.

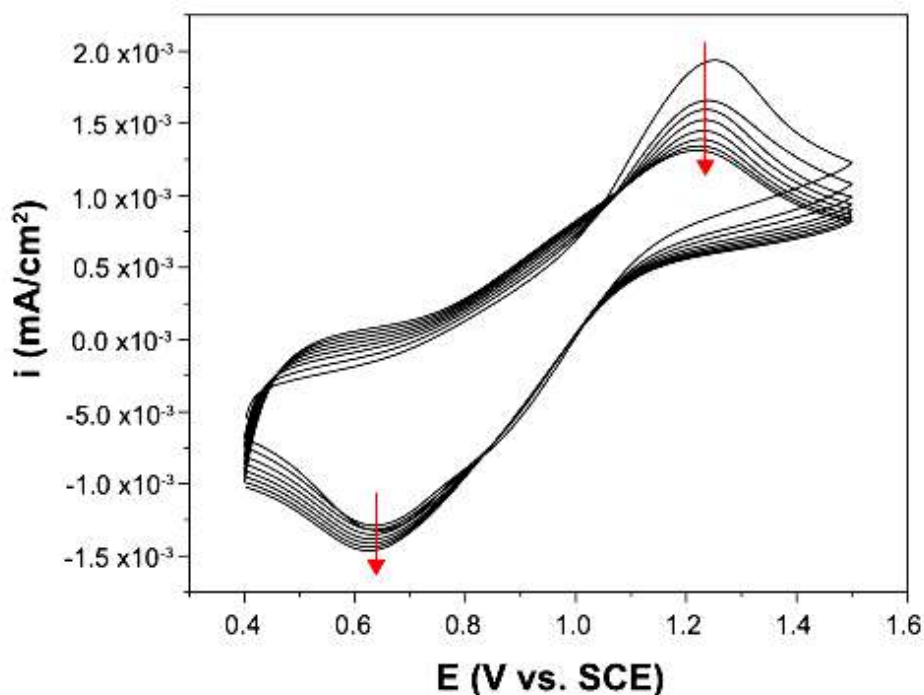


Figure V.6 : Electrodeposition du MnO₂ sur une électrode ITO/polypyrrole, entre 0,4 à 1,5 V/ECS, avec $v = 50$ mV/s dans une solution aqueuse 10^{-3} M en MnCl₂ et 0,4 M en KCl.

V-2-2 Dépôt par trempage (méthode indirecte)

Dans la méthode indirecte, l'MnO₂ est formée dans l'électrode ITO/PPy en deux étapes : (I) Adsorption des ions Mn²⁺ dans le polymère pendant 5 minutes. (II) Formation du MnO₂ électrochimique par oxydation des ions Mn²⁺ incorporés dans une solution de chlorure de potassium (KCl 0,4 M) pour former le dioxyde de manganèse (MnO₂) dans le film de poly polypyrrole pendant la deuxième étape.

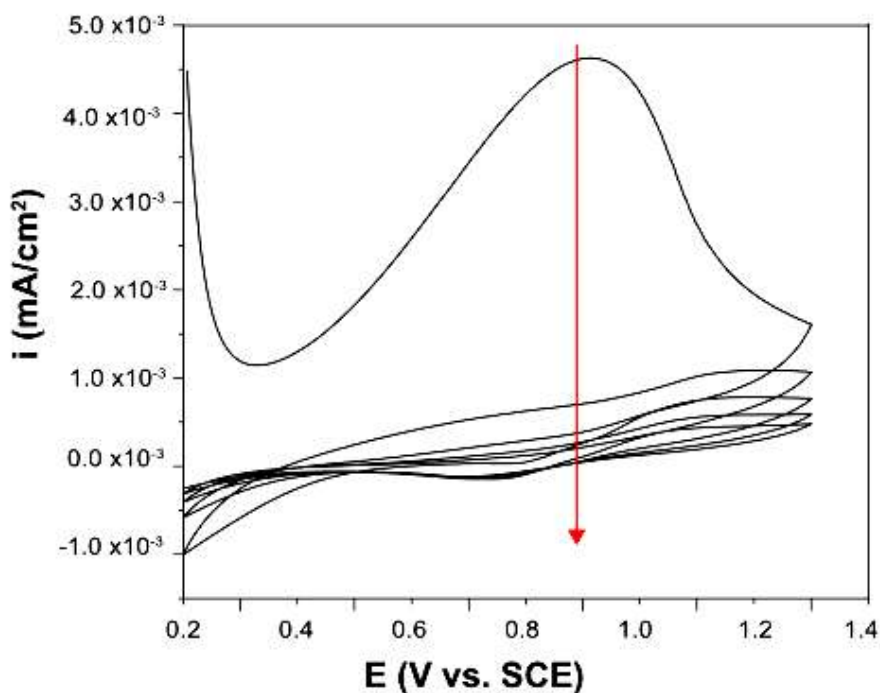


Figure V.7 : Electrodeposition de Manganèse (+II) sur ITO/polypyrrole par balayage à $v = 50$ mV/s dans une solution contenant KCl 0,4 M, après immersion dans une solution de chlorure de manganèse 10^{-3} M pendant 5 minutes.

La courbe obtenue présente un pic au voisinage de 0,9 V/ECS correspondant à l'oxydation du manganèse (+II) en manganèse (+IV) dans les pores de polymère. Dès le deuxième cycle, nous voyons une diminution importante de densité de pic qui peut être due à l'oxydation de tous les ions de Mn (+II) incorporés dans le polymère.

La valeur inférieure du potentiel d'oxydation pour la méthode indirecte (0,9 V/ECS) reflète probablement la transformation plus facile des ions Mn^{2+} en MnO_2 , qui sont plus facilement disponibles dans la matrice après l'étape d'adsorption. En outre, selon les valeurs de la densité de courant du premier pic de la courbe de voltampérométrie cyclique, le temps de trempage de 5 min de l'électrode dans une solution de $MnCl_2$ permet l'incorporation de l' MnO_2 dans le polymère. On peut donc proposer que l' MnO_2 agisse comme médiateurs de transfert d'électrons dans la nucléation, la formation et la croissance du film PPy sur la surface d'ITO.

V-2-2-1 Effet de la durée de trempage

On fait plonger une électrode d'ITO modifiée par le polypyrrole dans une solution aqueuse contenant 10^{-3} M en chlorure de manganèse (MnCl_2) et 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) à différents temps de trempage: 5 et 10 minutes. Une voltamétrie cyclique a été effectuée dans une solution de 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) dans la gamme de potentiel comprise entre 0,2 et 1,4 V/ECS. L'évolution de la quantité du dioxyde de manganèse (MnO_2) formée en fonction de la durée de trempage est présentée sur la figure V.8.

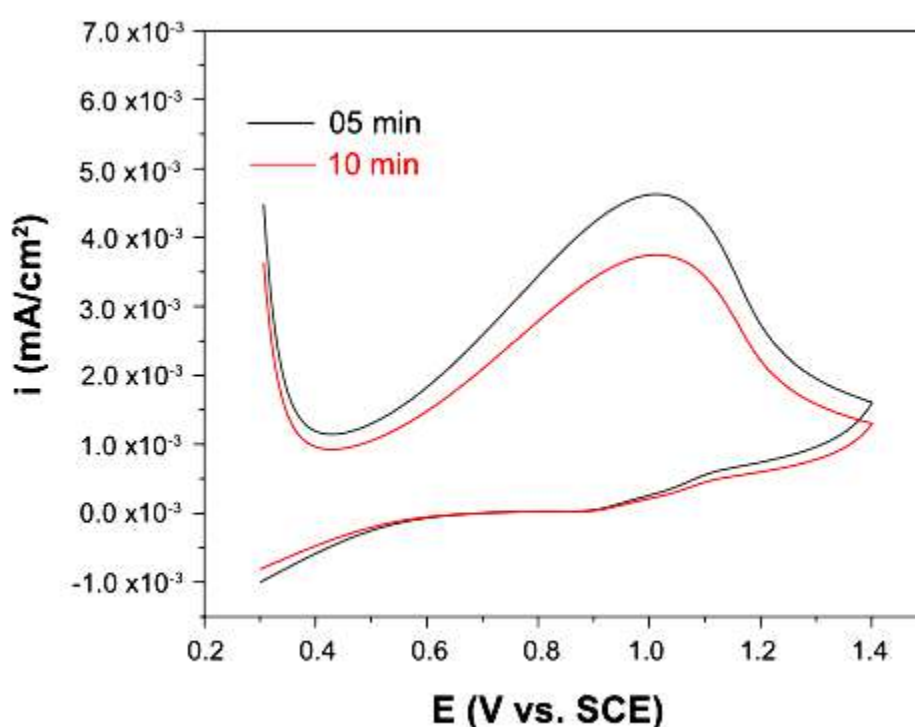


Figure V.8 : Voltammogrammes d'oxydation anodiques cycliques du manganèse (+II) incorporés dans le film de polymère dans une solution aqueuse 0,4 M en KCl après immersion des électrodes modifiées ITO/PPy dans une solution de 10^{-3} M en MnCl_2 et 0,4 M en KCl à différentes durées de trempage : 5 et 10 minutes.

Les courbes de voltammétrie cyclique de l'oxydation du manganèse (+II) dans le film de polymère montrent bien que la quantité maximale a été obtenue pour une durée de trempage de 5 minutes puis une diminution de la densité de courant à $t=10$ minutes qui est

due à la saturation des pores de polymère. Donc cinq minutes est suffisante pour saturer toutes les pores de la matrice polymérique, supérieure à ce temps les ions commencent à désorber de la matrice polymérique.

V-3 Caractérisation de l'électrode modifiée (MnO₂/PPy/ITO)

V-3-1 Analyse morphologique par microscope électronique à balayage (MEB) et Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Dans le but d'avoir des informations sur la morphologie du polypyrrole déposé à la surface d'ITO et la taille et la distribution des particules de MnO₂ incorporées dans le film de polymère, nous avons fait appel à la microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX.

Les images obtenues sont présentées dans la figure V.9.

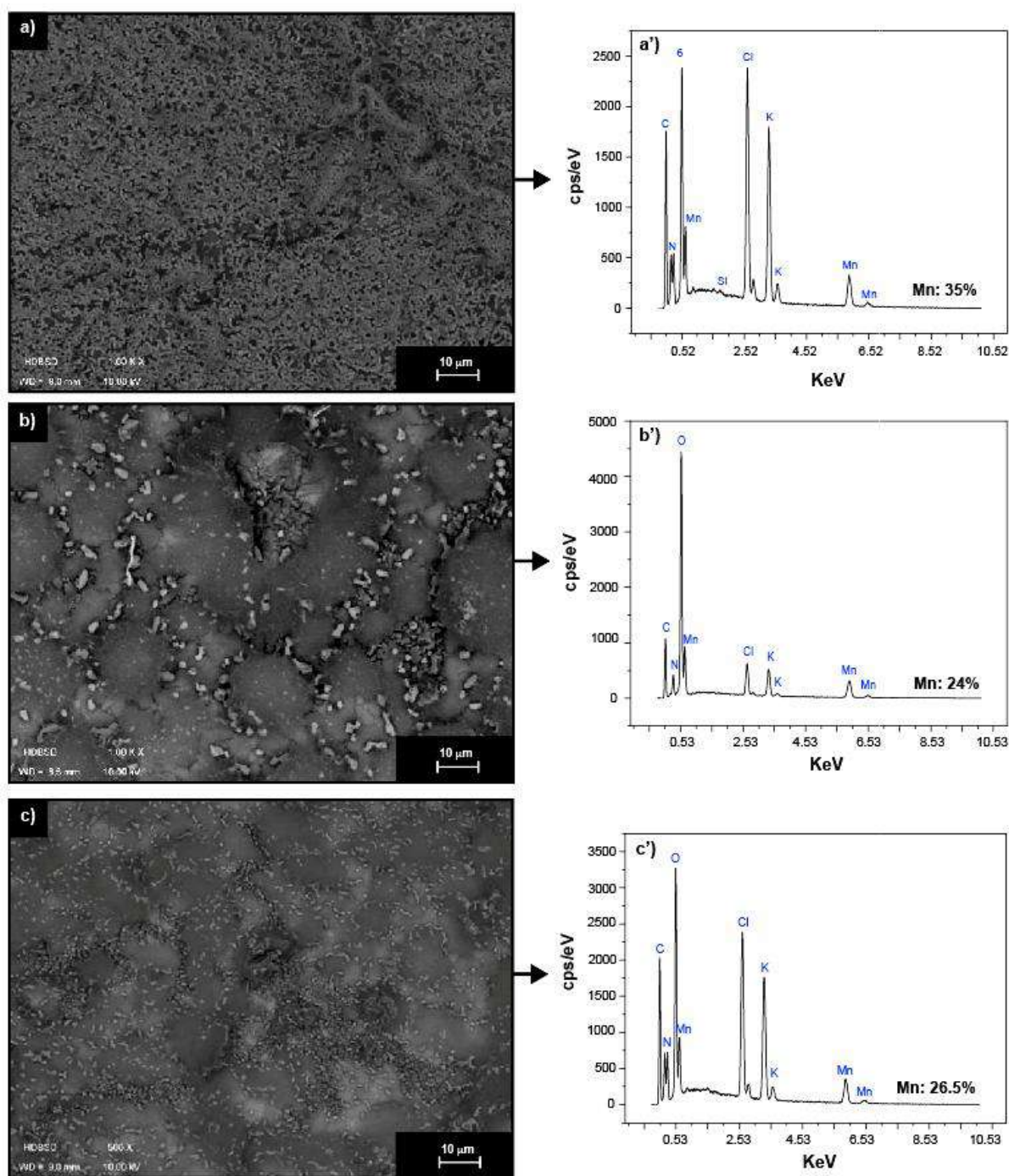


Figure V.9 : images de MEB et EDX de (a,a') ITO /PPy/ d-MnO₂, (b,b') ITO/PPy/ i-MnO₂ (5 min) et (c,c') ITO /PPy/ i-MnO₂ (10 min).

