



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : Master

Filière : Chimie
Option : Chimie des Matériaux

THÈME

*Coélectrodéposition et caractérisation d'un
matériau d'électrode à base d'un Polymère
conducteurs /oxyde métallique*

Préparé par :
BENMEROUCHE Asma
ZEFANE Rebiha

Soutenu le : 12 /07/2021

Devant le jury :

Président :	BOUDJEMAA Soufiane	MCA	(U.M.E.E.BBA)
Rapporteur 1 :	KHELLADI Mohamed Ridha	Pr	(U.M.E.E.I.BBA)
Rapporteur 2:	LAMIRI Leila	MRA	(UDCMA.Sétif)
Examineur :	TABTI Salima	MCA	(U.M.E.E.BBA)
Invité:	TOUNSI Assia	Doctorante	(UDCMA.Sétif)

Année Universitaire 2020-2021

Remerciements

*Nos remerciements vont tout premièrement à **ALLAH** tout puissant, pour le courage, la patience et la santé qu'il nous a accordées durant toutes ces années d'étude en particuliers et de vue en général, pour affronter toutes les difficultés et les obstacles qui se sont hissés à travers nos chemins.*

Nous avons eu le plaisir d'effectuer ce travail au Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux, faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas, Sétif.

*Nous remercions Monsieur Pr. **KHELLADIM. REDHA**, l'encadreur de ce travail et Dr. **LAMIRI LEILA** qui a accepté de nous encadrer et de nous suivre durant toute cette période par ses conseils pertinents, sa patience, ses encouragements, sa gentillesse, ainsi que pour le temps qu'elle a consacré pour évaluer et critiquer ce travail.*

*Nos remerciements chaleureux au Dr. **ASSIA TOUNSI**, pour l'aide et les conseils qu'elle m'a prodiguée, sa constante disponibilité, sa grande expérience et sa grande sympathie.*

Nous exprimons toute notre gratitude aux membres de jury, pour avoir accepté de juger ce mémoire.

En définitive, nous remercions toute personne qui a participé de près ou de loin, de façon directe ou indirecte, à la réussite de ce travail.

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail en signe de respect à : Mes **TRÈS CHERS PARENTS** qui m'ont toujours encouragés et soutenus durant toute ma carrière d'étude, aucun mot ne saurait exprimer mon amour envers eux et leurs sacrifices pour m'offrir un climat de travail agréable.*

*A mes frères **MOHAMED, YUCEF, ADAM** et **AYOUB** pour leur soutien et leur amour.*

*A mes encadreurs Mme : **LEILA LAMIRI** et Mme : **ASSIA TOUNSI**.*

*A mon binôme **REBIHA** et toute sa famille*

A toute ma grande famille, Benmerrouche.

A toute ma promotion de chimie des matériaux

Sans oublier de dédier ce modeste travail à ma 2^{ème} famille et en tête mon mari

ASMA

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents

Mes sœurs et mes frères

*Mon marie **HAMZA***

Ma deuxième famille

*A mon binôme **ASMA***

Et bien sûr à mes amis

Tous qui donnent une contribution de réalisation de ce mémoire.

En fin je dédie spécialement Les encadreurs

*Dr. **LAMIRI LEILA** et Le **DR .ASSIA TOUNSI**
Qui nous ont aidés à progresser dans notre recherche.*

REBIHA

Tables des matières

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I : Revue bibliographique

I. Piles à combustible	4
II. les polymères organiques conducteurs	6
II.1. Généralité sur les polymères organiques conducteurs	6
II.1.1. Principaux polymères conducteurs	8
II.1.2. Types des polymères conducteurs	8
II.1.3. Conductivité des polymères organiques conducteurs	9
II.2. Le polypyrrole	11
II.2.1. Historique	11
II.2.2. Méthode de Synthèse de polypyrrole	11
II.2.3. Principales applications de polypyrrole et ses dérivés	13
III. Le dioxyde de manganèse	16
III.1. Variétés allotropiques de dioxyde de manganèse	16
III.1.1. Structure compacte	16
III.1.1. Structure de type « Tunnel »	17
III.2. propriétés principales du dioxyde de manganèse	19
III.3. Les domaines d'application du dioxyde de manganèse	20
IV. Matériaux composites d'électrode	21
IV. 1. Définition	21
IV. 2. Les différents types composites	21
Références Bibliographiques	23

Chapitre II: Procédure expérimentale et techniques de caractérisations

I. Méthodes électrochimiques utilisées	27
I.1 Voltampérométrie cyclique (VC)	27
I.1.1. Principes généraux	27
I.1.2. Avantages	28
I.2. Chronoampérométrie (CA)	28

I.2.1. Principes généraux	28
I.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	30
I.3.1. Principes généraux	30
I.3.2. Avantages	32
I.4. Conditions expérimentales	32
I.4.1. Cellule électrochimique	32
I.4.2. Dispositifs expérimentaux	34
I.4.3. Produit utilisé	34
II. Techniques de caractérisation	34
II.1. Spectroscopie UV-visible	34
II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	36
Références Bibliographiques	38

Chapitre III : Résultats et discussions

I. Préparation d'un film de polypyrrole (PPy) par électropolymérisation	40
I.1. Voltampérométrie cyclique	40
I.1.1. Caractérisation électrochimique du film de polypyrrole	41
I.2. Chronoampérométrie	41
II. Préparation d'un matériau composite par Coélectrodéposition	42
II.1. Voltampérométrie cyclique	42
II.1.1. Caractérisation électrochimique du film de matériau composite	43
II.2. Chronoampérométrie	44
III. Caractérisations d'un matériau composite	45
III.1. Caractérisation par Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	45
III.2. Caractérisation par morphologique MEB	47
III.3. Caractérisation par spectroscopie UV- visible	48
IV. Etude des matériaux composites comme matériau cathodique dans les piles	59
IV.1. Comportement de l'électrode MnO ₂ -co-PPy/FTO en présence du H ₂ O ₂	59
IV.2. Stabilité de l'électrode MnO ₂ -co-PPy/FTO vis-à-vis de la réduction de H ₂ O ₂	50
Références bibliographiques	52
Conclusion générale	53

Liste des figures

Chapitre I		
Revue bibliographique		
Figure	Titre	page
Figure I.1	schéma de fonctionnement d'une pile à combustible fonctionnant à partir de H ₂ (carburant) et d'O ₂ (comburant). Les deux électrodes sont séparées par une membrane ionique permettant l'échange d'ions	5
Figure I.2	Structures chimiques des polymères conducteurs les plus courants	7
Figure I.3	Représentation des principaux polymères organiques conducteurs conjugués	8
Figure I.4	Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs	10
Figure I.5	Deux réactions de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique	12
Figure I.6	Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole	13
Figure I.7	Schéma d'un transistor à effet de champ (gauche). Photographie d'un wafer souple sur lequel sont intégrés 326 transistors et 300 interconnexions verticales	14
Figure I.8	Schéma d'une diode électroluminescente (gauche). Photographie d'une diode électroluminescente à base de polymère (Institut de Fraunhofer IAP).	14
Figure I.9	Schéma d'une cellule photovoltaïque à base de polymères conjugués	15
Figure I.10	Structure cristallographique de la bixbyite	17
Figure I.11	(a) Structure cristallographique de la pyrolusiteet (b) sa morphologie	17
Figure I.12	(a) Structure cristallographique de la ramsdellite, (b) sa morphologie	18
Figure I.13	Structure cristallographique de γ -MnO ₂ , (b) sa morphologie	19

Figure I.14	Classification schématique des différents types de composites	22
Chapitre II		
Procédure expérimentale et techniques de caractérisations		
FigureII.1	Grandeurs expérimentales mesurées par voltampérométrie cyclique pour un processus réversible dans lequel, par hypothèse, on effectue d'abord une réduction puis une oxydation.	28
FigureII.2	Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle	29
FigureII.3	Circuit électrique équivalent de Randles	31
FigureII.4	Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.	31
FigureII.5	Schématisation de la cellule électrochimique montage à trois électrodes	33
FigureII.6	Domaine spectral de la lumière Visible	35
FigureII.7	Spectrophotomètre double faisceau Shimadzu UV-1800	36
FigureII.8	Image de Micrographies au microscope électronique à balayage à émission de champ (FESEM, JEOL, JSM-6701F)	37
Chapitre III		
Résultats et discussion		
Figure III.1	Voltampérogrammes cyclique, relatif à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) contenant (10^{-2} M) de PPy sur une électrode FTO obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre -0,4 et 1,10 V/ECS à $v = 25$ mV/s	40
FigureIII.2	Analyse du film de PPy dans ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M) obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre -0,4 et 1,10 V/ECS, $v = 25$ mV/s	41
Figure III.3	Courbe courant-temps lors de l'électropolymérisation de PPy sur le substrat FTO à un potentiel de déposition 0,5 V pendant 180 sec	42
Figure III.4	Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M)/PPy (10^{-2} M) et des grains de $\gamma\text{-MnO}_2$ (100 mg)	43
Figure III.5	Analyse du film de PPy dans ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M) obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre -0,4 et 1,10 V/ECS, $v = 25$ mV/s	44

Figure. III.6	Courbe courant-temps lors de l'électropolymérisation de PPy et MnO ₂ -co-PPy sur le substrat FTO à un potentiel de déposition 0,5 V pendant 180 sec	45
Figure III.7	Diagramme d'impédance relatif de PPy et de matériau MnO ₂ -co-PPy dans une solution de CH ₃ CN/LiClO ₄ (10 ⁻¹ M) sur une électrode d'FTO	46
Figure III.8	Observation au microscope électronique à balayage (MEB) et spectres EDX relatif aux : de PPy/FTO et de matériau composite MnO ₂ -co-PPy/FTO	48
Figure III.9	Spectre UV-visible des films de polypyrrole et de matériau composite (PPy+MnO ₂ /ITO), déposées sur une lame FTO	49
Figure III.10	Stabilité de l'électrode MnO ₂ -co-PPy/FTO vis-à-vis de la réduction de H ₂ O ₂	50
Figure III.11	Chronoampérogramme de l'électrode MnO ₂ -co-PPy/FTO dans une solution de 1 M NaOH + 0.4 M H ₂ O ₂ , t= 30 min et E=287 mV/ECS	51

Liste des tableaux

Chapitre I		
Revue bibliographique		
Tableaux	Titre	Page
Tableau I.1	Différentes technologies de piles à combustibles	6
Tableau I.2	Structures cristallines des oxydes de manganèse	19
Chapitre II		
Procédure expérimentale et techniques de caractérisations		
Tableau II.1	Composition de solvant électrolytique et les conditions expérimentales	34
Chapitre III		
Résultats et discussions		
Tableau III.1	Paramètres électriques correspondants aux films PPy et MnO ₂ -co-PPy	46

Liste d'abréviations

PAC	Pile à combustible
Py	Pyrrole
PPy	Polypyrrole
PPP	Polyparaphénylène
PTh	Polythiophène
PANI	Polyaniline
PCE	Polymère conducteur extrinsèque
PCI	Polymère conducteur intrinsèque
FET	Transistors à effet de champ
FTO	Dioxyde d'étain dopé fluor
MnO ₂	Dioxyde de Manganèse
CMO	Composites à matrice organique
CMC	Composites à matrice céramique
CMM	Composites à matrice métallique
VC	Voltampérométrie cyclique
CA	Chronoampérométrie
Epc	Potentiels de pic cathodique
Epa	Potentiels de pic anodique
ET	Electrode de travail
ER	Electrode de référence
CE	Electrode auxiliaire (contre electrode)
UV-vis	Ultrat-violet visible
MEB	Microscopie électronique à Balayage
EDX	Energie dispositive de rayon X
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
OFET	Les transistors organiques à effet de champ
PLED	Les diodes électroluminescentes polymères
Λ	Langueur d'onde
Abs	Absorbance ou densité optique
I	L'intensité du courant

ECS	Electrode au calomel saturée
CPE	Élément à phase constante
R_e	résistance de l'électrolyte
R_t	résistance de transfert de charge
C_d	capacité du double
Z_w	impédance de diffusion de Warburg
N	Nombre d'électrons d'échange
F	Constante de Faraday (96500 C/mol)
D	Coefficient de diffusion (cm^2/s)
C	Concentration (mol/l)
t	Temps (s)

Introduction générale

En 2000, le prix Nobel [1,2] de chimie a été obtenu par A. Heeger, A. MacDiarmid et H. Shirakawa pour leur contribution à l'étude des polymères conjugués et leurs applications en sciences des matériaux a montré l'intérêt que porte la communauté scientifique à cette famille spécifique de polymères [3-5]. Bien que moins étudiés que d'autres polymères conjugués comme la polyaniline, le polypyrrole, le polythiophène ou le polyparaphénylène, les polycarbazoles sont des systèmes conjugués qui retiennent une attention soutenue depuis une trentaine d'années, du fait de leur propriétés électrochromes, ainsi, ils peuvent être utilisés dans diverses applications telles que les transistors organiques à effet de champ (OFET) [6], les diodes électroluminescentes polymères (PLED) [7], les cellules solaires [8] et les capteurs chimiques et électrochimiques [9].

Parmi ce polymère organique conducteur, le polypyrrole est apparu comme de bons modèles pour des études fines intéressantes. Ils constituent en principe de bons candidats pour les applications dans le domaine de l'électrochimie et de l'électronique.

D'autre part, les matériaux composites polymères organiques/inorganiques présentent un potentiel élevé pour introduire une conception structurelle originale dans les sciences des matériaux et pour développer des fonctions dérivées innovantes pour les applications d'appareils.

La majorité des matériaux composites sont basé sur le bioxyde de manganèse, qui est chimiquement stable, Il est non-toxique et montre une grande stabilité chimique et thermique.

Le bioxyde de manganèse joue un rôle important comme matériau d'électrode dans les piles à combustibles, qui attire de plus en plus l'intérêt des chercheurs en raison de ses dimensions nanométriques et sa réactivité électrochimique qui dépend généralement de sa structure cristalline variant avec la méthode et les conditions de sa synthèse [10].

L'objectif de ce travail portant sur l'électrodéposition et la caractérisation physicochimique des matériaux composites à base des polymères organiques conducteurs (polypyrrole) dans lesquels sont incorporés des nanoparticules de bioxyde de manganèse (MnO_2), par voie électrochimique, en vue, de son utilisation comme d'électrode dans les piles à combustibles.

Le manuscrit est composé de trois chapitres déclinés comme suit:

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les polymères organiques conducteurs, particulièrement le polypyrrole, notamment leur synthèse

électrochimique, mécanisme d'électropolymérisation, caractérisation électrochimique et spectroscopique, leurs propriétés physico-chimiques et leurs applications électrochimiques et électroniques et décrit les propriétés structurales et électrochimiques de bioxyde de manganèse et leur préparation.

Le deuxième chapitre porte sur la description des méthodes expérimentales, nature des produits chimiques, électrodes et cellules utilisés au cours du travail, et des techniques d'analyse électrochimiques, spectrométriques et morphologiques utilisées pour caractériser les films de matériaux composites obtenus, voltampérométrie cyclique (VC), spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), chronopotentiométrie, spectroscopie UV-Visible, microscopie à balayage électronique (MEB) et (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) EDX.

Le troisième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux concernant la caractérisation électrochimique, optique et morphologiques des films de polymère et de matériau composite.

La rédaction de cette mémoire se termine par une conclusion générale qui résume l'essentiel des résultats obtenus au cours de ce travail.

Références bibliographiques

- [1] J.C. Dubois and P. Michel, Techniques de l'Ingénieurs. N3, n E 1860(1993)1.
- [2] F. Miomandre, S. Sadki and P. Audebert, Electrochimie Des concepts aux applications, Dunod, Paris, (2005).
- [3] R. J. Waltman and J. Bargon, Canadian Journal of Chemistry. 64 (1986)77.
- [4] J. L. Bredas, S. R. Marder and W. R. Salaneck, H. Shirakawa, Chem. Int. Ed.40 (2001) 2574.
- [5] A.J. Heeger, Angew, Chem. Int. Ed.40 (2001) 2591.
- [6] A.G. Mac Diarmid, Angew, Chem. Int.Ed.40 (2001) 2581.
- [7] B.Rosenberg, J. Chem. Phys. 3(1959) 238.
- [8] A.Moliton, P.Smith, C.Weder, Synth.Met. 97(1998) 123.
- [9] H.Sirringhaus, N.Tessler, R.H.Friend, Science. 280 (1998)1741.
- [10] T.A. Bendikov, T.C. Harmon,Anal. Chim. Acta;551 (2005) 30.

Chapitre I

Revue bibliographique

L'objectif de ce chapitre est de présenter les polymères organiques conducteurs conjugués, les semi-conducteurs inorganiques et les matériaux composites étudiés au cours de ce travail. Nous présentons les principales propriétés de ces matériaux en se focalisant plus particulièrement sur l'exemple du polypyrrole qui sont les polymères conducteurs utilisés pour la synthèse de nos matériaux composites. L'autre partie sera consacrée à la description de semi-conducteurs inorganiques particulièrement le dioxyde de manganèse et leurs applications.

I. Piles à combustible

Avant d'aborder les piles à combustible biologiques, il est nécessaire de présenter le fonctionnement des piles à combustible. Une pile à combustible est définie comme un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique. Dans le domaine de la production d'électricité, la technologie la plus ancienne date du milieu du 19^{ème} siècle (Christian Friedrich Schoenbein et Sir William Robert Grove 1838-1845) [1]. Néanmoins, le développement des piles à combustible est resté limité jusqu'à la moitié du 20^{ème} siècle en raison de l'utilisation restreinte de l'électricité et de l'abondance de l'énergie fossile. Cependant, la croissance de la demande en électricité tout le long du 20^{ème} siècle a conduit au développement de sources d'énergie importantes capables de produire de l'électricité à l'échelle du mégawatt.

