

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



UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA

Faculté des Sciences Appliquées

Département de Génie des Procédés

Mémoire fin d'études

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière: Industries Pétrochimiques

Spécialité : Génie de Raffinage

Thème

**Élaboration d'un matériau d'électrode à base
d'or /poly aniline/ bioxyde de manganèse**

Présenté Par:

KHENNOUS Kaouther

Soutenu publiquement

Le : 26/06/2018

Devant le jury :

HENNI Abdellah	Président	M.C.A
BAKA Widad	Examinatrice	M.C.B
SELLOUM Djamel	Encadreur	M.C.A

Année Universitaire : 2017 /2018

Remerciements

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

Mes parents sont la source de ma réussite et de ma fierté. Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma reconnaissance et de mon grand amour.

Mes remerciements vont particulièrement à mon encadreur Dr. Djamel Selloum pour la confiance et l'intérêt qu'il m'a témoigné tout au long de l'élaboration de ce travail, pour son aide si précieuse et ses conseils pertinents.

Que les membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger mon travail, trouvent ici, l'expression de notre reconnaissance et de mes remerciements anticipés.

MERCI de tout mon cœur !

Kaouther Khennous

Dédicace

Je dédie ce travail à ...

*À la lumière de ma vie, ma très chère mère : Djemaa, que Dieu
me la garde.*

À mon très chère père : Abd El Rahmane, que Dieu me le garde.

À mes soeur : Sérine et Maria.

*À mon frère : Badredine, Ishak et mon petit frère : Mossab
khaire.*

À mon beau frère : Issa.

À mes grands parents

*À la mémoire de ma grand-mère Massouda qui nous a quitté en
laissant un grand vide dans nos cœurs, que Dieu l'accueille dans
son vaste paradis*

À toute ma famille.

À mes amis : Salima et Mohamed

El Hachemi.

À toutes les personnes qui me connaissent.

Table des matières

Table des matières

Table des matières

Liste des figures	III
Liste des tableaux	IV
Introduction générale	1
Références bibliographique	3

Chapitre I. Etude Bibliographique

I.1. Généralités sur la poly aniline	4
I.1.1. Introduction	4
I.1.2. Formule chimique du monomère aniline	4
I.1.3. Structure de la poly aniline	4
I.1.4. Propriétés de la poly aniline	5
I.1.4.1. Les propriétés électriques	5
I.1.4.2. Les propriétés optoélectroniques	5
I.2. Généralités sur le manganèse	6
I.2.1. Introduction	6
I.2.2. Caractéristique physique et chimique du manganèse	7
I.2.3. Généralité sur le bioxyde de manganèse (MnO ₂)	8
I.2.3.1. L'état solide du bioxyde de manganèse (MnO ₂)	8
I.2.3.2. Les propriétés de bioxydes de manganèse	8
a) Propriétés chimiques	8
b) Propriétés physiques	9
c) Propriétés dépolarisantes	9
d) Propriétés catalytique	9
I.2.3.3. Potentiel de réduction	9
I.2.3.4. Utilisation de bioxyde de manganèse (MnO ₂)	10
I.3. L'électrodéposition	10
I.3.1. Principe de l'électrodéposition	10
I.3.2. Mécanismes de formation des dépôts	10
I.3.2.1. Transfert de masse	10
a) La migration	10
b) La diffusion	10
c) La convection	11
I.3.2.2. Transfert de charge	11
I.3.2.3. Cristallisation (formation de dépôt)	11
I.4. Généralités sur les électrodes modifiées	11
I.4.1. Introduction	11
I.4.2. Types d'électrodes modifiées	11
I.4.2.1. Electrodes modifiées par un film métallique	11
I.4.2.2. Electrodes modifiées par un film de polymère	12
I.4.2.3. Electrodes modifiées par un film de polymère contenant des microparticules métalliques	12
I.4.3. Application des électrodes modifiées	12
I.5. Matériaux composites à base du bioxyde de manganèse et d'un film de polymère	13
Références bibliographique	16

Table des matières

Chapitre II. Techniques et Conditions Expérimentales

II.1. Technique électrochimique	19
II.1.1. La voltamétrie cyclique	19
II.1.1.1. Définition	19
II.1.1.2. Principe de la voltamétrie cyclique	20
II.1.1.3. Critères d'analyse et discrimination des différents systèmes en voltamétrie	21
II.1.1.4. Avantages de la voltamétrie cyclique	21
II.1.2. Chronoampérométrie	22
II.2. Conditions Expérimentales	23
II.2.1. Montage et appareillage électrochimique	23
II.2.2 Electrodes	23
a) Electrode de travail	23
b) Electrode auxiliaire (contre électrode)	23
c) Electrode de référence	23
II.2.3. Produits chimiques	24
Références bibliographiques	25

Chapitre III. Partie Expérimentale

III. Étude électrochimique	26
III.1. Technique de préparation d'une électrode modifiée par un film de poly aniline contenant des particules de bioxyde de manganèse (MnO_2)	26
III.2. Électrodéposition du manganèse (+II) sur une électrode d'or	26
III.2.1. Essai à blanc	26
III.2.2. Voltamétrie cyclique	27
III.2.2.1. Effet du nombre de cycle sur la quantité de bioxyde de manganèse formée	28
III.2.2.2. Effet de la concentration de la solution sur la quantité de bioxyde de manganèse formée	29
III.2.2.3. Effet de pH du milieu sur la quantité de bioxyde de manganèse formée	31
III.2.2.4. Effet de la vitesse de balayage sur la quantité de bioxyde de manganèse formée	32
III.2.3. chronoampérométrie	33
III.2.3.1. Effet du potentiel imposé sur la quantité bioxyde de manganèse formée	34
III.3. Électro-polymérisation du monomère aniline	35
III.3.1. Voltamétrie cyclique	35
III.3.2. chronoampérométrie	36
III.3.2.1. Effet du potentiel imposé sur la quantité du monomère aniline déposé	37
III.4. Etude de l'électrodéposition du manganèse (+II) dans le film du polymère	38
III.4.1. Voltamétrie cyclique	38
III.4.1.1. Effet de la durée de trempage de l'électrode d'or modifiée par la poly aniline dans une solution de chlorure de manganèse	39
III.4.1.2: Effet de la durée d'électro-polymérisation du monomère aniline	40
Conclusion	42
Conclusion générale	43

Table des matières

Listes des figures

Titre	Page
Figure I.1. Structure d'aniline.	4
Figure I.2. Structure de la poly aniline.	5
Figure I.3. Changement de la couleur d'un dépôt de la poly aniline lors d'un cycle voltamétrique.	6
Figure I.4. La forme de manganèse dans la nature.	6
Figure I.5. Diagramme de pourbaix à 25°C pour une concentration en manganèse de 10^{-6} mol L ⁻¹ .	7
Figure I.6. Représentation des structures cristallines a) la pyrolusite (β - MnO ₂) b) la hollandite (α - MnO ₂)	8
Figure II.1. L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.	20
Figure II.2. Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.	23
Figure II.3. Schéma de montage expérimental du système électrochimique.	24
Figure II.4. Photo de montage expérimentale du système électrochimique.	24
Figure III.1. Courbe de voltamétrie cyclique sur une électrode d'or ($S=0,07\text{cm}^2$) pour 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) à vitesse de balayage 100 mV/s.	27
Figure III.2. Courbe de voltamétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (+II) tracée sur une électrode d'or ($S=0,07\text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 10^{-3} M en MnCl ₂ et 0,4 M en KCl.	28
Figure III.3. Courbe de voltamétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (+II) par des balayages successifs sur une électrode d'or ($S=0,07\text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 10^{-3} M en MnCl ₂ et 0,4 M en KCl à $v=100\text{ mV/s}$.	29
Figure III.4. Courbes de voltamétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (+II) tracées sur une électrode d'or ($S=0,07\text{ cm}^2$) dans des solutions aqueuses 0,4 M en KCl et MnCl ₂ de différentes concentrations: $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} et 10^{-3} M.	30
Figure III.5. Courbes de voltamétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (+II) tracées sur une électrode d'or ($S=0,07\text{ cm}^2$) dans des solutions aqueuses 10^{-3} M en MnCl ₂ et 0,4 M en KCl à différents pH : 7, 6 et 5.	31
Figure III.6. Courbes de voltamétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (+II) tracées sur une électrode d'or ($S=0,07\text{ cm}^2$) 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.	32
Figure III.7. Variation de densité de courants en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.	33
Figure III.8. Courbe de chronoampérométrie d'électrodéposition du manganèse (+II) tracée sur une électrode d'or ($S=0,07\text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 10^{-3}	34

Table des matières

M en MnCl_2 et 0,4 M en KCl.	
Figure III.9. Courbes de chronoampérométrie d'électrodéposition du manganèse (II) tracées sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 10^{-3} M en MnCl_2 et 0,4 M en KCl à différents potentiels imposés : 1150, 1200 et 1250 mV/ECS.	35
Figure III.10. Courbes de voltamétrie cyclique électro-polymérisation de monomère par des balayages successifs sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 0,5 ml en $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ et 0,5 M en Na_2SO_4 et 1 M en H_2SO_4 à $v=100 \text{ mV/s}$.	36
Figure III.11. Courbe de chronoampérométrie d'électro-polymérisation de monomère aniline tracées sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 0,5 ml en $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ et 0,5 M en Na_2SO_4 et 1 M en H_2SO_4 .	37
Figure III.12. Courbes de chronoampérométrie d'électro-polymérisation de monomère aniline tracées sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 0,5 ml en $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ et 0,5 M en Na_2SO_4 et 1 M en H_2SO_4 à différents potentiels imposés : 700, 750 et 800 mV/ECS.	38
Figure III.13. Courbe d'oxydation anodique du manganèse (+II) sur une électrode d'or 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^{-2} M en MnCl_2 et 0,4 M en KCl à $v=100 \text{ mV/s}$.	39
Figure III.14. Courbes d'oxydation anodique du manganèse (+II) incorporées dans le film de polymère dans une solution aqueuse 0,4 M en KCl après immersion des électrodes modifiées dans une solution de 10^{-2} M en MnCl_2 et 0,4 M en KCl à différentes durées de trempage : 3, 7 et 5 minutes.	40
Figure III.15. Courbes d'oxydation anodique du manganèse (+II) incorporées dans le film de polymère dans une solution aqueuse 0,4 M en KCl après immersion des électrodes modifiées à 5 minutes dans une solution de 10^{-2} M en MnCl_2 et 0,4 M en KCl à différentes durées de l'électro-polymérisation : 10, 15 et 20 minutes.	41

Liste des tableaux

Titre	Page
Tableau I.1. Propriétés physiques du manganèse.	7
Tableau I.2. Propriétés chimiques du manganèse.	7
Tableau I.3. Propriétés physiques de bioxyde de manganèse.	9
Tableau I.4. Les différents potentiels des demi-réactions de réduction du bioxyde de manganèse.	9
Tableau III.1. Valeurs de i_{pa} à différentes vitesses des balayages appliqués lors de l'électrodéposition de manganèse (+II).	33

Introduction générale

The image features the text 'Introduction générale' in a bold, sans-serif font. Each letter is filled with a different color from a rainbow spectrum, starting with purple on the left and transitioning through red, orange, yellow, green, and blue to purple on the right. The text is presented in a 3D perspective, with a grey shadow cast beneath it onto the white background.

Introduction

Les électrodes modifiées sont des matériaux d'électrodes ayant subi un dépôt d'une substance à sa surface [1]. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques (électrochimique, catalytique, photochimique etc....) des espèces adsorbées ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée [2], dont le but est de contrôler la réaction électrochimique qui se déroule à l'interface électrode-électrolyte [3.4].

La structure de l'interface électrode-électrolyte où s'effectue la réaction électrochimique a une grande importance dans l'orientation de la réaction qui se produit sur l'électrode [5.6]. Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de l'interface électrode-électrolyte permet d'améliorer, voir de contrôler la réactivité et la sélectivité d'une réaction électrochimique [7]. Ceci est rendu possible grâce à la modification de la surface d'une électrode sur laquelle est fixée une espèce chimique [8].

Au cours de ces dernières décennies, de nombreux travaux ont été effectués pour la mise au point de nouveaux matériaux d'électrodes par incorporation de particules métalliques dans des films de polymère pour des applications dans les piles rechargeables.

Le bioxyde de manganèse joue un rôle important comme dépolarisant cathodique dans les piles Leclanché [9]. C'est donc dans ce cadre que nous allons apporter notre contribution en s'intéressant dans un premier temps à l'étude et l'élaboration des électrodes modifiées par inclusion de particules de bioxyde de manganèse dans un film de poly aniline par électrodéposition des ions métalliques de manganèse dans le film de polymère suivi de son électro-oxydation pour précipiter le bioxyde de manganèse et dans un deuxième temps, à la détermination des meilleurs conditions expérimentales.

L'objectif de ce mémoire est de préparer par voie électrochimique un matériau d'électrode à base d'or /poly aniline/bioxyde de manganèse utilisé dans la fabrication des piles rechargeables.

Le mémoire est divisé en trois chapitres principaux : le premier est consacré à une étude bibliographique sur la poly aniline, le bioxyde de manganèse, le principe de l'électrodéposition, les mécanismes de formation des dépôts, des généralités sur les électrodes modifiées, et enfin des généralités sur les matériaux composites à base du bioxyde de manganèse.

Introduction Générale

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des conditions expérimentales et les techniques électrochimiques (voltamétrie cyclique, chronoampérométrie) utilisées dans l'électrodéposition.

Dans le dernier chapitre, nous présentons des résultats expérimentaux concernant l'étude de l'incorporation de particules de bioxyde de manganèse dans le film de poly aniline par voltamétrie cyclique et par chronoampérométrie. Nous avons ainsi étudié l'effet de certains paramètres tel que la concentration de la solution, le pH du milieu de l'électrodéposition, la vitesse de balayage, le potentiel imposé, la durée d'électro-polymérisation et la durée de trempage.

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

Références bibliographiques

- [1] H. Benamrani, Thèse de doctorat « Application à l'électronique moléculaire de couches minces des matériaux organiques », Université de Ferhat Abbas – Setif 1 (2011).
- [2] S. Bensadek, Mémoire Magister « Conception d'électrode modifiée à base de zéolithe/nickel application en hydrogénation électro catalytique », Université de Mohamed Boudiaf-Oran (2010).
- [3] R.W.Marry, electro-analytical chemistry, Vol 13, A.J.Bard, ed, Marcel DeKKer, New York (1984).
- [4] L. L.Faulkner, Chem.ing.News, 62, 28(1984).
- [5] F. Charef, Article « Elaboration d'un nouveau matériau composite carbone /polymère/ MnO₂ pour générateur électrochimique », Université de Ferhat Abbas – Setif 1 (2011).
- [6] . R. MOSES, L. WIER et R. W. MURRAY ; Anal. Chem., 47 (1975) 1882.
- [7] J.L. Anderson, L.A. Coury-Jr, J. Leddy, Anal. Chem., 70 (1998) 519.
- [8] B. Ketfi, Thèse de doctorat « Préparation de complexes de métaux de transition base de schiff-application a l'électro catalyse », Université de Ferhat Abbas–Setif 1 (2017).
- [9] K. Dongui, Thèse de doctorat « électrochimie métallique négative pour générateurs électrochimiques " Tout solide" à conduction protonique », Université (1988).