La morphologie des électrodes modifiées qui sont obtenues par voltamétrie cyclique, a été analysée par MEB et EDX. Les électrodes composites présentent des morphologies différentes (figure V.8). Pour la méthode d-MnO₂, la morphologie de surface d'ITO/PPy/MnO₂ est caractérisée (Figure. V.8a) par une structure homogène (couche

massique) en forme de chou-fleur. Pour la méthode i-MnO₂, la morphologie de surface de MnO₂ / PPy / ITO (Figure. V.8b et c) est plutôt caractérisée par une couche lisse et dense entourée de grains (microparticules). Selon le temps de trempage de l'électrode PPy/ITO dans la solution Mn²⁺, les grains semblent être localisés sur la surface du film pour un temps de trempage de 10 min, et plutôt intégrés dans le film pour un temps de trempage de 5 min.

Les spectres EDX des électrodes représentatives (Figure. V8a', b', c'), confirment qualitativement l'existence de MnO₂ dans la matrice PPy avec la présence de rayons intenses à 5,9 et 6,5 keV. La quantité de MnO₂ varie selon la méthode de synthèse. Il semble que la quantité de MnO₂ la plus élevée est obtenue avec la méthode d-MnO₂, en raison de la bonne conductivité du film PPy et l'apport contenu des ions Mn²⁺ en direction de l'électrode, au contraire avec la méthode i-MnO₂ où la quantité des ions Mn²⁺ est limitée. De plus, les spectres EDX montrent la présence de carbone, d'azote, caractéristique du polymère PPy, et la présence de chlore et d'oxygène provient du dopage du PPy avec des ions perchlorate. La présence d'atomes de Si, In, O et Sn est caractéristique du substrat ITO.

V-3-2 Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

La présence de MnO₂ dans les électrodes composites était ainsi confirmée par DRX. La figure V.10 présente le spectre de PPy pur, avec un large pic centré à $2\theta = 25^\circ$ attribué au cycle répétitif du pyrrole qui donne la nature amorphe au polymère formé. Cette observation est en accord avec les matériaux de PPy obtenus par des méthodes chimiques ou électrochimiques classiques [8], [9]. Les pics de diffraction signalés par un astérisque (*) correspondent au substrat ITO. Les deux larges pics qui ont les valeurs $2\theta : 37,1^\circ$ et $42,2^\circ$ correspondent respectivement aux plans cristallins (131) et (300). Ceci confirme la variété cristallographique γ -MnO₂ en accord avec la littérature (JCPDS no14-0644) [10]. En raison de la nature amorphe du PPy, les spectres de MnO₂/PPy/ITO ont un profil de rayons X similaire à celui du MnO₂ pur, ce qui n'indique aucun changement notable de la structure cristalline.

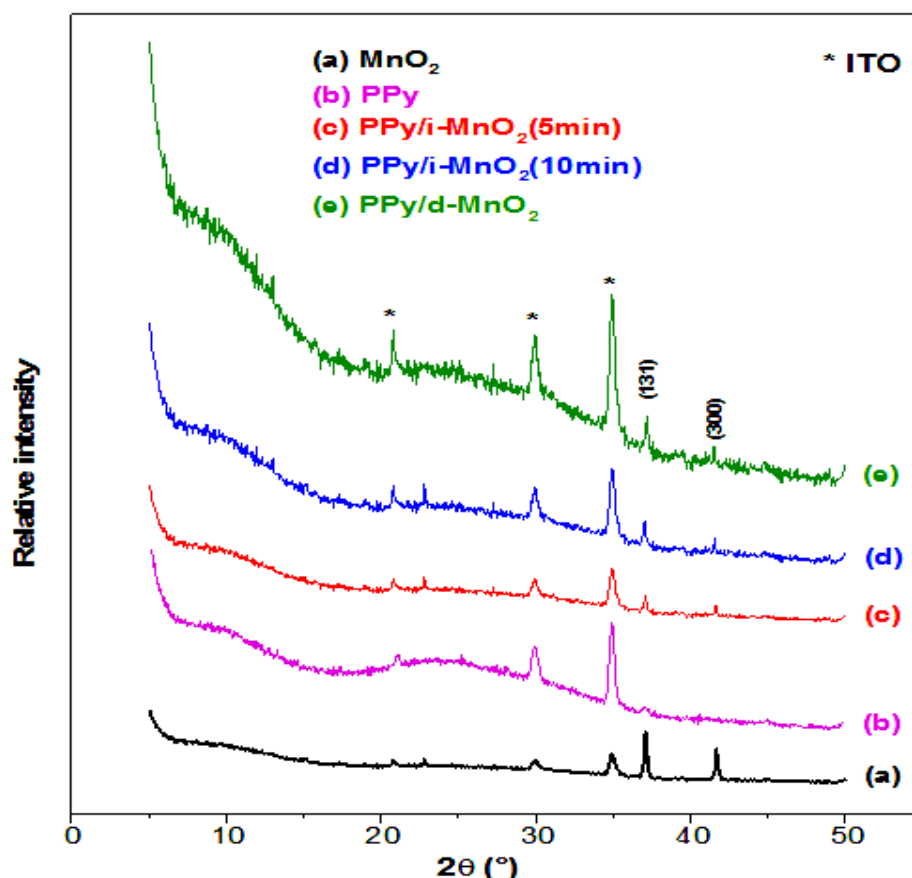


Figure V.10 : Spectres de diffraction des rayons X (DRX) de : ITO/MnO₂, ITO/PPy, ITO/PPy/MnO₂ (i-MnO₂ et $t_{\text{trempage}} = 5 \text{ min}$), ITO/PPy/MnO₂ (i-MnO₂ et $t_{\text{trempage}} = 10 \text{ min}$) et ITO/PPy/MnO₂ (d-MnO₂).

V-3-3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres FTIR des électrodes ITO/PPy et ITO/PPy/MnO₂ sont représentés sur la figure V.10. Les bandes observées confirment la formation de polypyrrole. Les bandes d'absorption observées à 1550, 1450 et 1030 cm⁻¹ sont caractéristiques des vibrations d'élongation C–C, C–N et C–H sur les anneaux PPy [11], alors que les bandes observées à 1300 et 1160 cm⁻¹ correspondent à la déformation dans le plan des vibrations d'élongation C–H et C–N [12]. Les autres bandes autour de 1045 cm⁻¹ reflètent la vibration de déformation dans le plan N–H du PPy [13]. Nous constatons que les spectres ITO/PPy/MnO₂ et ITO/PPy soient très similaires. La position et l'intensité des bandes caractéristiques du polypyrrole dans les composites ITO/PPy/MnO₂ sont influencées par l'insertion de MnO₂, comme déjà observé dans la littérature [14], [15].

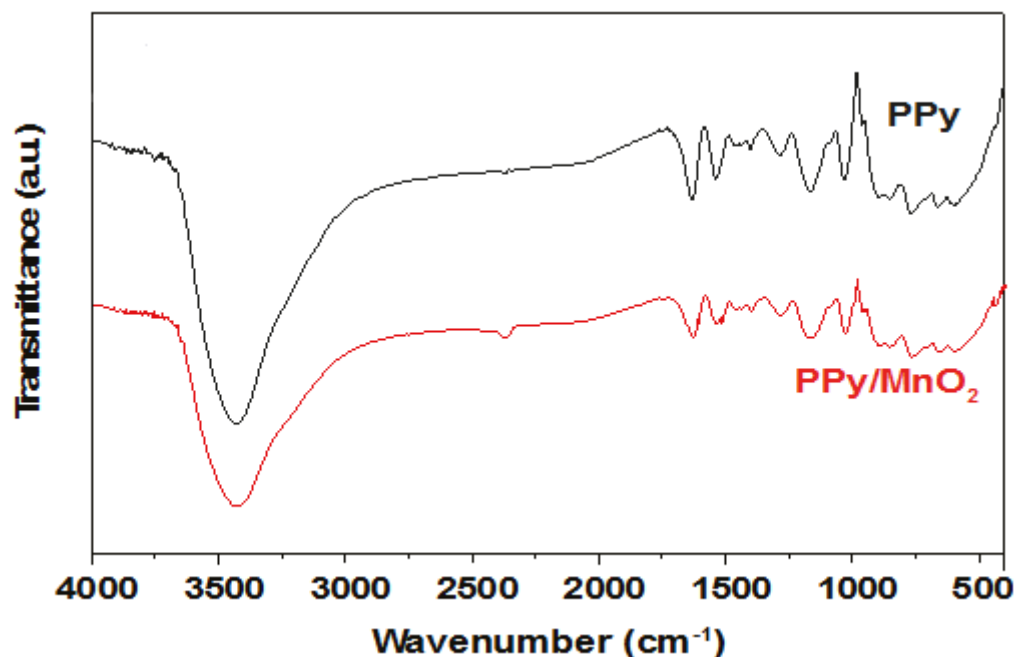


Figure V.11 : Spectres FTIR des films ITO/PPy et ITO/PPy/MnO₂.

V-3-4 Caractérisation électrochimique par spectroscopie d'impédance

Les expériences de spectroscopie d'impédance ont été réalisées pour donner plus d'avantage aux électrodes élaborées ITO/PPy/MnO₂. La figure V.11 montre les diagrammes de Nyquist tracés par spectroscopie impédance dans une solution aqueuse contenant 0,4 M de chlorure de potassium sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz.

Ces diagrammes sont caractérisés par un demi-cercle dans la région haute fréquence pour tous les échantillons, qui correspond à la résistance de transfert de charge (R_{ct}) des électrodes. Pour tous les échantillons, le demi-cercle commence à la même valeur, indiquant que la résistance de l'électrolyte reste inchangée ($0,075 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$). Pour une électrode donnée, quand la valeur de R_{ct} est basse, la conductivité électrique est élevée. Les résultats rassemblés dans le tableau V.1 montrent une diminution des valeurs de la R_{ct} en présence du MnO₂, qui a conduit à une résistance de transfert de charge interfaciale plus faible [16] et donc une conductivité électrique plus élevée des électrodes par rapport au PPy. La R_{ct} est encore plus faible lorsque l'MnO₂ est incorporé dans le polymère par la méthode indirecte par rapport à la méthode directe, qui confirme encore l'efficacité de la méthode utilisée. La modélisation des données de spectroscopie d'impédance par un circuit électrique équivalent représentatif permet la détermination de Q_{CPE} (capacité de l'élément à phase constante), à partir de

l'équation $Q_{CPE} = \{(Ci\omega)^\alpha\}^{-1}$. Les valeurs de α sont comprises entre 0,66 et 0,83 pour toutes les électrodes composites, suggérant l'uniformité et l'homogénéité des électrodes composites.