Dans le but de réduire notre dépendance aux énergies fossiles épuisables, une véritable course au développement de nouvelles sources d'énergie renouvelables et non polluantes s'est engagée. L'un des objectifs du Grenelle de l'environnement (lancé en 2007) est de transformer le paysage énergétique français pour qu'au moins 20 % de la production d'énergie devienne d'origine renouvelable d'ici 2020. Une des conditions de réalisation de ce projet est le développement d'un réseau intelligent et décentralisé de distribution de l'énergie et la diversification des sources d'énergie renouvelable. Pour cela, le développement des piles à combustibles a considérablement évolué ces trente dernières années.

La figure I.1 présente le schéma de fonctionnement d'une pile à combustible. Le système est composé de deux électrodes séparées par un électrolyte. L'oxydation du carburant

(hydrogène, éthanol, méthanol...) a lieu à l'anode et la réduction du comburant, qui est principalement l'oxygène, a lieu à la cathode. Généralement les deux compartiments doivent être séparés par une membrane échangeuse d'ions car ils fonctionnent dans des conditions différentes. Les catalyseurs inorganiques utilisés (à base de platine par exemple) sont très peu spécifiques. Cependant, la séparation des compartiments est parfois insuffisante pour empêcher toute pollution d'une électrode à l'autre (réactions secondaires, empoisonnement des catalyseurs).

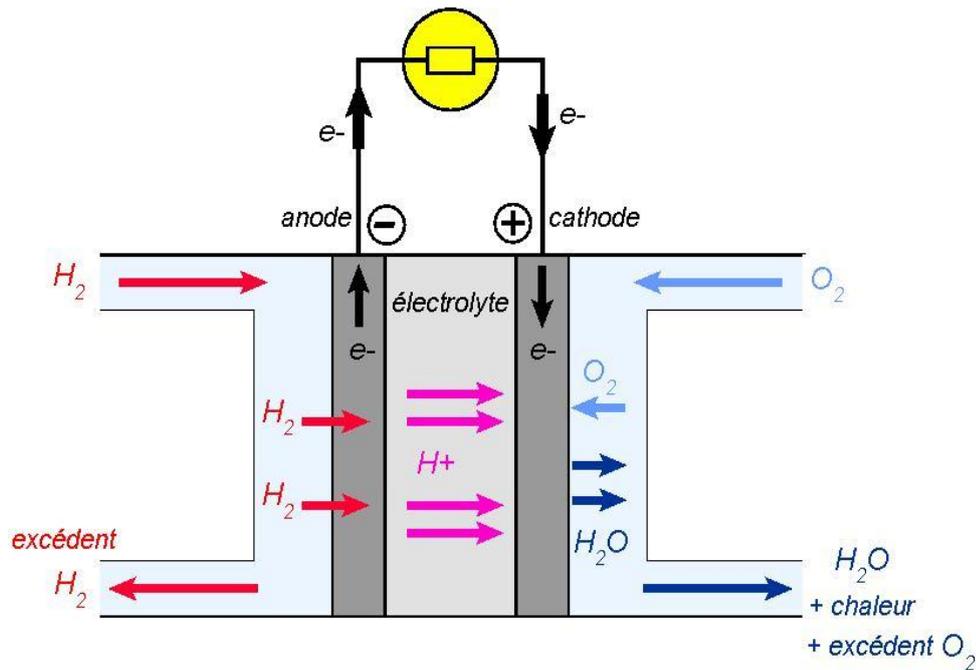


Figure I.1. Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible fonctionnant à partir de H_2 (carburant) et d' O_2 (comburant). Les deux électrodes sont séparées par une membrane ionique permettant l'échange d'ions [2].

Aujourd'hui, en fonction du combustible utilisé et de la température de fonctionnement, on distingue cinq principaux types de piles à combustible: les piles à combustible alcalines (AFC), les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC), les piles à acide phosphorique (PAFC), les piles à carbonate fondu (MCFC) et les piles à oxyde solide (SOFC) (tableau I.1).

Tableau I.1. Différentes technologies de piles à combustibles [3-6].

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Électrolyte	Solution KOH	Membrane à échange de protons	Membrane à échange de protons	Acide phosphorique	Mélange de Li_2CO_3 et de KCO_3 fondu dans une matrice LiAlO_2	Oxyde de zircon stabilisé ZrO_2 et yttrium Y_2O_3
Type de charge transférée	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Température de fonctionnement (en °C)	<100	60-120	60-120	160-220	600-800	600-1 000
Combustible	H_2	H_2	Méthanol	H_2	H_2 produit à partir d'hydrocarbures	H_2 et CO produit à partir d'hydrocarbures
Oxydant	O_2	Air	Air	Air	Air	Air

II. les polymères organiques conducteurs

II.1. Généralité sur les polymères organiques conducteurs

Depuis la découverte du premier polymère conducteur intrinsèque à la fin des années 70, les polymères conducteurs ont attiré une attention considérable. En effet, Alan J. Heeger, Alan G. Macdiarmid et Hideki Shirakawa [7] ont démontrés en 1977 que le poly (acétylène) de haut poids moléculaire et à faible teneur en défauts, peut être transformé en un polymère métallique grâce à un simple dopage redox. Cette importante découverte a initié une recherche intense sur les polymères conjugués dans leurs états conducteurs, puis à conduit à l'attribution du prix Nobel de chimie de 2000 pour ces trois chercheurs [8-10].

Pour qu'un polymère organique puisse conduire l'électricité, il doit comporter un système d'alternance de simples et de doubles liaisons entre atomes de carbone le long de la chaîne macromoléculaire (permettant la délocalisation des électrons π sur la totalité de la chaîne). La plupart du temps, les liaisons concernées sont des liaisons carbone-carbone mais il peut y avoir d'autres types de liaisons chimiques comme celles carbone-azote (par exemple, la polyaniline) et parfois, des doublets libres présents sur certains atomes (oxygène, soufre, azote) peuvent jouer un rôle dans la délocalisation des électrons ce qui est le cas, par exemple du polypyrrole. Encore, Il doit être « dopé », ce qui consiste à enlever des électrons « par oxydation » ou à en ajouter « par réduction ». Ces trous ou électrons supplémentaires peuvent

se déplacer tout le long de la chaîne qui devient ainsi conductrice d'électrons dont la conductivité peut être modulée et peut varier selon les cas de celle d'un matériau isolant ($<10^{-10}$ S.cm $^{-1}$), à celle d'un semi-conducteur ($\sim 10^{-5}$ S.cm $^{-1}$) jusqu'à celle d'un matériau conducteur ($> 10^4$ S.cm $^{-1}$) proche de celle du cuivre ($5 \cdot 10^5$ S.cm $^{-1}$) [11].

Une étape importante dans le développement des polymères conducteurs s'est produite en 1979 quand Diaz et al. [12] ont montré que les films de polypyrrole synthétisés par électropolymérisation présentaient une conductivité électrique élevée et une bonne homogénéité. La polymérisation électrochimique a été rapidement appliquée à d'autres composés aromatiques tels que les thiophènes [13,14], les anilines [15-17]...etc.

Depuis le polyacétylène développé par Shirakawa, de nombreux autres polymères conjugués ont été synthétisés. Les plus courants sont la polyaniline, le polypyrrole, le polythiophène et ses dérivés et le polyparaphénylène (figure I.2). Cette liste n'est pas exhaustive, chaque monomère pouvant être modifié par greffage de fonctions. Les polymères conservent alors leur conjugaison, mais leurs propriétés peuvent être modifiées.

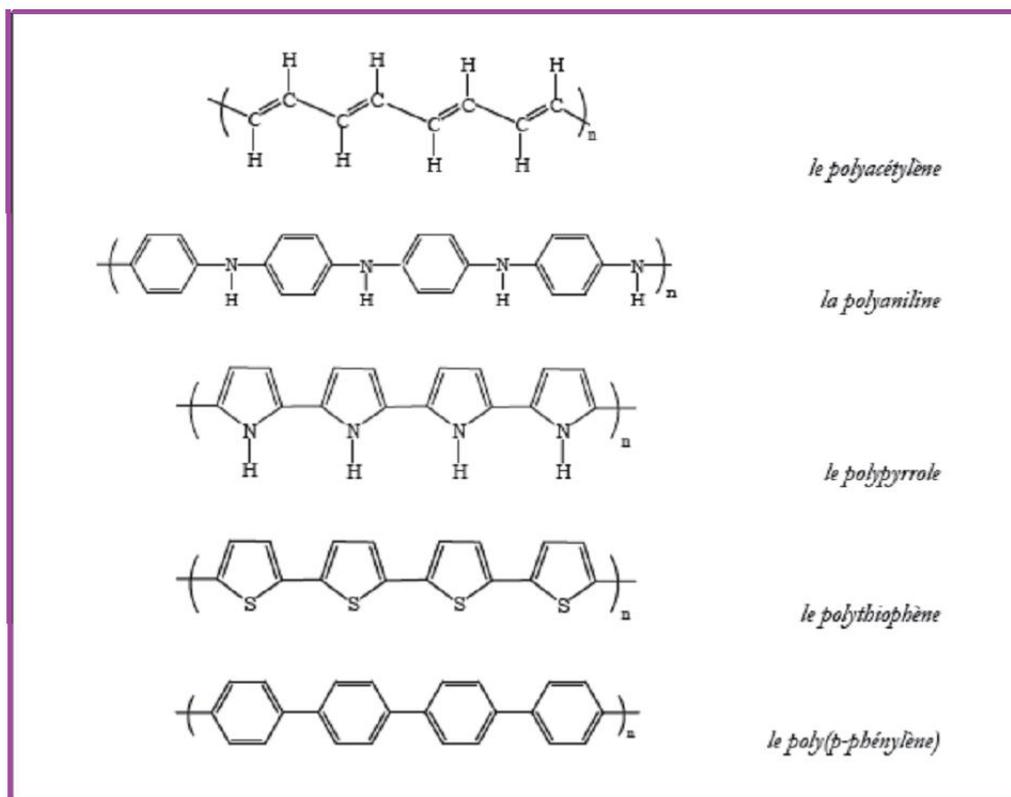


Figure I.2. Structures chimiques des polymères conducteurs les plus courants [18].

II.1.1. Principaux polymères conducteurs

A la suite de ces premiers travaux effectués sur le PAC, les recherches se sont orientées sur le développement de nouvelles familles de polymères conducteurs électroniques stables en atmosphère ambiante. Rapidement, d'autres polymères conjugués ont pris la relève: le polyparaphénylène (PPP), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) ou encore la polyaniline (PANI). Malheureusement ces nouveaux systèmes n'atteignaient jamais la conductivité électrique du PAC dopé. Au cours de ces deux dernières décennies, les efforts de recherche ont porté (1), d'une part sur l'ingénierie et la synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques, optiques et la mise en œuvre (solubilité en particulier), ainsi que l'amélioration de la tenue au vieillissement. (2), D'autre part sur la compréhension des mécanismes fondamentaux de transport dans les polymères conjugués au sens large (Figure I.3).

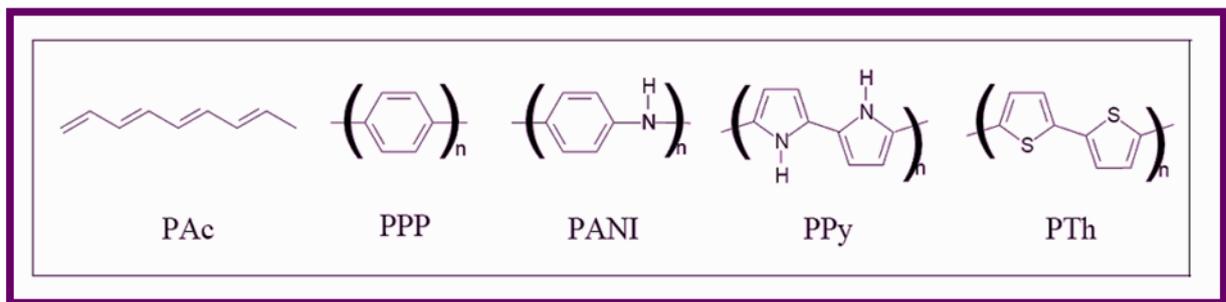


Figure I.3. Représentation des principaux polymères organiques conducteurs conjugués.

II.1.2. Types de polymères conducteurs

a) Polymères conducteurs électroniques

Suivant le déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins grande de la substance, il existe deux types:

➤ Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués d'une matrice de polymère isolant mélangée à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou de carbone. On obtient alors un polymère dit (chargé), la conduction étant assurée par la percolation des particules introduites. Les valeurs de conductivité, limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère «hôte», sont de l'ordre de 10 S.cm^{-1} [19,20].

➤ Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Les polymères conducteurs intrinsèques sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons π fortement délocalisés. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de l'électricité de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans les polymères pour assurer la neutralité électrique [21].

b) Polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes du type polymères/sels. La conduction est assurée par des ions nobles. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvataion du sel et une bonne mobilité des macromolécules [22].

II.1.3. Conductivité des polymères organiques conducteurs

Les mécanismes de conduction dans les polymères conjugués sont différents de ceux des semi-conducteurs classiques. Lorsqu'une charge est introduite sur la chaîne (soit par dopage, soit par injection via un champ électrique), celle-ci se déforme du fait du fort couplage entre électrons et phonons, conduisant à des états localisés. Ces états sont des défauts appelés polarons. Ainsi, un ou plusieurs niveaux d'énergie apparaissent dans la bande interdite sur lesquels l'électron ou le trou viennent se placer. La conduction se fait ensuite par sauts successifs d'un état localisé à un autre, le long de la chaîne carbonée mais aussi entre celles-ci, les défauts structuraux dans les films de polymères sont nombreux, ce qui explique des valeurs faibles pour la mobilité des porteurs par rapport aux semi-conducteurs classiques. Elles sont comprises entre 10^{-1} et 10^{-8} $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, en comparaison aux valeurs pour les semi-conducteurs classiques comprises entre 10^3 et 10^6 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

La conductivité dépend de la mobilité et du nombre de porteurs de charge dans le matériau organique. Les conductivités des polymères conjugués non dopés sont comprises entre 10^{-7} et 10^{-11} S cm^{-1} à température ambiante. Ces valeurs sont faibles à cause du petit nombre de porteurs présents. Le dopage peut augmenter de façon conséquente le nombre de porteurs (dépend de la méthode de dopage utilisée), en revanche, les polymères dopés ne sont

généralement pas ceux possédant les meilleures mobilités car les dopants ont tendance à éloigner les chaînes macromoléculaires et à introduire du désordre. Malgré cela, les conductivités atteintes grâce au dopage sont généralement de plusieurs centaines de $S\text{ cm}^{-1}$. La figure I.4 situe la conductivité des polymères organiques.

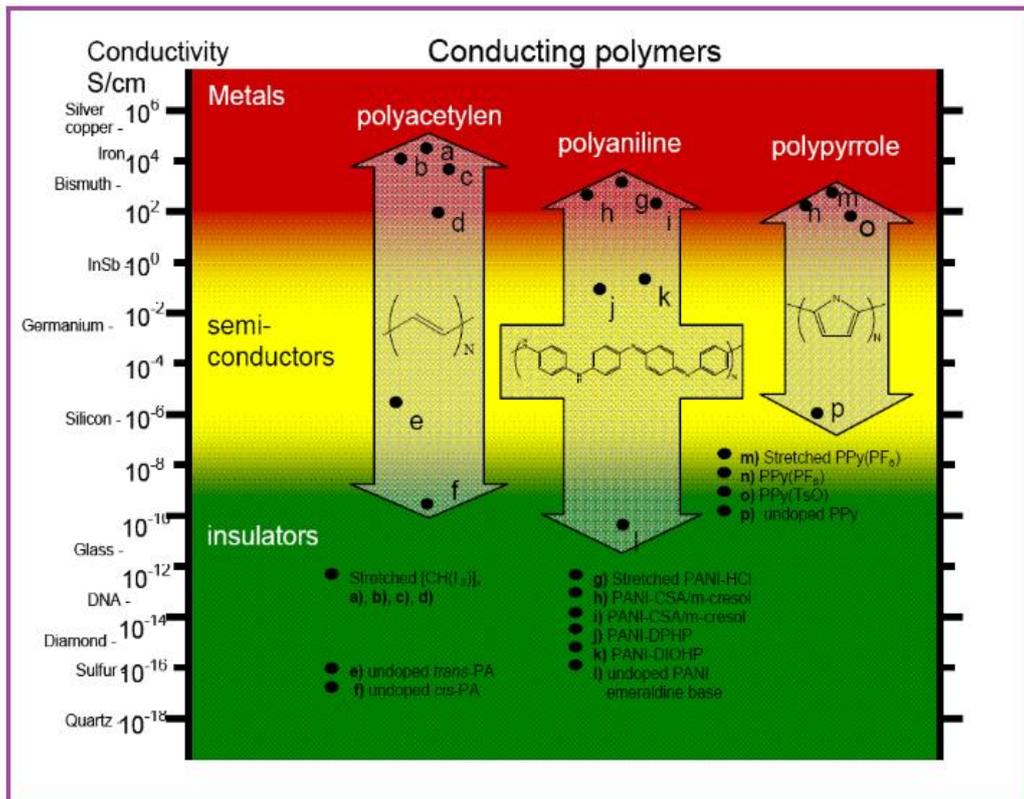


Figure I.4. Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs.

II.2. Le polypyrrole

II.2.1. Historique

Le pyrrole a été découvert par le chimiste allemand Friedlieb Ferdinand Runge en 1834. Il fut découvert dans les huiles empyreumatiques issues de la distillation sèche des os, il a mis en évidence un composé contenu dans le goudron devenant rouge au contact de l'acide chlorhydrique. En 1857, le pyrrole a été isolé par distillation pour la première fois par T. Anderson [23] mais sa formule exacte a été élucidée en 1870 par Bayer et Emmerling [24]. En 1916, Angeli et Alessandri [25] ont réalisé la première polymérisation du pyrrole par voie chimique en mélangeant du pyrrole avec du peroxyde d'hydrogène, oxydant fort, dans l'acide acétique. Le polypyrrole obtenu était très oxydé et peu conducteur. Par voie électrochimique, la première polymérisation du pyrrole, dans l'acide sulfurique $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, a été rapportée par Dall'Olio et al. [26] en 1968. Depuis, ce polymère est utilisé ou étudié pour ses propriétés physicochimiques, électrochimiques, électriques et optiques.