Chapitre I

The image features the text 'Chapitre I' in a bold, sans-serif font. Each letter is filled with a different color from a rainbow spectrum: 'C' is purple, 'h' is magenta, 'a' is red, 'p' is orange, 'i' is yellow, 't' is green, 'r' is teal, 'e' is blue, and 'I' is purple. The text is rendered with a slight 3D effect, as evidenced by a soft, grey shadow cast beneath the letters, suggesting they are floating above a surface.

I. Etude bibliographique

I.1. Généralités sur la poly aniline

I.1.1. Introduction:

La poly aniline est le polymère conducteur le plus étudié ces 20 dernières années par la communauté scientifique en raison de la découverte de sa haute conductivité électrique. Dans la famille des polymères conducteurs et semi-conducteurs organiques, la poly aniline se distingue par sa facilité de synthèse, sa stabilité vis-à-vis de l'environnement, et son dopage / dé-dopage chimique plutôt simple. Bien que les méthodes de synthèse pour produire la poly aniline soient assez simples, son mécanisme de polymérisation et la nature de son oxydation chimique sont très complexes [1].

I.1.2. Formule chimique du monomère aniline:

L'aniline est un composé organique aromatique. C'est une amine primaire aromatique dérivée du benzène, toxique pour l'homme et l'environnement. L'aniline est une base faible, liquide à la température ambiante, c'est une substance huileuse incolore. A l'air, elle peut s'oxyder lentement et former une résine de couleur rouge-brune. L'aniline est d'une odeur désagréable est aisément inflammable. La formule de la monomère aniline est C_6H_7N , sa masse molaire est $M=93,13 \text{ g/mol}$, sa densité $d=1,174$, sa température de fusion $T_f= - 6,0 \text{ }^\circ\text{C}$ et sa température d'ébullition $T_{eb}= 184,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

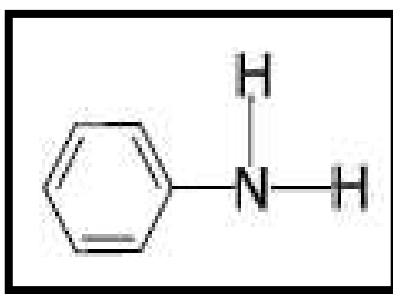


Figure I.1. Structure d'aniline [2].

I.1.3. Structure de la poly aniline:

La structure de la poly aniline synthétisée par voie chimique ou électrochimique en fonction de son état d'oxydation peut être décrite par la formule suivante:

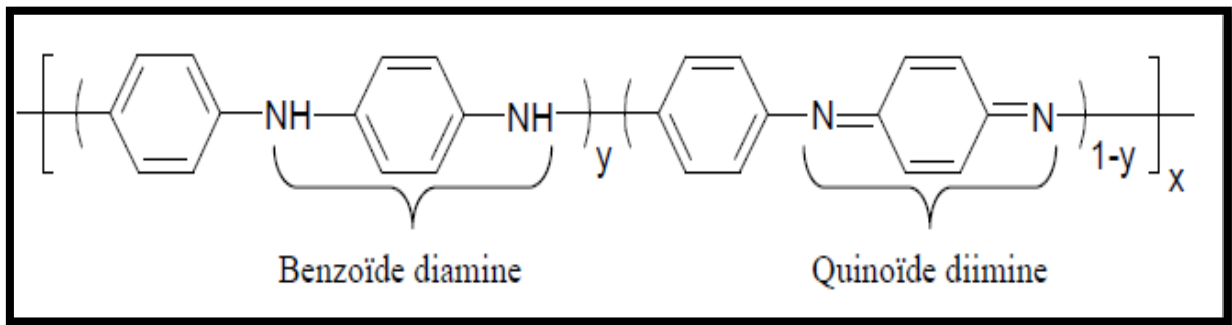


Figure I.2. Structure de la poly aniline [3].

Où:

y : la valeur d'oxydation.

x : degré de polymérisation.

Les principales formes de la poly aniline en fonction de la valeur d'oxydation "**y**" sont:

- la forme **réduite**, **y=1**: **leucoéméraldine** base (jaune).
- la forme **semi-oxydée**, **y=0,5**: **éméraldine** base (bleue).
- la forme **oxydée**, **y=0**: **pernigraniline** base (violette) [4.5].

I.1.4. Propriétés de la poly aniline

I.1.4.1. Les propriétés électriques:

Des études menées en 1985 par Travers et Al [6], montraient des conductivités différentes en fonction du pH d'équilibre. Le polymère préparé par oxydation chimique de l'aniline présentait une conductivité allant de 5 S.cm^{-1} à **pH=0** et de $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ à **pH=6** et ce à température **T=300 K**. Mac Diamide et Al [7], mesuraient alors une conductivité qui passe de $10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$ à 1 S.cm^{-1} en allant des **pH neutres** aux **pH très acides**.

Aujourd'hui, les conductivités de la poly aniline ont atteint celles des métaux. En effet, les films de poly aniline **dopés** de **200%** présentent une conductivité de 1000 S.cm^{-1} à température ambiante [8].

I.1.4.2. Les propriétés optoélectroniques:

Une des caractéristiques importantes de la poly aniline est sa facilité de changer de couleur en fonction du potentiel d'oxydation et du pH, c'est-à-dire suivant le degré d'oxydation et le taux de protonation [9]. La poly aniline présente différentes couleurs selon son état d'oxydation (figure I.3).

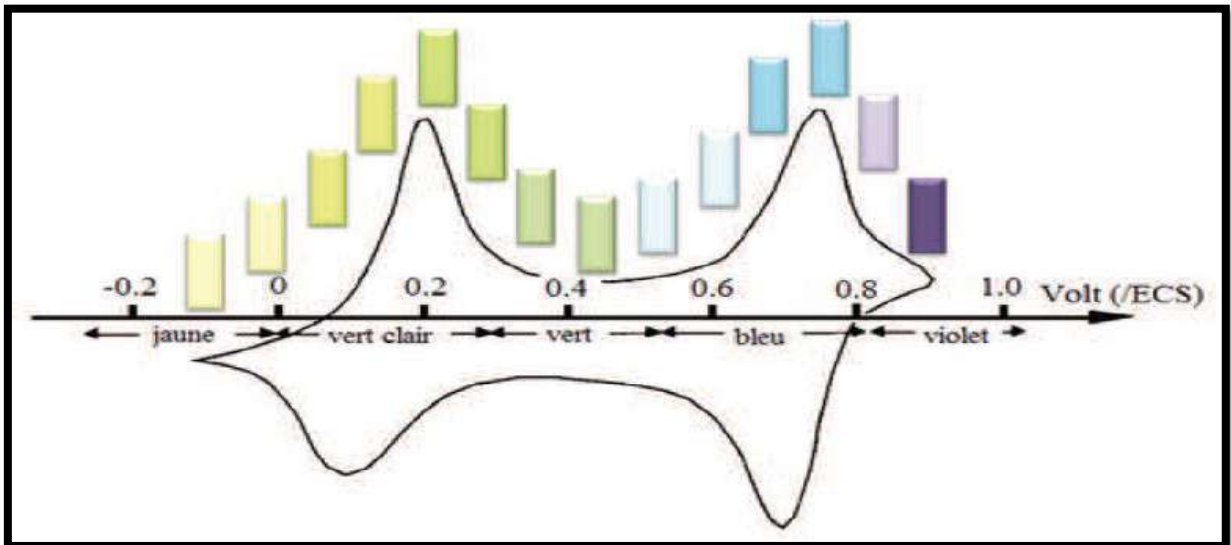


Figure I.3. Changement de la couleur d'un dépôt de la poly aniline lors d'un cycle voltamétrique.

En effet il est **transparent** à l'état **totale-ment réduit**, puis **bleu-vert** à l'état **semi-oxydé** et **bleu-noir** à l'état **totale-ment oxydé** [10.11.12.13].

I.2. Généralités sur le manganèse

I.2.1. Introduction:

Le manganèse de numéro atomique **25**, fait partie de la colonne VIIB du tableau périodique des éléments. La configuration électronique du manganèse est $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$. Les états de valence du manganèse les plus couramment rencontrés sont: **+II**, **+III**, **+IV**, **+V**, **+VI** et **+VII** [14].

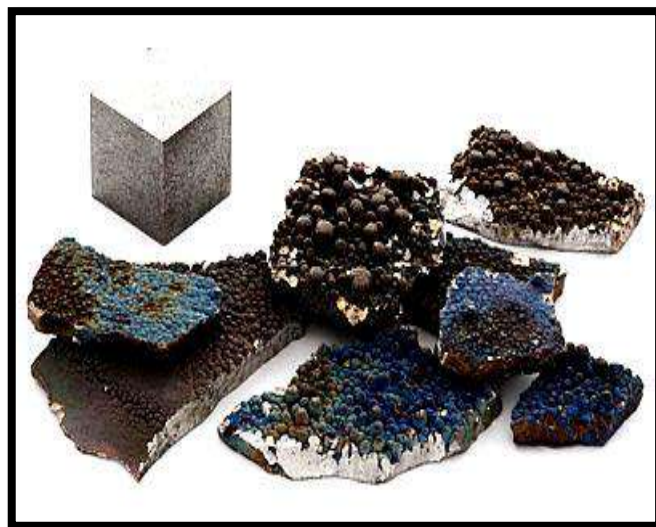


Figure I.4. La forme de manganèse dans la nature.

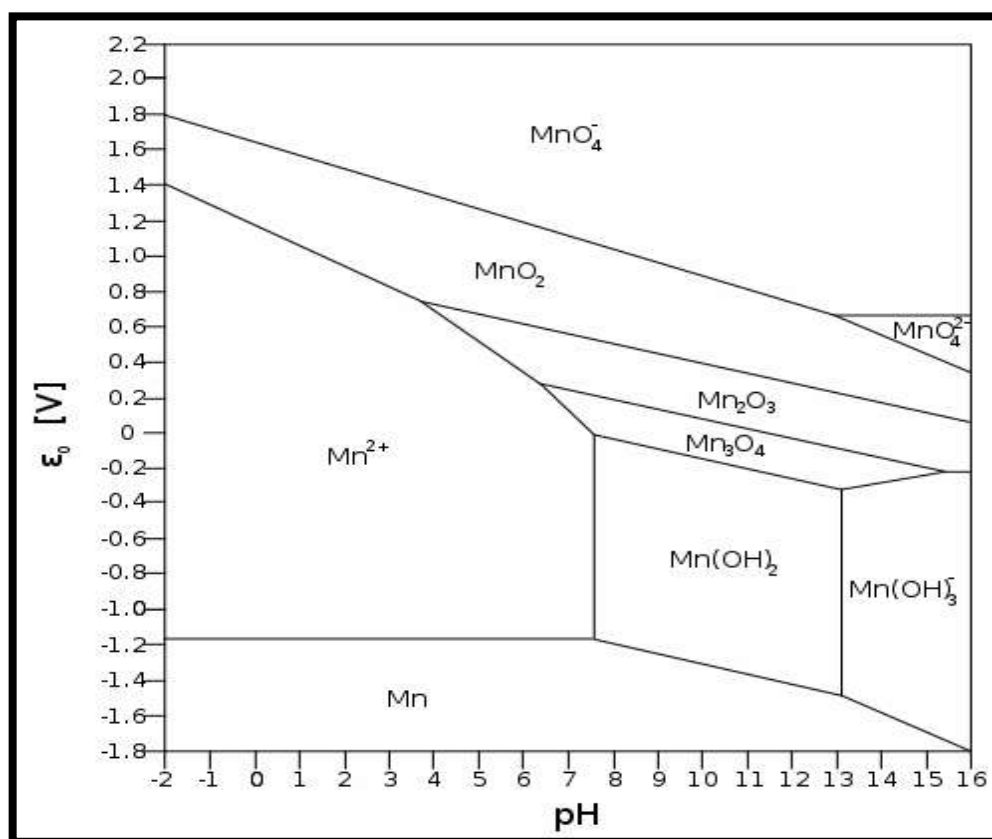
I.2.2. Caractéristique physique et chimique du manganèse:

Tableau I.1. Propriétés physiques du manganèse [15].

Nom, Symbole, Couleur	Manganèse, Mn, Blanc argenté
Etat ordinaire	Solide
Conductivité thermique	7,28 W/ (m/k)
Structure cristalline	Cubique
Point de fusion	1234,9 °C
Point d'ébullition	1961,9 °C
Pression de vapeur	1 mm Hg
Isotopes les plus stables	^{25}Mn ^{53}Mn ^{54}Mn ^{55}Mn

Tableau I.2. Propriétés chimiques du manganèse [16].

Série chimique	Métaux de transition
Numéro atomique	25
Masse atomique	54,938
Masse volumique	7,21 à 7,44 g/cm ³
Rayon atomique	140 pm
Dureté	6
Etat d'oxydation	+2, +3, +4, +6 et +7
Oxyde	Acide fort

Figure I.5. Diagramme de pourbaix à 25°C pour une concentration en manganèse de 10⁻⁶ mol L⁻¹.

I.2.3. Généralité sur le bioxyde de manganèse (MnO_2)

I.2.3.1. L'état solide du bioxyde de manganèse (MnO_2):

Le bioxyde de manganèse [manganèse (+IV)] existe sous plusieurs formes cristallographiques. Elles sont constituées d'empilement d'octaèdres où chaque atome de manganèse est entouré par 6 atomes d'oxygène (MnO_6). Il existe deux grandes familles, des structures tunnels et des structures en feuillets. La structure avec la plus petite taille de tunnel dite la pyrolusite (β - MnO_2), est la forme la plus stable thermodynamiquement (figure I.6.a). Une autre forme couramment rencontrée est la hollandite (α - MnO_2).

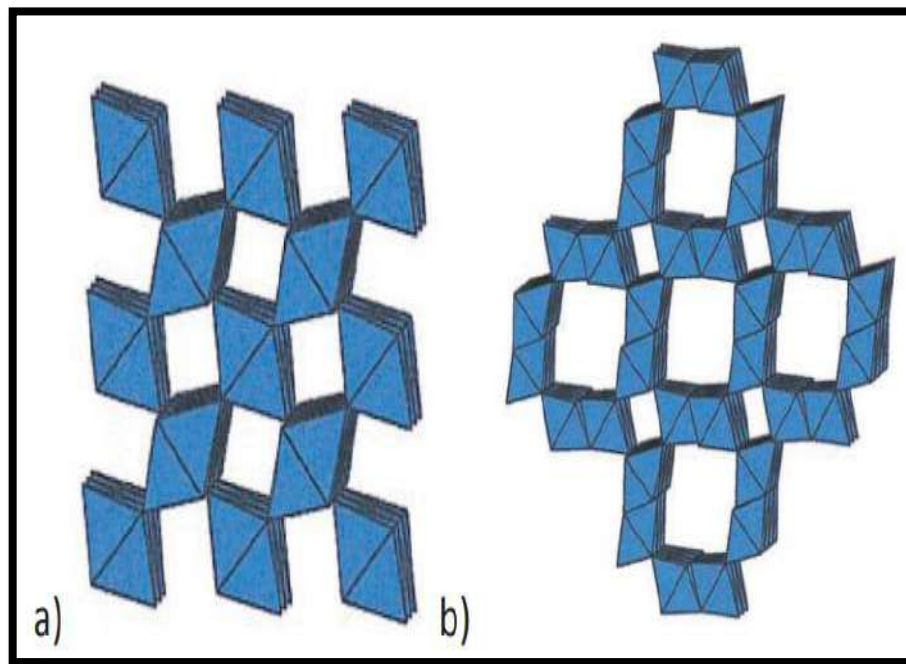


Figure I.6. Représentation des structures cristallines

a) La pyrolusite (β - MnO_2)

b) La hollandite (α - MnO_2) [17].