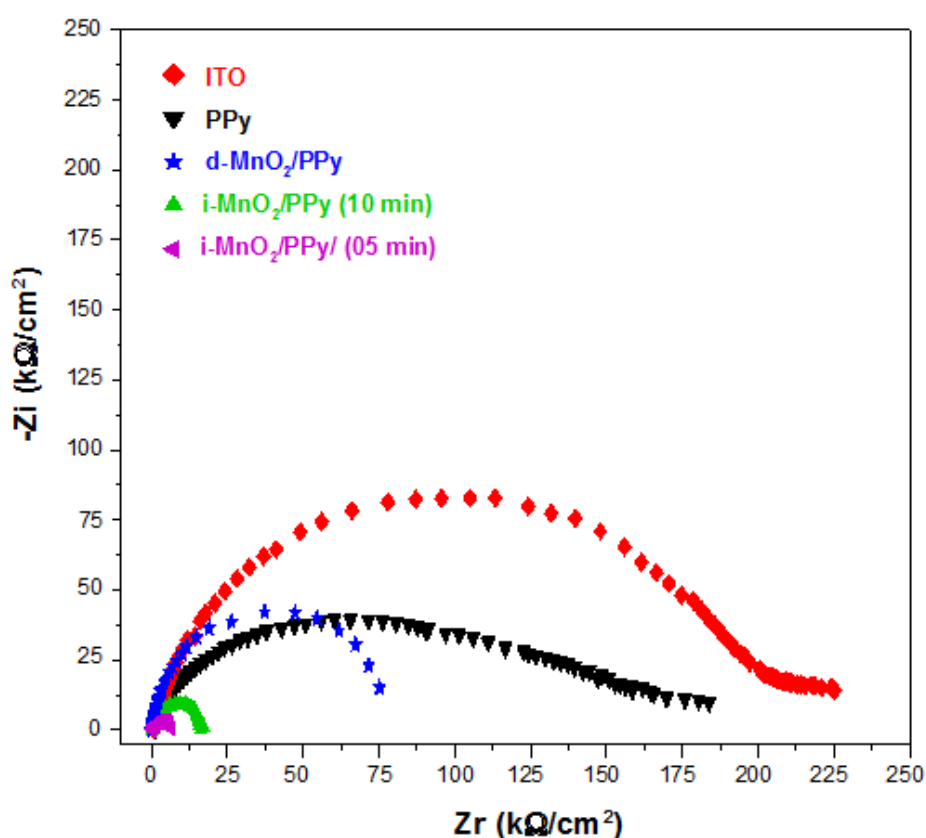


Figure V.12 : Diagrammes d'impédance de Nyquist en plan complexe à $E_{appl} = 0,2$ V/ECS dans une solution de KCl (0,4 M), pour les électrodes ITO/MnO₂, ITO/PPy, ITO/PPy/MnO₂ (i-MnO₂ et $t_{trempage} = 5$ min), ITO/PPy/MnO₂ (i-MnO₂ et $t_{trempage} = 10$ min) et ITO/PPy/MnO₂ (d-MnO₂).

Tableau V.1 : Paramètres d'impédance des électrodes composites ITO/PPy/MnO₂

Échantillons	Q_{CPE} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_{ct} ($\text{k}\Omega \text{cm}^2$)	α
ITO	137,9	222,6	0,83
ITO/PPy	138,7	174,7	0,78
ITO/PPy/d-MnO ₂	153,4	75,0	0,66
ITO/PPy/i-MnO ₂ (10 min)	178,6	13,1	0,67
ITO/PPy/i-MnO ₂ (5 min)	194,1	8,2	0,74

V-3-5 Application des électrodes composites (ITO/ PPy /MnO₂) dans la catalyse de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR).

Compte tenu de la grande importance de développement des matériaux d'électrode pour la réaction de réduction de l'O₂ dans les batteries, le comportement des électrodes composites a été étudié par méthode de polarisation linéaire entre 1,4 et 0 V/ECS dans une solution de KCl (0,4 M). Comme montré la Figure V.13.

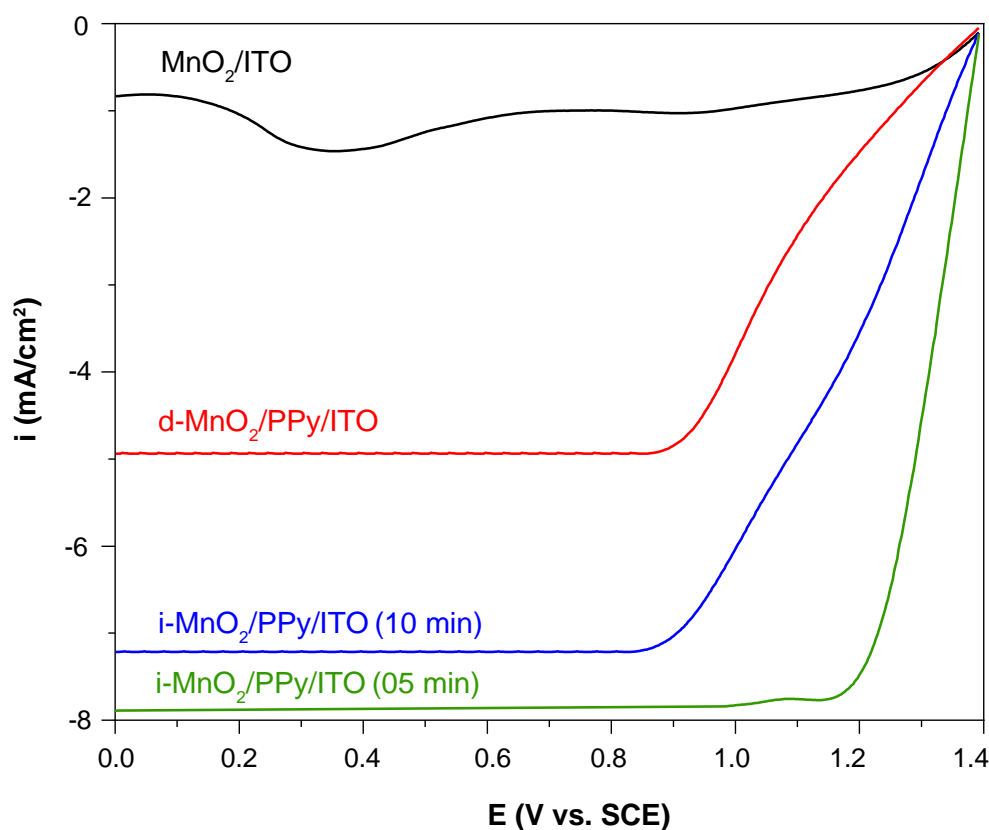


Figure V.13 : courbes de polarisation linéaires des cathodes composites ITO/ PPy /MnO₂ dans un électrolyte aqueux de 0,4M KCl entre 1,4 et 0 V/ECS à une vitesse de balayage de 20 mV/s.

Le courant de réduction de l'oxygène commence sans surtension à 1,4 V/ECS, et les densités de courant montrent un semi-plateau, résultant du contrôle de la réaction électrocatalytique par diffusion de l'oxygène à la surface de l'électrode. L'électrode MnO₂/ITO fournit la densité de courant la plus faible -0,9 mAcm⁻², confirmant le rôle important du PPy dans l'amélioration des performances des électrodes.

La densité de courant maximale de la réduction de l'O₂ pour l'électrode ITO/PPy/d-MnO₂, ITO/PPy/i-MnO₂ (10 min) et ITO/PPy/i-MnO₂ (5 min) est de - 4,9, - 7,6 et - 7,9 mA cm⁻², respectivement. Ces valeurs révèlent l'importance de la technique de synthèse utilisée dans la conception de des électrodes composites efficaces (PPy/MnO₂). Dans la méthode indirecte, nous supposons que la quantité de MnO₂ dans le PPy permet un contact étroit entre le matériau d'électrode et l'électrolyte. La densité de courant maximale délivrée par l'électrode ITO/PPy/i-MnO₂ (5 min) est de - 7,9 mAcm⁻², soit huit fois la densité de courant délivrée par l'électrode sans PPy. Ce résultat montre l'intérêt des applications possibles de MnO₂ et PPy pour préparer des électrodes efficaces.

En comparaison avec la littérature, nos cathodes composites polypyrrole/MnO₂ ont une efficacité élevée et compétitive pour la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) par rapport aux cathodes à base de dioxyde de manganèse rapportées. Par exemple, des électrocatalyseurs efficaces à base de MnO₂ ont été synthétisés pour l'ORR, tels que des nanotubes MnO₂/PPy/MnO₂ à parois multiples [17], ou des nanofils α -MnO₂ préparés en présence d'un liquide ionique comme agent dirigeant la structure [18], capable de générer des densités de courant proches de 7 mAcm⁻². L'introduction de nanoparticules dans les matériaux MnO₂ a permis de booster l'ORR avec des densités de courant délivrées proches de 6 mAcm⁻², comme par exemple avec le dopage de l'Ag dans l'MnO₂ amorphe mélangé avec des nanotubes de carbone [19], ou avec du Co₃O₄ attaché à la surface de nanorods de MnO₂ [20].

V-4 Electrodeposition du manganèse (+II) dans le film du polymère sur platine

V-4-1 Dépôt directe (par voltamétrie cyclique)

Après la déposition de polyaniline à la surface de l'électrode de platine, nous avons fait une insertion des particules de manganèse par oxydation électrochimique dans une solution aqueuse contenant 10⁻³ de chlorure de manganèse (MnCl₂) et 0,4 M en chlorure de potassium (KCl).

Le voltammogramme enregistré se caractérise par un pic d'oxydation de Mn²⁺ directement en Mn⁴⁺ (sans passer par l'étape intermédiaire Mn³⁺) à 1 V/ECS et au balayage retour le pic de réduction des ions Mn⁴⁺ en Mn²⁺ est observé au voisinage de 0,6 V/ECS (figure V.13). Nous constatons un déplacement des pics vers les potentiels les plus électropositifs par rapport au premier cycle. Dans le premier cycle le dépôt s'effectue sur le platine qui est plus conducteur, alors que dans les cycles suivants le dépôt s'effectue sur le

MnO₂ qui est un semi-conducteur et par conséquent la densité de courant diminue et la réaction d'oxydation à besoin plus d'énergie donc le potentiel augmente.

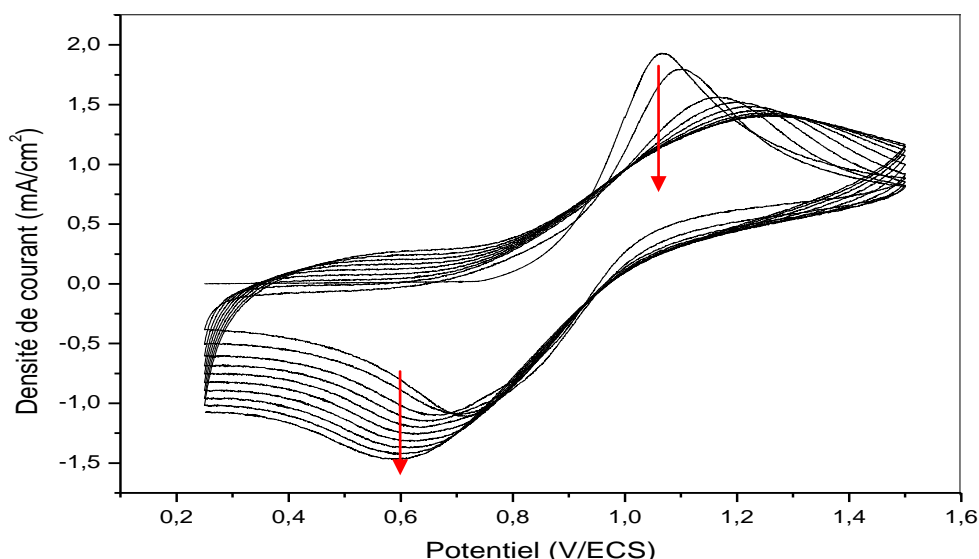


Figure V.14 : Voltammogramme cyclique d'oxydo-réduction du Manganèse (II) tracé avec une électrode modifiée Pt/PAN dans une solution aqueuse 10⁻³ M en MnCl₂ et 0,4 M en KCl, à $v = 50$ mV/s.

V-4-2 Dépôt indirecte (par immersion)

Pour faire l'incorporation des microparticules de bioxyde de manganèse dans le film de polyaniline déposé à la surface d'électrode de platine. Cette électrode est trempée dans une solution de MnCl₂ (10⁻³ M) pendant 5 minutes. Ensuite, une voltampérométrie cyclique a été effectuée dans une solution de 0,4 M en KCl dans une gamme de potentiel comprise entre 0,6 et 1,6 V/ECS à une vitesse de balayage de 50 mV/s pour former le bioxyde de manganèse dans le film de polymère. La courbe obtenue présente un pic intense à 0,9 V/ECS correspondant à l'oxydation du Mn (II) incorporé en Mn (IV) dans la matrice de PAN (Figure V.15).

La diminution de la valeur de potentiel d'oxydation de 1,2 V à 1 V/ECS dans la méthode directe est due probablement à la transformation plus facile des ions Mn²⁺ en MnO₂ dans le polymère après l'étape d'absorption.

