

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi –Bordj
Bou Arreridj Faculté des Sciences et de la Technologie
Département Sciences de la Matière

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعريش »
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم علوم المادة



Mémoire de fin d'étude

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

Filière : Chimie
Option : Chimie Analytique

THÈME :
**Elaboration et Caractérisation d'un Matériau
d'Electrode Ag-MnO₂/FTO**

Préparé par :

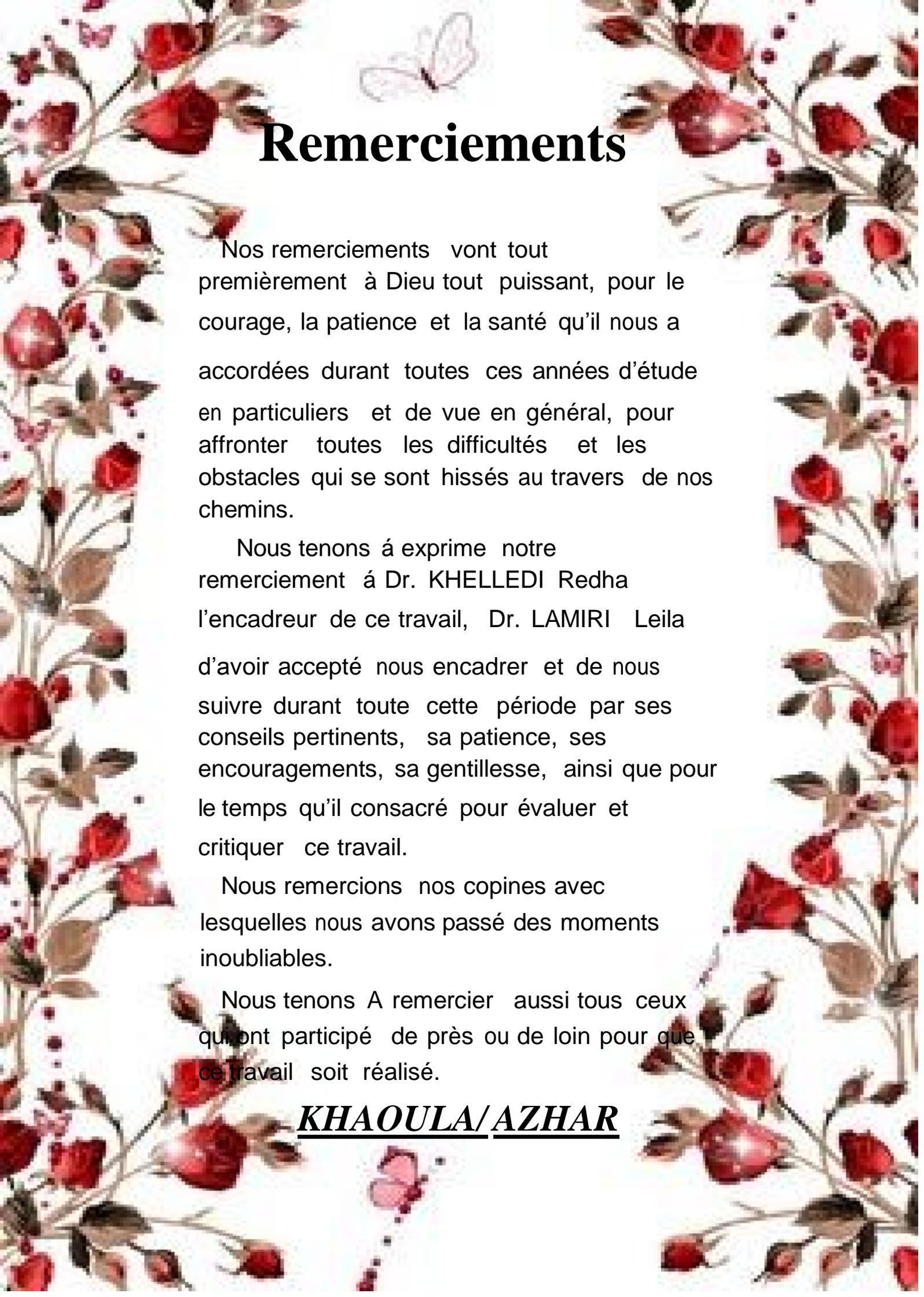
DERARDJA Azhar
HADJI Khaoula

Soutenu le : 12/10/2020

Devant le jury :