I.2.3.2. Les propriétés du bioxyde de manganèse

a) Propriétés chimiques:

Les propriétés du bioxyde de manganèse résultant des fonctions chimiques qu'il possède. C'est un oxyde amphotère, il se comporte comme oxydant dans beaucoup de réactions [18] et il peut, quelque fois, agir comme réducteur [19].

b) Propriétés physiques:

Tableau I.3. Propriétés physiques de bioxyde de manganèse [20.21].

Nom, Symbole	Bioxyde 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

c) Propriétés dépolarisantes:

On sait que le bioxyde de manganèse est employé comme dépolarisant au pôle positif de la pile Leclanché ou des piles sèches, l'électrolyte étant une solution de chlorure d'ammonium dans le premier cas, de la sciure de bois imprégnée dans cette solution dans le second cas. La valeur expérimentale de la force électromotrice de la pile est égale à 1,63 V.

d) Propriétés catalytiques:

Le bioxyde de manganèse est souvent utilisé comme catalyseur d'oxydation. Son pouvoir activant dépend évidemment de son mode de préparation et de son degré de pureté. Un bon catalyseur, par exemple, est constitué par du bioxyde finement divisé et poreux obtenu en traitant à froid le sulfate de manganèse par l'acide nitrique. On doit à Wadsley et Walkley [22] une importante étude sur la réactivité catalytique des oxydes de manganèse [23].

I.2.3.3. Potentiel de réduction:

Tableau I.4. Les différents potentiels des demi-réactions de réduction du bioxyde de manganèse [24].

Demi-réaction		E° / V
MnO ₂ (s)	+ 4H ⁺ + e ⁻ ⇌ Mn ³⁺ + 2H ₂ O	+0.948
MnO ₂ (s) (alfa)	+ 4H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1.23
MnO ₂ (s) (beta)	+ 4H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1.22
MnO ₂ (s) (gama)	+ 4H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+0.21

I.2.3.4. Utilisation de bioxyde de manganèse (MnO₂):

Le bioxyde de manganèse est très utilisé comme matériau d'électrode dans les piles sèches. En 1976, il a servi comme matériau d'électrode de super condensateur. L' MnO₂ joue le rôle de catalyseur pour la préparation du dioxygène à partir de chlorate de potassium. Il sert aussi à la production de permanganates comme KMnO₄. Ajoutant qu'il est largement utilisé comme oxydant en chimie organique, par exemple, pour l'oxydation des alcools allyliques [25].

I.3. L'électrodéposition

I.3.1. Principe de l'électrodéposition:

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat [**électrode de travail**] sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métalliques **Mⁿ⁺** de charge positive.

La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal **M** suivant la réaction :



La réduction de l'ion **Mⁿ⁺** et l'oxydation de l'atome métallique **M** se produisent simultanément [26].

I.3.2. Mécanismes de formation des dépôts

I.3.2.1. Transfert de masse:

La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent:

- a) **La migration:** Les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.
- b) **La diffusion:** Les ions se déplacent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution.

- c) **La convection:** Elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique [27].

I.3.2.2. Transfert de charge:

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche subissent des interactions de type **Van Der Waals** conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode-électrolyte sont alors adsorbés.

I.3.2.3. Cristallisation (formation de dépôt):

Les cristaux existants grossissent par addition des nouveaux atomes de métal en respectant la structure cristalline c'est-à-dire en prenant place dans des sites définis [croissance], soit donner naissance à de nouvelles cristallites, à partir des germes produits spontanément sur la surface. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se sera constitué de petits cristaux [28].

I.4. Généralités sur les électrodes modifiées

I.4.1. Introduction:

Dés le début des années 70, une nouvelle approche concernant la conception des électrodes fut proposé par Lane et Hubbard. Cette méthode consiste en la fixation d'une substance à la surface de l'électrode. Ces nouvelles interfaces connues sous le nom d'électrodes modifiées ont pour objet d'améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques [29].

I.4.2. Types d'électrodes modifiées

I.4.2.1. Electrodes modifiées par un film métallique:

En 1986, Pletcher et collaborateurs ont utilisé une électrode de carbone vitreux sur laquelle est déposé électro-chimiquement du nickel métallique, il est à noter que la couche du nickel se renouvelle constamment et en même temps que l'évolution de la réaction d'hydrogénation [30.31]. Cette nouvelle électrode présente un avantage considérable qui réside dans la reproductibilité de la surface active et qui se fait par dépôt uniforme du nickel.

I.4.2.2. Electrodes modifiées par un film de polymère:

La formation électrochimique de polymères semi-conducteurs est un processus bien particulier qui présente cependant des similitudes avec l'électrodéposition des métaux comme le passage par une nucléation suivie d'une étape de croissance de phase [32].

Le premier stade électrochimique de l'électro-synthèse: Consiste à oxyder le monomère en un radical cation.

La seconde étape: Est moins bien connue, pour certains auteurs le dimère est formé par couplage de deux radicaux cations [33].

I.4.2.3. Electrodes modifiées par un film de polymère contenant des microparticules métalliques:

L'incorporation de microparticules métalliques dans les films de polymères est essentiellement réalisée selon deux méthodes.

Méthode A: Réduction directe de l'électrode modifiée dans une solution de sel métallique

Dans cette technique, l'incorporation du métal dans le film de polymère s'effectue par réduction directe de l'électrode modifiée à potentiel imposé dans une solution aqueuse de sel métallique, sans passer par une étape indépendante d'échange d'ions.

Méthode B: Echange d'ions, puis réduction électrochimique

Ce cas, consiste en une simple immersion de l'électrode modifiée dans une solution aqueuse. Les anions s'échangent avec les contre ions initialement présents dans le film de polymère, puis une réduction électrochimique en milieu aqueux exempt d'ions électro-actif permet de précipiter le métal dans le film de polymère. Le processus d'incorporation peut être répété plusieurs fois pour augmenter la quantité du catalyseur. Il est à noter que cette méthode conduit à une meilleure distribution des particules dans le film de polymère.

I.4.3. Application des électrodes modifiées:

Les domaines d'application des électrodes modifiées par des films de polymères contenant des particules métalliques sont larges et nombreux, on peut citer par exemple:

- L'électro-catalyse.
- L'électro-analyse.

- L'électro-synthèse [34].

I.5. Matériaux composites à base du bioxyde de manganèse dans un film de polymère:

De nos jours, la recherche de nouveaux matériaux composites à base de film de polymère et contenant du bioxyde de manganèse connaît un essor considérable. Parmi les travaux effectués on peut citer ceux réalisés par Hwang et ses collaborateurs [35] qui consistent en la fabrication et la caractérisation d'une cathode composite de poly aniline et de bioxyde de manganèse pour une nouvelle batterie rechargeable au lithium-polymère. Les propriétés électrochimiques, le coefficient de diffusion des ions lithium dans la cathode et l'interface entre l'électrolyte solide polymère et la cathode ont été étudiées par voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance. Cette batterie a une capacité de projection plus élevée que la batterie Li/poly aniline et la batterie Li/MnO₂.

Wenbin et ses collaborateurs [36] ont fabriqué des électrodes nano composites par la distribution des nanoparticules de MnO₂ dans un film de poly aniline, pour des applications dans les condensateurs électrochimiques. L'analyse thermogravimétrique et la spectroscopie d'infra rouge ont révélé que la composition de poly aniline et du MnO₂ peut être contrôlé en modifiant le temps de polymérisation. Il a été démontré que ce matériau a une grande capacité spécifique et aussi une amélioration de la densité charge-décharge de courant par rapport à celle de poly aniline pure et du matériau MnO₂.

Le dépôt de films minces d'oxyde de manganèse et de poly aniline, par voie chimique sur une électrode de carbone poreux par oxydation d'aniline et d'une solution de KMnO₄, conduit à une meilleure stabilité de la capacité. Cette stabilité de ces films a été étudiée par voltamétrie cyclique. L'étude des propriétés redox de la couche mince MnO₂-Poly aniline a montré que cette dernière présente un comportement idéal et capacitif dans une solution de sulfate de sodium [37].

L'électrodéposition de poly aniline et du bioxyde de manganèse (MnO₂) sur le carbone a été menée par Li-Jie Sun et Xiao-Xia Liu [38], à partir d'une solution d'aniline et de sulfate de manganèse pour donner des films hybrides de la poly aniline (PANI) et du bioxyde de manganèse (PANI/MnO₂). La présence du bioxyde de manganèse modifie la morphologie et les propriétés de poly aniline (PANI). Ils ont remarqué que la codé position de la PANI avec le MnO₂ a eu des effets importants sur la morphologie des films obtenus (morphologie fibreuse au lieu d'un granulaire de PANI). Ces films ont montré une augmentation des

capacités spécifiques, offrant la possibilité d'application de ces derniers dans des super condensateurs.

En 2003, Zhang et ses collaborateurs [39], ont préparé des cellules de Zn/MnO₂ à l'état solide en utilisant un polymère électrolyte alcalin préparé à partir d'une solution aqueuse de poly [vinyl alcool] et d'hydroxyde de potassium. Des décharges galvano-statiques et des mesures d'impédance électrochimique ont été utilisées pour examiner les performances électrochimiques prototype des cellules. Les résultats ont démontré que la cellule Zn/MnO₂ présentait de bonnes caractéristiques de décharge et de stabilité.

En 2007, Emerson et ses collaborateurs [40] ont préparé des électrodes composites par électrodéposition d'oxyde de manganèse sur un substrat de titane modifié par un film de poly [3-méthyle thiophène] déposé par voie galvano-statique. L'étude comparative de ce matériau composite avec celle de titane modifiée par une couche de bioxyde de manganèse (Ti/MnO₂) par voltamétrie cyclique et par microscopie électronique à balayage a montré une amélioration très significative de la capacité spécifique de l'oxyde en raison de la présence du film de polymère. Les micrographies des échantillons montrent que le revêtement par le film conduit à des changements très importants dans la morphologie d'oxyde déposé. Ce qui conduit à une amélioration des propriétés de stockage de charge. A la même année, d'autres travaux ont été effectués, il s'agit de la préparation d'un composé de nanotube de carbone (CNT) / poly pyrrole / MnO₂ hydraté par une méthode chimique [41].

Des électrodes composites MnO₂-poly pyrrole ont été synthétisées par Hashmi et ses collaborateurs [42] pour la fabrication des super-condensateurs d'oxydoréduction électrochimique avec d'électrolytes différents. Les condensateurs obtenus ont été caractérisés à l'aide des méthodes galvano statiques (charge-décharge). Ils ont montré que tous les super-condensateurs à l'état solide basés sur les électrodes composites MnO₂-poly pyrrole et le gel comme électrolyte donnent des valeurs stables de la capacité de décharge pour des densités de courant différentes.

En 2008, Sharma et Rastogi [43] ont préparé des nano composites à base de poly pyrrole et de bioxyde de manganèse (MnO₂/ PPy) comme un matériau d'électrode par la synthèse électrochimique de MnO₂ dans les films de poly pyrrole. Ils ont démontré que la Co-déposition de MnO₂ et du poly pyrrole (PPy) conduit à une matrice poreuse de poly pyrrole permettant d'avoir des surfaces spécifiques très élevées et une activité remarquable du matériau, en raison des nanoparticules MnO₂ formées. Le bioxyde de manganèse nucléé sur les chaînes contribue à l'amélioration de la conductivité et de la stabilité du matériau nano composite, grâce aux interactions entre les chaînes de polymère. L'étude de spectroscopie des

photoélectrons a montré l'existence de deux états d'oxydation de manganèse le Mn (+II) et le Mn (+IV). Ils ont aussi montré que le MnO₂/PPy comme matériau d'électrode nano composite améliore la capacité spécifique, la stabilité de charge et décharge et également les propriétés d'oxydoréduction pour des applications dans les hautes densités d'énergie super-condensateurs.

Une autre méthode de préparation du matériau composite a été effectuée par Ali ses collaborateurs [44]. Il s'agit d'un composite formé à base de bioxyde de manganèse sous différentes variantes (α MnO₂, β MnO₂ et LiMn₂O₄) et d'un film de poly pyrrole obtenu par l'injection de pyrrole liquide dans une solution acide contenant une poudre de bioxyde de manganèse comme un agent oxydant. La teneur en bioxyde de manganèse dans les composites augmente avec la quantité de bioxyde de manganèse en suspension dans le bain de polymérisation. Ce type de matériau a été utilisé comme cathode active pour les batteries rechargeables au lithium.

Références bibliographiques

- [1] Y. Hattab, Thèse de doctorat « Etude de l'évolution des propriétés électriques et thermiques de nano composites polymères-Argiles en milieux agressifs », Université Mohamed Boudiaf-Oran.
- [2] G. G. Wallace, M. Spinks Geoffrey, A. P. Kane–Maguire Leon, Peter, R. Teasdale, *Conductive Electro-active Polymers (Intelligent Polymer Systems)*, Third ed., CRC Press, Boca Raton, 143 (2009).
- [3] M. Magnuson. J.H. Guo. S. M. Butorin. A. Agui. C. Sâthe. J. Nordgren. The electronic structure of poly aniline and doped phases studied by soft X-ray absorption and emission Spectroscopies. *Journal of Chemical Physics*, 1999, Vol. 111, N° 4756, pp 2
- [4] N.D.Dominique. P.E. Fabienne. *Poly aniline as a new sensitive layer for gas sensors*. Elsevier, 2003, Vol, 475, pp 2.
- [5] F. Karoun, Mémoire de magister « Etude du comportement de la poly aniline expose aux gaz polluants », Université de Ferhat Abbas – Setif 1 (2014).
- [6] J.P. Travers, J. Chroboczek, F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtschein, A. Syed, E.M. Geniès, C. Tsintavis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 195.
- [7] A.G. MacDiarmid; N.L.D. Somasiri; W. R. Salaneck; I. Lundström; B. Liedberg, M.A. Hasan; R. Erlandsson; P. Konrasson; *Springer Series in Solid State Sciences*, 63 (1985) 218.
- [8] W. Li, M. Wan, *Synth. Met.*, 92 (1998) 121.
- [9] J. L. Brédas, in *Proceeding of the 1991 Nobel Symposium on Conjugated Polymers and Related Materials*, edited by W.R. Salaneck (Oxford University, New York, 1993).
- [10] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, W. Zeng, *Synth. Met.*, 85 (1997) 1347.
- [11] A. Malinauskas, R. Holze, *Synth. Met.*, 97 (1998) 31.
- [12] J. Yano, K. Terayama, S. Yamasaki, *Synth. Met.*, 85 (1997) 1381.
- [13] M. Guergouri, Thèse de doctorat « Synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymère », Université Paris Diderot- Paris7- (2012).
- [14] S. Boudinar, Thèse de doctorat « préparation de films poreux d'aluminium anodisé et élaboration de nano fils de Bi et de Mn-Bi par voie électrochimique », Université de Tizi-Ouzou (2015).
- [15] H. Erraji, Thèse de doctorat « Contraintes climatiques et hydrologiques sur le comportement du Fer et du Manganèse dans le barrage Smir Tétouan Maroc », Université de Rabat – Maroc (2015).