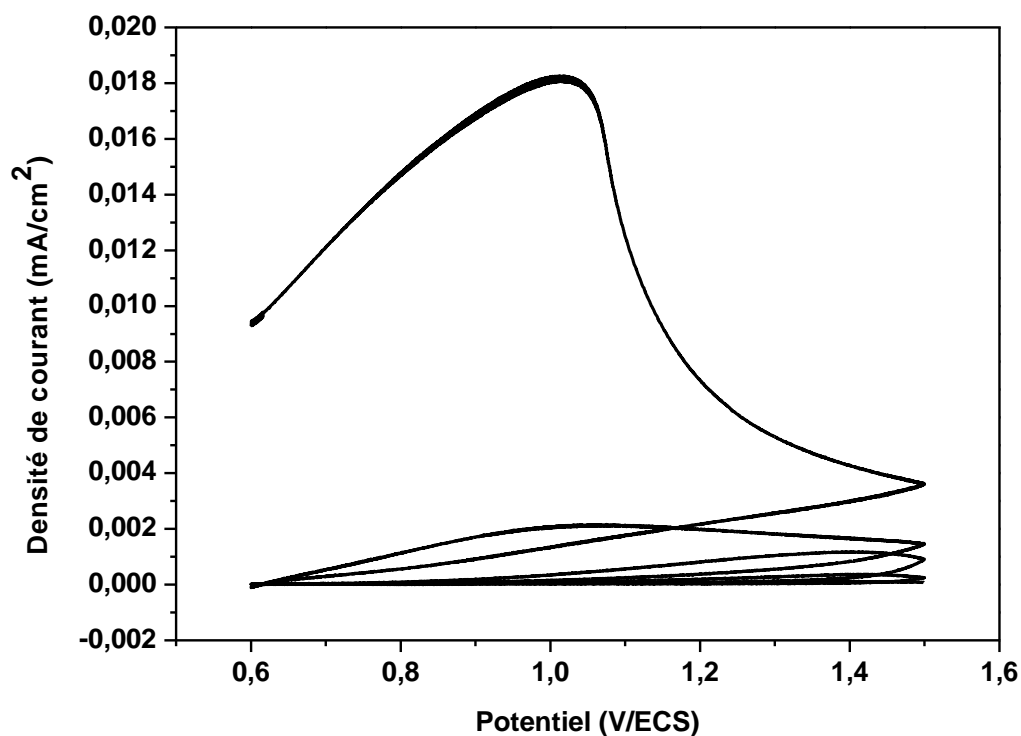


Figure V.15 : Courbe d'oxydation anodique du manganèse (+II) sur une électrode de Pt modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 0,4 M en KCl après immersion pendant 5 minutes dans une solution de 10^{-3} M en $MnCl_2$ et 0,4 M en KCl à $v=50$ mV/s.

V-4-2-1 Effet de la durée d'immersion

Une électrode de platine modifiée par un film de polyaniline a été immergée dans des solutions de $MnCl_2$ à différents temps: 5, 6 et 7 minutes, puis oxydé dans 0,4 M de KCl par voltampérométrie cyclique avec une vitesse de balayage $v=50$ mV/s.

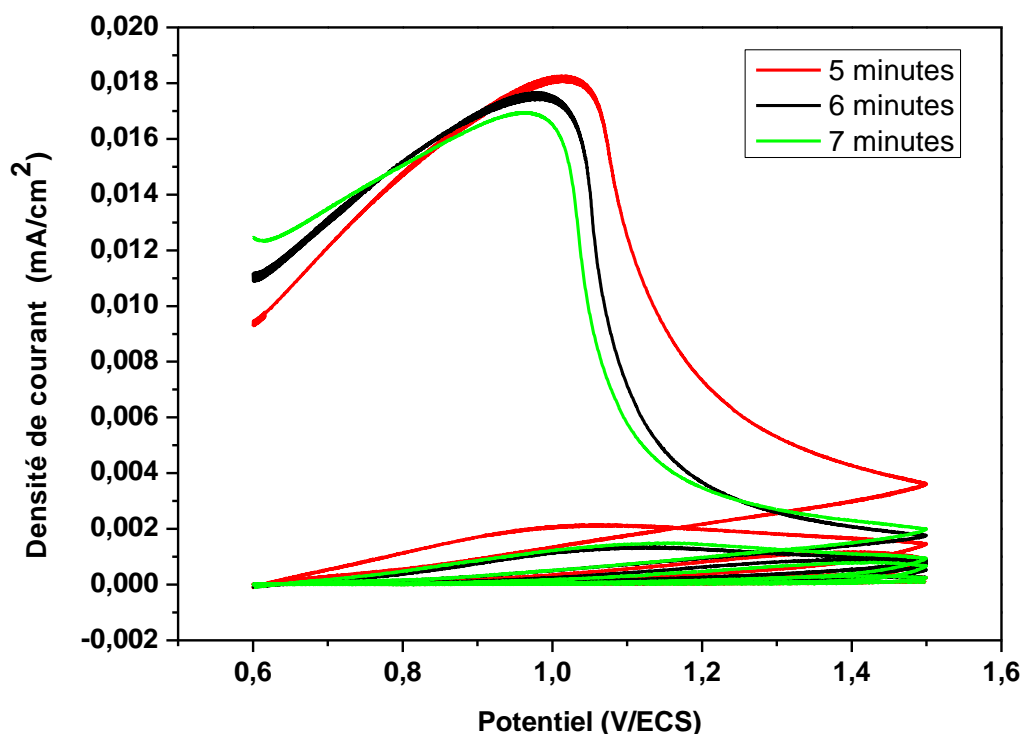


Figure V.16 : Courbes d'oxydation anodique du manganèse (+II) incorporé dans le film de polymère dans une solution aqueuse 0,4 M en KCl après immersion des électrodes modifiées dans une solution de 10^{-3} M en $MnCl_2$ et 0,4 M en KCl à différentes durées de trempage : 6, 7 et 5 minutes.

Les courbes de voltammétrie cyclique de l'oxydation du Manganèse (II) dans le film de polymère montrent bien que les pics d'oxydation diminuent avec l'augmentation de la durée de trempage de l'électrode dans la solution de $MnCl_2$. Ce résultat montre encore que cinq minutes sont largement suffisantes pour incorporer les ions de manganèse dans le polymère. Dans le balayage successif la densité de courant est presque nulle qui démontre que toute la quantité des ions Mn^{2+} incorporée est oxydée dans le premier balayage.

V-5 Etude de l'électrodéposition du manganèse (+II) dans le film du polymère sur ITO

V-5-1 Dépôt par voltamétrie cyclique (méthode directe)

Dans le but d'étudier l'électrodéposition du manganèse (+II) nous avons déposé un film de polymère à la surface d'un substrat ITO. Une voltamétrie cyclique a été effectuée dans une

solution aqueuse contenant 10^{-3} M en chlorure de manganèse (MnCl_2) et 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) dans la gamme de potentiel comprise entre 0,3 et 1,4 V/ECS.

Le voltammogramme enregistré se caractérise par un pic à 1,2 V/ECS correspondant à l'oxydation du manganèse (+II) en manganèse (+IV) et au balayage retour on observe un pic au voisinage de 0,7 V/ECS correspondant à la réduction de manganèse (+IV) en manganèse (+II) (figure V.17)

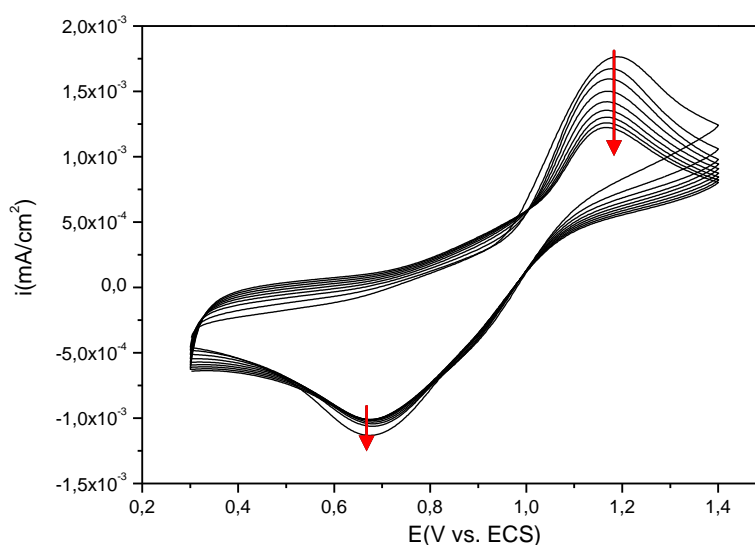


Figure V.17 : Voltampérométrie cyclique d'oxydo-réduction du Manganèse (II) tracé sur électrode modifiée (ITO/PAN) dans une solution aqueuse 10^{-3} M en MnCl_2 et 0,4 M en KCl, à $v = 50$ mV/s.

V-5-2 Dépôt par trempage

Dans le but d'incorporer du dioxyde de manganèse dans le film de polyaniline sur un substrat ITO, nous avons fait un dépôt d'un film de polyaniline à la surface d'une électrode d'ITO. L'électrode modifiée est trempée dans une solution contenant 10^{-3} M en chlorure de manganèse (MnCl_2) et 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) pendant 3 minutes pour former le dioxyde de manganèse (MnO_2) dans le film de polymère. Le résultat obtenu est représenté dans la figure V.18.

La courbe obtenue montre un large pic vers 1 V/ECS attribué à l'oxydation du manganèse déposé, puis nous voyons une diminution importante de densité de pic qui peut

être due à l'oxydation de tous les ions de Mn (+II) incorporés dans le film de polymère. Ce résultat confirme l'électrodéposition du dioxyde de manganèse dans le polymère.

En comparant cette électrode avec celle élaborée par la méthode indirecte, nous voyons toujours une diminution du potentiel du pic d'oxydation qui forme le dépôt de MnO₂. Cette étude confirme encore que ce n'est pas le hasard qui a donné le résultat. Notre résultat est reproductible même en changeant le substrat et le polymère.

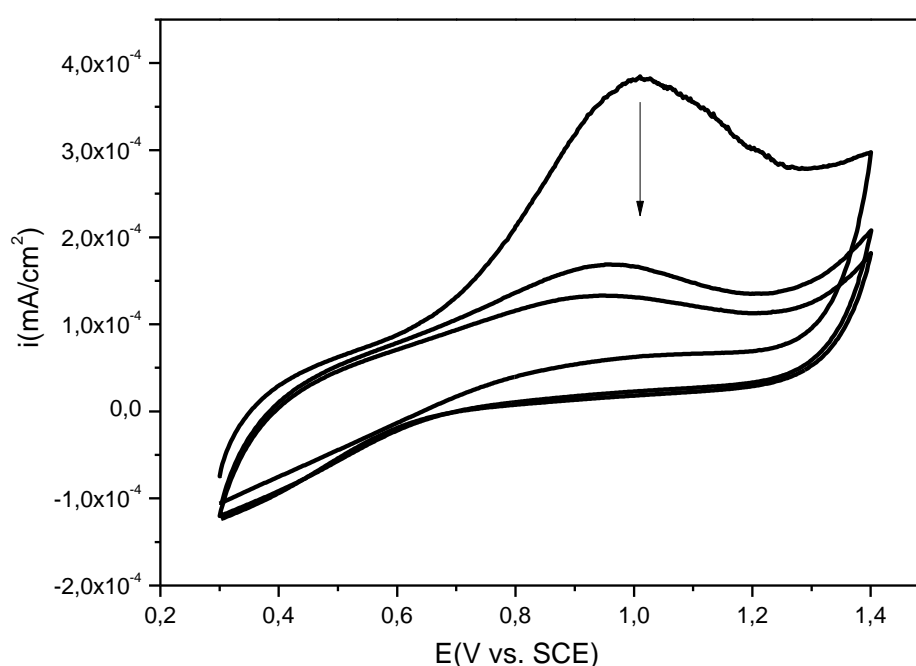


Figure V.18 : Courbe d'oxydation anodique du manganèse (+II) sur une électrode d'ITO modifiée par un film de polymère après immersion pendant 3 minutes dans une solution de 10^{-3} M en MnCl₂ et 0,4 M en KCl à $v=50$ mV/s.

V -5-2-1 Influence de la durée de trempage

Une électrode d'ITO modifiée par la polyaniline a été plongée dans une solution aqueuse de 10^{-3} M en MnCl₂ et 0,4 M en KCl, pour des durées de trempage allant de 3 à 5 minutes, puis oxydée dans une solution aqueuse de chlorure de potassium par voltamétrie cyclique.

Les courbes voltampérométriques de l'oxydation du Manganèse (II) dans le film de polymère montrent bien que les pics d'oxydation diminuent avec l'augmentation de la durée

de trempage de l'électrode dans la solution de MnCl₂. Ce résultat montre bien que trois minutes sont largement suffisantes pour incorporer le manganèse, qui s'explique probablement par la facilité de transfert des ions dans le polymère dans ce cas.