| | | | |
|----------------|------------------------|-----|--------------------------|
| Président : | Salima Tabti | MCA | Univ. Bordj Bou-Arréridj |
| Rapporteur 1 : | Mohamed Redha Khelladi | MCA | Univ. Bordj Bou-Arréridj |
| Rapporteur 2 : | Leila Lamiri | MEB | U.D.C.M.A Sétif |
| Examineur : | Yazid Messaoudi | MCB | Univ. Bordj Bou-Arréridj |

Année Universitaire 2019-2020



Remerciements

Nos remerciements vont tout
premièrement à Dieu 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 au travers de nos
chemins.

Nous tenons à exprime notre
remerciement à Dr. KHELLEDI Redha
l'encadreur de ce travail, Dr. LAMIRI Leila
d'avoir accepté 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'il consacré pour évaluer et
critiquer ce travail.

Nous remercions nos copines avec
lesquelles nous avons passé des moments
inoubliables.

Nous tenons A remercier aussi tous ceux
qui ont participé de près ou de loin pour que
ce travail soit réalisé.

KHAOULA/AZHAR



Dédicace

Je dédie ce modeste travail avant tout à mes très chers parents ma mère et mon père, ceux qui ont sacrifié les plus belles années de leur vie pour me voir un jour réussir et pour leur soutien moral et encouragement durant toute ma vie et j'espère qu'ils seront fiers de moi.

A mes frères : Badis, Adel, Nafis, Rabeh

A mes sœurs : Wafa, Afaf, Meriem

Ainsi à toute ma famille.

Et bien sûr à mes amis: Asma, HOUDA, AHLEM, BOUCHRA et A mon binomme khaoula.

Sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.

En fin je dédie spécialement L'encadreurs Dr. KHELLEDI Redha et Dr. LAMIRI Leila, qui nous a aidés à progresser dans notre recherche.

Derardja Azhar

Dédicace

Je dédie Ce travail à:

Mon cher père qui a toujours cru en moi et à ma disposition tous les moyens nécessaires pour je réussisse dans mes études.

Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que Dieu te préserve et te procure santé et long vie

A ma mère

Tu m'as donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir.

Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte.

En témoignage, je t'affectionne dont tu m'as toujours entourée.

A mes chères sœurs : AYA, ILINE.

A mon cher frère : Mostapha.

A mon binôme : AZHAR.

Et bien sûr à mes amis : AZHAR, HOUDA, AHLEM, BOUCHRA et ASMA.

En fin je dédie spécialement L'encadreur Dr.

KHELLEDI Redha et Dr. LAMIRI Leila, qui nous a aidés à progresser dans notre recherche.