Références Bibliographiques

- [16] W. Derafa, Mémoire de magister « Synthèse de nouveaux complexes de base de Schiff de métaux de transition non symétriques (manganèse ou fer) contenant un résidu moléculaire électro polymérisable », Université de Ferhat Abbas – Setif.
- [17] F. Charef, Mémoire Magister « Matériau d'électrode à base du carbone modifié par un film de polymère et contenant du bioxyde de Manganèse », Université de Ferhat Abbas – Setif (2011).
- [18] B. Botiger. Chem. Centm; (1880) 351.
- [19] Berthier. Ann. Ch.Ph. [2], 20 (1822)187.
- [20] R. Lide . David, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 90e éd. Relié, 2804 p. (ISBN 978-1-420-09084-0) (2009).
- [21] Dioxyde de manganèse, Récupérée de wikipedia.org /wiki/Dioxyde de manganèse.
- [22] Wadsley et Walkley. Rev. Pure et appl. Chem. (Australia).1 n° 3 (1951) 203.
- [23] M. Pourbaix, atlas d'équilibre électrochimique à 25°, Ed.G.Villars, PARIS (1963).
- [24] F. Schmit, Thèse de doctorat « Catalyseurs à base d'Oxyde de Manganèse pour l'Oxydation en Voie Humide Catalytique de la Méthylamine », Université de Lyon (2014).
- [25] A. Bahloul, Thèse de doctorat «Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC + MnO₂ comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn-MnO₂ », Université de Ferhat Abbas – Setif 1 (2011).
- [26] S. Derbal, Mémoire de magister « Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn », Université de Ferhat Abbas – Setif 1 (2014).
- [27] 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).
- [28] Y. Haddad, Mémoire de magister « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Cu (In, Ga) Se₂ », Université de Ferhat Abbas – Setif 1 (2014).
- [29] K. Djafour & S. Lagsier, Mémoire de Master « Etude d'électro polymérisation de noir ériochrome T sur les électrodes », Université de Hamma Lakhdar– Oued (2015).
- [30] L. Coche, B. Ehuis, D. Limosin et J.-C. Moutet, J. Org. Chem. 55 (1990) 5905.
- [31] A. Zouaoui, Electrodes modifiées par des films de polymères fonctionnalisés contenant des microparticules métalliques. Application en hydrogénations électrocatalytiques de composés organiques, Thèse de Doctorat d'état, Université Ferhat Abbas - Sétif, (2001).
- [32] J.P. Evan, Adv. Electrochemical Sci. Eng. 1 (1990)75.
- [33] J. Heinze, Electrochemistry IV vol .152 (1990) 1-47.

- [34] S. Smail & B.Mimoune, Mémoire de master « Elaboration d'un matériau d'électrode à base de silicium/métal », Université de Kasdi Merbah – Ouargla (2017).
- [35] K.S. Hwang, C.W. Lee, T.H. Yoon, Y.S. Son. *Journal of Power Sources*, 79,225 (1999) 230.
- [36] Ni. Wenbin, Dengchao Wang, Zhongjie Huang, Jianwei Zhao, Guoeng Cui. *Materials Chemistry and Physics*, 124, 1151 (2010) 1154.
- [37] Zhanghua Zhou, Naicai Cai et Yunhong Zhou. *Materials chemistry and Physics*, 94, 371 (2005) 375.
- [38] Li-Jie Sun, Xiao-Xia Liu. *European Polymer Journal*, 44, 219 (2008) 224.
- [39] G.Q. Zhang, X.G. Zhang. *Solid State Ionics*, 160,155 (2003) 159.
- [40] C. Rios. Emerson, V. Rosario. Adriane, M.Q. Mello .Regina et Liliana Micaroni. *Journal of Power Sources*, 163, 1137 (2007) 1142.
- [41] S.R. Sivakkumar, Jang Myoun Ko, Dong Young Kim, B.C. Kim, G.G. Wallace. *Electrochimica Acta*, 52, 7377 (2007) 7385.
- [42] S.A. Hashmi et H.M. Upadhyaya.*Ionics*8, 272 (2002) 276.
- [43] R.K. Sharma, A.C. Rastogi, S.B. Desu. *Electrochimica Acta*, 53, 7690 (2008) 7695.
- [44] Ali H. Gemeay, Hiroshi Nishiyama, Susumu Kuwabata et Hiroshi Yoneyama. *J. Electrchem. Soc*; 142,4190 (1995) 4195.

Chapitre II

The image features the text 'Chapitre II' in a bold, sans-serif font. Each letter is filled with a different color from a rainbow spectrum: 'C' is purple, 'h' is red, 'a' is orange, 'p' is yellow, 'i' is light green, 't' is green, 'r' is blue, 'e' is dark blue, and 'II' are purple. The text has a slight 3D effect with a soft grey shadow cast to the left and slightly forward.

II. Techniques et Conditions Expérimentales

Dans ce chapitre, nous allons décrire successivement la technique d'élaboration d'un matériau d'électrode à base d'or/poly aniline /bioxyde de manganèse, puis les techniques expérimentales utilisées.

II.1. 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 voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie.

II.1.1. La voltamétrie cyclique

II.1.1.1. Définition:

La voltamétrie 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 voltamétrie 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 (II.1).

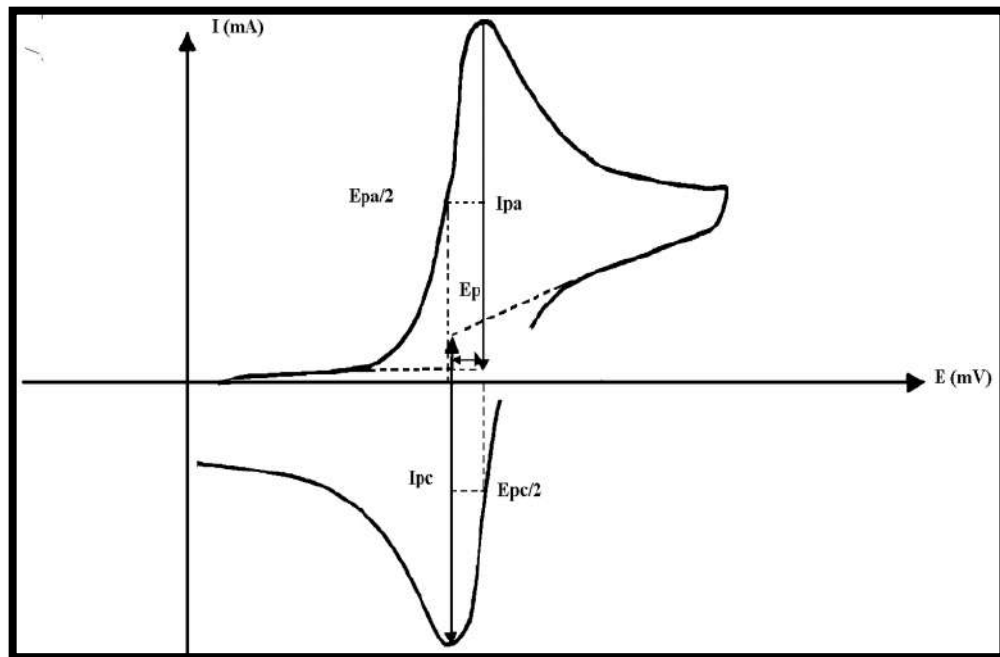


Figure II.1. L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques [3].

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.1.1.2. Principe de la voltamétrie cyclique:

Le principe de la voltamétrie 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 et 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 et permet aussi de quantifier le courant électrique généré par la réaction électrochimique [6].

II.1.1.3. Critères d'analyse et discrimination des différents systèmes en voltamétrie:

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.1.1.4. Avantages de la voltamétrie cyclique:

Parmi les principaux avantages de la voltamétrie 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 réoxydation 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.1.2. 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 II. 2) 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.

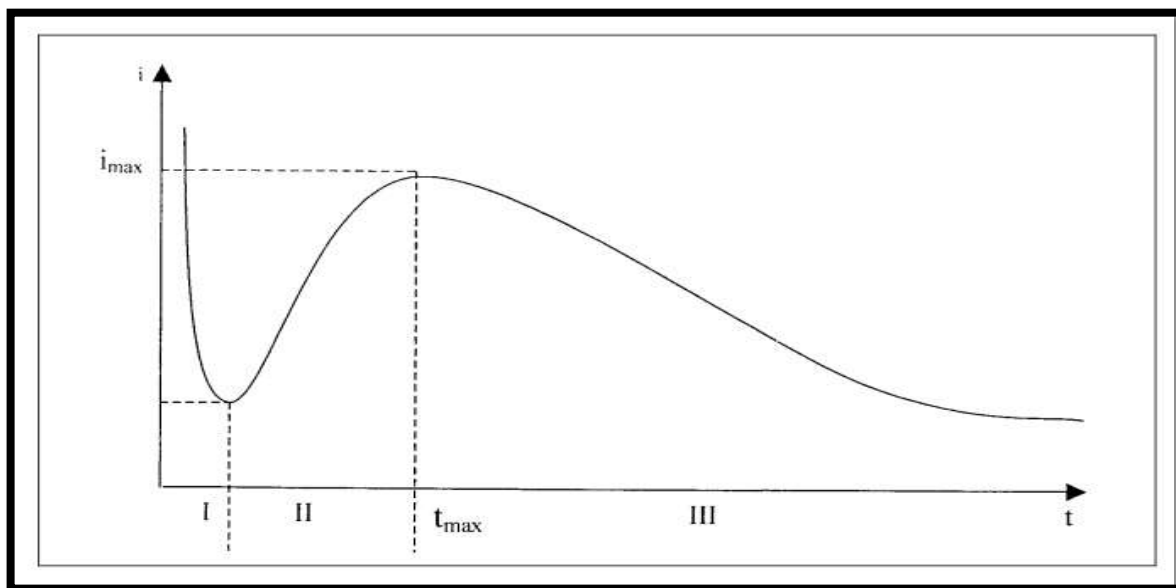


Figure II.2. Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle [12].

II.2. Conditions Expérimentales

II.2.1. Montage et appareillage électrochimique:

Les expériences électrochimiques sont réalisées par un appareil Voltalab PGZ 301 piloté par un logiciel volta mastère 4 dans un ordinateur qui enregistre les données expérimentales. La cellule et les électrodes sont reliées directement au Voltalab PGZ 301. La cellule est en verre d'une capacité de 40 ml à trois électrodes. Cette cellule a été munie d'un couvercle en élastomère à 5 orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes. Le montage expérimental du système électrochimique est représenté sur la figure II.3.

II.2.2. Electrodes

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes:

- Electrode de travail:** qui est un fil d'or, pour l'étude cinétique d'une surface égale à $0,07 \text{ cm}^2$.
- Electrode auxiliaire (contre électrode):** qui est un fil de platine.
- Electrode de référence (ER):** à calomel saturé.

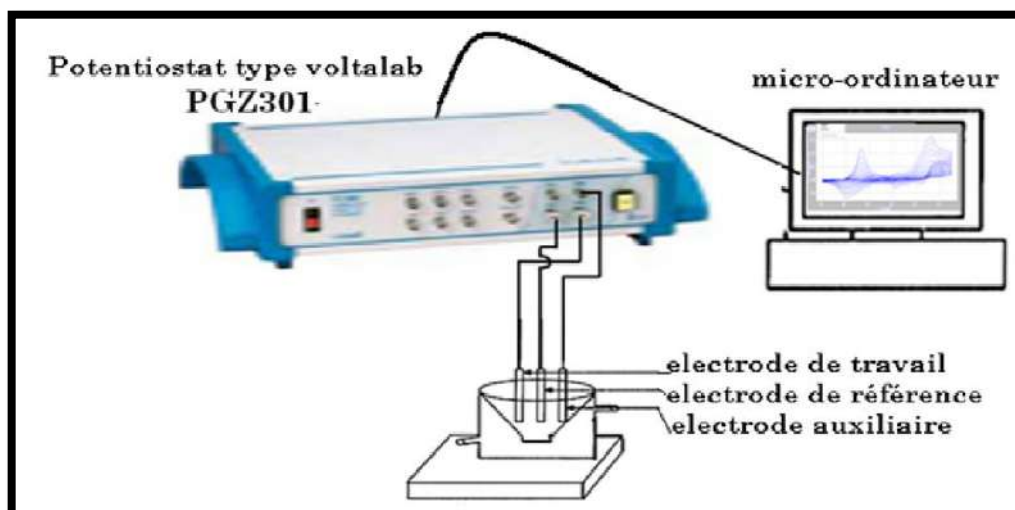


Figure II.3. Schéma de montage expérimental du système électrochimique.

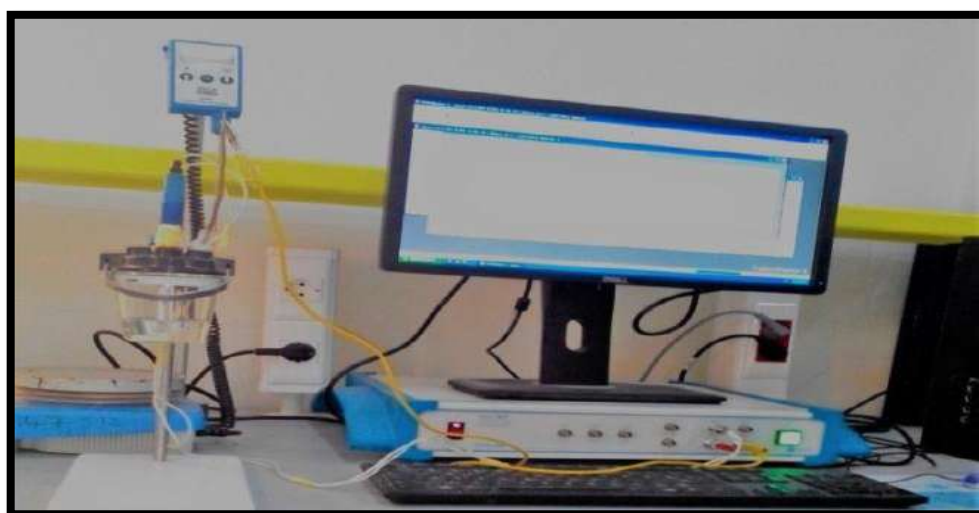


Figure II.4. Photo de montage expérimental du système électrochimique.

II.2.3. Produits chimiques

- **Solvants** : Les solvants utilisés sont l'eau distillée H_2O et l'acide sulfurique H_2SO_4 .
- **Electrolytes supports** : Les électrolytes des supports utilisés sont le chlorure de potassium KCl et sulfate de sodium Na_2SO_4 .
- **Réactifs** : Les réactifs utilisés sont le chlorure de manganèse MnCl_2 et le monomère aniline $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$.