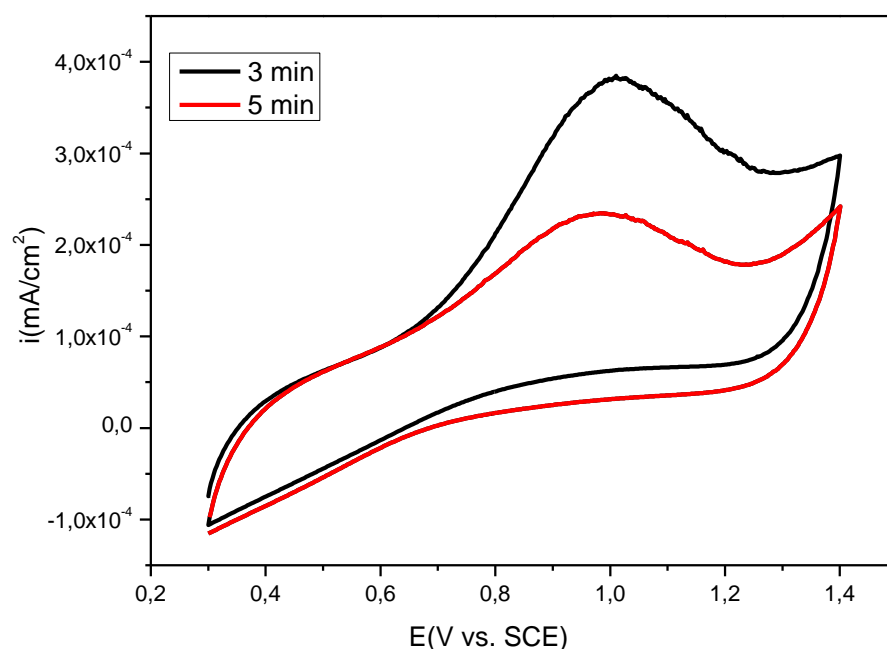


Figure V.19 : Courbes d'oxydation anodique du manganèse (+II) incorporé dans le film de polymère dans une solution aqueuse 0,4 M en KCl après immersion des électrodes modifiées dans une solution de 10⁻³ M en MnCl₂ et 0,4 M en KCl à différentes durées de trempage : 3 et 5 minutes, à $v = 50$ mV/s.

V-6 Caractérisation de l'électrode modifiée (MnO₂/PAN/ITO)

V-6-1 Analyse morphologique par microscope électronique à balayage (MEB) et Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

L'étude de la morphologie des dépôts d'ITO/PAN/MnO₂ est faite par microscope électronique à balayage (MEB) et Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), dans le but de confirmer la présence des particules de MnO₂ dans la matrice de film de polyaniline. Les images obtenues et les spectres obtenus, sont représentés sur la figure V.20.

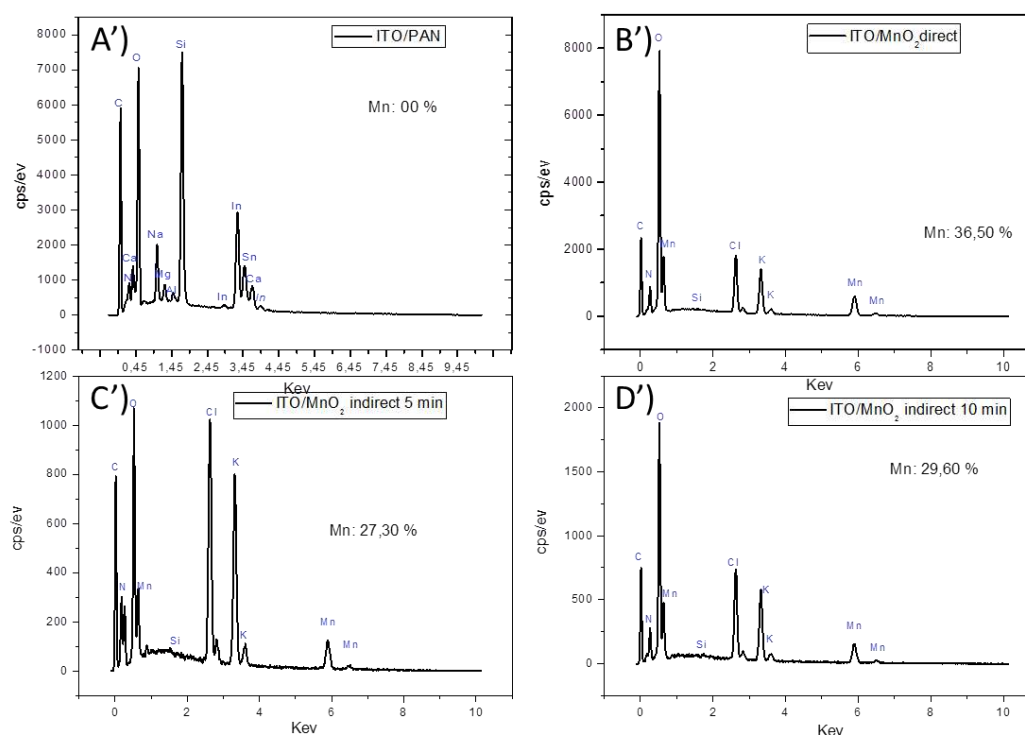
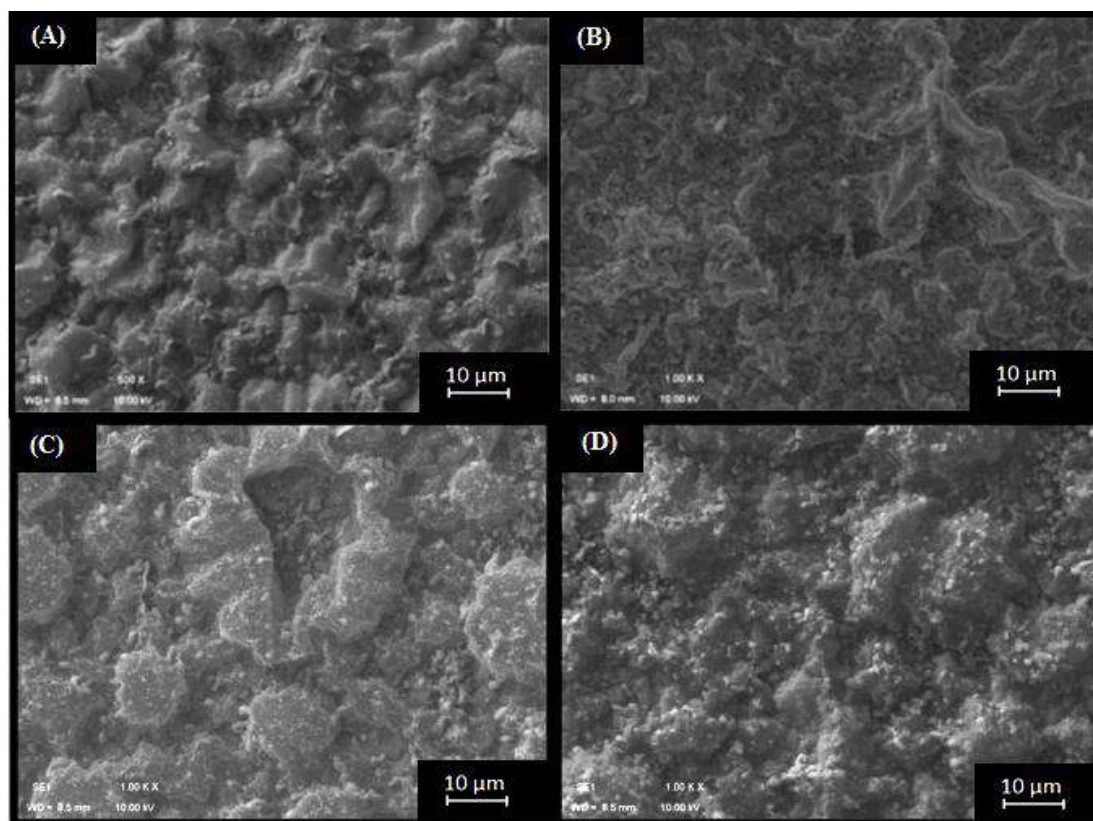


Figure V.20: Images de MEB et EDX de (A,A') ITO/PAN, (B,B') ITO/PAN/d-MnO₂, (C,C') ITO /PAN/i-MnO₂ (3 min) et (D,D') ITO /PAN/i-MnO₂ (5 min).

La figure V.20A met en évidence la croissance des noyaux du film de PAN sur l'électrode d'ITO qui forment une couche globulaire compacte fortement adhérente à la surface de l'électrode. Pour la méthode d-MnO₂ et la méthode i-MnO₂ les images B, C et D montrent deux morphologies bien distinctes l'une de l'autre : une morphologie globulaire conférée à la polyaniline avec des globules de tailles non identiques et une autre morphologie concernant les grains de MnO₂ dispersés clairement en surface sur les globules de la polyaniline pour le cas de l'image B (d-MnO₂) et ordonné entre les globules dans le cas de l'images C et pour D les grains dispersés entre et sur les globules.

Les spectres EDX sont presque similaires à ceux obtenus avec PAN. Le spectre EDX de la figure 20.A' qui est attribué à l'électrode ITO/PAN, montre la présence de carbone, d'azote, caractéristique de la polyaniline, et la présence de calcium et de sodium provient du dopage de la PAN avec les ions d'hydroxydes de l'eau. La présence des atomes de Si, In, O et Sn est caractéristique du substrat ITO. Dans ce spectre on ne voit pas la présence du Manganèse.

Les spectres EDX des électrodes composites : ITO /PAN/d-MnO₂, ITO /PAN/i-MnO₂ (3 min) et ITO/PAN/i-MnO₂ (5 min) sont représentés sur la figure V.20B', C', D' respectivement. L'existence de MnO₂ dans la matrice de la polyaniline est approuvée par la présence des rayons intenses à 5,9 et 6,5 keV. La méthode de synthèse a une grande influence sur la quantité de MnO₂ déposée. La quantité de MnO₂ la plus élevée est obtenue avec la méthode directe, en raison l'apport contenu des ions Mn²⁺ en direction de l'électrode. Dans la méthode indirecte, la quantité des ions Mn²⁺ trouvée préalablement dans la matrice polymérique est limitée qui va diminuer la quantité de MnO₂ déposée. Malgré que la méthode directe donne une quantité de MnO₂ plus grande par rapport à la méthode indirecte, mais cette dernière présente des meilleures performances dans les caractérisations électrochimiques. On peut conclure que la quantité déposée n'est pas un paramètre primordial, mais plutôt la distribution de la quantité du MnO₂ dans la surface de polymère (surface spécifique) et la conductivité de matériau composite.

IV-6-2 Caractérisation électrochimique par spectroscopie d'impédance

Une étude spectroscopique par impédance a été effectuée. Dans la figure V.20 sont regroupés les diagrammes d'impédances obtenus pour les différentes électrodes : ITO, ITO/PAN, ITO/PAN/d-MnO₂ et ITO/PAN/i-MnO₂ ($t_{\text{rempage}} = 3$ min). Tous les diagrammes

d'impédances ont été enregistrés dans une solution H₂O/KCl 0,4 M. sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mH.

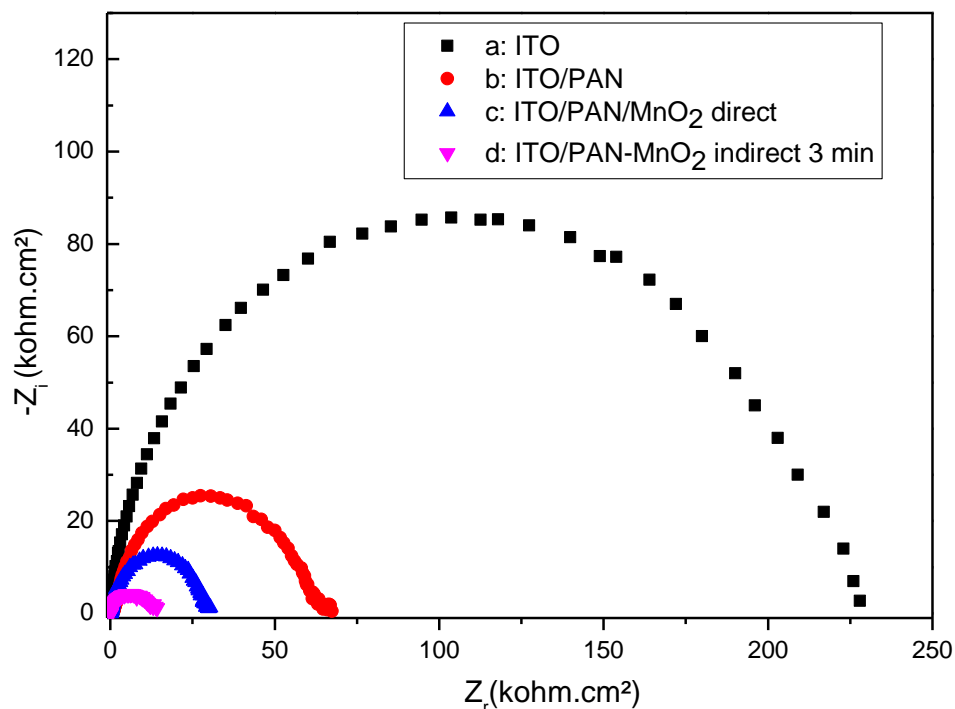


Figure V.21 : Diagrammes d'impédances de Nyquist à $E_{\text{appl}} = 0,2$ V/ECS tracés dans une solution de 0,4 M KCl, pour les électrodes ITO, ITO/PAN, ITO/PAN/MnO₂ (d-MnO₂) et ITO/PAN/MnO₂ (i-MnO₂ $t_{\text{trempage}} = 3$ min).