Hadji Khaoula

| | |
|--------------|---|
| Introduction | 1 |
|--------------|---|

Chapitre I

Rappels bibliographiques

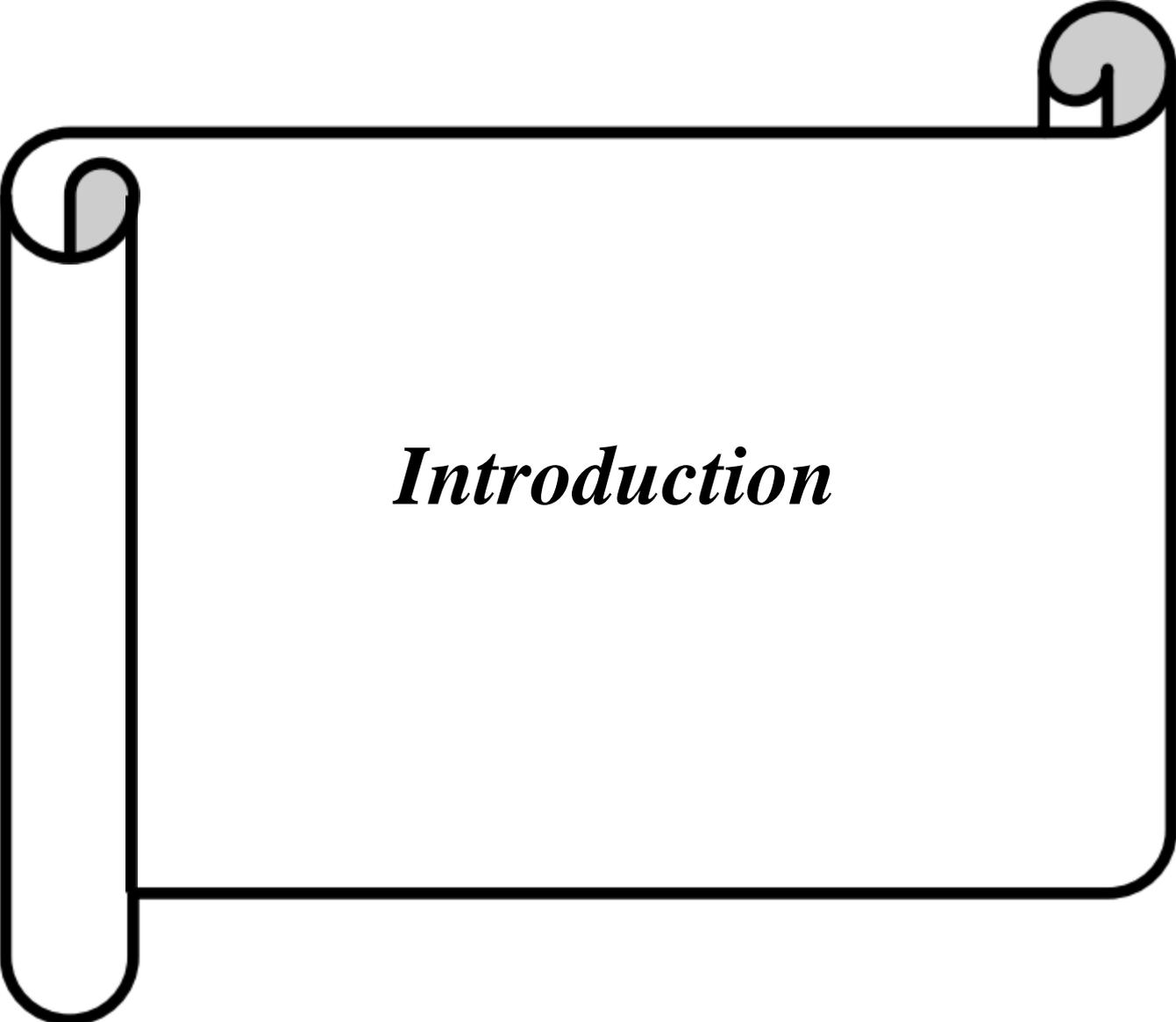
| | |
|--|----|
| I. Généralités sur le bioxyde de manganèse | 3 |
| I.1. Définition | 3 |
| I.2. Propriétés physico-chimique du dioxyde de manganèse | 4 |
| I.2.1. Propriétés physiques | 4 |
| I.2.2. Propriétés magnétiques | 4 |
| I.2.3. Propriétés chimiques | 5 |
| I.2.4. Propriétés électrochimiques | 5 |
| I.2.5. Propriétés structurales | 5 |
| I.3. Variétés allotropique de MnO ₂ | 6 |
| I.3.1. β-MnO ₂ (La pyrolusite) | 6 |
| I.3.2. R- MnO ₂ (La ramsdellite) | 6 |
| I.3.3. γ- MnO ₂ (La nsuite) | 7 |
| I.3.4. α- MnO ₂ | 8 |
| I.4. Application des oxydes métallique | 9 |
| I.4.1. Stockage d'énergie | 9 |
| I.4.2. Cellules solaires | 10 |
| I.4.3. Electrocatalyse | 11 |
| II. Généralité sur les métaux de transition | 11 |
| II.1. Définition | 11 |
| II.2. Propriétés physicochimiques des métaux de transition | 12 |
| II.2.1. Argent | 12 |
| II.2.1. a. Propriétés physique | 12 |
| II.2.1. b. Propriétés chimique | 13 |
| II.2.1. c. Propriétés mécanique | 13 |
| II.2.1. d. Propriétés toxique | 13 |
| Références bibliographiques | 14 |