Référence et bibliographique

- [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 destines 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]. M.R Meena,, and V. Sethi,. Antimicrobial activity of essential oils from spices. Journal of Food Science Technology, 31: 68-70 (1994).
- [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]. Ela, M.A., El-Shaer, N.S. and Ghanem N.B. Antimicrobial evaluation and chromatographic analysis of some essential and fixed oils. Pharmazie, 51: 993-995.
- [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-Synthétises », 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).

Chapitre III

The image features the text 'Chapitre III' in a large, bold, sans-serif font. Each letter is filled with a different color from a rainbow spectrum, starting with purple for 'C', transitioning through red, orange, yellow, green, and blue. To the right of the word 'Chapitre', there are three vertical bars of equal height, colored blue, purple, and purple from left to right. A soft, grey shadow is cast beneath the letters of 'Chapitre', extending to the right.

III. Étude électrochimique

Après avoir vu les principes de l'électrodéposition dans le chapitre " I " et les différentes techniques utilisées dans le chapitre précédent, cette partie présente les résultats obtenues ainsi que leurs discussions.

- ❖ Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre la technique de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère contenant des particules de métal.
- ❖ Dans la deuxième partie nous présentons les résultats expérimentaux concernant l'étude de l'incorporation de particules du bioxyde de manganèse dans l'électrode d'or 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.
- ❖ Dans la troisième partie, nous montrons une étude d'incorporation de monomère aniline dans l'électrode d'or par voltamétrie cyclique et chronoampérométrie et l'effet du potentiel imposé.
- ❖ Dans la dernière partie, nous dévoilons les résultats expérimentaux concernant l'étude de l'incorporation de particules du bioxyde de manganèse dans le film de poly aniline par voltammétrie cyclique et par chronoampérométrie et l'effet de certains paramètres tel que la durée de l'électro-polymérisation de monomère aniline et la durée de trempage.

III.1. Technique de préparation d'une électrode modifiée par un film de poly aniline contenant des particules de bioxyde de manganèse (MnO_2):

Pour préparer une électrode modifiée par un film polymérique contenant du bioxyde de manganèse nous suivons la méthode d'immersion de l'électrode modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 10^{-2} M en $MnCl_2$ suivi d'une oxydation électrochimique.

III.2. Electrodeposition du manganèse (+II) sur une électrode d'or

III.2.1. Essai à blanc:

Avant de commencer l'étude électrochimique de manganèse (+II) sur le substrat, nous avons utilisé tout d'abord par voltamétrie cyclique une solution de 0.4 M en chlorure de potassium (KCl) sans espèce électro-active [chlorure de manganèse ($MnCl_2$)] qui s'appelle

un **essai à blanc** et ce pour confirmer que la réponse électrochimique obtenue vient de l'espèce électro-active [chlorure de manganèse (MnO_2)].

On plonge l'électrode de travail (Or) dans une cellule à trois électrodes qui contient juste le sel support (KCl) et on fait une étude par voltamétrie cyclique. La courbe obtenue est présentée sur la figure (III.1).

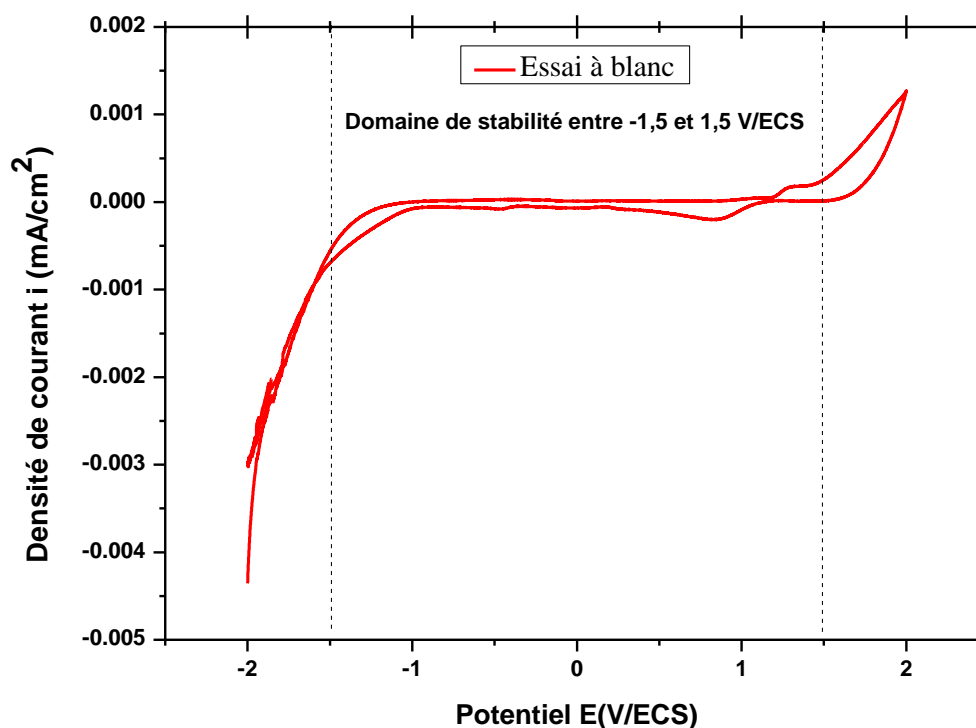


Figure III.1. Courbe de voltamétrie cyclique sur une électrode d'or ($S=0,07\text{cm}^2$) pour 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) à vitesse de balayage $V=100\text{ mV/s}$.

D'après la courbe présente sur la figure, nous voyons un domaine de stabilité de potentiel comprise entre $[-1,5\text{ et }1,5\text{ V/ECS}]$.

III.2.2. Voltamétrie cyclique:

Le comportement électrochimique du manganèse (+II) a été étudié sur une électrode d'or de la surface égale à $0,07\text{ cm}^2$ par voltamétrie cyclique dans une solution aqueuse contenant 10^{-3} M en chlorure de manganèse (MnCl_2) et 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) comme électrolyte support. La courbe (figure III.2) présente la réponse électrochimique obtenue sur une gamme de potentiel comprise entre $[0,2\text{ et }1,5\text{ V/ECS}]$. 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:



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

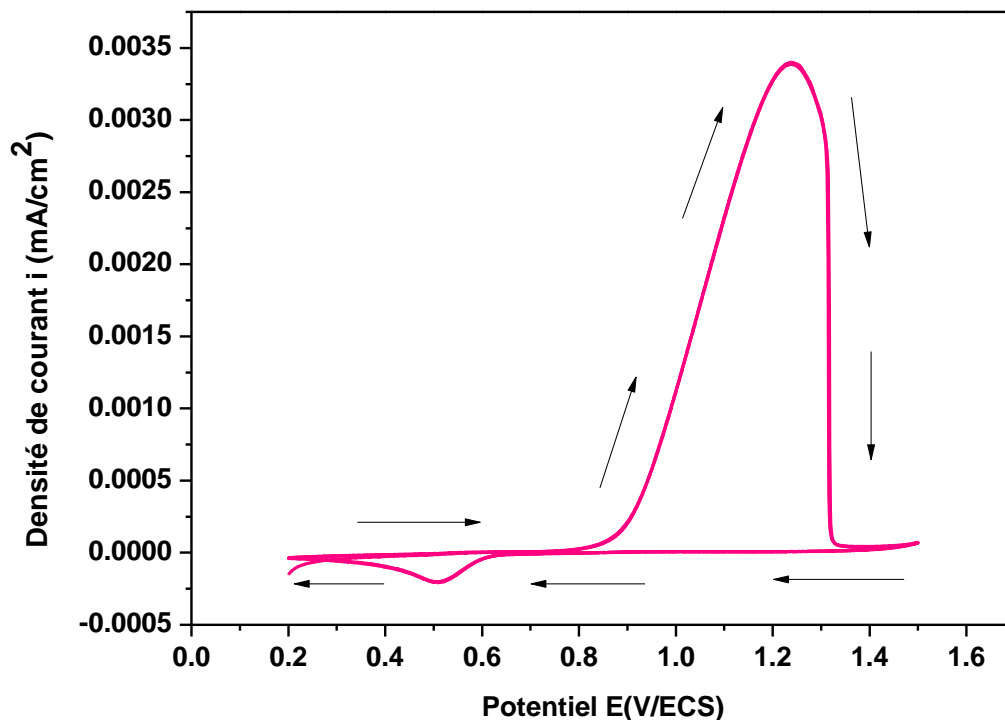
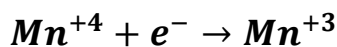


Figure III.2. Courbe de voltamétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (+II) tracée sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 10^{-3} M en MnCl_2 et $0,4 \text{ M}$ en KCl .

A base du diagramme de **POURBAIX** et dans l'intervalle du potentiel compris entre [0,2 et 1,5 V/ECS], le bioxyde de manganèse se forme à partir de l'oxydation du manganèse (+II) en manganèse (+IV).

III.2.2.1. Effet du nombre de cycle sur la quantité de bioxyde de manganèse formée:

Dans cette partie nous avons suivi l'effet de cyclage sur le comportement électrochimique du manganèse (+II) sur une électrode d'or par voltamétrie cyclique dans la même solution aqueuse (10^{-3} M en MnCl_2 et $0,4 \text{ M}$ en KCl). L'évolution de la quantité du bioxyde de manganèse (MnO_2) formée en fonction du nombre de cycle est présentée sur la figure (III.3).

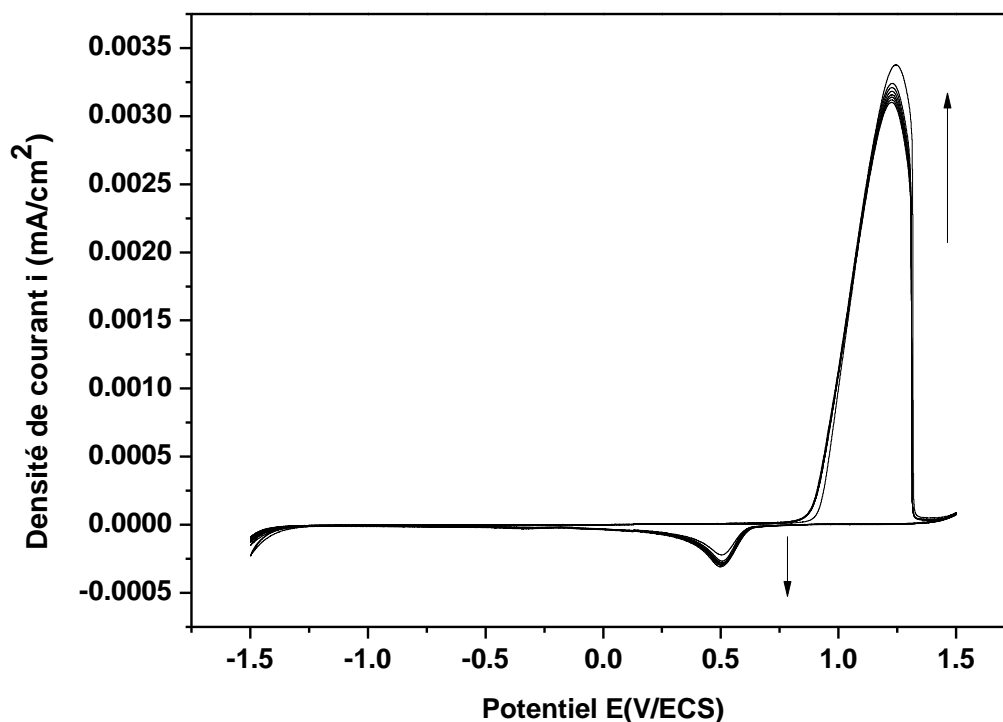


Figure III.3. Courbe de voltamétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (+II) par des balayages successifs sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 10^{-3} M en MnCl_2 et $0,4 \text{ M}$ en KCl à $V=100 \text{ mV/s}$.

La courbe (figure III.3) présente le balayage successif de la voltamétrie cyclique du manganèse (+II) sur une gamme de potentiel comprise entre $[-1,5 \text{ et } 1,5 \text{ V/ECS}]$. On voit l'apparition de deux pics sur la courbe, l'une anodique correspond à l'oxydation des ions de manganèse (+II) en manganèse (+IV) et l'autre cathodique correspond à la réduction de manganèse (+IV) en manganèse (+III). L'augmentation continue de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction s'explique par la croissance du film de bioxyde de manganèse (MnO_2) déposé à la surface de l'électrode.

III.2.2.2. Effet de la concentration de la solution sur la quantité de bioxyde de manganèse formée:

Dans cette partie, différentes concentrations (10^{-3} , 10^{-2} et $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) ont été étudiées pour voir leurs effets sur le comportement électrochimique du bioxyde de manganèse. Sur la figure (III.4), nous présentons l'évolution de la quantité du bioxyde de manganèse (MnO_2) formée en fonction de la concentration de la solution.

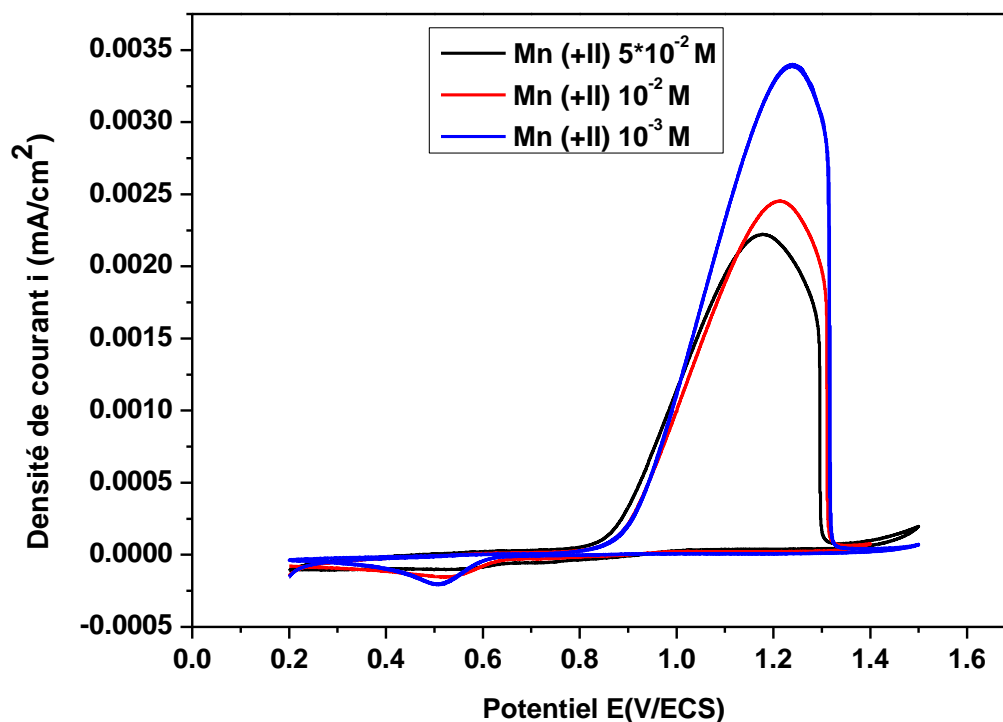


Figure III.4. Courbes de voltamétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (+II) tracées sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans des solutions aqueuses 0.4 M en KCl et MnCl_2 de différentes concentrations: $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} et 10^{-3} M.