Tableau V.2 : Paramètres d'impédance des électrodes composites ITO/PAN/MnO₂

Échantillons	Z_{CPE} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_{ct} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	A
ITO	137,9	222,6	0,83
ITO/PAN	88,4	73,9	0,76
ITO/PAN/d-MnO ₂	102,6	27,2	0,66
ITO/PAN/i-MnO₂ (3 min)	174,2	13,01	0,62

Comme dans le cas précédent, les diagrammes obtenus forment des demis-cercles aux hautes fréquences qui sont caractéristiques de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) des électrodes composites. Pour tous les échantillons, le demi-cercle commence à la même valeur, indiquant que la résistance de l'électrolyte reste inchangée ($R_e=0,15 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$) comme mentionné précédemment. Pour toutes les électrodes composites, les valeurs de α sont comprises entre 0,62 et 0,76, suggérant l'uniformité et l'homogénéité des électrodes composites. La conductivité d'ITO et ITO/PAN est nettement inférieure à celle de l'électrode d'ITO/PAN/MnO₂ car la conductivité du matériau diminue avec l'augmentation de R_{ct} ; la conductivité du matériau s'améliore après l'incorporation du dioxyde de manganèse dans le film de polymère et la R_{ct} est plus faible par la méthode indirecte par rapport à la méthode directe. Ceci est expliqué par l'augmentation de la surface spécifique et la meilleure distribution des microparticules du MnO₂ dans les pores de polymère dans la méthode indirecte.

V-6-3 Application des électrodes composites (ITO/PAN/MnO₂) dans la catalyse de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR).

Dans le but d'avoir des informations sur les propriétés électriques des matériaux composites, nous avons fait une étude par méthode de polarisation linéaire entre 1,4 et 0 V/ECS dans une solution de KCl 0,4 M. Les résultats sont représentés dans la Figure V.22.

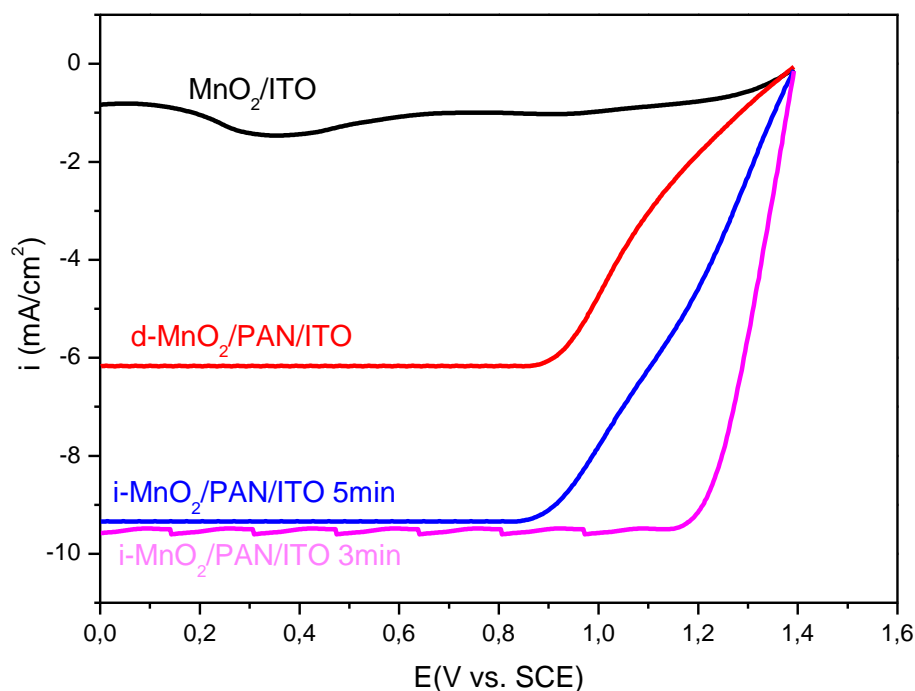


Figure V.22 : Courbes de polarisation linéaires des cathodes composites ITO / PAN / MnO₂ dans un électrolyte aqueux de 0,4 M KCl entre 1,4 et 0 V/ECS à une vitesse de balayage de 20 mV/s.

D'après les courbes de polarisation obtenues, on remarque que le courant de réduction de l'oxygène commence sans surtension à 1,4 V/ECS, et les densités de courant montrent un semi-plateau, résultant du contrôle de la réaction électrocatalytique par diffusion de l'oxygène à la surface de l'électrode. Quand en comparant ces courbes de décharge entre eux, on observe une densité de courant plus élevée pour l'électrode ITO/PAN/i-MnO₂ 3min (-9,6 mA/cm²) et une faible densité pour l'électrode MnO₂/ITO (-0,9 mA/cm²). Nous pouvons dire que l'ajout du polymère améliore considérablement les performances des cathodes élaborées grâce à sa structure tridimensionnelle est sa grande surface spécifique, la bonne distribution des microparticules du MnO₂ dans le polymère rapproche le contact électrique entre les espèces électroactives qui fait encore augmenter la densité de courant dans la méthode indirecte.

V-6 Application des cathodes composites (MnO₂/PAN/ITO) comme pile électrochimique (Zn/MnO₂)

Afin de construire la pile nous avons utilisé une cellule en verre bi-compartmentée séparée par une membrane de Nafion[®] assemblant les 2 électrodes, comme montré en figure V.23. Le compartiment anodique est constitué de l'anode (Zn) plongé dans une solution de ZnCl₂ (0,4 M) de pH 7. Le compartiment cathodique (MnO₂) est constitué de la cathode dans une solution de KCl (0,4 M) à pH 5. La membrane de Nafion[®] assure la circulation des protons dans l'électrolyte entre les deux compartiments. La pile est caractérisée par la ddp mesurée entre les 2 électrodes.

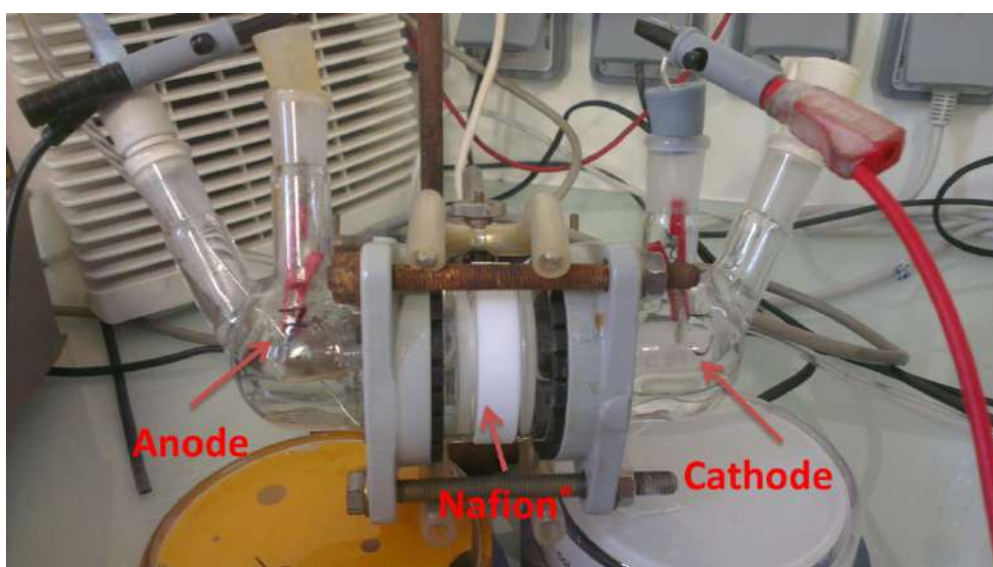


Figure V.23 : Photographie d'une cellule bi-compartmentée en verre utilisée pour caractériser la pile Zn/MnO₂.

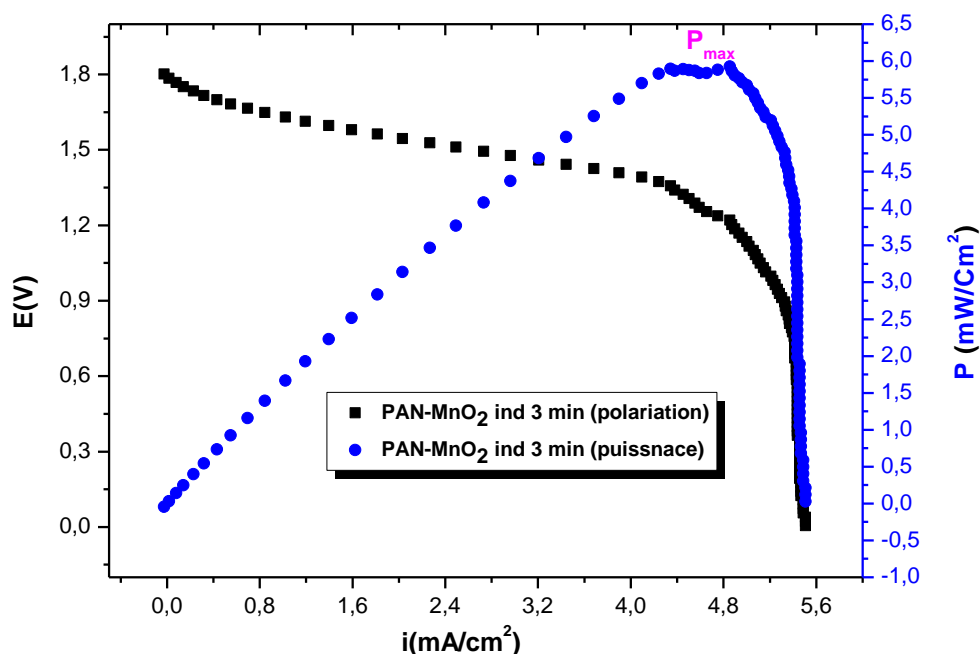


Figure V.24: Courbes de polarisation (\square) et de puissance (\circ) d'une pile avec une anode Zn et une cathode ITO/PAN/MnO₂ (i -MnO₂ $t_{\text{trempage}} = 3$ min) séparées par une membrane de Nafion[®] (anolyte pH 7 et 0,4 M ZnCl₂ /catholyte KCl (0,4 M) pH 5. $v = 3,33$ mV/s.

La courbe de polarisation de la pile complète (anode Zn / cathode ITO/PAN/MnO₂) obtenue est présentée sur la figure V.23 (courbe noire). La densité de puissance présentée sur la même figure (courbe bleue) est obtenue par le produit de la différence de potentiel (ddp) entre les deux électrodes et la densité de courant ($P = i \times \text{ddp}$).

On peut observer deux informations importantes : Le potentiel à courant nul de la pile devrait correspondre à la différence entre les potentiels à courant nul de chaque électrode :

$$E_{i=0} = E_{\text{Cathodique}} - E_{\text{Anodique}} \dots \dots \dots (1)$$

Le $E_{\text{Cathodique}}$ d'après la figure V.22 égale à 1,4 V/ECS. Donc on peut trouver le potentiel de l'anode de Zn. (2)

$$E_{i=0} = 1,4 - E_{\text{Anodique}} = 1,8 \text{ V.}$$

$$E_{\text{Anodique}} = 1,4 - 1,8 = -0,4 \text{ V/ECS} \dots \dots \dots (3)$$

La cathode peut délivrer une densité de courant jusqu'à 9,6 mA/cm² (figure V.22), mais la pile complète a délivré une densité de courant de 5,6 mA/cm² (figure V.24) qui est inférieure à la densité de courant de la cathode. Donc l'électrode qui a limitée cette densité de courant est l'anode.

L'électrode limitante est l'anode qui délivre la densité de courant la moins élevée, donc la pile ne peut pas délivrer une densité de courant supérieure à celle de l'électrode limitante. Le maximum de potentiel délivré par l'anode ne dépassera pas - 0,4 V/ECS, qui correspond à la même densité de courant donnée par la cathode (5,6 mA/cm²).

Comme montré sur la figure V.24, la densité de courant maximale fournie par l'anode est 50% plus faible que celle fournie par la cathode (5,6 mA/cm² pour l'anode et 9,6 mA/cm² pour la cathode).

D'après les courbes de polarisation des demi-électrodes, la densité de courant maximale délivrée par la pile est 5,6 mA/cm² à 1,8 V, correspondant au sommet de la courbe en cloche (figure V.24). Le potentiel en circuit ouvert est 1,8 V.

Nous avons ensuite testé les cathodes composites élaborées et présentées dans ce chapitre : (1) ITO/MnO₂ (2) ITO/PAN/d-MnO₂ (3) ITO/PAN/i-MnO₂ (5 min) (4) ITO/PAN/i-MnO₂ (3 min), avec une anode de Zn. Les courbes de polarisations et de puissances sont représentées sur la figure V.24. Le montage utilisé est le même que celui présenté dans la figure V.24 de la partie précédente.