Chapitre II
Méthodes et techniques expérimentales utilisées

| | |
|---|----|
| II.1. Produits chimiques | 16 |
| II.1.1. Solvants et électrolytes supports | 16 |
| II.1.2. Les réactifs | 16 |
| II.2. Montage électrochimique | 16 |
| II.3. Techniques d'élaboration et caractérisation | 17 |
| II.3.1. Caractérisation électrochimique | 17 |
| II.3.1.a. Voltampérométrie cyclique (VC) | 17 |
| II.3.1.b. Chronoampérométrie | 19 |
| II.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) | 22 |
| Principe | 22 |
| Références bibliographiques | 23 |

Chapitre III
Résultats et discussions

| | |
|---|----|
| III.1. Electrosynthèse des couches minces | 25 |
| III.1.1. Electrodeposition des couches minces (bioxyde de manganèse) | 25 |
| III.1.2. Insertion des particules d'agent sur le film mince bioxyde de manganèse | 26 |
| III.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) | 27 |
| III.3. Comportement de l'électrode Ag-MnO ₂ /FTO en présence du (H ₂ O ₂) | 28 |
| Références bibliographiques | 30 |
| Conclusion | 31 |



Introduction

Introduction

Des recherches sur les oxydes de métaux de transition utilisés comme matériaux d'électrode pour les piles à combustibles ont récemment été menées [1, 2]. Parmi ceux-ci, bioxyde de manganèse est un semi-conducteur prometteur en raison de son activité en tant que matériaux d'électrode, de sa grande capacité spécifique théorique, de son faible coût de fabrication et de son impact environnemental [3]. Cependant, il présente une faible conductivité électrique pouvant entraîner une résistance interne élevée et de mauvaises performances dans les dispositifs électrochimiques [4].

Le bioxyde de manganèse dispose de propriétés physico-chimiques particulières, présentant des intérêts dans l'élaboration de matériaux aux propriétés variées. 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, qui attire de plus en plus l'intérêt des chercheurs en raison de ses dimensions nanométriques et sa réactivité électrochimique qui dépend généralement de sa structure cristalline variant avec la méthode et les conditions de sa synthèse.

Le bioxyde de manganèse est un semi-conducteur qui n'a pas été largement étudié dans le domaine des piles à combustibles. Le bioxyde de manganèse est utilisé aussi comme matériau d'électrode dans les piles, il 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 [5-8].

*L'*objectif de ce travail portant sur l'électrodéposition et la caractérisation physicochimique des matériaux composites à base des oxydes bioxyde de manganèse (MnO_2) dans lesquels sont incorporés des particules métalliques de l'argent (Ag), par voie électrochimique, en vue, de son utilisation comme d'électrode dans les piles à combustibles.

Le manuscrit est divisé en trois chapitres

Le premier chapitre porte sur une recherche bibliographique dont la première partie est consacré aux oxydes de manganèse, décrivant leurs différents modes de synthèse, leurs propriétés chimiques, électrochimiques et optiques ainsi que leurs principales applications. La deuxième partie décrit les propriétés structurales et électrochimiques de bioxyde de manganèse et leur préparation.