Les courbes (figure III.4) présentent 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). Au balayage retour on observe un pic au voisinage de [0,5 V/ECS] correspondant à la réduction de manganèse (+IV) en manganèse (+III).

D'après les courbes on observe une augmentation de la quantité de bioxyde de manganèse (MnO_2) formée avec la diminution de la concentration de l'espèce électro-active (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, c'est pourquoi la concentration 10^{-3} M a donné la meilleure réponse. Dans les étapes qui vont suivre la concentration sera fixée à 10^{-3} M.

III.2.2.3. Effet du pH du milieu sur la quantité de bioxyde de manganèse formée:

Le comportement électrochimique du manganèse (+II) a été étudié sur une électrode d'or par voltamétrie cyclique dans la même solution aqueuse à différents pH: 5, 6 et 7. L'évolution de la quantité du bioxyde de manganèse (MnO_2) formée en fonction du pH du milieu est présentée sur la figure (III.5).

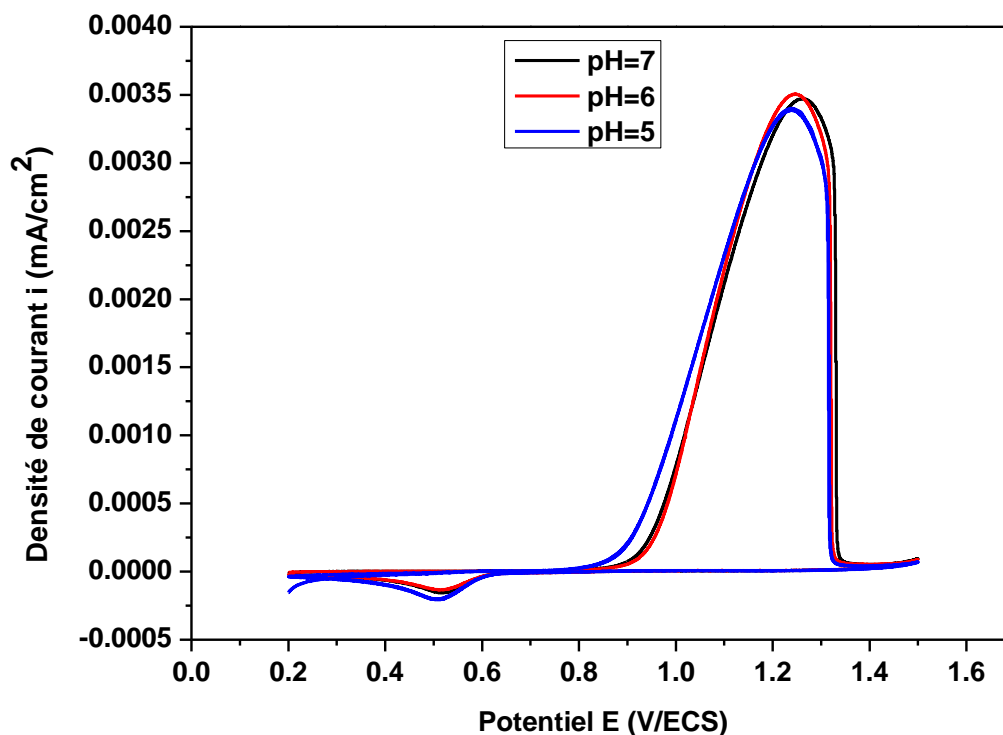


Figure III.5. Courbes de voltamétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (+II) tracées sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans des solutions aqueuses 10^{-3} M en $MnCl_2$ et $0,4 \text{ M}$ en KCl à différents pH : 7, 6 et 5.

La figure (III.5) présente la réponse électrochimique obtenue sur une gamme de potentiel comprise entre $[0,2 \text{ et } 1,5 \text{ V/ECS}]$. En général; on remarque que l'allure de la courbe ne change pas trop en fonction de pH.

A base du diagramme de **POURBAIX** le bioxyde de manganèse se forme dans l'intervalle de pH compris entre $[2 \text{ et } 13,5]$, où le bioxyde de manganèse se forme de la même façon. Les pH que nous avons choisis sont contenus dans cet intervalle.

III.2.2.4. Effet de la vitesse de balayage sur la quantité de bioxyde de manganèse formée:

Nous avons étudié dans cette partie l'effet des vitesses de balayage (30, 50 et 100 mV/s) sur le comportement électrochimique du manganèse (+II) dans une solution aqueuse contenant 10^{-3} M en chlorure de manganèse (MnCl_2) et 0,4 M en chlorure de potassium (KCl). L'évolution de la quantité du bioxyde de manganèse (MnO_2) formée en fonction de la vitesse est présentée sur la figure (III.6).

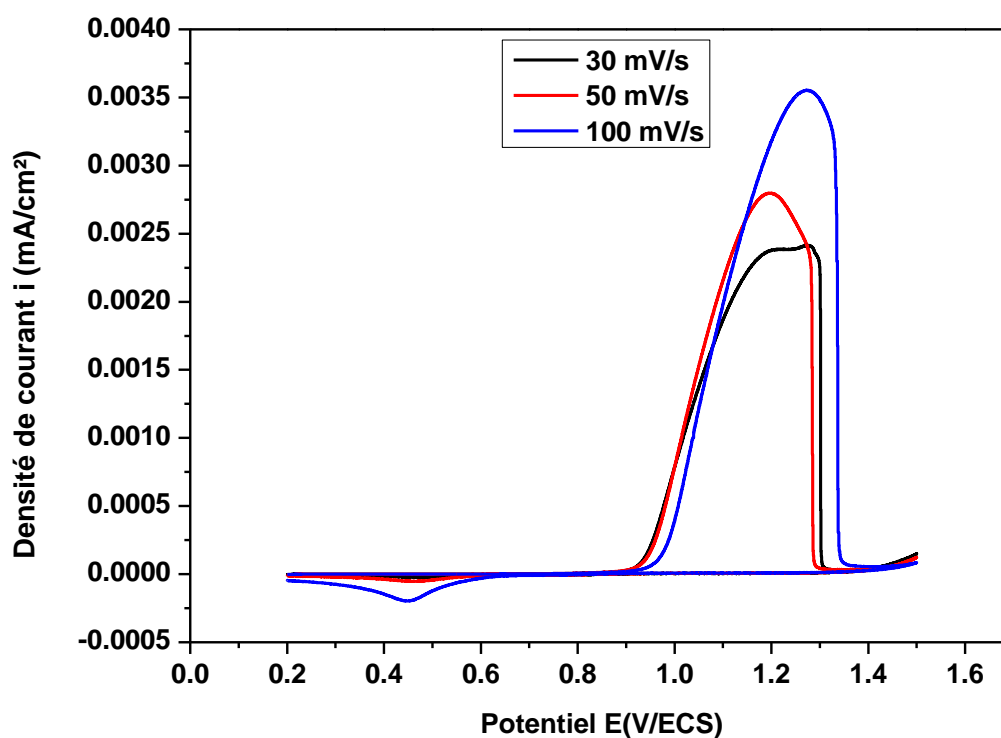


Figure III.6. Courbes de voltamétrie cyclique d'oxydoréduction du manganèse (+II) tracées sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans des solutions aqueuses 10^{-3} M en MnCl_2 et 0,4 M en KCl à différentes vitesses de balayage : 30, 50 et 100 mV/s.

Sur la figure (III.6) on remarque que la quantité maximale a été obtenue pour une vitesse de balayage de 100 mV/s. Ceci est expliqué par le fait que plus la vitesse de balayage augmente plus la diffusion des espèces qui se dirigent vers l'électrode est plus rapide, alors que lorsque la vitesse de balayage est plus lente la diffusion est plus lente.

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

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

Vitesse de balayage (mV/s)	30	50	100
i_{pa} (A/cm ²)	0,00238	0,0028	0,00318
$V^{1/2}$ (mV/s)	5,477225	7,071067	10

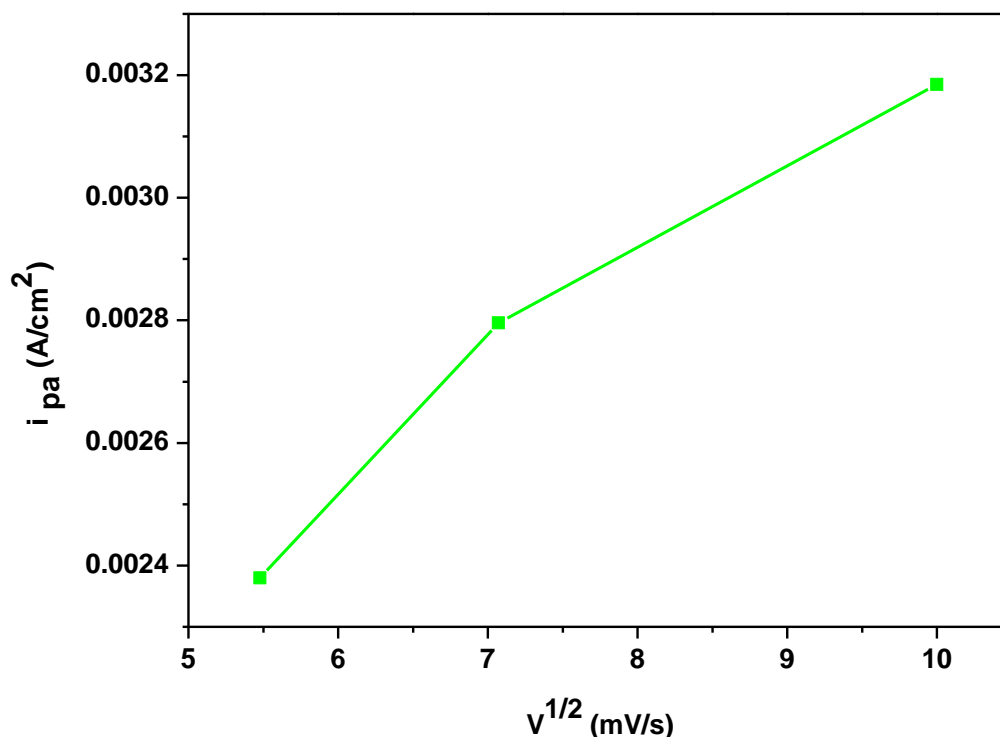


Figure III.7. Variation de densité de courants en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

D'après la figure (III.7) on voit 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.

III.2.3. Chronoampérométrie:

Le comportement électrochimique du manganèse (+II) a été étudié sur une électrode d'or de la surface égale à 0,07 cm² par chronoampérométrie dans une solution aqueuse contenant 10⁻³ M en chlorure de manganèse (MnCl₂) et 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) comme électrolyte support. Le dépôt du film de bioxyde de manganèse (MnO₂) a été obtenu à potentiel imposé à 1200 mV/ECS. La figure (III.8) présente la réponse électrochimique obtenue sur une gamme de temps comprise entre [0 et 600 s].

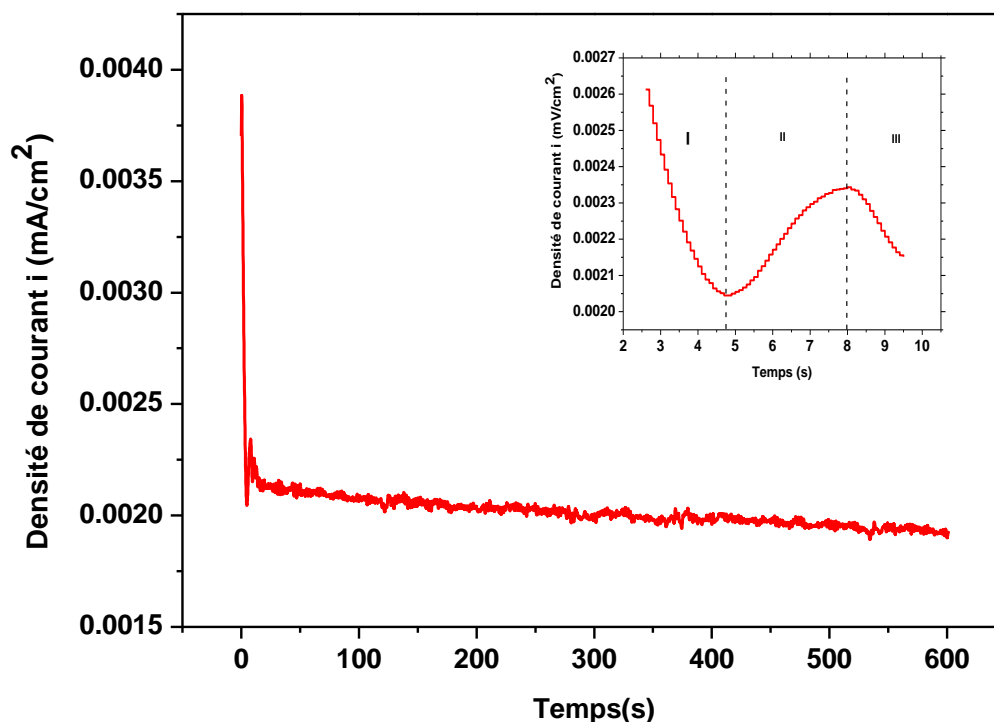


Figure III.8. Courbe de chronoampérométrie d'électrodéposition du manganèse (+II) tracée sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 10^{-3} M en MnCl_2 et $0,4 \text{ M}$ en KCl .

La courbe de densité du courant en fonction de temps pour l'électrodéposition du manganèse (+II) comprend trois zones distinctes [figure (III.8)]:

Zone I : dans ce domaine on voit une diminution de la densité de courant dans la durée de temps nécessaire pour former les germes.

Zone II : dans celui-ci on constate une forte augmentation de la densité de courant qui se traduit par la croissance des germes de bioxyde de manganèse (MnO_2) sur la surface de l'électrode d'or.

Zone III : on voit une diminution puis stabilisation de la densité de courant qui montre que le manganèse (+II) a formé une couche épaisse de bioxyde manganèse (MnO_2) par conséquent une saturation de substrat.

III.2.3.1. Effet du potentiel imposé sur la quantité de bioxyde de manganèse formée:

Le dépôt du film de bioxyde de manganèse (MnO_2) a été obtenu à différents potentiels imposés : **1150**, **1200** et **1250** mV/ECS, dans une solution de manganèse (+II) sur une électrode d'or par chronoampérométrie. L'évolution de la quantité du bioxyde de manganèse (MnO_2) formée en fonction du potentiel imposé est présentée sur la figure (III.9).