II.2.2. Méthode de Synthèse de polypyrrole

La synthèse du polypyrrole peut être réalisée chimiquement ou électrochimiquement [27]. La méthode chimique conduit fréquemment à l'obtention d'un polymère poudreux peu conducteur et peu soluble. En revanche, la polymérisation électrochimique permet d'obtenir des films d'épaisseur variable (quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres) dotés d'une meilleure conductivité.

a) Polymérisation par voie chimique

Le pyrrole, en présence d'acide chlorhydrique ou d'eau oxygénée acidifiée, permettait d'obtenir du "noir de pyrrole". Il s'agit d'un produit contenant d'importantes quantités d'oxygène mais peu conducteur.

Le polypyrrole est généralement obtenu en présence d'oxydants minéraux tels que des sels issus des métaux de transition (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Ag^+) ou des persulfates d'ammonium dans différents milieux aqueux ou organiques (eau, alcool, benzène, chloroforme, etc.) [28]. Des oxydants organiques comme la chloranile ont également été utilisés. Le matériau obtenu se présente sous forme de poudre noire insoluble.

L'usage des oxydants minéraux tels que les sels ferriques ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , etc.) a permis de former le polypyrrole et ses dérivés par oxydation chimique du monomère sous atmosphère d'argon et sous une température de $0\text{ }^\circ\text{C}$ dans divers milieux organiques et aqueux [29]. Les polymères obtenus sont stables et montrent une bonne réversibilité des processus de dopage et de dédopage. Une conductivité de l'ordre de $20\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a été mesurée par Mermilliod dans le cas du polypyrrole [30]. Cependant leurs propriétés physiques, leur morphologie, et leurs caractéristiques électrochimiques dépendent fortement de la nature de l'oxydant utilisé. La polymérisation chimique du polypyrrole a été aussi effectuée dans des milieux micellaires aqueux contenant un tensioactif. Les polymères obtenus dans ces milieux ont en général une conductivité et des propriétés mécaniques plus intéressantes que ceux formés en milieux organiques ou aqueux.

Plusieurs méthodes et techniques d'analyse ont été utilisées pour déterminer les mécanismes «complexes» de polymérisation du pyrrole, toutefois on peut en donner un schéma simplifié correspondant à deux réactions de polymérisation du pyrrole en présence de FeCl_3 et CuCl_2 [31].

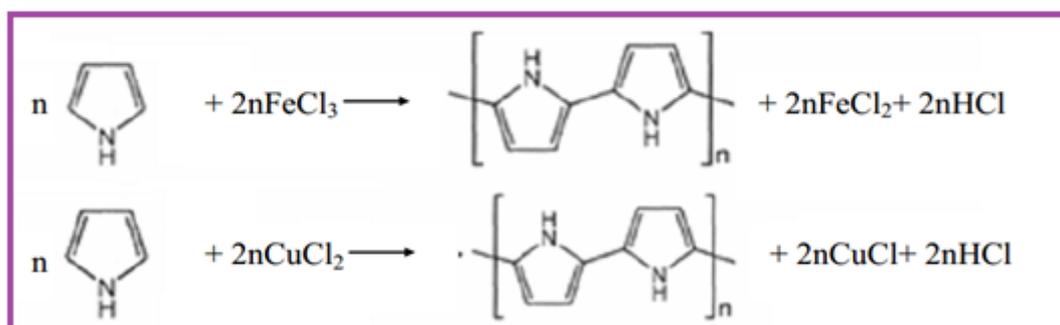


Figure I.5. Deux réactions de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique.

b) Polymérisation par voie électrochimique

Le mécanisme d'électrosynthèse du pyrrole, décrit dès 1979 par Diaz et al [32], fait intervenir un radical lors de la croissance du polymère. A la surface de l'électrode, le monomère est oxydé en un radical cation (figure I.6) dont le couplage radicalaire, suivi de l'élimination de 2 protons (-2H^+), conduit au dimère du pyrrole. Ce dernier s'oxyde légèrement plus facilement que le monomère selon le même mécanisme.

La longueur de l'oligomère formée augmente, devenant insoluble à partir d'une certaine longueur de chaîne, précipite alors sur la surface de l'électrode. La structure exacte

du polypyrrole, comme pour tout polymère en général, est difficile à déterminer. Il en résulte que la synthèse de films de polypyrrole ayant des propriétés spécifiques demeure un travail empirique [33].

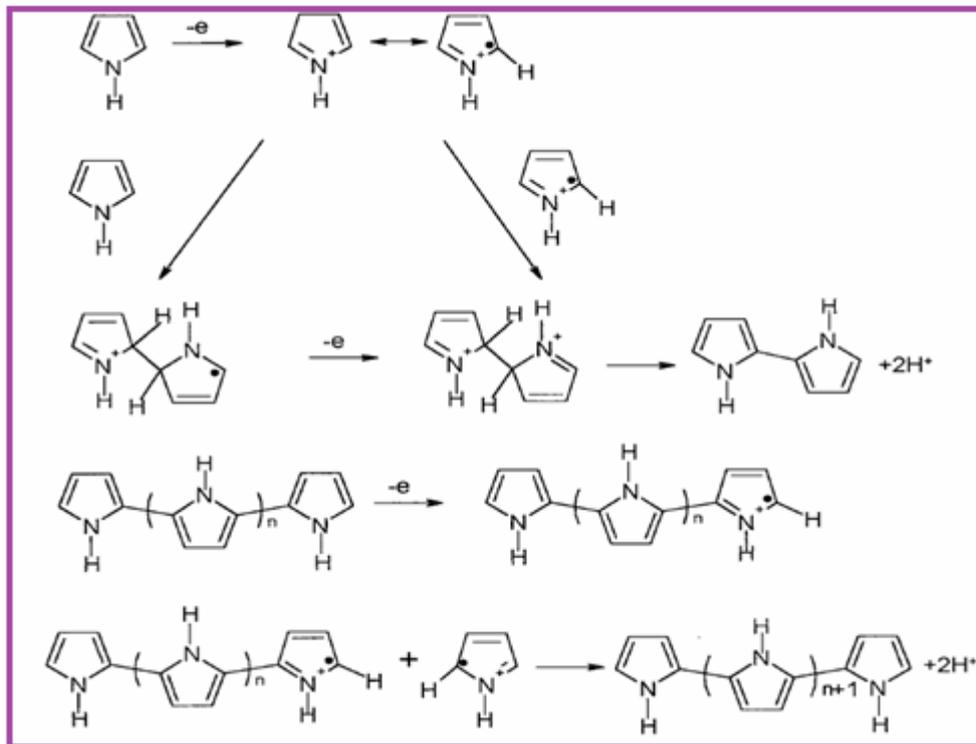


Figure I.6. Mécanisme d'électropolymérisation du pyrrole.

II.2.3. Principales applications de polypyrrole et ses dérivés

Depuis la découverte des polymères conducteurs, les chercheurs travaillent d'une part à maîtriser la mise en œuvre de ce nouveau matériau et d'autre part à développer les applications industrielles.

➤ Transistors à effet de champ (Field Effect Transistor FET)

Un transistor est un composant électronique à trois électrodes : la grille, la source et le drain. Le passage du courant est contrôlé par le potentiel appliqué à la grille qui détermine l'intensité du courant qui passe entre la source et le drain. En modulant ce potentiel, il est possible de fixer l'état passant (ON) ou bloquant (OFF) du transistor, par la modification de la conduction du matériau semi-conducteur (ici le polymère conjugué) au cœur du dispositif. Dans une configuration classique [34], la grille est déposée sur un substrat et est séparée de la

couche active (semi-conducteur) de la source et du drain par une fine couche d'isolant (Figure I-7).

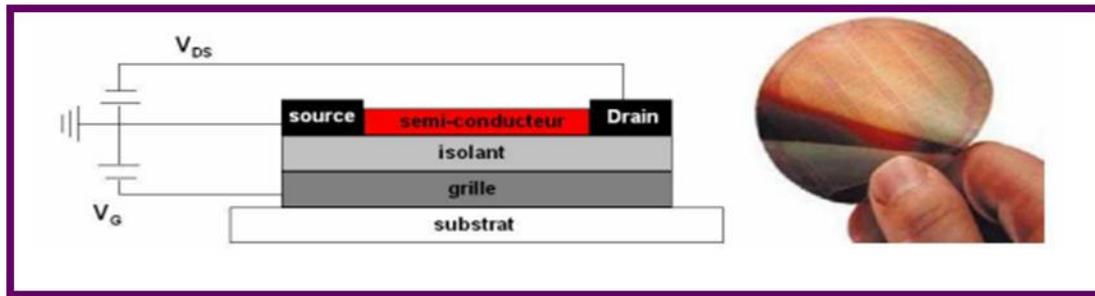


Figure I.7. Schéma d'un transistor à effet de champ (gauche). Photographie d'un wafer souple sur lequel sont intégrés 326 transistors et 300 interconnexions verticales.

➤ Diodes électroluminescentes (PLED Polymer Light Emitting Diode)

Une diode électroluminescente est un dispositif donnant lieu à une émission de lumière lorsqu'on lui applique une tension générant un courant dans le matériau. Plusieurs polymères possèdent la capacité d'émettre de la lumière suite à une excitation électrique, pour en citer quelques-uns, le poly(thiophène), le poly(p-phénylène) [35]. La plus simple diode à base de polymères conjugués est constituée d'une anode semi transparente, souvent de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO : Indium Tin Oxide) recouverte d'une couche de poly (éthylène-dioxythiophène) mélangé à du polystyrène sulfonate (PEDOT : PSS) sur laquelle est déposé le polymère électroluminescent et enfin la cathode (métallique et réfléchive) souvent en aluminium ou calcium (Figure I.8).

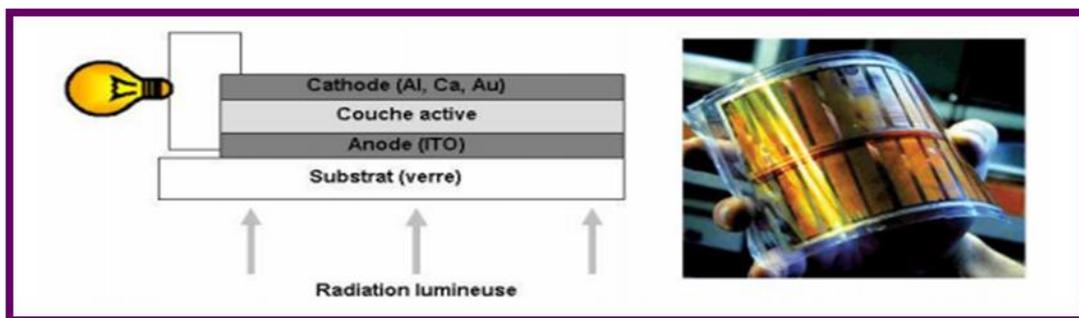


Figure I.8. Schéma d'une diode électroluminescente (gauche). Photographie d'une diode électroluminescente à base de polymère.

➤ Cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques fonctionnent selon le principe inverse de la diode électroluminescente, c'est-à-dire qu'elles absorbent de la lumière pour produire de l'électricité. La structure des cellules solaires à base de polymères conjugués est identique à celle des diodes (Figure I.9), la couche active est placée entre deux électrodes. L'anode (ITO) est l'électrode transparente au rayonnement incident, son rôle va être de collecter les trous, tandis que la cathode, de type métallique, est l'électrode collectrice d'électrons, elle est généralement en Al, Ca ou Au [36].

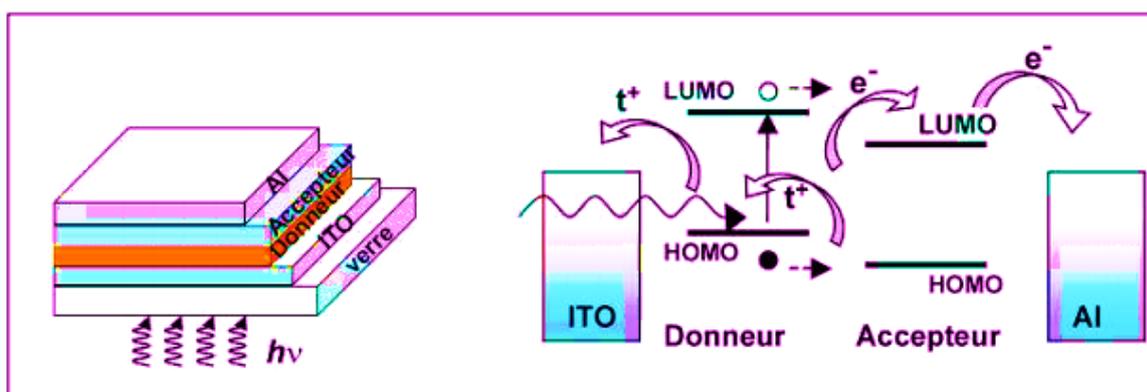


Figure I.9. Schéma d'une cellule photovoltaïque à base de polymères conjugués [36].

➤ Stockage d'énergie

L'habilité des polymères conducteurs à basculer d'un état redox à un autre a initié leur utilisation dans les batteries rechargeables [37]. Les premiers prototypes commerciaux mettant en œuvre des polymères conducteurs utilisaient des systèmes Li/PPy [38] ou Li/PANI [39]. Ces dernières années, des recherches ont été menées afin de proposer de nouveaux matériaux cathodiques pour les batteries lithium. Un dépôt de poly (terthiophène) fonctionnalisé par des fullerènes fut proposé à titre d'exemple [40]. De bons résultats ont été obtenus par des revêtements poly (1,2-di(2-thienyl)ethylene) ou autres polythiophènes substitués. Les problèmes majeurs de ces dépôts organiques dans ces applications sont une stabilité insuffisante suite à plusieurs cycles ainsi qu'un fort taux de décharge. Des résultats encourageants furent obtenus récemment lors de l'utilisation de ces polymères en tant que couche protectrice anodique dans des piles à combustible [41,42]. Néanmoins, les conditions sévères régnant dans de tels systèmes tendraient à faire douter d'une bonne stabilité de ces dépôts organiques sur une période d'utilisation prolongée. Leur utilisation en tant que

matériaux d'électrode dans des condensateurs ou super condensateurs a été aussi investiguée [43]. De telles applications font appel à des matériaux permettant une charge et une décharge rapides, ainsi qu'une haute capacitance. La bonne conductivité ionique au sein des polymères conducteurs permet de tendre vers ces caractéristiques, notamment vers un fort taux de décharge.

III. Le dioxyde de manganèse

Le manganèse est un élément chimique réactif, présent majoritairement sous forme ionique Mn^{2+} très mobile, ou sous forme oxydée (trivalent et tétravalent, pentavalent, hexavalent et heptavalent). La teneur moyenne de l'écorce terrestre en manganèse est de 0,12 % (en masse) [44]. Dans les minerais, il est souvent associé au fer. Ces deux éléments ayant une structure électronique très proche dans les géomatériaux (essentiellement divalent et trivalent), ils ont des propriétés chimiques similaires. Les oxydes de manganèse, composés stables, sont des minéraux noirs assez communs sur terre. Le manganèse se présente sous différents minerais : sous forme d'oxyde ou hydroxyde (pyrolusite MnO_2 , hausmannite Mn_3O_4 , manganite $MnOOH$, ...etc.), sous forme de carbonate (rhodocrosite, $MnCO_3$) ou encore de silicate (rhodonite $MnSiO_3$, braunite Mn_7SiO_2). Tous ces minéraux ont une grande stabilité thermodynamique [45].

III.1. Variétés allotropiques de dioxyde de manganèse

Il existe des oxydes de manganèse de composition simple contenant exclusivement de l'oxygène et du manganèse, et d'autres peuvent contenir différents cations étrangers (Ba, Ca, Co, K, Pb, Na, Mg, Zn, Al, Li) ainsi que des molécules d'eau dans le cas de structure à large tunnel ou en couche

III.1.1. Structure Compacte

Parmi les oxydes ayant cette structure on distingue l'akhtenskite ϵ - MnO_2 , la bixbyite Mn_2O_3 ou $(Fe, Mn)_2O_3$ [46] illustrée sur la Figure I.10. Dans cette dernière, deux types d'octaèdres de Mn^{3+} (distingués par la distance Mn-O) sont reliés par les sommets, pour former une structure complexe. L'oxyde pur MnO_3 est une phase synthétique pouvant être obtenue par traitement thermique du manganite et de la pyrolusite. A noter que le degré d'oxydation du Mn est III et celui de Fe est III. Le système cristallin de cet oxyde est orthorhombique ou cubique (figure. I.10).

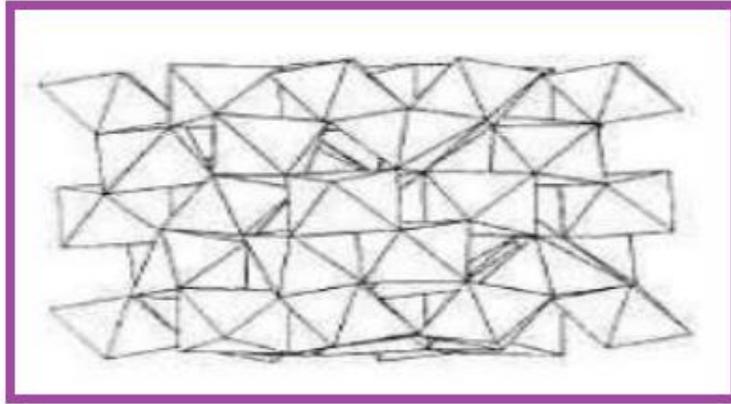


Figure I.10. Structure cristallographique de la bixbyite.