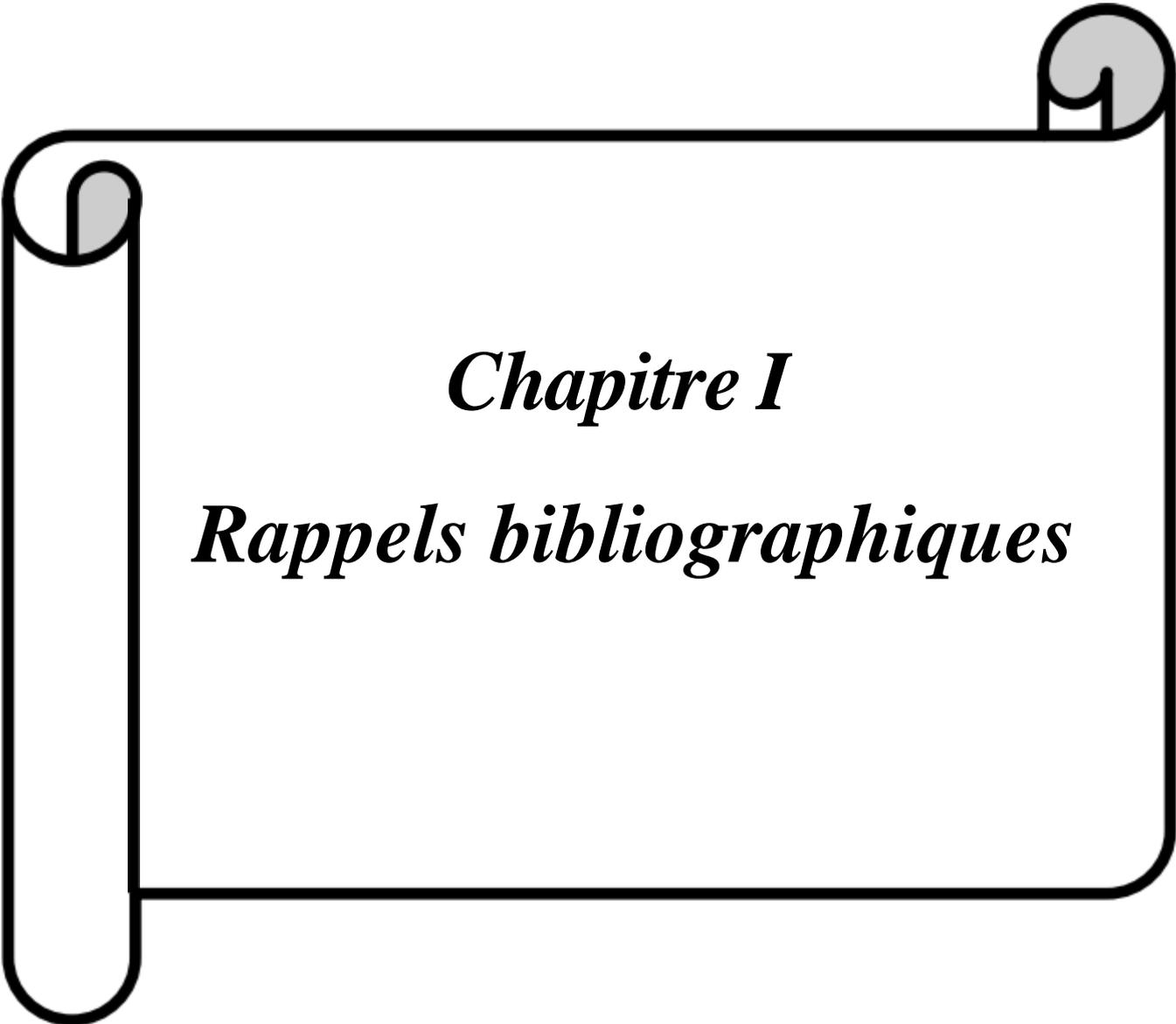
*L*e deuxième chapitre détaille les modes et les techniques expérimentales utilisées voltampérométrie cyclique (VC), chronoamperométrie (CA) et microscopie à balayage électronique (MEB).

*L*e troisième chapitre est consacré à la description, l'interprétation et la discussion des résultats obtenus au cours de ce travail.

*L*e manuscrit se termine enfin par une conclusion à travers laquelle nous avons évoqué quelques perspectives.