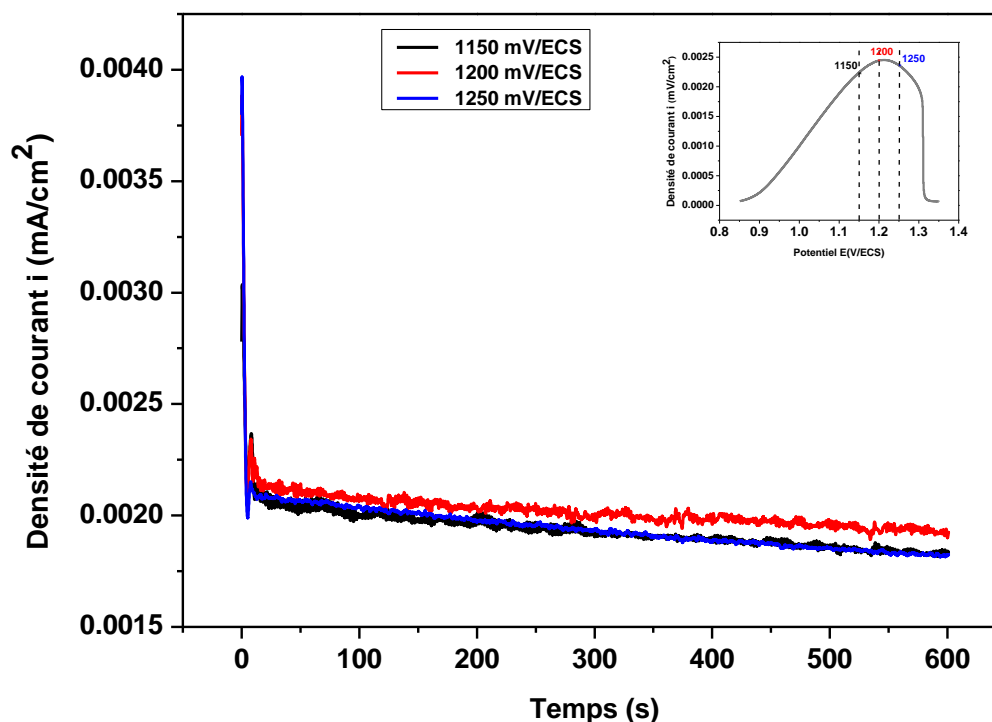


Figure III.9. Courbes de chronoampérométrie d'électrodéposition du manganèse (II) tracées sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 10^{-3} M en MnCl_2 et $0,4 \text{ M}$ en KCl à différents potentiels imposés : **1150, 1200 et 1250 mV/ECS**.

Les courbes de chronoampérométrie de l'électrodéposition du manganèse (+II) montrent bien que la densité de courant augmente avec l'augmentation de potentiel imposé jusqu'à 1200 mV/ECS puis une diminution de la densité de courant avec un potentiel imposé supérieur à 1200 mV/ECS . La meilleure réponse est observée à potentiel 1200 mV/ECS qui correspond au sommet du pic d'oxydation. Dans les étapes qui vont suivre le potentiel imposé sera fixé à 1200 mV/ECS .

III.3. Électro-polymérisation du monomère aniline

III.3.1. Voltamétrie cyclique :

L'étude électrochimique du monomère aniline a été effectuée sur une électrode d'or de la surface égale à $0,07 \text{ cm}^2$ par voltamétrie cyclique dans une solution aqueuse contenant 5 ml en monomère aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$) et $0,5 \text{ M}$ en sulfate de sodium (Na_2SO_4) comme électrolyte support et 1 M en acide sulfurique (H_2SO_4). La figure (III.10) présente l'enregistrement successif de la voltamétrie cyclique avec une vitesse de balayage de 100 mV/s .

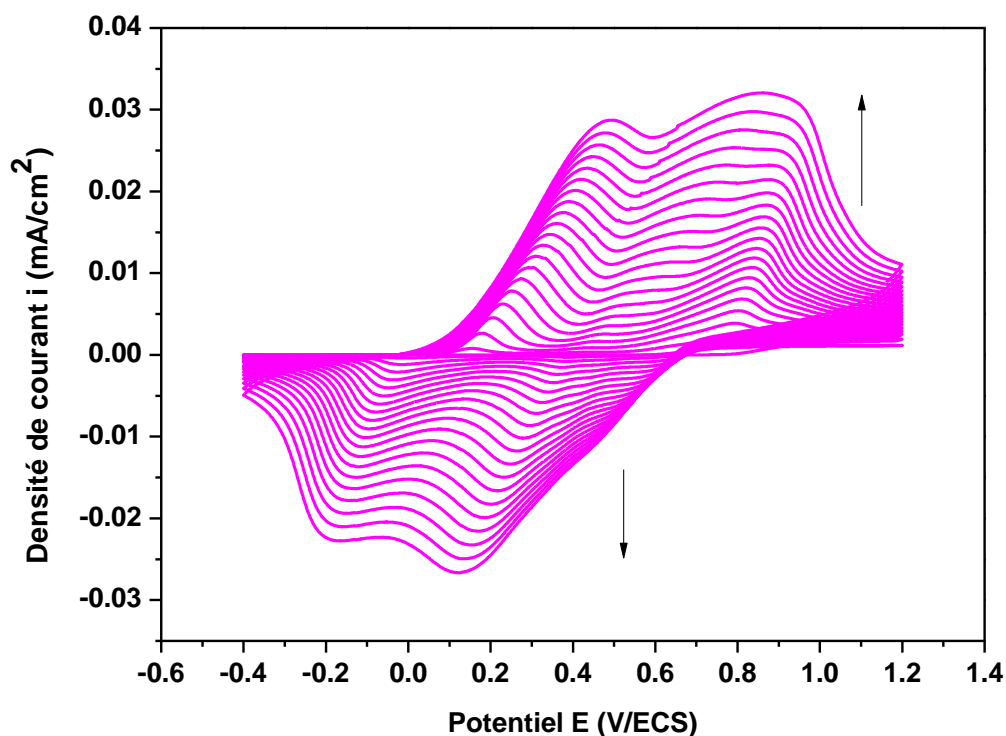


Figure III.10. Courbe de voltamétrie cyclique de l'électro-polymérisation de monomère par des balayages successifs (20 cycles) sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 0,5 ml en $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ et 0,5 M en Na_2SO_4 et 1 M en H_2SO_4 à $v=100 \text{ mV/s}$.

La figure (III.10) présente la réponse électrochimique obtenue sur une gamme de potentiel comprise entre $[-0,4 \text{ et } 1,2 \text{ V/ECS}]$. Elle est caractérisée par la présence de deux vagues d'oxydation au voisinage de $[0,5 \text{ V/ECS}]$ et $[0,9 \text{ V/ECS}]$ qui correspondent à l'oxydation de monomère en radical cation. Au balayage retour on observe deux vagues au voisinage de $[-0,2 \text{ V/ECS}]$ et $[0,1\text{V/ECS}]$ qui correspondent à la réduction radical cation en bimère. 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'or.

III.3.2. Chronoampérométrie:

L'étude électrochimique du monomère aniline a été effectuée sur une électrode d'or par chronoampérométrie dans une solution aqueuse contenant 0,5 ml en monomère aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$) et 0,5 M en sulfate de sodium (Na_2SO_4) et 1 M en acide sulfurique (H_2SO_4). Le dépôt du film de la poly aniline a été obtenu aussi à potentiel imposé à 750 mV/ECS .

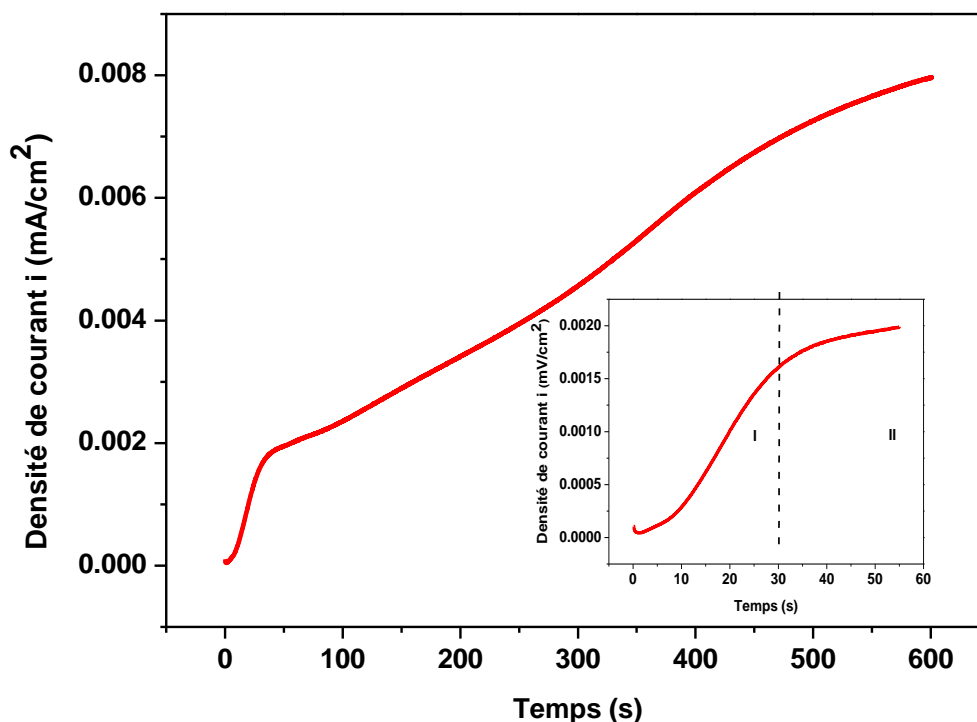


Figure III.11. Courbe de chronoampérométrie d'électro-polymérisation de monomère aniline tracée sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 0,5 ml en $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ et 0,5 M en Na_2SO_4 et 1 M en H_2SO_4 à potentiel imposé à 750 mV/ECS.

La courbe (figure III.11) présente la réponse électrochimique obtenue sur une gamme de temps comprise entre [0 et 600 s]. La courbe de chronoampérométrie pour l'électro-polymérisation de monomère aniline comprend deux zones distinctes [figure (III.11)]:

Zone I : dans ce domaine on voit une augmentation de la densité du courant qui se traduit par la croissance des germes de la poly aniline sur la surface de l'électrode d'or.

Zone II : on voit une diminution puis stabilisation de la densité du courant qui montre que le monomère aniline a formé une couche épaisse de poly aniline sur l'électrode par conséquent une saturation de substrat.

III.3.2.1. Effet du potentiel imposé sur la quantité du monomère aniline déposé:

Le dépôt du film de poly aniline a été obtenu à différents potentiels imposés : **700, 750** et **800** mV/ECS, dans une solution de monomère aniline sur une électrode d'or par chronoampérométrie. L'évolution de la quantité de la poly aniline déposée en fonction du potentiel imposé est présentée sur la figure (III.12).

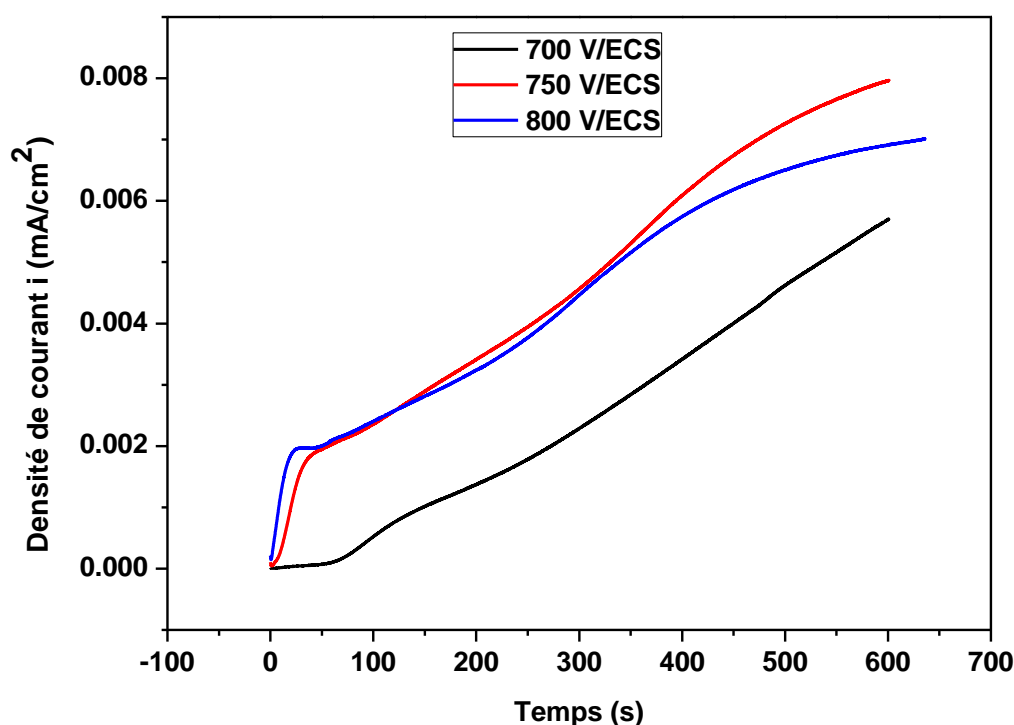


Figure III.12. Courbes de chronoampérométrie d'électro-polymérisation de monomère aniline tracées sur une électrode d'or ($S=0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 0,5 ml en $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ et 0,5 M en Na_2SO_4 et 1 M en H_2SO_4 à différents potentiels imposés : **700, 750** et **800** mV/ECS.

Les courbes de chronoampérométrie de l'électro-polymérisation de monomère aniline montrent bien que la densité de courant augmente avec l'augmentation de potentiel imposé jusqu'à 750 mV/ECS puis une diminution de densité de courant avec un potentiel supérieur à 750 mV/ECS. Dans les étapes qui vont suivre le potentiel imposé sera fixé à 750 mV/ECS.

III.4. Etude de l'électrodéposition du manganèse (+II) dans le film du polymère

III.4.1. Voltamétrie cyclique:

Dans le but d'étudier l'électrodéposition du manganèse (+II) nous avons déposé un film de polymère à la surface d'une électrode d'or. L'électrode modifiée est trempée dans une solution aqueuse contenant 10^{-2} M en chlorure de manganèse (MnCl_2) et 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) pendant 5 minutes pour former le bioxyde de manganèse (MnO_2) dans le film de polymère (adsorption physique).

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 [0,6 et 1,5 V/ECS]. La courbe

obtenue présente un pic à [1 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) présentés dans le polymère.

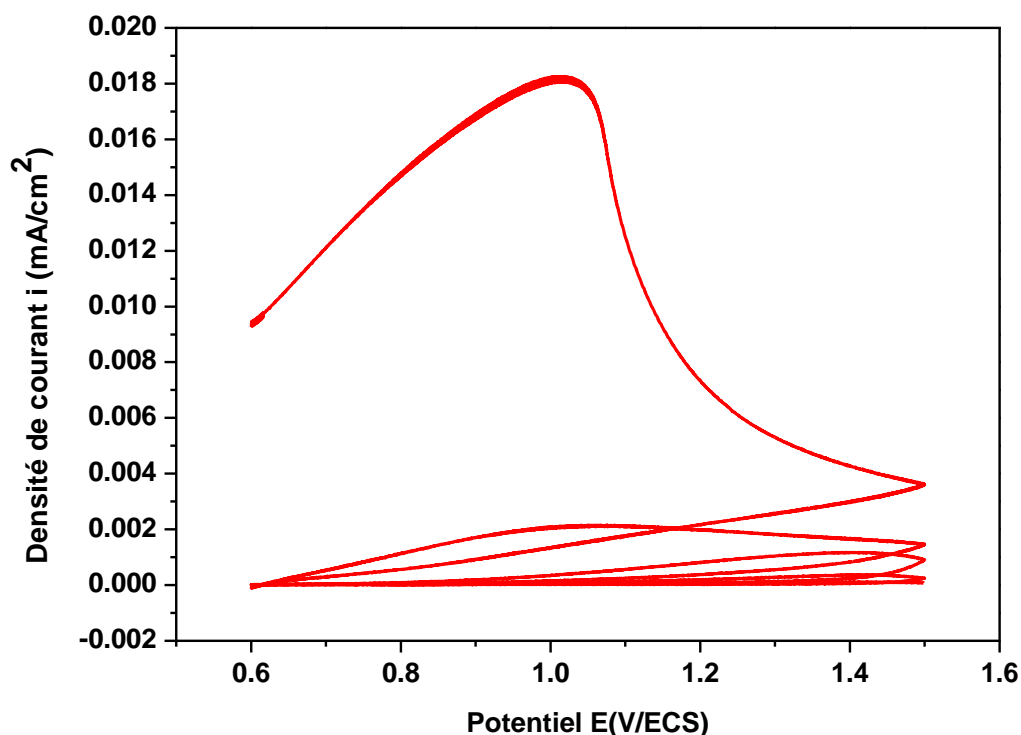


Figure III.13. Courbe d'oxydation anodique du manganèse (+II) sur une électrode d'or modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 0,4 M en KCl après immersion pendant 5 minutes dans une solution de 10^{-2} M en $MnCl_2$ et 0,4 M en KCl à $v=100$ mV/s.