Dans un premier temps, les performances électriques de la pile Zn/MnO₂ ont été évaluées à partir des courbes de polarisation présentées sur la figure V.25.

La figure V.25 montre la tension de la cellule et la densité de puissance délivrées en fonction de la densité de courant. En absence de polymère, le potentiel à courant nul de la pile est 1,8 V et la courbe de polarisation montre une chute de potentiel plus importante en raison de l'absence de polymère qui joue le rôle d'une matrice qui accroche le MnO₂.

Par contre, les pile construites à base d'ITO/PAN/MnO₂ présente une région de polarisation ohmique considérablement étendue de 1,8 à 0,2 V, suivie d'une chute de potentiel correspond à la limitation du transport de masse des ions Zn²⁺ et MnO₂ à travers la matrice du polymère pour donner des densités de courant d'environ 5,6 mA/cm² avec la cathode ITO/PAN/i-MnO₂ (3 min). La densité de puissance maximale délivrée par la pile est de 6

mW/cm² à 1,8 V, ce qui est deux fois supérieur à la densité de puissance délivrée par la pile construite sans polymère.

Les densités de courant et de puissance élevées mesurées pour les électrodes modifiées par le polymère avec la méthode indirecte, peuvent être attribuées à la structure poreuse du PAN qui contribue à des charges élevées de MnO₂ immobilisé et à un transport plus efficace des espèces à travers la matrice polymérique.

La comparaison de ces résultats avec la littérature n'est pas simple par la grande variété des paramètres caractérisant les piles à base de Zn/MnO₂ comme la nature du substrat, la méthode d'immobilisation des espèces réactives, le type de polymère...etc. Comme il a été cité dans la partie bibliographique, il y a dans la littérature quelques travaux sur les piles à Zn/MnO₂. Chao, D. et al ont utilisé un nouveau mécanisme électrochimique pour augmenter la tension de fonctionnement des batteries aqueuses Zn-MnO₂, impliquant la réaction redox à deux électrons Mn⁴⁺ /Mn²⁺ a été proposé ($\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) et cette nouvelle batterie électrolytique Zn-MnO₂ présente un plateau de décharge élevé de 1,95 V [21]. En outre, l'introduction de l'électrolyte hybride est également considérée comme une stratégie facile pour briser le goulot d'étranglement de tension des batteries Zn-MnO₂. Utilisation de l'électrolyte alcalin (1M NaOH + 0,01M Zn(AC)₂) autour de l'anode en Zn et de l'électrolyte doux (2M ZnSO₄ + 0,1M MnSO₄) autour de la cathode α-MnO₂, qui sont séparés par le Nafion membrane. Cette batterie aqueuse Zn-MnO₂ à électrolyte hybride présente une tension moyenne élevée de 1,7 V en raison du potentiel redox plus faible de l'anode en Zn dans l'électrolyte alcalin [22].

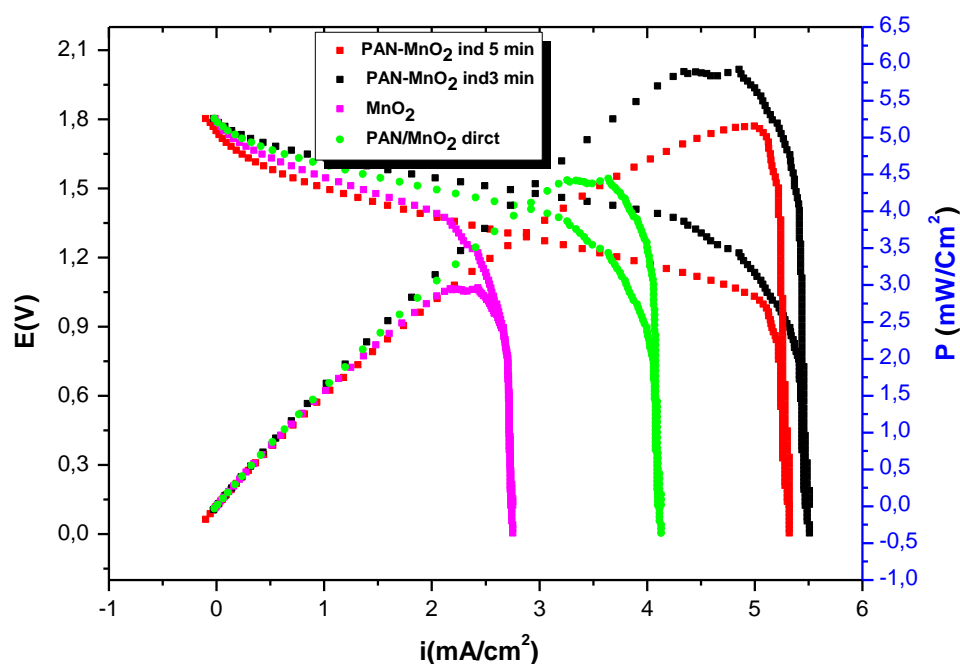


Figure V.25: Courbes de polarisation (\square) et de puissance (\circ) des piles avec une anode Zn et des cathodes : (1) ITO/MnO₂ (2) ITO/PAN/d-MnO₂ (3) ITO/PAN/i-MnO₂ (5 min) (4) ITO/PAN/i-MnO₂ (3 min), séparées par une membrane de Nafion[®] (anolyte pH 7 et 0,4 M ZnCl₂ /catholyte KCl (0,4 M) pH 5. $v = 3,33$ mV/s.

Tableau V.3 : Comparaison des performances entre les piles : Anode de Zn et cathodes : (1) ITO/MnO₂ (2) ITO/PAN/d-MnO₂ (3) ITO/PAN/i-MnO₂ (5 min) (4) ITO/PAN/i-MnO₂ (3 min)

Piles	ddp à $i=0$	Densité de puissance	Densité de courant
	(V)	(mW/ cm ²)	(mA/ cm ²)
ITO/MnO ₂	1,8	2,8	2,7
ITO/PAN/d-MnO ₂	1,8	4,5	4,2
ITO/PAN/i-MnO ₂ (5 min)	1,8	5,2	5,3
ITO/PAN/i-MnO ₂ (3min)	1,8	6	5,6

Conclusion

Dans cette étude, les électrodes PPy/ MnO₂; PAN/MnO₂ ont été préparées et examinées avec succès. L'insertion de MnO₂ dans la matrice polymère a été confirmée par DRX et EDX.

Les micrographies MEB ont montré une croissance de type chou-fleur sur le substrat déposé. Les grains de MnO₂ de taille similaire étaient répartis de manière homogène dans le polymère.

Les testes d'impédances de ces électrodes composites (ITO/ PPy ou PAN/i-MnO₂) ont montré une diminution de la résistance de transfert de charge et une excellente stabilité électrochimique.

Les électrodes ont été appliquées dans la catalyse de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR), les résultats ont révélé que les matériaux composites préparés par incorporation indirecte de MnO₂ donnaient les meilleures performances.

Nous avons assemblé les cathodes composites (ITO/PAN/MnO₂) avec une anode de Zn pour construire une pile électrochimique (Zn/MnO₂), le meilleur résultat est observé par la pile (Zn/i-MnO₂(3min)). La densité de courant fournie est 5,6 mW/cm² à 1,8 V qui est supérieur deux fois par rapport à la pile construite sans polymère.

La densité de courant de la cathode (9,6 mA/cm²) est plus élevée par rapport à la densité de courant de la pile (deux fois) à cause de la limite de la densité de courant fournie par l'anode qui est l'étape limitante.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. H. Kaufman, T. -C. Chung, A. J. Heeger, et F. Wudl, « Poly(Thiophene): A Stable Polymer Cathode Material », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 131, n° 9, p. 2092-2093, sept. 1984, doi: 10.1149/1.2116025.
- [2] V. Selvaraj, M. Alagar, et I. Hamerton, « Electrocatalytic properties of monometallic and bimetallic nanoparticles-incorporated polypyrrole films for electro-oxidation of methanol », *J. Power Sources*, vol. 160, n° 2, p. 940-948, oct. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.055.
- [3] P. Zhao, M. Yao, H. Ren, N. Wang, et S. Komarneni, « Nanocomposites of hierarchical ultrathin MnO₂ nanosheets/hollow carbon nanofibers for high-performance asymmetric supercapacitors », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 463, p. 931-938, janv. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.09.041.
- [4] M. S. Kolathodi, M. Palei, T. S. Natarajan, et G. Singh, « MnO₂ encapsulated electrospun TiO₂ nanofibers as electrodes for asymmetric supercapacitors », *Nanotechnology*, vol. 31, n° 12, p. 125401, mars 2020, doi: 10.1088/1361-6528/ab5d64.
- [5] R. Inoue et M. Nakayama, « Fabrication of a Hybrid Capacitor Composed of Vertically-Aligned Multilayered Manganese Oxide Film », *ECS Trans.*, vol. 41, n° 22, p. 83-93, déc. 2019, doi: 10.1149/1.3693065.
- [6] S. Nijjer, J. Thonstad, et G. M. Haarberg, « Oxidation of manganese (II) and reduction of manganese dioxide in sulphuric acid », *Electrochimica Acta*, vol. 46, n° 2-3, p. 395-399, 2000.
- [7] J.-Ph. Petitpierre, Ch. Comninellis, et E. Plattner, « Oxydation Du MnSO₄ en dioxyde de manganese dans H₂SO₄ 30% », *Electrochimica Acta*, vol. 35, n° 1, p. 281-287, janv. 1990, doi: 10.1016/0013-4686(90)85071-T.
- [8] X. Chen *et al.*, « The excellent cycling stability and superior rate capability of polypyrrole as the anode material for rechargeable sodium ion batteries », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 3, p. 2345-2351, 2016, doi: 10.1039/C5RA22607D.
- [9] J.-G. Wang, B. Wei, et F. Kang, « Facile synthesis of hierarchical conducting polypyrrole nanostructures via a reactive template of MnO₂ and their application in supercapacitors », *RSC Adv*, vol. 4, n° 1, p. 199-202, 2014, doi: 10.1039/C3RA45824E.

- [10] W. Si, Y. Wang, Y. Peng, X. Li, K. Li, et J. Li, « A high-efficiency γ -MnO₂-like catalyst in toluene combustion », *Chem. Commun.*, vol. 51, n° 81, p. 14977-14980, 2015.
- [11] L. Yuan, C. Wan, et L. Zhao, « Facial In-situ Synthesis of MnO₂/PPy Composite for Supercapacitor », *Int J Electrochem Sci*, vol. 10, p. 10, 2015.
- [12] J. Jang et J. H. Oh, « Fabrication of a Highly Transparent Conductive Thin Film from Polypyrrole/Poly(methyl methacrylate) Core/Shell Nanospheres », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, n° 3, p. 494-502, mars 2005, doi: 10.1002/adfm.200400095.
- [13] Y. C. Jung, N. G. Sahoo, et J. W. Cho, « Polymeric Nanocomposites of Polyurethane Block Copolymers and Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes as Crosslinkers », *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 27, n° 2, p. 126-131, janv. 2006, doi: 10.1002/marc.200500658.
- [14] X. Liang *et al.*, « Split-half-tubular polypyrrole@sulfur@polypyrrole composite with a novel three-layer-3D structure as cathode for lithium/sulfur batteries », *Nano Energy*, vol. 11, p. 587-599, janv. 2015, doi: 10.1016/j.nanoen.2014.10.009.
- [15] C. Wang *et al.*, « Dual core-shell structured sulfur cathode composite synthesized by a one-pot route for lithium sulfur batteries », *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n° 5, p. 1716-1723, janv. 2013, doi: 10.1039/C2TA00915C.
- [16] X. Fan, X. Wang, G. Li, A. Yu, et Z. Chen, « High-performance flexible electrode based on electrodeposition of polypyrrole/MnO₂ on carbon cloth for supercapacitors », *J. Power Sources*, vol. 326, p. 357-364, sept. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.05.047.
- [17] « H. Yuan, L. Deng, J. Tang, S. Zhou, Y. Chen, Y. Yuan, ChemElectroChem 2, 1152 (2015) ».
- [18] Y. Gu *et al.*, « Mn^{III}-enriched α -MnO₂ nanowires as efficient bifunctional oxygen catalysts for rechargeable Zn-air batteries », *Energy Storage Mater.*, vol. 23, p. 252-260, déc. 2019, doi: 10.1016/j.ensm.2019.05.006.
- [19] H. Sun, Z. Hu, C. Yao, J. Yu, et Z. Du, « Silver Doped Amorphous MnO₂ as Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Al-Air Battery », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, n° 8, p. 080539, mai 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab91c7.

[20] C. Cui *et al.*, « Co₃O₄ nanoparticles anchored in MnO₂ nanorods as efficient oxygen reduction reaction catalyst for metal-air batteries », *J. Alloys Compd.*, vol. 814, p. 152239, janv. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152239.