II.1.2. Structure de type "Tunnel"

a) Pyrolusite

La pyrolusite est de formule $\beta\text{-MnO}_2$, son nom vient du grec: «pyros». Sa structure est de type rutile, les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes parallèles à l'axe c . Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de section (1×1) , un octaèdre ($2,2 \text{ \AA}$) de côté (Figure I.11). Tous les octaèdres sont équivalents, la moyenne de la distance Mn-O est de $1,88 \text{ \AA}$. Le paramètre de maille c ($2,87 \text{ \AA}$) représente la distance interatomique Mn-Mn. La structure est basée sur un réseau hexagonal compact d'oxygènes. Le groupe d'espace de la pyrolusite est P/mnm , et les valeurs des paramètres structuraux sont : $a = b = 4,404 \text{ \AA}$, $c = 2,873 \text{ \AA}$ [47,48]. Le degré d'oxydation du Mn est 4^+ . Le système cristallin de la pyrolusite est quadratique et Réduite sous forme de poudre sa couleur noire [49]

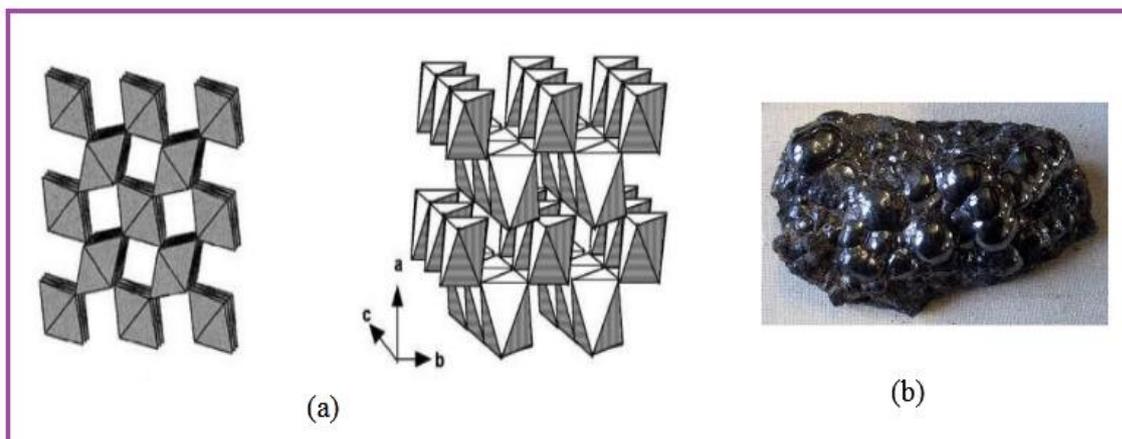


Figure I.11. (a) Structure cristallographique de la pyrolusite et (b) sa morphologie.

b) Ramsdellite

La ramsdellite $R\text{-MnO}_2$ est un composé polymorphe de la pyrolusite, cet oxyde possède des tunnels de section (1×2) et une symétrie orthorhombique (Figure I.12). Seules la ramsdellite et la pyrolusite sont des composés stœchiométriques, dits simples [49]

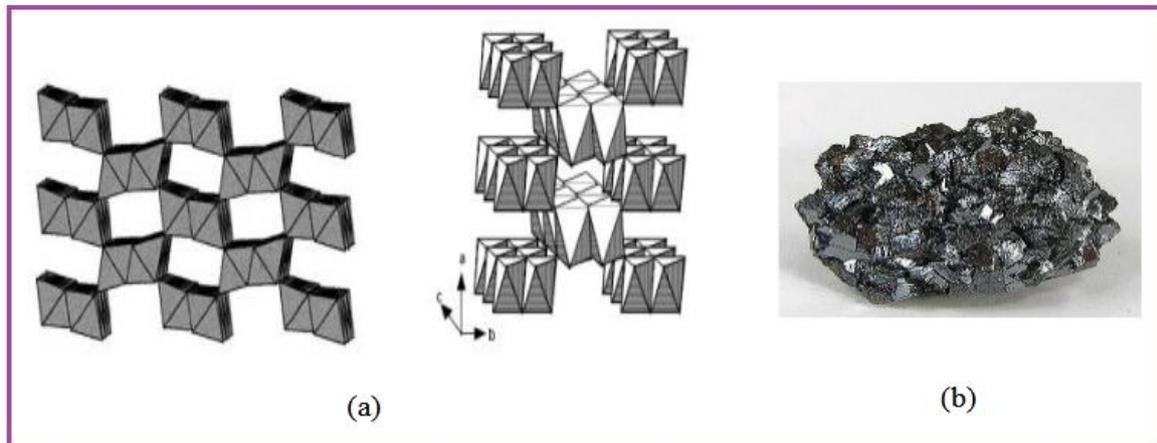


Figure I.12. (a) Structure cristallographique de la ramsdellite, (b) sa morphologie.

c) Nsutite

La nsutite $\gamma\text{-MnO}_2$ ou NMD « Natural Manganèse Dioxyde » est également un polymorphe constitué d'une intercroissance de pyrolusite et de ramsdellite. Les segments sont alternés selon une certaine périodicité (Figure I.13). Ces deux minéraux sont considérés comme rares mais peuvent se trouver en mélange avec la pyrolusite ou d'autres oxydes [49]. La nsutite ou, est un minéral très répandu à travers le monde. Dans tous les cas, les intercroissances sont telles qu'elles induisent une phase non stœchiométrique MnO_{2-x} , [50]. La proportion de l'une et l'autre phase est variable suivant la provenance du minerai. De ce fait, on constate des valeurs de x très variable ($0 < x < 0,1$). Ce matériau est le plus étudié du fait de son abondance et de ses propriétés électrochimiques [51].

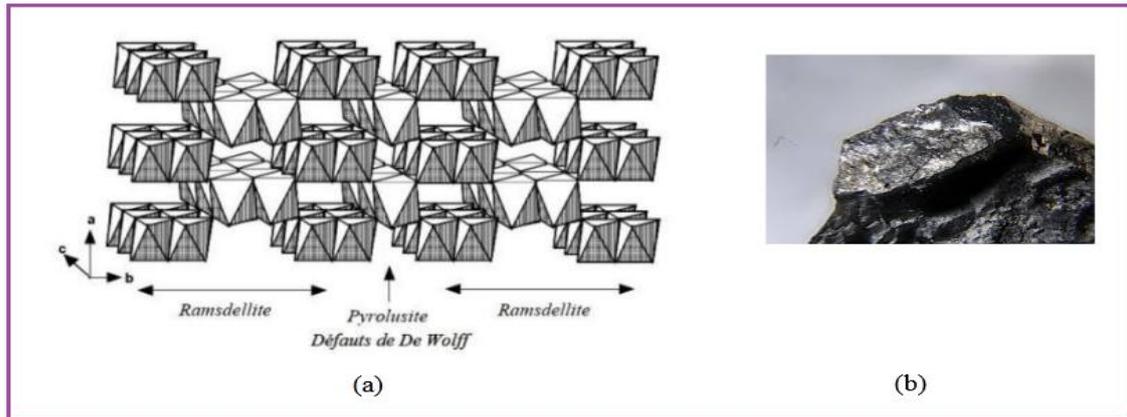


Figure I.13. Structure cristallographique de γ - MnO_2 , (b) sa morphologie.

III.2. propriétés principales du dioxyde de manganèse

a) Propriétés chimiques et électrochimiques

Le dioxyde de manganèse présente les propriétés chimiques suivantes [52,53], le dioxyde de manganèse, de masse molaire $86,94\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, existe sous au moins 6 variétés allotropiques, avec des formes cristallines et des états d'hydratation différents lesquelles sont illustrée dans le Tableau I.2.

Le dioxyde de manganèse est utilisé comme cathode dans les piles salines ou alcalines, en présence de carbone (graphite naturel ou noir d'acétylène) quiaugment la conductivité électrique [54].

Tableau I.2. Structures cristallines des oxydes de manganèse [55].

Type	Structure cristalline, description
MnO	Sel de roche, cubique face centrée
Mn ₂ O ₃ (bixbyite)	Cubique centré
Mn ₃ O ₄ (hausmannite)	Spinnelle, tétragonale
α - MnO ₂ (psilomelane)	monoclinique
β - MnO ₂ (pyrolusite)	Structure rutile
β - MnO ₂ (ramsdellite)	Proche de structure rutile
γ - MnO ₂ (nsutite)	Enchevêtrement irrégulier de couches de pyrolusite et ramsdelite
η - MnO ₂	Variante de γ - MnO ₂
δ - MnO ₂ (phylломanganate)	birnessite
ϵ - MnO ₂	Regroupement hexagonal d'anions avec Mn ⁴⁺ statistiquement répartis sur la moitié des interstices octaédriques disponibles

b) Propriétés magnétiques

Les dioxydes de manganèse sont des éléments paramagnétiques à cause de l'existence de trois électrons célibataires sur la sous couche 3d de l'ion Mn^{4+} . L'étude des propriétés magnétiques des dioxydes de manganèse montre que la susceptibilité magnétique peut être utilisée pour identifier les différents types de MnO_2 . Un classement par ordre décroissant de la susceptibilité paramagnétique est donné selon l'ordre suivant [56,57]:

$$\sigma\text{-}MnO_2 > \gamma\text{-}MnO_2 > \alpha\text{-}MnO_2 > \beta\text{-}MnO_2$$

c) Propriétés physiques

Les dioxydes de manganèse sont des semi-conducteurs. La conductivité électrique croît avec l'augmentation de la température selon la relation:

$$\sigma = A \cdot \exp(-B/T)$$

A : constante,

σ : conductivité,

T : température,

B : induction magnétique,

La conductivité augmente exponentiellement quand la teneur en eau présente dans la structure cristalline de MnO_2 diminue [56,57].

III.3. Les domaines d'application du dioxyde de manganèse

Le MnO_2 attire de plus en plus l'intérêt scientifique comme matériau peu coûteux et non toxique pour des applications potentielles dans la dépollution, les systèmes de stockage d'énergie et comme capteur pH.

- Systèmes de stockages d'énergie

L'utilisation principale du dioxyde de manganèse reste celle destinée à l'industrie des piles notamment les piles alcalines 1,5 V. Ce type de piles a une durée de vie plus longue que celle des piles Leclanché plus connues sous le nom de piles salines ou piles sèches. Le dioxyde de manganèse ($Li\text{-}MnO_2$) est aussi utilisé dans les piles primaires au lithium commerciales. Leur Tension délivrée varie de 1,5 à 3,7 V soit plus du double de celle délivrée par les piles salines et alcalines. Elles sont de consommation courante, utilisées

dans les appareils électroniques, les appareils photos,etc. Les applications des batteries secondaires au lithium concernent le marché des portables électroniques de grande consommation à savoir le téléphone, l'ordinateur,....etc. [58].

IV. Matériaux composites d'électrode

Il existe différentes familles de matériaux: les métaux, les plastiques, les composites, etc. Les matériaux composites ne sont pas une nouveauté, ils ont tous temps été utilisé par l'homme, citons par exemple le bois, le béton et le béton armé.

IV. 1. Définition

Les composites en polymères conducteurs contenant des métaux de transition ou des nanoparticules d'oxyde à l'intérieur de leur matrice ont attiré une attention considérable au cours des dernières années en raison de leurs applications possibles comme matériaux catalytiques, couches actives en dispositifs du stockage de l'énergie, en microélectronique et les capteurs chimiques et pour la protection contre la corrosion. Il a été trouvé que la conductivité et la sensibilité du polypyrrole peuvent être très améliorées par insertion de particules métalliques dans la matrice du polymère pour former un composite métal/polymère.

Ces matériaux combinent des propriétés de chaque composant et acquièrent souvent de nouvelles propriétés [59]. Pour la synthèse des composites polymère/métal [60]. L'électrodéposition est une technique efficace et largement utilisée, en raison du faible coût et la facilité d'utilisation, pour la préparation des particules du métal dans la couche du polymère conducteur ayant des applications potentielles dans la réalisation de nouveaux matériaux de haute technologie avec des propriétés spécifiques comme l'augmentation de la conductivité.

Les méthodes électrochimiques les plus utilisées pour la synthèse des matériaux composites sont :

- le dépôt électrolytique du polymère et des particules métalliques de deux solutions séparées (l'une contenant le monomère et l'autre que le sel métallique) [61].
- l'électroxydation du monomère dans une solution colloïdale contenant des particules métalliques [62].
- L'électrodéposition successive de deux composants indépendamment d'une solution est également possible [63].

IV.2. Les différents types composites

On distingue deux types de matériaux composites :

- Les matériaux composites de “grande diffusion” : ces propriétés mécaniques sont plus faibles mais son coût est compatible avec une production en grande série.
- Les matériaux composites de “hautes performances” qui présentant des propriétés mécaniques spécifiques élevées et un coût unitaire important. Ce type de matériaux composites est souvent employé en aéronautique et dans le domaine spatial.

Il existe aujourd’hui un grand nombre de matériaux composites que l’on classe généralement en trois familles en fonction de la nature de la matrice :

- les composites à matrices organiques (CMO) qui constituent, de loin, les volumes les plus importants aujourd’hui à l’échelle industrielle ;
- les composites à matrices céramiques (CMC) réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme le spatial, le nucléaire et le militaire, ainsi que le freinage (freins carbone) ;
- les composites à matrices métalliques (CMM) [64].

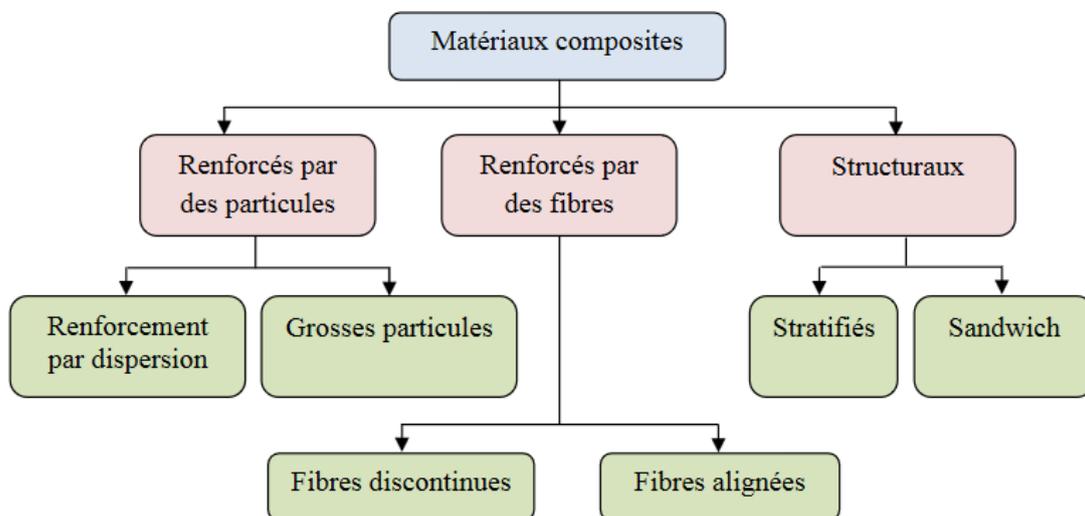


Figure I.14. Classification schématique des différents types de composites.

Références bibliographiques

- [1] L. Carrete, K. A. Friedrich, K. U. Stimming 1 (2001) 5.
- [2] R. A. Bullen, T. C. Arnot, J. B. Lakeman and F. C. Walsh, *Biosensors and Bioelectronics* 21 (2006) 2015.
- [3] G. T. R. Palmore, *Fundamentals, Experimental Techniques and Application*. Bartlett, P., Ed. John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, England, (2008) 359.
- [4] M.C. Steil, F. Thevenot and M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 390.
- [5] C. Xia and M. Liu, *Solid State Ionics*, 144 (2001) 249.
- [6] X. Zhang, S. Ohara, R. Maric, K. Mukai, T. Fukui, H. Yoshida, M. Nishimura, T. Inagaki and K. Miura, *J. Power Sources*, 83 (1999) 170.
- [7] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J.Chem. Soc., Chem. Commun.* 16 (1977) 578.
- [8] A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2591.
- [9] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2581.
- [10] H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2574.
- [11] R. S. Kohlman, A. J. Epstein, *Handbook of Conducting Polymers*. Marcel Dekker, inc. ed, ed. second. (1998), New York.
- [12] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 14 (1979) 635.
- [13] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* 135 (1982) 173.
- [14] L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, 12 (2000) 481.
- [15] A. F. Diaz, J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.* 111 (1980) 111.
- [16] M. Angelopoulos, G. E. Asturias, S. P. Ermer, A. Ray, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, M. Akhtar, Z. Kiss, A. J. Epstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 160 (1988) 151.
- [17] E. M. Genies, A. A. Syed, C. Tsintavis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1 (1985) 181.
- [18] H. Pages, optimisation des propriétés électro-optiques de polymères conducteurs pour des dispositifs électrochromes flexibles à signature infrarouge contrôlable, Thèse de Doctorat, Université François Rabelais Tours (France), (2001) 32.
- [19] J. D. Roberts, M.C. Caserio, J. M. Conia, *Chimie organique moderne*, (ed) inter-Edition, Paris ; 27 (1967) 675.
- [20] R. Koner et M. Diarmid, *Des plastiques conducteurs*, Pour la science ; (1988) 56.
- [21] V. Patapov et Tatarintchik, *Chimie organique*, ed. Mir, Moscou; (1976).
- [22] S. Etienne, L. David; *Introduction à la physique des polymères*, Dunod, Paris; (2002).