III.4.1.1. Effet de la durée de trempage de l'électrode d'or modifiée par la poly aniline dans une solution de chlorure de manganèse :

On fait plonger une électrode d'or modifiée par la poly aniline dans une solution aqueuse contenant 10^{-2} M en chlorure de manganèse ($MnCl_2$) et 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) à différentes durées de trempage: **3, 5 et 7** 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 [0,6 et 1,5 V/ECS]. L'évolution de la quantité du bioxyde de manganèse (MnO_2) formée en fonction de la durée de trempage est présentée sur la figure (III.14).

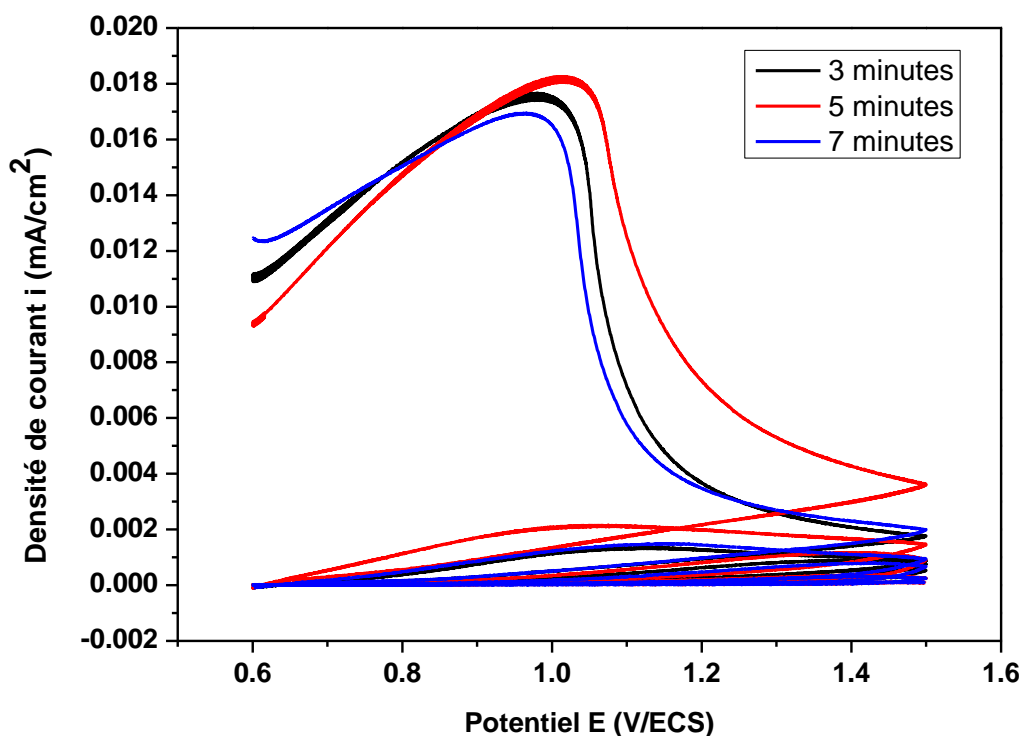


Figure III.14. Courbes d'oxydation anodique du manganèse (+II) incorporées dans le film de polymère dans une solution aqueuse 0,4 M en KCl après immersion des électrodes modifiées dans une solution de 10^{-2} M en $MnCl_2$ et 0,4 M en KCl à différentes durées de trempage : 3, 7 et 5 minutes.

Les courbes de voltamétrie cyclique de l'oxydation du manganèse (+II) dans le film de polymère montrent bien que les pics d'oxydation augmentent avec l'augmentation de la durée de trempage de l'électrode modifiée jusqu'à 5 minutes puis une diminution de la densité de courant à $t=7$ minutes qui est due à la saturation des pores de polymère. Après un trempage supérieur à 5 minutes on remarque que la quantité maximale a été obtenue pour une durée de trempage de 5 minutes figure (III.14). Dans les étapes qui vont suivre la durée de trempage sera fixée à 5 minutes.

III.4.1.2. Effet de la durée d'électro-polymérisation du monomère aniline:

Nous avons modifié des électrodes d'or par dépôt de film de poly aniline à différentes durées d'électro-polymérisation: 10, 15 et 20 minutes, puis les plongeons dans une solution de 10^{-2} M en chlorure de manganèse ($MnCl_2$) et 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) pendant 5 minutes pour permettre l'incorporation de bioxyde de manganèse dans le film polymérique.

Enfin l'oxydation de manganèse (+II) a été réalisée dans une solution contenant 0,4 M en chlorure de potassium (KCl) afin de tracer des courbes de voltamétrie cyclique. L'évolution de la quantité du bioxyde de manganèse (MnO_2) formée en fonction de la durée d'électro-polymérisation du monomère aniline est présentée sur la figure (III.15).

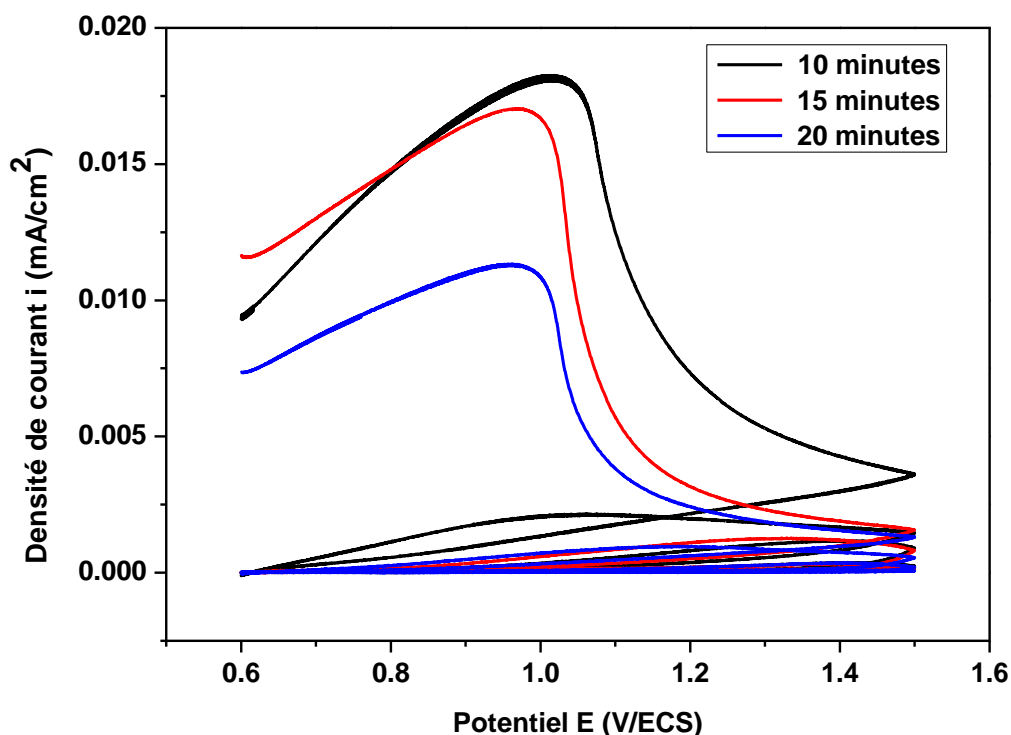


Figure III.15. Courbes d'oxydation anodique du manganèse (+II) incorporées dans le film de polymère dans une solution aqueuse 0,4 M en KCl après immersion des électrodes modifiées à 5 minutes dans une solution de 10^{-2} M en MnCl_2 et 0,4 M en KCl à différentes durées de l'électro-polymérisation : **10, 15** et **20** minutes.

Les courbes de voltamétrie cyclique de l'oxydation du manganèse (+II) en manganèse (+IV) dans le film de polymère montrent bien que les pics d'oxydation augmentent avec la diminution de la durée de l'électro-polymérisation du polymère. Ceci est expliqué par le fait que les électrodes modifiées par une fine couche de polymère donnent une meilleure capacité d'accueillir le bioxyde de manganèse. En conséquence la quantité maximale a été obtenue pour une durées de l'électro- polymérisation de 10 minutes figure (III.15).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons prouvé expérimentalement que la préparation d'un matériau d'électrode à base d'or /poly aniline/ bioxyde de manganèse à partir d'un trempage d'une électrode modifiée par un film de polymère dans une solution de chlorure de manganèse permet d'obtenir des particules de bioxyde de manganèse dans un film de polymère conducteur.

L'électrodéposition du manganèse sur une électrode d'or a été effectuée dans une solution de chlorure de manganèse ($MnCl_2$). Nous avons constaté pendant cette étude une influence très importante sur l'électrodéposition du manganèse (+II) qui est due essentiellement au nombre de cycles, au pH du milieu, à la concentration de la solution d'électrodéposition ainsi qu'à la vitesse de balayage.

L'électro-polymérisation de poly aniline sur l'électrode d'or est effectuée dans une solution de monomère aniline. La présence de poly aniline déposée est confirmée par la présence d'une vague d'oxydation au cours de l'étude par voltamétrie cyclique. L'influence très importante sur l'électro-polymérisation de poly aniline sur l'électrode qui est due essentiellement au potentiel imposé.

L'électrodéposition du manganèse dans le film de poly aniline est effectuée par trempage de l'électrode modifiée dans une solution de chlorure de manganèse ($MnCl_2$). L'influence très importante sur l'électrodéposition du manganèse dans le film de polymère qui est due essentiellement à la durée de l'électro-polymérisation de monomère aniline et la durée de trempage.

Conclusion générale

The image features the text 'Conclusion générale' in a large, bold, sans-serif font. Each letter is filled with a different color from a rainbow spectrum, starting with purple on the left and transitioning through red, orange, yellow, green, and blue to purple on the right. The text is presented in a 3D perspective, with a soft, grey shadow cast beneath it, suggesting it is floating above a surface. The background is plain white.

Conclusion générale

Cette étude nous a permis de préparer une électrode d'or modifiée par un film de poly aniline et contenant des microparticules de bioxyde de manganèse.

L'électrodéposition des ions de manganèse est effectuée par trempage de l'électrode d'or présentant des propriétés électrodéposition dans une solution aqueuse de sel de manganèse bivalent. Plusieurs paramètres influencent sur l'électrodéposition du manganèse dans l'électrode d'or tel que le pH du milieu, la concentration de la solution d'électrodéposition, la vitesse de balayage ainsi que le potentiel imposé. 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 compris entre [2 et 13,5] et un potentiel imposé $E= 1200$ mV/ECS.

Le dépôt des films de poly aniline à la surface de l'électrode d'or est réalisé par l'oxydation électrochimique du monomère en milieu aqueux. L'électro-polymérisation du monomère aniline est effectué par son oxydation sur une électrode d'or dans une solution aqueuse. Le paramètre influent sur l'électro-polymérisation du monomère aniline dans l'électrode d'or est le potentiel imposé. Le meilleur résultat a été obtenu avec un potentiel imposé $E= 750$ mV/ECS.

L'électrodéposition des ions de manganèse est effectuée par trempage de l'électrode modifiée par un film de polymère présentant des propriétés électrodéposition dans une solution aqueuse de sel de manganèse bivalent.

La présence du manganèse incorporé est confirmée par la présence d'un pic d'oxydation au cours de l'étude par voltamétrie cyclique. L'oxydation du manganèse incorporé nous permet de synthétiser et de précipiter le bioxyde de manganèse électrolytique dans le film de polymère.

Plusieurs paramètres influencent sur l'électrodéposition du manganèse dans le film de polymère tel que la durée de l'électro-polymérisation de monomère aniline et la durée de trempage ont été étudiés. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des durées de l'électro-polymérisation de monomère aniline de 10 minutes et une durée de trempage de 5 minutes. La caractérisation du processus a été étudiée par des méthodes électrochimiques (voltamétrie cyclique et chronoampérométrie)

La nouvelle structure d'or/poly aniline/bioxyde de manganèse est une étude à poursuivre. Elle offre plusieurs possibilités d'application dans le domaine de l'électro-analyse en particulier les piles rechargeables ainsi que dans d'autres domaines comme l'électro-synthèse et l'électro-catalyse.

Enfin, comme perspectives nous recommandons que ce travail à besoin des caractérisations par des méthodes physico chimiques telles que: Microscopie électronique à balayage (MEB) et Diffraction des rayons (DRX) afin de confirmer la présence du MnO₂ dans la matrice polymérique.

Résumé

Ce travail consiste à la réalisation d'une électrode modifiée par un film de poly aniline suivi d'une incorporation du bioxyde de manganèse dans le film.

Le dépôt du film de polymère à la surface de l'électrode d'or est obtenu par oxydation électrochimique du monomère en milieu aqueux.

L'oxydation électrochimique de l'électrode modifiée par un film de polymère en milieu aqueux permettra de déposer le bioxyde de manganèse sous forme de particules de très petites tailles dans le film de polymère.

Mots clés: polymère conducteurs, électrodes modifiées, bioxyde de manganèse.

Abstract

This work consists to the realization of a modified electrode by a polymer film of poly aniline, then the deposition of manganese dioxide in the film.

The deposition of polymer film on the surface of the gold's electrode was obtained by electro chemical's oxidation of the monomer in an aqueous solution.

The electrochemical oxidation of the modified electrode in aqueous solution permits the deposition of manganese dioxide as very small particles in the polymer film.

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

ملخص

هذا العمل يحتوي على كيفية تحضير قطب معدل بواسطة فيلم من البولي أنلين، ومن ثم دمج ثاني أكسيد المنغنيز مع الفيلم.

تم الحصول على ترسب فيلم البوليمر على سطح القطب الذهبي بواسطة الأكسدة الكهروكيميائية للمنومير في محلول مائي.

الأكسدة الكهروكيميائية لتعديل القطب الكهربائي في المحلول المائي يسمح لنا بترسيب ثاني أكسيد المنغنيز على شكل جزيئات جد صغيرة داخل فيلم البوليمير.

الكلمات المفتاحية: قطب كهربائي؛ تعديل الأقطاب؛ ثاني أكسيد المنغنيز.