[21] D. Chao *et al.*, « An Electrolytic Zn–MnO₂ Battery for High-Voltage and Scalable Energy Storage », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 58, n° 23, p. 7823-7828, 2019, doi: 10.1002/anie.201904174.

[22] W. Fan *et al.*, « A high voltage aqueous zinc–manganese battery using a hybrid alkaline-mild electrolyte », *Chem. Commun.*, vol. 56, n° 13, p. 2039-2042, 2020, doi: 10.1039/C9CC08604H.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

En conclusion de ce travail et après une approche théorique sur les semiconducteurs et le dioxyde de manganèse, les polymères conducteurs et les électrodes modifiées, une étude électrochimique a été réalisée afin de déterminer les conditions de travail pour l'élaboration des nouveaux matériaux d'électrodes composites.

Nous avons étudié dans un premier temps le dépôt d'une couche de Manganèse ou de dioxyde de manganèse sur un substrat de platine et d'ITO dans deux milieux aqueux différents. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'incorporation de Mn et MnO₂ dans le film de polyaniline et polypyrrole déposé à la surface des substrats (Pt, ITO) par méthode directe et indirecte.

L'électrodéposition du Mn et MnO₂, à la surface de platine, a été réalisée par une oxydoréduction électrochimique directe des ions de chlorures des manganèses en milieu aqueux. L'oxydation et la réduction des ions Mn²⁺ sont faites dans deux différentes solutions, l'une de chlorure de manganèse (MnCl₂) et l'autre de sulfate de manganèse (MnSO₄) par voltammétrie cyclique et par chronoampérométrie.

Les meilleures conditions trouvés pour déposer le manganèse métallique sur le platine sont : pH = 2, C = 10⁻³ M, et V = 100mV.

Plusieurs paramètres influencent sur l'électrodéposition du dioxyde manganèse tel que le pH du milieu, la concentration de la solution d'électrodéposition, la vitesse de balayage ainsi que le potentiel imposé ont été étudiés. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des concentrations en chlorure de manganèse de l'ordre de 10⁻³ M, une vitesse de balayage v=100 mV/s, un pH=5 et un potentiel imposé E= 1200 mV/ECS. Les meilleurs résultats obtenus dans la solution de sulfate de manganèse sont : C=5*10⁻² M, v=100 mV/s, un pH=8.5 et un potentiel imposé E= 1000 mV/ECS. La présence du manganèse déposé est confirmée par l'analyse de MEB, EDX et DRX.

L'élaboration de nouveau matériau composite PAN/Mn a été réalisée par l'oxydation électrochimique du monomère aniline à la surface de l'électrode de Pt ou d'ITO puis la réduction de manganèse dans le film de polyaniline.

L'incorporation des ions de manganèse est effectuée par voltamétrie cyclique ou par trempage de l'électrode modifiée par un film de polymère. La présence du manganèse est

confirmée par la présence d'un pic de réduction au cours de l'étude par voltammétrie cyclique.

La réduction du manganèse incorporé nous permet de déposer le manganèse métallique in situ dans le film de polymère.

Les meilleurs résultats des paramètres influençant sur l'incorporation du manganèse dans le film de polymère ont été obtenus avec $\text{pH} = 2$ et une durée de trempage de 10 minutes. La caractérisation du processus a été étudiée par des méthodes électrochimiques et spectroscopie d'impédance ; la meilleure électrode modifiée trouvée est : ITO/PAN/i-Mn(10 min).

L'application de ce matériau d'électrode dans la catalyse de la réaction de réduction de l'hydrogène en milieux aqueux a été faite. Le dépôt d'électrode ITO/PAN/i-Mn(10 min) présente une activité électrocatalytique supérieure 9 fois à celle construite sans polymère et donne la meilleure densité de courant par rapport aux autres matériaux composites.

Dans le cas des composites PPy/MnO₂, leurs synthèses s'effectuent en deux étapes. La première étape consiste à déposer un film de polypyrrole à la surface de l'électrode d'ITO, par oxydation électrochimique du monomère en milieu aqueux. La deuxième étape est une insertion des particules métallique de MnO₂ dans le film de polymère.

Le dépôt de polypyrrole sur ITO a été confirmé par MEB et DRX.

L'électrodéposition de MnO₂ dans le film de polymère est obtenue soit par voltammétrie cyclique directe ou par immersion d'une électrode d'ITO modifiée par le polypyrrole dans une solution aqueuse de chlorure de manganèse (MnCl₂), la présence du dioxyde de manganèse incorporé est confirmée par la présence d'un pic d'oxydation au cours de l'étude par voltammétrie cyclique. Le paramètre majeur qui influe sur l'électrodéposition du manganèse est la durée de trempage. Le meilleur résultat a été obtenu avec une durée de trempage de 5 minutes.

Dans le cas des composites PAN/MnO₂, leurs synthèses s'effectuent en deux étapes aussi, le dépôt des films de polyaniline à la surface de l'électrode d'ITO est réalisé par oxydation électrochimique du monomère en milieu aqueux, suivi d'une incorporation de MnO₂ dans le film de polymère par dépôt directe ou par trempage (dépôt indirecte).

L'électrodéposition des ions de manganèse est effectuée par trempage de l'électrode modifiée par un film de polyaniline dans une solution aqueuse de sel de manganèse bivalent. La meilleure durée de trempage trouvée est $t_{\text{trempage}} = 3$ minutes.

L'analyse des matériaux composites obtenus par MEB, EDX et DRX a confirmé l'insertion de MnO_2 dans la matrice de polymère.

Les diagrammes de Nyquist correspondants à ces électrodes modifiées montrent une diminution en résistance au transfert de charge et une excellente stabilité électrochimique.

Les expériences électrochimiques ont révélé que les matériaux composites préparés par incorporation indirecte de MnO_2 donnaient les meilleures performances pour la catalyse de la réduction de O_2 . Les courbes de décharge ont montré une densité de courant plus élevée pour l'électrode ITO/PAN/i- MnO_2 3min ($-9,6 \text{ mA/cm}^2$) et une faible densité pour l'électrode MnO_2 /ITO ($-0,9 \text{ mA/cm}^2$). Nous pouvons conclure que l'ajout du polymère améliore considérablement les performances des cathodes élaborées grâce à sa structure tridimensionnelle et sa grande surface spécifique, la bonne distribution des microparticules de MnO_2 dans le polymère rapproche le contact électrique entre les espèces électroactives qui fait encore augmenter la densité de courant dans la méthode indirecte.

Nous avons étudié ces électrodes (ITO/PAN/ MnO_2) comme des piles électrochimiques (Zn/MnO_2). La densité de puissance maximale délivrée par la pile ($\text{Zn/i-MnO}_2(5\text{min})$) est de 6 mW/cm^2 à $1,8 \text{ V}$, ce qui est deux fois supérieur à la densité de puissance délivrée par la pile construite sans polymère.

Les densités de courant et de puissance élevées mesurées pour les électrodes modifiées par le polymère avec la méthode indirecte, peuvent être attribuées à la structure poreuse du PAN qui contribue à des charges élevées de MnO_2 immobilisé et à un transport plus efficace des espèces à travers la matrice polymérique.

Nous avons confirmé dans ce travail que la méthode indirecte a donné les meilleurs résultats à cause de la meilleure distribution des MnO_2 dans le polymère qui augmente la conductivité.

La densité de courant de la cathode supérieure presque deux fois à la densité de courant délivré par la pile complète. Donc l'électrode qui a limitée cette densité de courant est l'anode.

Comme perspectives, on peut proposer de changer d'abord l'anode pour voir un rendement plus élevé de la pile. On peut aussi envisager l'élaboration de ces matériaux cathodiques pour des applications dans les piles rechargeables, les supercondensateurs et éventuellement dans le domaine de l'électrocatalyse.

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude de l'élaboration et la caractérisation des matériaux d'électrodes composites à base d'un semi-conducteur métal pour une application dans les piles rechargeable à base de Zn/MnO₂. Pour réaliser ce matériau composite, nous suivons deux étapes, la première c'est un dépôt d'un polymère conducteur (PAN ou PPy) sur ITO ou sur Platine et la deuxième c'est un dépôt de Mn ou MnO₂ sur ou dans le film de polymère. Le film du polymère conducteur est obtenu par oxydation électrochimique (électropolymérisation) du monomère pyrrole (milieu organique) ou aniline (milieu aqueux). L'électrodéposition du manganèse ou du dioxyde de manganèse a été étudiée d'abord sur platine pour déterminer les conditions expérimentales. L'incorporation du Mn ou MnO₂ dans le film de polymère a été effectuée par voltammétrie cyclique avec deux méthodes, la première c'est un dépôt direct de Mn ou MnO₂ sur le polymère (méthode direct) et la deuxième nécessite un trempage de l'électrode composite ITO/PAN ou PPY pour insérer les ions Mn(II) dans la matrice polymérique, suivi d'une réaction électrochimique d'oxydation pour former le MnO₂ ou de réduction pour former le Mn dans les pores du polymère. Ces électrodes compostes ont été utilisées pour évaluer la réduction de l'hydrogène ou de l'oxygène. Enfin, nous avons décrit la fabrication d'une pile électrochimique à base d'une anode de Zn et d'une cathode ITO/PAN/MnO₂. La pile la plus performante a délivré une puissance maximale de 6 mW/cm².

Mot clés: polypyrrole ; polyaniline ; Mn ; MnO₂ ; pile ; semi-conducteur ; électrode composite

Abstract

This thesis focuses on the study of the development and characterization of composite electrode materials based on a metal semiconductor for application in rechargeable batteries based on Zn / MnO₂. To make this composite material, we follow two steps, the first is a deposit of a conductive polymer (PAN or PPy) on ITO or Platinum and the second is a deposit of Mn or MnO₂ on or in the polymer film. The film of the conductive polymer is obtained by electrochemical oxidation (electropolymerization) of the monomer pyrrole (organic medium) or aniline (aqueous medium). The electroplating of manganese or manganese dioxide was first studied on platinum to determine the experimental conditions. The incorporation of Mn or MnO₂ in the polymer film was carried out by cyclic voltammetry with two methods, the first is a direct deposit of Mn or MnO₂ on the polymer (direct method) and the second requires a soaking of the ITO/PAN or PPY composite electrode to insert the Mn(II) ions into the polymeric matrix, followed by an electrochemical oxidation reaction to form MnO₂ or reduction to form Mn in the pores of the polymer. These compost electrodes were used to assess the reduction of hydrogen or oxygen. Finally, we described the manufacture of an electrochemical cell based on a Zn anode and an ITO/PAN/MnO₂ cathode. The most efficient battery delivered a maximum power of 6 mW/cm².

Keywords: polypyrrole; polyaniline; Mn; MnO₂; battery; semiconductor; composite electrode

ملخص

تركز هذه الأطروحة على دراسة تطوير وتوصيف مواد الإلكترود المركبة على أساس أشباه الموصلات المعدنية للتطبيق في البطاريات القابلة لإعادة الشحن على أساس Zn / MnO₂. لصنع هذه المادة المركبة ، نتبع خطوتين ، الأولى هي إيداع بوليمر موصل (PAN أو PPy) على ITO أو البلاتين والثانية هي إيداع المنغنيز أو ثاني أكسيد المنغنيز على أو في فيلم البوليمر. يتم الحصول على فيلم البوليمر الموصل عن طريق الأكسدة الكهروكيميائية (البلمرة الكهروكيميائية) للاحادي البيروول (وسط عضوي) أو الأنيلين (وسط مائي). تمت دراسة الطلاء الكهربائي للمنغنيز أو ثاني أكسيد المنغنيز لأول مرة على البلاتين لتحديد الظروف التجريبية. تم تنفيذ دمج Mn أو MnO₂ في فيلم البوليمر عن طريق قياس الجهد الدوري بطريقتين ، الأولى هي الإيداع المباشر لـ Mn أو MnO₂ على البوليمر (الطريقة المباشرة) والثانية تتطلب نقع ITO / PAN / PPy قطب كهربائي مركب لإدخال أيونات Mn (II) في المصفوفة البوليمرية ، متبوعاً بتفاعل الأكسدة الكهروكيميائية لتكوين MnO₂ أو الارجاع لتكوين Mn في مسام البوليمر. تم استخدام هذه الاقطاب المركبة لتقييم انخفاض الهيدروجين أو الأكسجين. أخيراً ، وصفنا تصنيع خلية كهروكيميائية بناءً على قطب موجب Zn وقطب سالب ITO/PAN/MnO₂ قدمت البطارية الأكثر كفاءة طاقة قصوى تبلغ 6 ميجاوات / سم².

الكلمات المفتاحية: بولي بيروول ، بوليأنيلين ، منغنيز (Mn) ، ثاني أكسيد المنغنيز (MnO₂) ، بطارية ، أشباه موصلات ، قطب مركب.