- [23] T. Anderson, Transactions of the Royal Society of Edinburgh. (1857) 21.
- [24] A. Baeyer, A. Emmerling, European journal of inorganic chemistry 3(1870).
- [25] A. Angeli, L. Alessandri, Gazz. Chim. Ital., 46 (1916) 283.
- [26] A. Dallolio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences, Serie C. (1968) 267.
- [27] M. Yurtsever, J. Chemistry 22 (1997) 87.
- [28] K. Nishio, M. Fijimoto, O. Ando, H. Ono, T. Murayana, J. Appl. Electr. Chem. 26 (1996) 425.
- [29] R. B. Bjorklend, B. Liedberg, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1986) 1293.
- [30] N. Mermilliod, J. Tanguy, F. Petiot, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 1073.
- [31] M. Quintin, Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nanocomposites, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I (France), (2006), p 9.
- [32] A. F Diaz et al, Journal of Electroanalytical Chemistry 121 (1981) 355.
- [33] J. Heinze, Topic in Current Chemistry book series, Electrochemistry IV, 152. (1990) 1.
- [34] C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters, D. M. Leeuw, Appl. Phys. Lett. 73(1998) 108.
- [35] D. Gebeyehu, C. Brabec, J. Sariciftci, N. S. Vangeneugden, D. Kiebooms, D. Vanderzande, F. Kienberger, H. Schindler, Synthetic Met. 125(2001) 279.
- [36] I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. Macdonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. M. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney, Nat. Mater. 5(2006) 328.
- [37] J. Niessen, U. Schroder, M. Rosenbaum, F. Scholz, Electrochemistry Communications 6 (2004) 571.
- [38] G. Mengoli, M. Musiani, M. Fleischmann, D. Pletcher, Journal of Applied Electrochemistry 14 (1984) 285.
- [39] M. Morita, S. Miyazaki, M. Ishikawa, Y. Matsuda, H. Tajima, K. Adachi, F. Anan, Journal of Power Sources 54 (1995) 214.
- [40] J. Chen, G. Tsekouras, D.L. Officer, P. Wagner, C.Y. Wang, C.O. Too, G.G. Wallace, Journal of Electroanalytical Chemistry 599 (2007) 79.
- [41] U. Schröder, J. Niessen, F. Scholz, Angewandte Chemie International Edition 42 (2003) 2880.
- [42] J. E. Benedetti, S. C. Canobre, C. P. Fonseca, S. Neves, Electrochimica Acta 52 (2007) 4734.
- [43] B. Adhikari, S. Majumdar, Progress in Polymer Science 29 (2004) 699.

- [44] B. Messaoudi, « Etude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques », Thèse de Doctorat d'état, Université de F.A-Sétif (2003).
- [45] Sinclair, W., McLaughlin, G.M., Ringwood, A.E. The structure and chemistry of a barium titanate hollandite-type phase. *Acta Crystallographica B*(1980) Vol.36, p.2913.
- [46] F. Moulai, « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO₂ massif et nanostructuré, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques de type commercial », Mémoire de Magister, Université F.A-Sétif (2010).
- [47] M. Makhloufi « l'élaboration et la caractéristique de matériaux nanostructurés, à savoir de Mn et le composite PPy /Ti en vue d'application aux générateurs électrochimiques et à la dépollution», Mémoire de Magister, Université de A.M-Bejaia (2016).
- [48] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, C. J. Howad, *Austral. J. Chem.* 46 (1993) 939.
- [49] J.E. Crystal structures of Manganese oxide minerals. *Catena supplement* 21 (1992) 51.
- [50] J. B. Fernandes, B. D. Dessai, V. N. Kamat Dalal, *J. Power Sources* 16 (1985) 1.
- [51] Y. Chabre, J. Pannetier, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 369 (1995) 97.
- [52] N. Cherchour, « Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications au stockage d'énergie et comme capteur pH », Thèse de Doctorat, en cotutelle entre l'Université de A.M-Bejaia et l'Université de Paris VI (2012).
- [53] INRS, Fiche Toxicologique N°52, Edition (1997).
- [54] V.S.Kolosnitsyn, E.A.Minnikhanova, E.V.Karaseva, Y.K.Dmitriev, M.M. Muratov, *Russian Journal Applied Chemistry* 78 (2005) 737.
- [55] M. Adrien, « Oxydes de manganèse et ses composites à base de nanotubes de carbone ou de graphène pour la réalisation de super condensateurs », Thèse de Doctorat, l'Université François – Rabelais de Tours (France) (2016).
- [56] K. Belhamel, « Matériaux d'électrode pour la synthèse électrochimique du dioxyde de manganèse », Mmoire de Magister, Université de F.A-Sétif (1994).
- [57] E.Chalmin«Cadastration des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur»,Thèse de Doctorat,Université Marnelavallée (2003).
- [58] N. Labbé, «L'hydrogène electrolytique comme moyen de stockage d'électricités pour systemes photovoltaïques isoless», Thèse de Doctorat, l'Ecole des Mines de Paris, (2006).
- [59] Y. Djeboun, Etude de la rupture en MODE I d'ouverture des matériaux composites, These de Doctorat,Université de M.K-Biskra,(2004).
- [60] D. Gay, *Matériaux Composites* 4^{ème} Edition, Hermès, (2009).

- [61] A. Alqudami, S. Annapoorni, P. Sen, R.S. Rawat, Synth. Met., 157 (2007) 53.
- [62] M. Grzeszczuk, P. Poks, Electrochim. Acta., 45 (2000) 4171
- [63] F. Chandezon, P. Reiss, Techniques de l'Ingénieur 22 (2004).
- [64] P. jaquinet, Utilisation des matériaux composites, Edition Hermès, paris, (1991).

Chapitre II

Procédure expérimentale et techniques de caractérisations

Nous décrivons dans ce chapitre la nature des produits chimiques, les et les cellules, utilisées au cours de ce travail. Nous présentons aussi les méthodes et les techniques expérimentales utilisées qui sont : la voltampérométrie cyclique (VC), la chronoampérométrie et La spectroscopie d'impédance la spectroscopie UV-Vis et MEB. Ces méthodes sont utilisées pour caractériser le film de polymère organique conducteur PPy et le matériau composite (MnO₂-co- PPy/FTO).

I. Méthodes électrochimiques utilisés

I.1 Voltampérométrie cyclique (VC)

I.1.1. Principes généraux

La voltamétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, anions) et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [1].

La voltampérométrie cyclique permet de connaître le comportement redox d'un système, en particulier dans le cas des composés de coordination. Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_i (potentiel initial) et E_f potentiel final). Avec une vitesse de balayage v , nous avons, dans le cas de l'oxydation, $E(t)=E_f(+vt)$ (balayage aller) et $E(t)=E_i -vt$ (balayage retour), le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction.

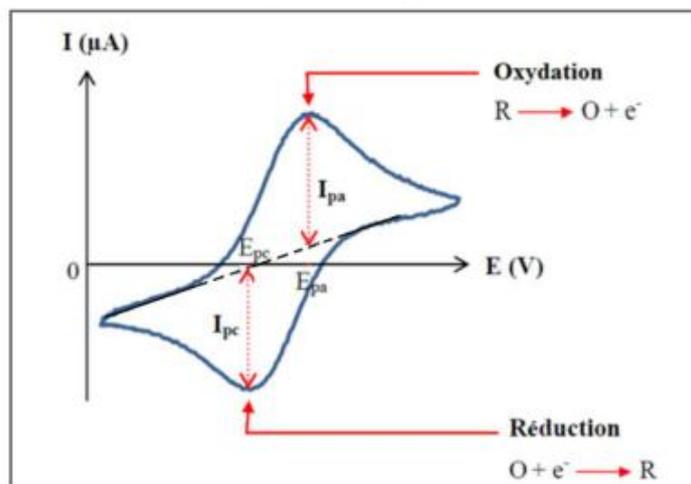


Figure II .1. Grandeurs expérimentales mesurées par voltampérométrie cyclique pour un processus réversible dans lequel, par hypothèse, on effectue d'abord une réduction puis une oxydation.

Epc, Epa : potentiels de pics cathodique et anodique.

Ipc, Ipa : courants de pics cathodique et anodique.

Epc/2, Epa/2 : potentiels à mi-hauteur des pics cathodique et anodique.

ΔE_p : différence de potentiel **Epc** et **Epa** [2].

I.1.2. Avantages

Parmi les principaux avantages de la voltampérométrie 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 aux électrodes.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.

I.2. Chronoampérométrie (CA)

I.2.1. Principes généraux

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode offre un intérêt particulier dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques. Elle permet aussi, à l'aide des modèles théorique, de mettre quantitativement en évidence les phénomènes de nucléation puis de croissance cristalline

Dans le cas d'un système rapide contrôlé par diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique)

$$i = nFC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Avec :

i : Densité du courant appliquée (A/cm).

n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday (96500 C/mol).

D : Coefficient de diffusion (cm²/s).

C : Concentration (mol/l).

t : Temps (s).

La courbe courant-temps relative à la germination tridimensionnelle (Figure II.2) comprend trois zones distinctes [3-5].

Zone 1 : Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes de nucléation

Zone 2 : Correspond à la croissance des germes ainsi formés Zone 3 : fait état de la diffusion des ions dans la solution atteint l'étape limite de la réaction.

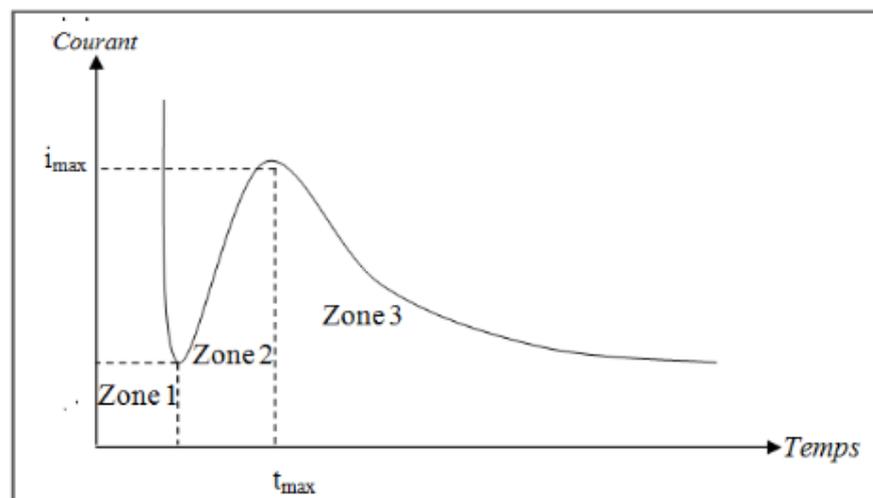


Figure II.2. Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

I.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

I.3.1. Principes généraux

Cette méthode permet d'étudier un système électrochimique et d'obtenir des informations concernant la cinétique de phénomènes électrochimiques. Les propriétés physiques et chimiques du système électrochimique peuvent être mises en corrélation avec un ou plusieurs éléments (résistances, capacitances et inductances) d'un circuit électrique équivalent afin de vérifier un mécanisme électrochimique. D'un point de vue plus spécifique l'impédance électrochimique décrit la réponse d'un système électrochimique à une tension ou à un courant alternatif en fonction de sa fréquence. Comme dans le cas de la loi d'Ohm, l'impédance Z s'exprime en Ω . La résistance et l'impédance traduisent une résistance du système au passage du flux d'électrons (courant). En courant alternatif, cette résistance s'appelle l'impédance et peut être décomposée en plusieurs contributions. Si l'exemple d'une cellule électrochimique est prise, il pourrait être considéré que la cinétique du transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces mêmes électrodes ainsi que la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode constituent de petits phénomènes résistifs contribuant à l'impédance totale du système.

Si ces éléments du circuit électrique sont placés en série, l'expression mathématique de l'impédance totale sera décrite par l'équation (1) [6] :

$$Z_{\text{totale}} = \sum Z_i \quad (1)$$

Où Z_i représente l'impédance de chacune des composantes du circuit.

Dans le cas où les éléments du circuit sont placés en parallèles, l'impédance totale deviendra alors [6] :

$$Z_{\text{totale}} = \sum 1/Z_i \quad (2)$$

Le modèle de Randles [7, 8] permet de décrire l'impédance électrochimique d'une interface et s'applique particulièrement aux phénomènes physicochimiques tels que l'adsorption et la formation de film à la surface d'une électrode.

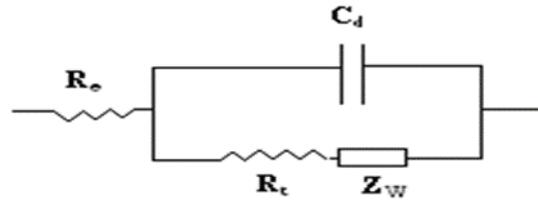


Figure II.3. Circuit électrique équivalent de Randles.

Ce circuit comprend :

R_e : résistance de l'électrolyte.

R_t : résistance de transfert de charge.

C_d : capacité de la double couche.

Z_W : impédance de diffusion de Warburg.

Cette technique permet de déterminer la résistance de transfert de charge de l'interface solution/électrode. En général, le potentiel est fixé au potentiel d'équilibre du système redox et la fréquence est variée. Le graphe, partie imaginaire en fonction de la partie réelle de cette impédance est le plus utilisée afin d'extraire la résistance de transfert de charge comme présenté à la (figure II.4)

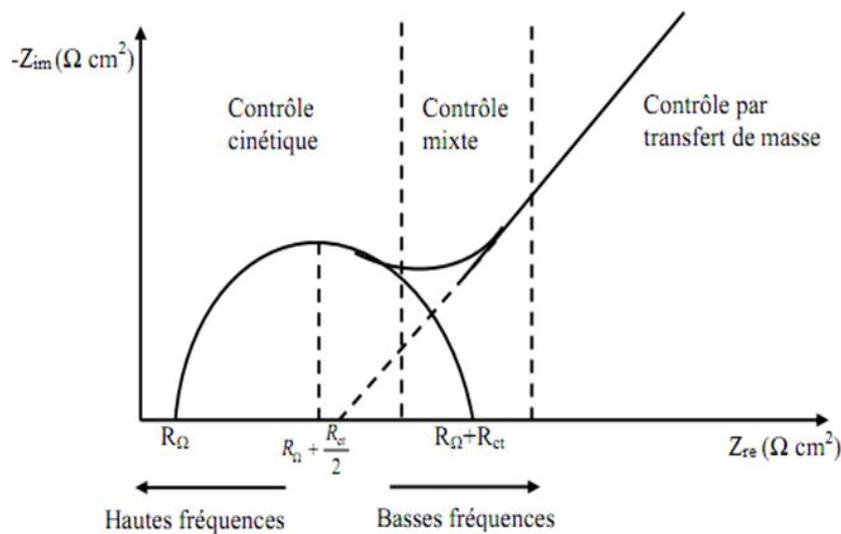


Figure II.4. Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.

La situation intermédiaire à un modèle purement capacitif ou résistif va conduire à l'obtention d'un demi-cercle. À partir de ce demi-cercle, il est possible de déduire plusieurs

paramètres intéressants. Aux hautes fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses permettra d'avoir accès à la résistance ohmique du système (R_{Ω}). Aux basses fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses donne une bonne approximation de la résistance pure du système étudié ($R_{\Omega} + R_t$). Pour un système de type de Randles, cette résistance correspond à la somme de la résistance non compensée du système (résistance de l'électrolyte R_{Ω}) à laquelle s'ajoute la résistance due à la polarisation (résistance de transfert de charge R_t) [9].

La résistance de transfert de charge augmente lorsqu'il y a absorption de molécules sur la surface conductrice. Plus la surface est bloquée, et de manière générale lorsque la concentration de surface des molécules est grande, plus cette résistance augmente.

I.3.2. Avantages

Parmi les avantages de cette méthode d'analyse on peut citer:

- La possibilité d'effectuer des mesures expérimentales de grande précision car la réponse peut être stable et être moyenne sur une longue période du temps.
- Au moyen de cette méthode, on peut aussi identifier aisément à partir de la réponse du système, les contributions liées à l'électrolyte et celle liées à l'électrode.

Ces avantages ouvre un champ d'application vaste tel que:

- a) La mesure de la conductivité des électrolytes, dans les liquides ou dans des matériaux solides (polymères organiques conducteurs conjugués).
- b) L'étude de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes, (application à la corrosion, accumulateurs....) où les mécanismes réactionnels sont composés d'une séquence d'étapes, chimiques et électrochimiques et chacune est caractérisée par ses propres paramètres électriques. [10]

I.4. Conditions expérimentales

I.4.1. Cellule électrochimique

L'électrosynthèse et toutes les mesures électrochimiques sont réalisées dans un récipient en verre où on introduit une électrode de travail, une contre électrode et une électrode de référence. Les mesures sont effectuées à une température ambiante et dans un milieu aéré.

- **Electrode de travail (ET) :** C'est un substrat de verre conducteur (FTO).

- **Electrode de référence (ER) :** Toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode saturée en chlorure de potassium (KCl), Elle est située à proximité de l'électrode de travail dans le but de minimiser la résistance de solution dans les conditions normales, son potentiel est égal à 0.241 V par rapport à l'électrode normal à hydrogène dont le potentiel est pris égal à 0.
- **Electrode auxiliaire (contre électrode) (CE) :** La contre électrode utilisée est une plaque de platine permettant le passage du courant vers le circuit extérieur.

Avant chaque manipulation, les électrodes sont traitées sur un tissu avec la Platte diamantée, elles sont ensuite rincées avec de l'eau distillée puis avec de l'acétone.

Les électrodes sont reliées à un potentiostat-galvanostat (Voltalab PGZ 301) piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel VoltaMaster, prédestiné pour commander le potentiostat précité. Ce potentiostat est qualifié comme un circuit électronique qui permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa.

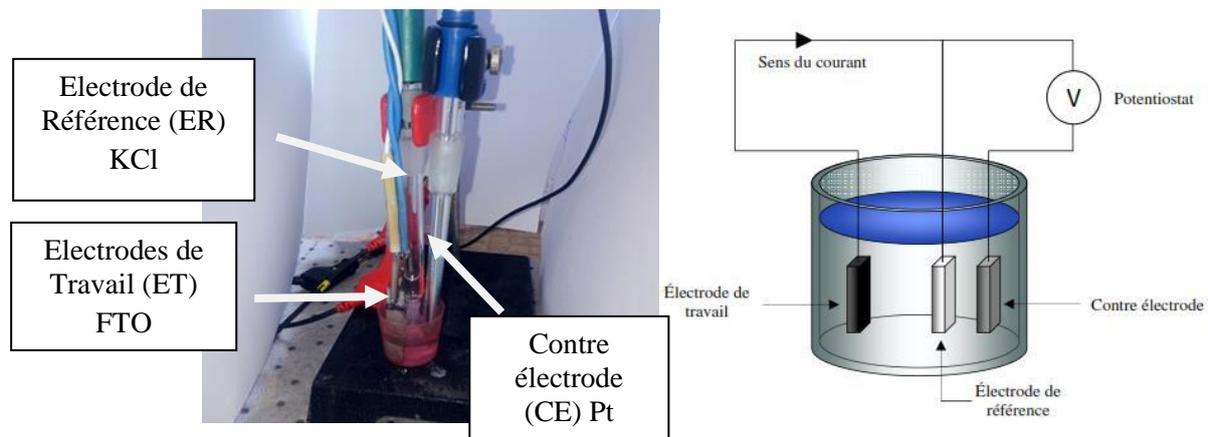


Figure II.5. Schématisation de la cellule électrochimique montage à trois électrodes.

Préparation de la surface des substrats

Pour obtenir une bonne reproductibilité des expériences, la face non recouverte de substrat suit les étapes de préparation suivantes :

- 1- Polissage par le papier abrasif de différent granulométrie
- 2- Dégraissage à l'aide d'une solution de l'eau savonneuse
- 3- Décapage et activation par HCl (10% en volume) pendant 5 minutes.
- 4- Rinçage avec l'eau distillé et séchage

I.4.2. Dispositifs expérimentaux

Toutes les mesures électrochimiques (voltamétrie, le suivi de potentiel à l'abandon, Chronoampérométrie, impédance électrochimique) ont été effectuées par un Potentiostat/Galvanostat (Voltalab PGZ 301).

Les électrodes de travail (ET), référence (ER) et la contre électrode (CE) sont reliées au Potentiostat/Galvanostat. Le tout est piloté par un micro-ordinateur, grâce à un logiciel d'application développé sous Windows. Ce dernier contient plusieurs fonctions permet l'acquisition et le stockage des données expérimentales et signal de mesure qui sont ensuite traitées en temps différé.

I.4.3. Produit utilisé

Tableau II.1. Composition de solvant électrolytique et les conditions expérimentales.

Compositions du produit			Teste par H ₂ O ₂	
CH ₃ CN (M)	LiClO ₄ (g)	Py(M)	H ₂ O ₂ (M)	NaOH (M)
0.1	1.063	0.01	0.4	1

II. Techniques de caractérisation

II.1. spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption Ultra-violet Visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est repose sur le phénomène d'absorption de l'énergie électromagnétique par une substance. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. La longueur d'onde dans la région de l'ultraviolet est généralement exprimée en nanomètre (10^{-9} m) ou en angströms (10^{-10} m) L'absorption est portée en nombres d'ondes qui est mesuré en cm^{-1} . La région de l'ultraviolet proche est celle allant de 200 à 380 nm. L'atmosphère est transparente dans cette région et on peut utiliser du matériel optique en quartz pour balayer entre 200 et 380 nm. L'absorption de l'oxygène atmosphérique commence vers 200 nm et s'étend vers la région des longueurs d'ondes plus courtes accessibles à la spectrométrie ultraviolette sous courant d'azote ou sous vide (révélant la région allant de 200 à 185 nm).

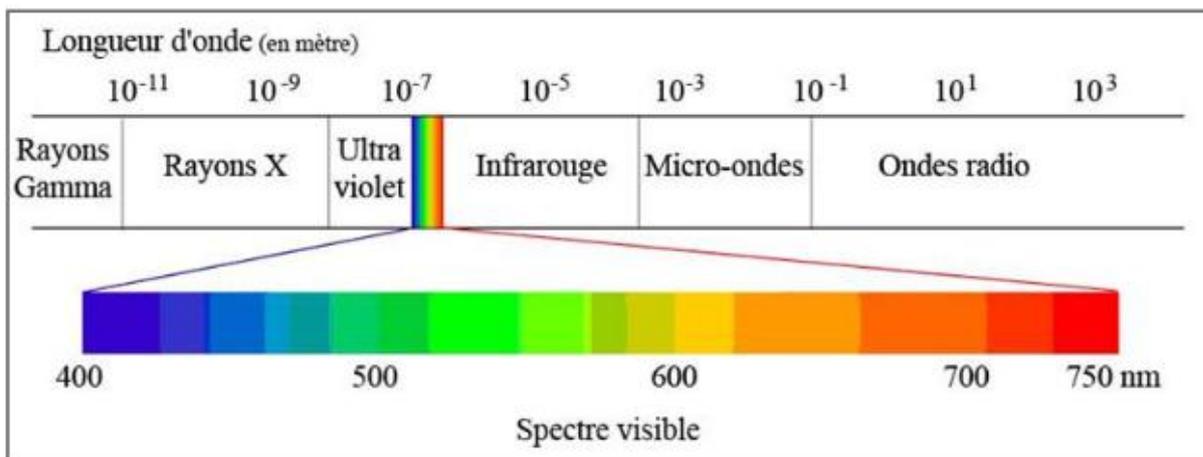


Figure II.6. Domaine spectral de la lumière Visible.

Un spectre UV-vis est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons UV par la méthode qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des orbitales plus élevées, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron est excité monte de l'orbitale de plus haut énergie, grâce au quanta énergétique absorbé.

Il est essentiel naturellement que la fréquence ν de la radiation absorbée correspondante à la différence énergétique $\Delta E = h\nu$ entre les deux orbitales concernées [11] ou h est la constante de Plank ($h = 6,6310^{-34}$ Js).

L'énergie absorbée dépend de la longueur d'onde de l'échantillon et de l'épaisseur traversée par la lumière. La relation reliant l'intensité du rayonnement utilisé, le rayonnement transmise, l'épaisseur de la couche du milieu homogène et la concentration de la substance absorbante s'exprime par la loi de BEER-LAMBERT:

$$I = I_0 \exp(-K \cdot L \cdot C)$$

I : intensité de la lumière transmise (I toujours inférieure à I_0)

I_0 : intensité de la lumière incidente

C : concentration molaire de la solution en mol / dm³

K : coefficient molaire d'absorption

L : épaisseur

A partir de cette loi, deux grandeurs caractéristiques l'intensité de l'absorption :

- La transmission : $T = I_0 / I$ (exprimée en pourcentage)
- L'absorbance A : $A = \log(I_0 / I) = K \cdot L$.



Figure II.7. Spectrophotomètre double faisceau Shimadzu UV-1800.

Avantage de la méthode

La spectroscopie UV-visible est un des outils les plus utilisés en analyse quantitative, les caractéristiques les plus importantes sont les suivantes:

- Un vaste champ d'application: un très grand nombre d'espèces absorbent le rayonnement UV-visible.
- Une grande sensibilité: les limites de détection sont comprises entre 10^{-4} à 10^{-6} M.
- Une bonne exactitude : les erreurs relatives sur la concentration sont de l'ordre de 1 à 5%, et peuvent être réduites à quelque dixième de pourcent.
- La facilité de mise en œuvre : les mesures s'effectuent aisément et rapidement avec des appareils modernes.

II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

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

Le principe consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau électronique. La source d'électrons la plus utilisée est obtenue en chauffant un filament de tungstène en forme de pointe, par effet thermoélectronique, le filament émet un faisceau électronique qui est focalisé localement. L'efficacité de la source est définie par sa brillance, c'est à-dire sa densité de émission électronique par unité d'angle. Les lentilles électrostatique et magnétiques affinent le faisceau, le corrigent et le focalisent sur la surface

de l'échantillon par un balayage. Lors de l'interaction électrons primaire et matière des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires sont émis. Ces électrons sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent le signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons.

Les équipements dont nous avons disposés est de modèle du type (FESEM, JEOL, JSM-6701F) appartenant au laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces.

Ce microscope se caractérise par une résolution jusqu'à 15 nm, une accélération de 0,1 à 30 KV et des agrandissements de 20 jusqu'au 3×10^6 [12].



Figure II.8. Image de Micrographies au microscope électronique à balayage à émission de champ (FESEM, JEOL, JSM-6701F).

Références Bibliographiques

- [1] D. Devilliers, E. Mahé ; Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques. Janvier (2003).
- [2] E. Schouler, G. Giroud, M. Kleitz, J. Chem. Phys; 9 (1973) 1309.
- [3] P. Kissinger et R. Williams. Heineman, Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, Second Edition, Revised and Expanded, CRC, (1996).
- [4] J. Allen. Bard et R. Larry. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Wiley, 18 décembre (2000).
- [5] G. Cynthia. Zoski, Handbook of Electrochemistry, Elsevier Science, (2007).
- [6] J. Wiely and S. Chichester. Southampton Electrochemistry Group. Instrumental Methods in Electrochemistry, England; (1985) p.251.
- [7] M. Saremi, E. Mahallati Volume 32, Issue 12, (2002) Note AC-1, p.1.
- [8] M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters dans: A.J. Bard (Ed.). Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, New York; 15 (1989).
- [9] E. Sabatini, I. Rubinstein, Journal of Physical Chemistry; 91(1987) 6663
- [10] S. Larfaillou, Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide, Thèse de Doctorat, Université de Paris-saclay (2015) 193.
- [11] C. Ehrenbeck, K. Juttner, Electrochim. Acta; 41 (1996) 511.
- [12] A. Bahloul, Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC + MnO₂ comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn-MnO₂, Thèse de Doctorat, Université F.A-Sétif,(2011).

Chapitre III

Synthèse et caractérisation électrochimique, spectroscopiques et morphologique de polypyrrole PPy et du matériau composite (MnO₂-co-PPy)

Les propriétés physico-chimiques des polymères conducteurs en font une classe de matériaux prometteurs depuis leur découverte. La modification électrochimique de surface des électrodes par électrodéposition des films de polymères conducteurs joue un rôle important dans le domaine de l'électrocatalyse et de l'électroanalyse [1,2]. Parmi ces polymères conducteurs les plus étudiés; le polypyrrole (PPy), en termes de leurs propriétés physico-chimiques spécifiques et leurs applications technologiques.

Parmi les possibilités permettant de modifier les propriétés de différents polymères organiques conducteurs, la coélectrodéposition électrochimique est l'une des méthodes les plus utilisées vu ses plusieurs avantages. La synthèse des matériaux composites à partir de diverses molécules de monomères et des oxydes ont été fréquemment étudiée pour modifier les propriétés physico-chimiques des dépôts des polymères [3] et des oxydes [4].

La coélectrodéposition de deux matériaux (polymère – Oxyde) conduit à l'obtention d'un matériau composite avec des bonnes propriétés mécaniques, encore aujourd'hui, l'objet de nombreuses recherches tant sur le plan fondamental qu'au niveau de leurs applications potentielles.

Ce chapitre, concerne l'électrosynthèse et la caractérisation électrochimique et spectrométrique (volampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique, UV-visible, MEB and EDX,) des films de polymères organiques conducteurs seuls (polypyrrole (PPy), et matériau composite (MnO₂-co-PPy), déposés électrochimiquement sur des électrodes de platine ou sur des plaques de FTO. L'étude porte essentiellement sur l'effet de la coélectrodéposition sur la modulation des propriétés électrochimiques et morphologiques de polymère organique conducteur (PPy).

I. Préparation d'un film de polypyrrole (PPy) par électropolymérisation

I.1. Voltampérométrie cyclique

La figure III.1 représente l'enregistrement successif de voltampérogramme cyclique (cyclage), relatif à une solution de $\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) contenant 10^{-2}M de monomère (pyrrole), sur une électrode de dioxyde d'étain dopé fluor (FTO), obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre - 0.4 et 1.1 V/ECS, à une vitesse de balayage de 25 mV/s.

On observe lors de balayage aller-retour un croisement caractérisant la formation des premiers germes de polymère. L'apparition d'une vague d'oxydation commence à partir de quelques cycles (3 à 4) de potentiel 0.4 mV/ECS indiquant que le polypyrrole est entrain de se déposer sur l'FTO. De même pour les pics de réduction, ils apparaissent à partir du 3 au 4^{ème} cycle, et son potentiel 0.1 mV/ECS.

Les intensités de courants des pics anodiques et cathodiques augmentent au cours de cyclage. Cette croissance du courant peut être résulte de l'augmentation de la concentration de l'espèce électroactive (polymère) formée sur l'électrode [5].

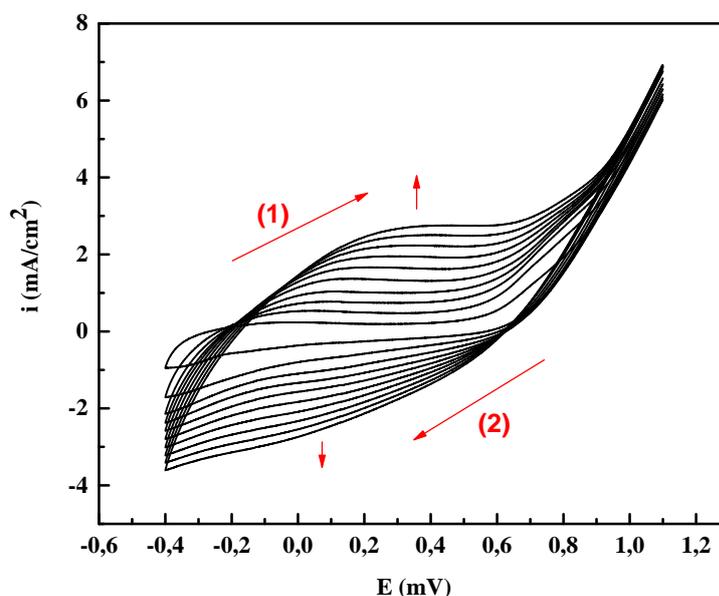


Figure III.1. Voltampérogrammes cyclique, relatif à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) contenant (10^{-2}M) de Py sur une électrode FTO obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre -04 et 1.10 V/ECS à $v = 25\text{ mV/s}$.

I.1.1. Caractérisation électrochimique du film de polypyrrole

Le film ainsi formé sur le substrat FTO a été analysé dans une solution d'acétonitrile contenant uniquement l'électrolyte support, comme le montre la figure III.2, on observe que le voltamogramme montre une vague à 0,5 V/ECS correspondant à l'oxydation de polymère et lors du balayage retour un courant cathodique aux environs de 0,2V/ECS correspondant à la réduction du p polypyrrole.

L'écart entre le potentiel du pic d'oxydation et celui de réduction du polymère montre que le processus Ox/Réd n'est pas électrochimiquement réversible.

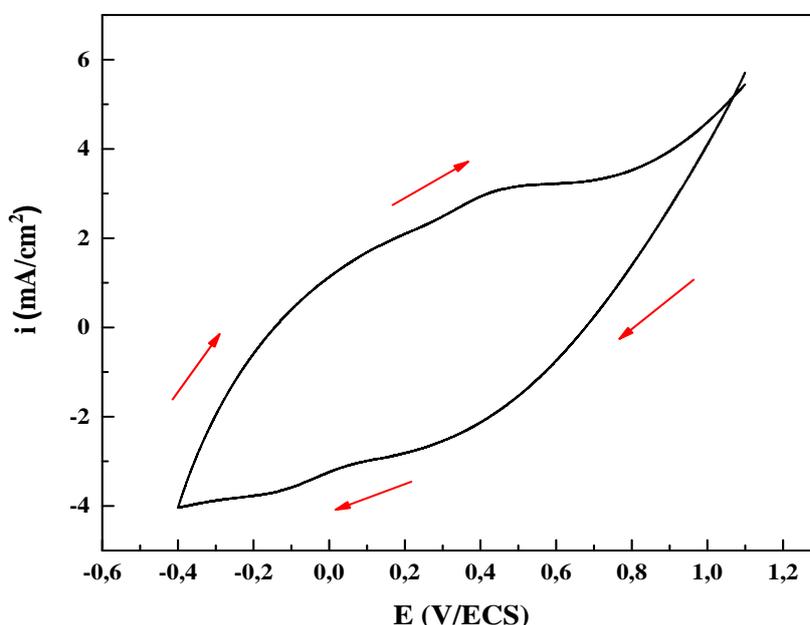


Figure III.2. Analyse du film de PPy dans ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1}M) obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre -0.4 et 1.10 V/ECS, $v = 25$ mV/s.

I.2. Chronoampérométrie

La figure III.3 montre un chronoampéromogramme typique de la formation de polypyrrole dans 0,01 M de pyrrole/0,1 M de LiClO_4 sur le substrat FTO à un potentiels anodiques 0.5 mV. Au cours de l'électrodéposition de PPy, un comportement reproductible de films à croissance potentiostatique a été observé. Les courbes $I(t)$ enregistrées pendant la polymérisation de PPy ont montré caractéristique de la polymérisation potentiostatique du polypyrrole. Lorsque le pyrrole est oxydé en présence d'une solution électrolytique (c'est-à-

dire d'agents dopants), les anions de la solution électrolytique sont incorporés dans la structure du polypyrrole. La formation du film de PPy est caractérisée par trois étapes:

Dans la première partie (zone A), la densité de courant a été augmentée dès premières secondes pour atteindre une valeur maximale de 5.25 mA/cm^2 , ce qui correspond à la charge de la double couche et à la formation des premiers germes de monomère Py sur le substrat FTO. Ensuite, dans la deuxième partie (zone B) la densité de courant a été diminuée, expliquant le processus de nucléation-croissance de PPy, et dans la troisième partie (zone C) la croissance continue et progressive du polymère, stabilité de densité de courant, nous laisse supposer une formation d'une couche homogène et uniforme de PPy.

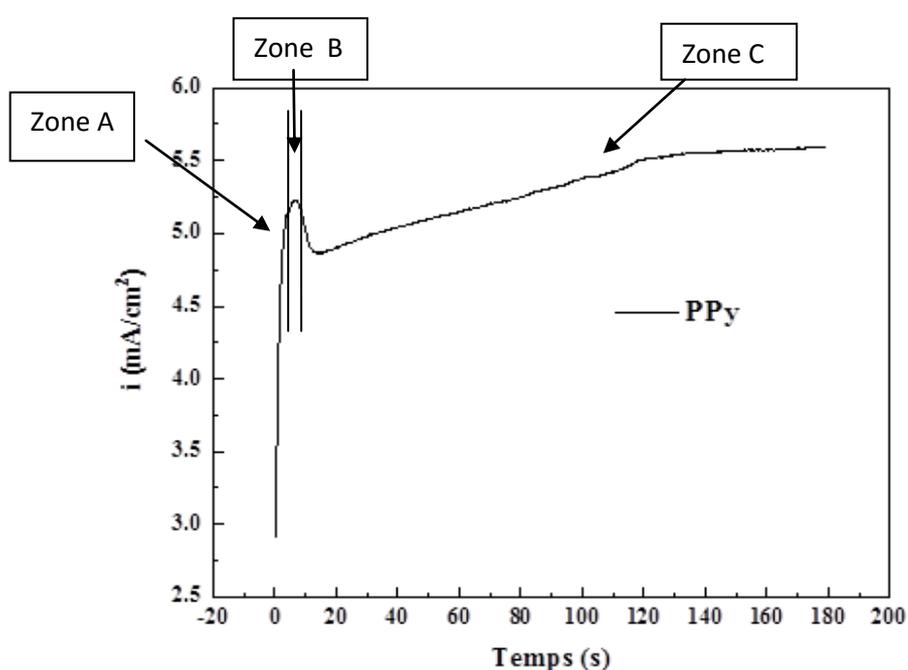


Figure III.3. Courbe courant-temps lors de l'électropolymérisation de PPy sur le substrat FTO à un potentiel de déposition 0,5 V pendant 180 sec.

II. Préparation d'un matériau composite par coélectrodéposition

II.1. Voltampérométrie cyclique

La figure III.4 montre l'enregistrement successif de voltampéromgrammes cycliques relatif à l'électrode dioxyde d'étain dopé fluor (FTO), immergée dans une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1}M) contenant le monomère Py (10^{-2}M) et des particules de $\gamma\text{-MnO}_2$

(100 mg). L'enregistrement des voltampérogrammes cycliques est effectué sous une faible agitation (200 t/mn) sur une gamme de potentiel comprise entre -0,4 et 1,10 V/ECS à une vitesse de balayage de potentiel 50 mV/s.

On observe lors de balayage de potentiel positif, un large vague anodique qui apparaît à entre 0,2 et 0,6 V/ECS. Au cours du cyclage le potentiel se déplace vers les potentiels positifs indiquant qu'une modification physico-chimique de l'électrode..

Nous observons aussi, que la présence des grains de γ -MnO₂ dans l'électrolyte a conduit à une augmentation des intensités des courants anodique et cathodique accompagné par l'incorporation des particules de γ -MnO₂ dans le film durant l'électrodéposition du polypyrrole sur l'électrode.

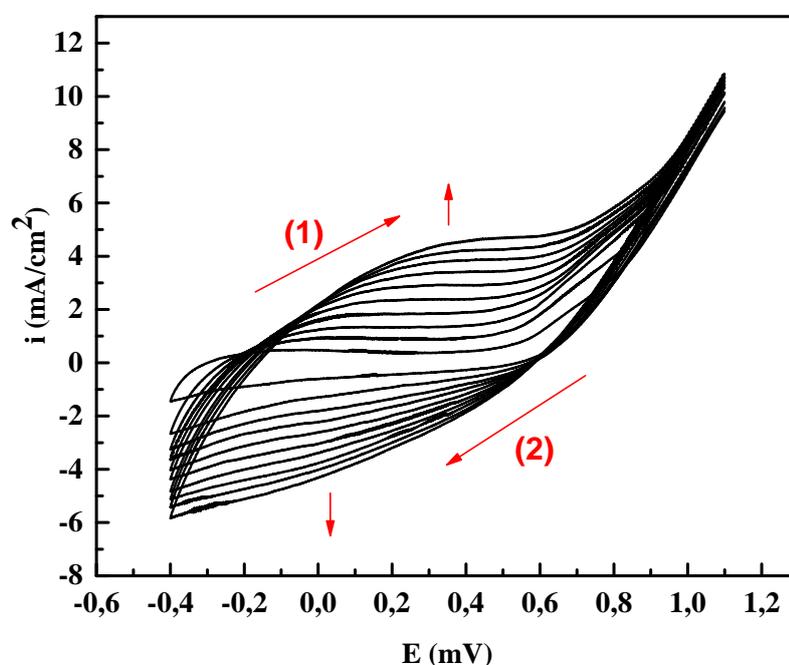


Figure III.4. Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de CH₃CN/LiClO₄ (10⁻¹M)/PPy (10⁻²M) et des grains de γ -MnO₂ (100 mg).

II.1.1. Caractérisation électrochimique du film de matériau composite MnO₂-co-PPy

Les performances électrochimiques des films de MnO₂-co-PPy et de PPy pur ont été comparées par voltamétrie cyclique. Les films ont été montrés un comportement capacitif dans une fenêtre de tension de - 0,4 à 1,1 V par rapport à ECS. Les Voltampérométries cyclique typiques en forme de boîte pour les films sont présentés à la Figure. III.5 La plus grande zone de Voltampérométries cyclique pour les films dopés indique un semi-conducteur(MnO₂) plus élevé.

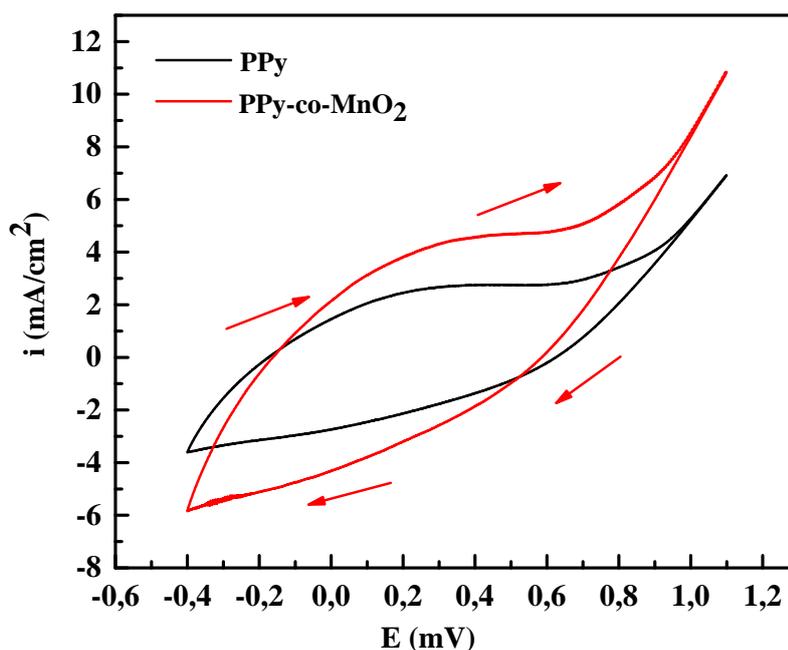


Figure III.5. Analyse du film de PPy dans ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1}M) obtenu dans un domaine de balayage de potentiel compris entre -0.4 et 1.10 V/ECS, $v = 25$ mV/s.

II.2. Chronoampérométrie

La figure III.6 illustre les chronoampérogrammes de synthèse des films composites FTO/PPy et PPy-co- MnO_2 /FTO, obtenus pendant l'électropolymérisation.

Les courbes sont similaires les uns aux autres. Au cours de l'étape initiale, le courant anodique augmente légèrement puis diminue en fonction du carré du temps d'électrolyse. La légère augmentation du courant est attribuée à la formation d'un film composite d'aspect uniforme durant l'électrodéposition, le courant est contrôlé par diffusion accompagnée d'une légère diminution du courant observée. De plus, le courant de charge de la double couche électrique a été soustrait du courant nécessaire à la polymérisation. Il est à noter que même après l'étape initiale, le courant anodique continue à augmenter avec le temps d'électrolyse. Les processus de nucléation correspondent à la première étape. La seconde étape quant à elle, correspond à la croissance en deux dimensions, à la nucléation progressive et à la croissance unidimensionnelle de la nucléation progressive. La réponse en courant est tout à fait proportionnelle au temps. En outre, les pentes courant/temps des courbes sont également proportionnelles à la masse de dioxyde de manganèse incorporé.

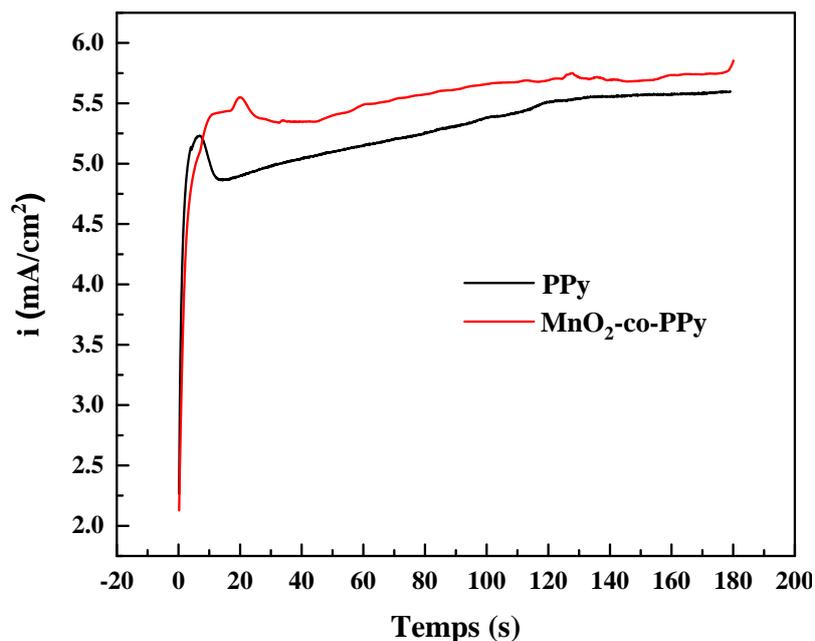


Figure III.6. Courbe courant-temps lors de l'électropolymérisation de PPy et $\text{MnO}_2\text{-co-PPy}$ sur le substrat FTO à un potentiel de dépôt 0,5 V pendant 180 sec.

III. Caractérisations d'un matériau composite

III.1. Caractérisation par Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été réalisée dans la gamme de fréquences allant de 100 kHz à 50 mHz.

La figure III.7 présente les diagrammes d'impédance des échantillons de PPy/FTO $\text{MnO}_2\text{-co-PPy}$ dans un électrolyte LiClO_4 (0.1M). Les spectres consistent en un demi-cercle à haute fréquence suivi d'une ligne droite à basse fréquence, qui sont caractéristiques respectivement d'un processus de transfert de charge et d'un autre correspondant au processus diffusionnel [6,7]. Nous notons que le diamètre des demi-cercles diminue avec l'incorporation de MnO_2 dans la matrice du polypyrrole. Cette dépendance s'explique par la diminution de la résistance et donc l'augmentation significative de la conductivité électrique des matériaux PPy-co- MnO_2 /FTO.

Les courbes de la figure III.7 peuvent être modélées par un circuit équivalent classique de Randles. Ce circuit est constitué de la résistance de la solution d'électrolyte entre l'électrode de travail et de référence (R_c), l'électrode avec le polymère est montrée par CPE et une résistance R_{ct} et élément à phase constante (CPE), utilisé à la place de la capacité de la double

couche (C_{dl}) avec (R_{ct} et CPE en parallèle). Demi-cercle aux hautes fréquences et une droite de diffusion de Warburg (W) aux faibles fréquences.

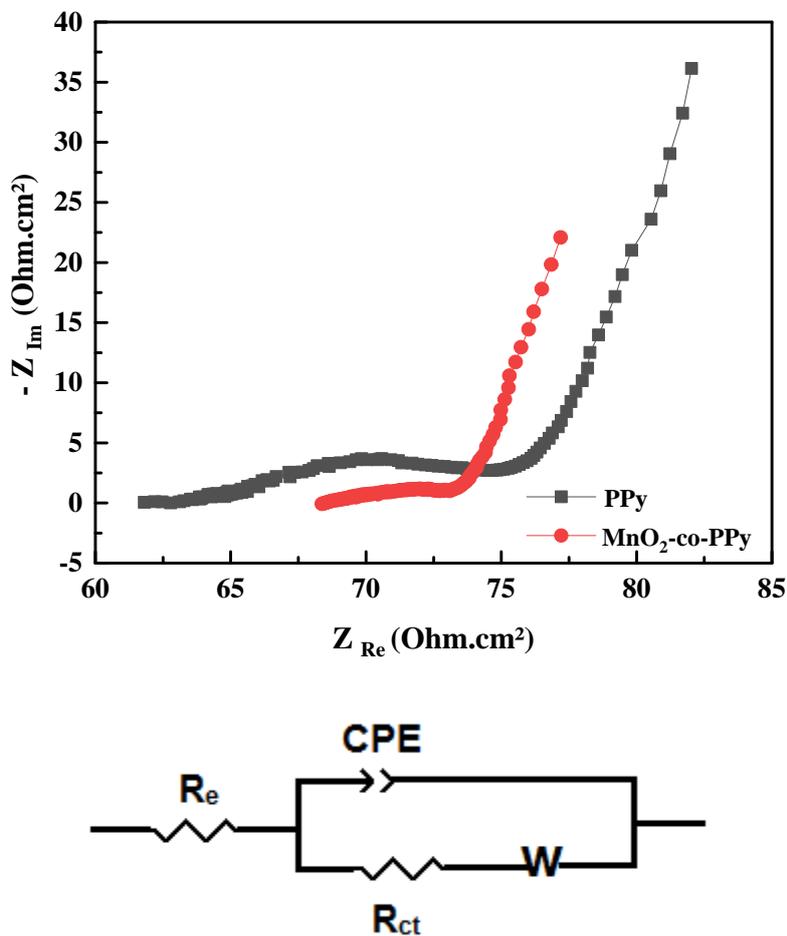


Figure III.7. Diagramme d'impédance relatif de PPy et de matériau MnO_2 -co-PPy dans une solution de $CH_3CN/LiClO_4$ ($10^{-1}M$) sur une électrode d'FTO, avec circuit équivalent

La résistance de l'électrolyte (R_s), la résistance de transfert de charge R_{ct} et la capacité de double couche (C_{dl}) du matériau composite PPy-co- MnO_2 /FTO, calculées après extrapolation des diagrammes de Nyquist sont donnés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Paramètres électriques correspondants aux films PPy et MnO_2 -co-PPy.

	R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	R_e ($\Omega \cdot cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)
PPy	63.68	13.82	572.8
MnO_2 -co-PPy	68.99	5.99	494.64

III.2. Caractérisation par morphologique MEB

Dans la partie précédente, il a été montré que l'incorporation de MnO_2 induit des variations notables sur la rugosité de dépôt de polypyrrole. Il est donc important d'observer la morphologie de ces films et d'examiner les modifications engendrées par l'incorporation de MnO_2 par la microscopie électronique à balayage.

Le film de polypyrrole obtenu sur FTO a été caractérisé par MEB (figure III.8). L'image MEB de PPy présente des bosses ou crevasses et des plis plus ou moins profonds. Ceci a été montré dans d'autres travaux [8-10]. L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) nous a permis d'avoir une idée sur la microstructure de polypyrrole déposé sur une plaque d'FTO.

La morphologie des électrodes d'FTO modifiées par des films de matériau MnO_2 -co-PPy, obtenus ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB).

L'image montre une distribution des grains sous différentes formes sur toute la surface du substrat et qu'il n'y a pas d'agglomération et crevasses, suggérant que la morphologie des films obtenus est modifiée par l'incorporation de MnO_2 , montrant par ce fait que l'incorporation de MnO_2 contribue d'une manière significative au changement de la morphologie du film de polymère formé sur l'électrode. Ceci est montré par la différence très marquée de la morphologie du de matériau composite par rapport à celles observée avec le polypyrrole seul, et où une modification significative de la morphologie du film est observée.

Le spectre EDX de film de PPy préparées électrochimiquement présente un pic du carbone (C) à 0,31 keV et de l'azote (N) à 0,4 keV caractéristiques du polymère (PPy). Les bandes du Cl à 2,68, 2,81 keV et de O à 0,57 keV indique que le film de PPy comporte des ions du perchlorate (ClO_4^-) (figure III.8). Le spectre de MnO_2 -co-PPy montre la présence de la bande de manganèse (Mn) à 6,03keV et à 6,10 keV. Ces résultats confirment la présence des graines de bioxyde de manganèse dans la matrice de PPy.

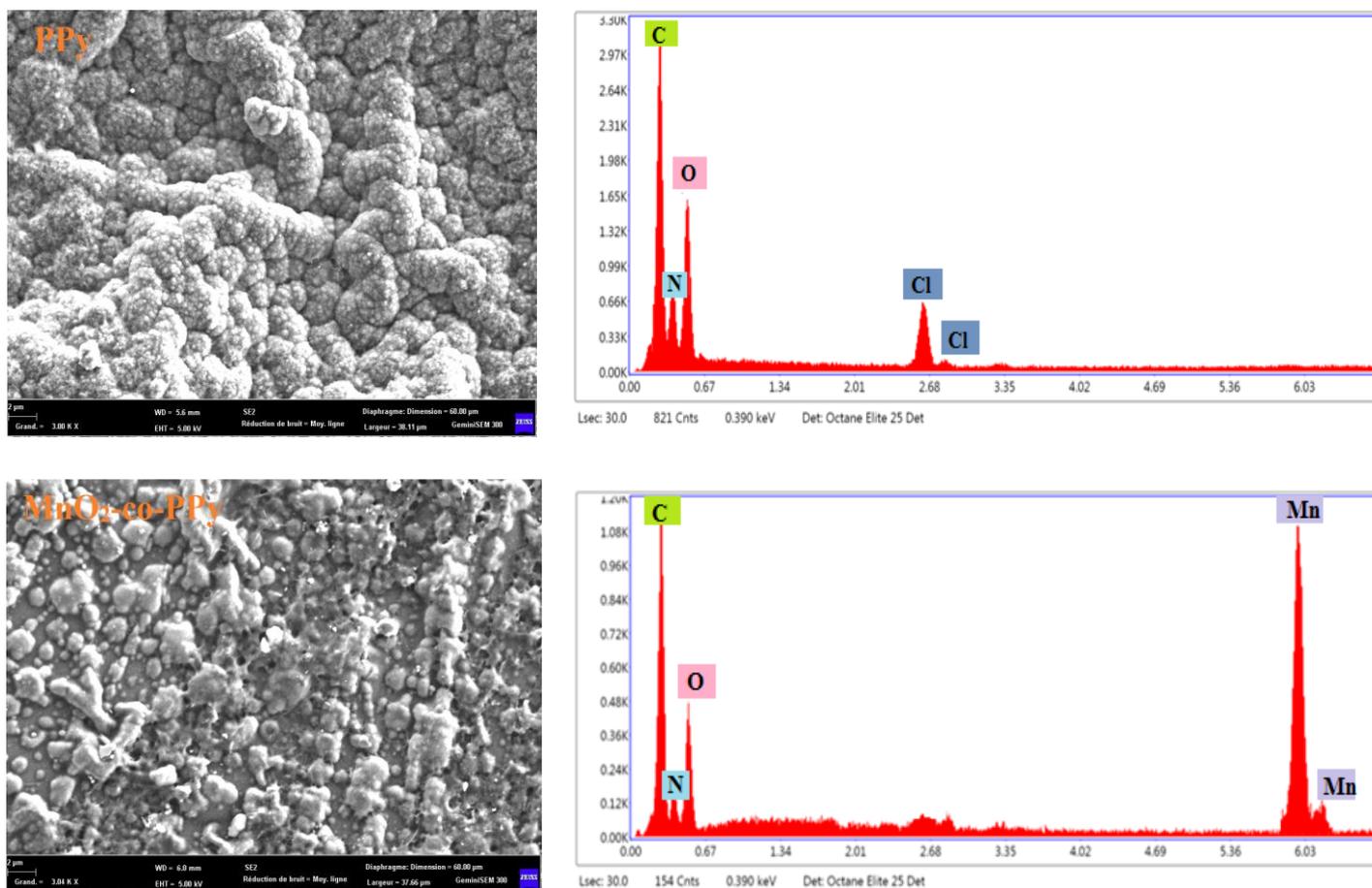


Figure III.8. Observation au microscope électronique à balayage (MEB) et spectres EDX relatif aux : de PPy/FTO et de matériau composite MnO₂-co-PPy/FTO.

III.3. Caractérisation par spectroscopie UV- visible

Les spectres d'absorption UV-visible des films de polymère PPy et de matériau composite (MnO₂-co-PPy/FTO) déposés sur des lames d'FTO enregistrés dans un domaine compris entre 200 et 1100 nm sont présentés sur la figure III.9

On observe en absence de fluor d'étain deux bandes, l'une située à $\lambda_{\max} = 440$ nm et l'autre très large et mal définie à $\lambda_{\max} = 880$ nm. La première bande d'absorption est caractéristique de la transition $\pi - \pi^*$ du polymère (polypyrrole) et la deuxième est propre au dopant (ClO₄⁻).

La bande du film composite (MnO₂-co-PPy/FTO) a décalé vers les faibles longueurs d'ondes aux alentours de 409 nm, l'autre bande a complètement disparue traduisant le

changement physicochimique de la structure du film de polymère formé sur l'FTO résultant de l'incorporation des particules de γ - MnO_2 . En outre, il y a eu une amélioration significative de l'absorbance du matériau composite (MnO_2 -co-PPy/FTO).

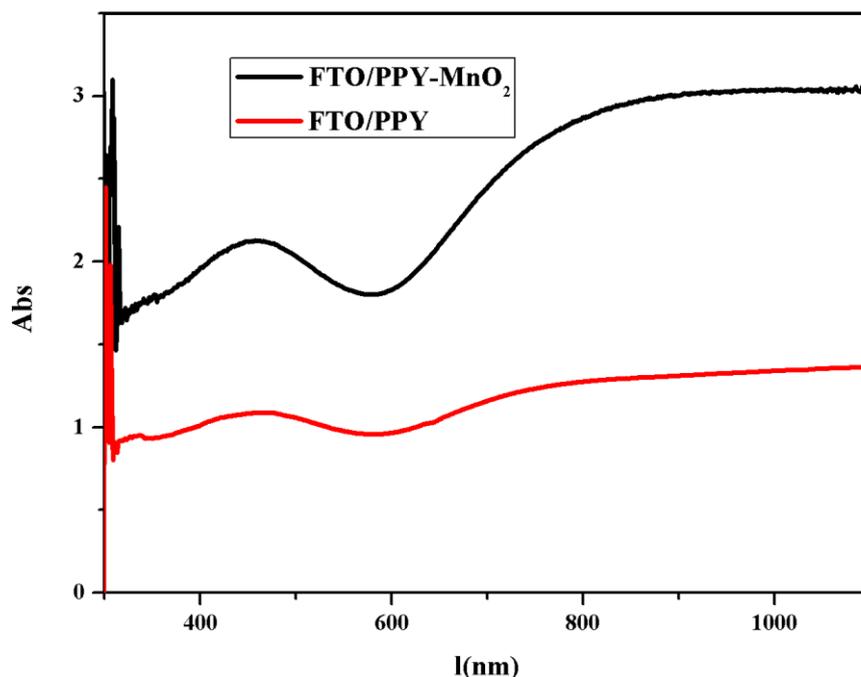


Figure III.9. Spectre UV-visible des films de polypyrrole et de matériau composite ($\text{PPy}+\text{MnO}_2/\text{FTO}$), déposés sur une lame FTO.

IV. Etude des matériaux composites comme matériau cathodique dans les piles

IV.1. Comportement de l'électrode MnO_2 -co-PPy/FTO en présence du H_2O_2

Le comportement électrochimique de l'électrode MnO_2 -co-PPy/FTO a été mis en évidence par le tracé des courbes de voltampérométrie cyclique dans le tampon (NaOH 1 M) en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène. Le potentiel de l'électrode est varié dans le domaine entre 0 et -800 mV à une vitesse de balayage de 25 mV/s. Les courbes obtenues sont présentées dans la figure III.10.

En absence du peroxyde d'hydrogène, aucun courant anodique ou cathodique n'est observé dans le domaine de potentiel appliqué, tandis que la courbe tracée en présence du peroxyde d'hydrogène (0.4M H_2O_2) montre une augmentation du courant cathodique sous forme d'un pic un peu large se situe à environ -287 mV.

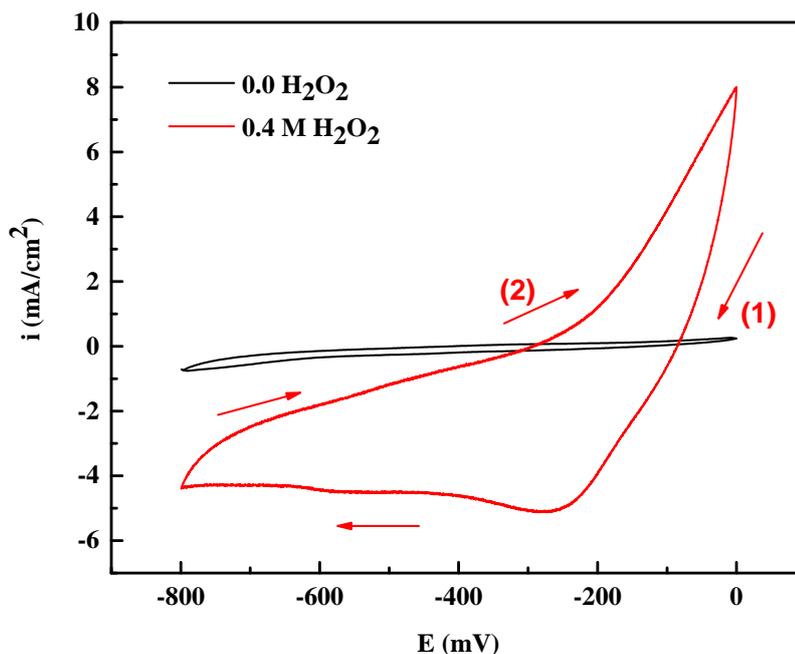


Figure III.10. Voltammétrie cyclique enregistrée sur l'électrode $\text{MnO}_2\text{-co-PPy/FTO}$ dans le tampon NaOH 1 M, en l'absence et en présence de 0.4 M du de H_2O_2

IV.2. Stabilité de l'électrode $\text{MnO}_2\text{-co-PPy/FTO}$ vis-à-vis de la réduction de H_2O_2

Une analyse chronoampérométrique a été utilisée pour examiner la stabilité de l'électrode $\text{MnO}_2\text{-co-PPy/FTO}$. La figure III.11 montre la courbe de chronoampérométrie de la réduction du peroxyde d'hydrogène dans une solution contenant 1 M NaOH et 0.4 M de H_2O_2 à un potentiel cathodique imposé de -287mV pendant 30 min.

Comme nous avons montré la figure III.11, l'électrode $\text{MnO}_2\text{-co-PPy/FTO}$ montre une diminution de la densité de courant par rapport de leur valeur maximale (22 mA/cm^2) dans les premières secondes. Cependant, après cette valeur initiale, la densité de courant reste stable pendant 30 min (0.98 mA/cm^2). Ce comportement approuve la stabilité de l'électrode sans aucune aptitude à l'effet d'empoisonnement.

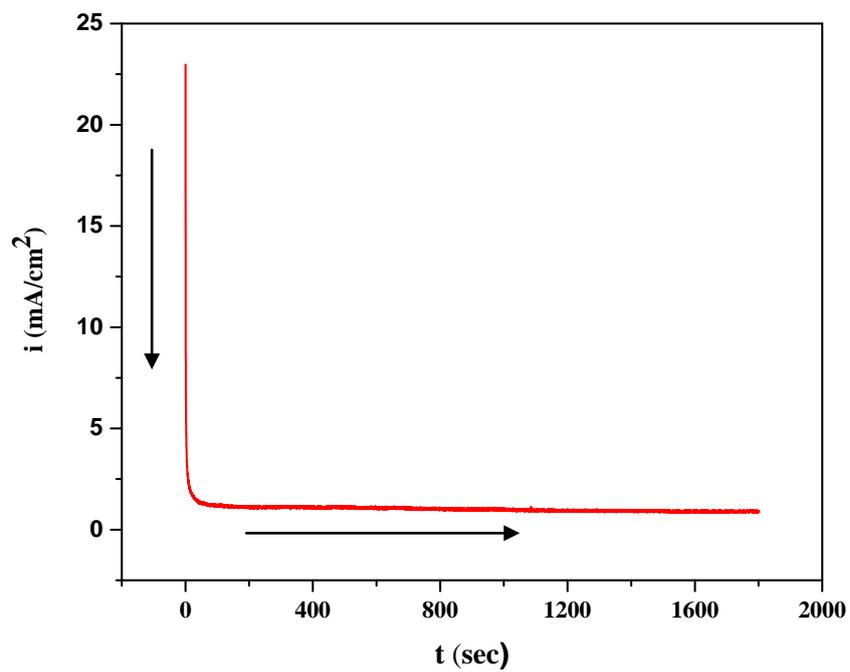


Figure III.11. Chronoampérogramme de l'électrode $\text{MnO}_2\text{-co-PPy/FTO}$ dans une solution de (1 M) NaOH + (0.4 M) H_2O_2 , $t= 30$ min et $E=287$ mV/ECS.

Références bibliographiques

- [1] G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, M.A. Vorotyntsev, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2403.
- [2] M.E.G. Lyons (Ed.), *Electroactive Polymer Electrochemistry. Part 2*, Plenum Press, New York, (1996).
- [3] A.J. Motheo, M.F. Pantoja, E.C. Venancio, *Solid State Ionics* 171 (2004) 91.
- [4] Zhuang Cai, Dongming Zhang, Liangliang Gu, Ping Liu, Ke Ye, Kui Cheng, Dianxue Cao Guiling Wang , *RSC Advances* (2013) 1.
- [4] F. Habelhames, B. Nessark, D. Bouhafs, A. Cheriet, H. Derbal. *Ionics* 16 (2010) 177.
- [6] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*; Ed. Wiley, New York (1987).
- [7] H. Ximin, S. Gaoquan, *Sens Actuators: B* 115 (2006) 488.
- [8] M.J. Miles, W.T. Smith, J.S. Shapiro, *Polymer* 41 (2000) 3349.
- [9] A. Madani, B. Nessark, R. Boukherroub, M. Chehimi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 650 (2011) 176.
- [10] U. Abaci, H. Yuksel Guneya, U. Kadiroglu, *Electrochimica Acta* 96 (2013) 214.

Conclusion générale

L'objectif de notre travail est d'élaborer et de caractériser un matériau composite à base de polypyrrole (PPy) modifiées par l'incorporation de bioxyde de manganèse MnO_2 sur un substrat de verre conducteur (FTO) effectuée dans un système solvant électrolyte support $CH_3CN/LiClO_4$ (0.1M), pour améliorer sa conductivité, sa sélectivité ainsi que ses propriétés électrocatalytiques de ce matériau.

L'électro-codéposition du pyrrole et de bioxyde de manganèse conduit à la formation d'un matériau composite sur la surface d'électrode d'FTO. Le matériau composite obtenu est caractérisé par des méthodes électrochimiques (voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique).

L'étude voltampérométrique montre lors du balayage de potentiel positif une vague anodique et lors du balayage du potentiel négatif un pic cathodique qui sont caractéristique de l'oxydation et de la réduction du polymère et de matériau composite. L'intensité de ces deux pics augmente au cours du cyclage. Ceci est accompagné par la formation d'un dépôt de film de polymère et de composite sur la surface de l'électrode.

L'analyse par spectroscopie d'impédance montre un demi-cercle vers les hautes fréquences et une droite vers les basses fréquences qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et de diffusion.

La spectroscopie de l'absorption d'UV-visible, montre que l'absorbance de matériau composite (PPy-co- MnO_2) est plus importante par rapport au film du polymère seul.

Les photos MEB montrent que le composite (PPy-co- MnO_2) est déposé sur la surface du substrat et la présence des grains de MnO_2 a été bien confirmée par EDX.

Ces résultats ouvrent des possibilités d'utilisation dans diverses applications comme matériaux d'électrodes dans: les dans piles à combustible et les cellules photovoltaïques hybride.

Résumé

L'objet de ce travail est l'étude électrochimique des matériaux composites par des polymères organique conducteurs à travers l'incorporation de bioxyde de manganèse de type (γ -MnO₂) avec un monomère (Py) sur la surface d'électrode (FTO). L'électro-codéposition de matériau composite (MnO₂-co-PPy), a été effectuée et analysée dans un milieu organique (CH₃CN/LiClO₄ 0.1M) par la voltampérométrie cyclique et le chronoampérométrie. Le matériau composite résultant a été caractérisés par différentes méthodes électrochimique et spectrométriques : UV-Vis, MEB et EDX, Ce matériau composite présente des propriétés électrochimiques intéressantes dans les applications des piles à combustible

Mots clés: bioxyde de manganèse, pyrrole, électro-codéposition, voltampérométrie cyclique, chronoampérométrie, spectroscopie UV-visible, Microscopie électronique à balayage (MEB)

Abstract

The object of this work is the electrochemical study of composite materials by conductive organic polymers through the incorporation of manganese dioxide type (γ -MnO₂) with a monomer (Py) on the electrode surface (FTO). The electro-codeposition of composite material (MnO₂-co-PPy) was carried out and analyzed in an organic medium (CH₃CN /LiClO₄ 0.1M) by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The resulting composite material has been characterized by different electrochemical and spectrometric methods: UV-Vis, SEM, and EDX, This composite material exhibits interesting electrochemical properties in fuel cell applications

Key words: manganese dioxide, pyrrole, electro-codeposition, cyclic voltammetry, chronoamperometry, UV-visible spectroscopy, Scanning electron microscopy (SEM)

الملخص

الهدف من هذا العمل هو الدراسة الكهروكيميائية للمواد المركبة بواسطة البوليمرات العضوية الموصلة من خلال دمج ثاني أكسيد المنغنيز من نوع (γ -MnO₂) مع مونومير بيرول (Py) الى تكوين مركب على سطح القطب (FTO) للمادة المركبة (0.1M) (CH₃CN/LiClO₄) وتحليله في وسط عضوي تم تنفيذ التحليل الكهربائي للمواد المركبة (MnO₂-co-PPy) عن طريق قياس الجهد الدوري وقياس التوقيت. تميزت المادة المركبة الناتجة بطرق كهروكيميائية وطيفية مختلفة UV-Vis ، SEM ، EDX تعرض هذه المادة المركبة خصائص كهروكيميائية مثيرة للاهتمام في تطبيقات خلايا الوقود

الكلمات الدالة : ثاني أكسيد المنغنيز ، البيروول ، الترميز الكهربائي ، قياس الجهد الدوري ، قياس الزمن ، التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية ، المسح المجهر الإلكتروني