Références bibliographique

- [1] D.P. Dubal, D.S. Dhawale, R.R. Salunkhe, V.S. Jamdade, C.D. Lokhande, *J. Alloys Compd.* 492 (2010) 26.
- [2] S.H. Oh, L.F. Nazar, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 3834.
- [3] Y. Wang, Y. Xia, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 3223.
- [4] M. Jing, C. Wang, H. Hou, Z. Wu, Y. Zhu, Y. Yang, X. Jia, Y. Zhang, X. Ji, *J. Power Sources.* 298 (2015) 241.
- [5] A. Bahloul, B. Nessark, E. Briot, H. Groult, A. Mauger, K. Zaghbi, C.M. Julien, *J. Power Sources.* 240 (2013) 267
- [6] H. Zouaoui, D. Abdi, Bahloul A, Nessark B, Briot E, Groult H, Mauger A, Julien CM. Electrosynthesis, characterization and photoconducting performance ITO/polybithiophene – MnO₂, *Materials Science and Engineering: B* 208, (2016) 29.
- [7] A. Montali, P. Smith, C. Weder, *Synth. Met;* 97 (1998) 123.
- [8] P. Morvillo, F. Parenti, R. Diana, C. Fontanesi, A. Mucci, F. Tassinari, L. Schenetti, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells;* 104 (2012) 45.



Chapitre I

Rappels bibliographiques

Chapitre I

Rappels bibliographiques

I. Généralités sur le bioxyde de manganèse

I.1. Définition

L'oxyde de manganèse(IV), MnO_2 est connu sous le nom de dioxyde de manganèse ou pyrolusite qui est la principale source du manganèse. C'est également cet oxyde qui est présent dans les nodules métalliques des fonds océaniques. C'est un oxyde de couleur noire, légèrement bleuté. Sa densité est $d = 4,83$, sa masse moléculaire $M = 86,9$ et il se présente sous deux formes α et β , cette dernière quadratique de type rutile est la cristalline plus courante [1]

Les oxydes de manganèse sont assez nombreux, les plus connus sont au nombre de quatre et suivent les divers états de valence du manganèse caractérisés par des états électroniques stables : $[Ar]3d^5,4s^2 (M^{0+})$, $[Ar]3d^5 (M^{2+})$, $[Ar]3d^4 (M^{3+})$, $[Ar]3d^3 (M^{4+})$ Les oxydes de manganèse, composés stables, sont des minéraux noirs assez communs sur terre [2].



Figure I.1 : l'oxyde de manganèse

Le manganèse se présente sous différents minerais: sous forme d'oxyde ou hydroxy des (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 [3].

I.2. Propriétés physico-chimique du dioxyde de manganèse

Le dioxyde de manganèse est utilisé à l'heure actuelle pour ses propriétés spécifiques conduisant à de nombreuses applications. Ces propriétés dépendent du mode de préparation et par conséquent de la structure du dioxyde de manganèse [4].

I.2.1. Propriétés physiques

- Les dioxydes de manganèse sont des semi conducteurs. L'augmentation de la température fait croître la conductivité électrique selon la relation suivante :

$\sigma = A \cdot \exp(-B/T)$ (I.1) Où : A : constante, B : induction magnétique, σ : conductivité et T : température. La conductivité augmente exponentiellement quand la teneur en eau présente dans la structure cristalline de MnO_2 diminue [5].

- Le dioxyde de manganèse est de masse molaire 86,94 existe sous au moins 6 variétés allotropiques distinctes, avec des formes cristallines et des états d'hydratation différents. La variété la plus courante (β), présente dans la pyrolusite naturelle, se caractérise par un haut degré de cristallinité (structure tétragonale), la composition la plus proche de la constitution stœchiométrique et une faible réactivité. Sa coloration est gris acier pour les produits massifs, noir pour les poudres. Sa densité est de 5,026.
- Le dioxyde de manganèse est insoluble dans l'eau et dans les acides nitrique et sulfurique. Il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique froid, avec dégagement de chlore [6].

I.2.2. 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:



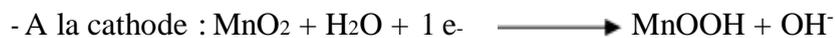
I.2.3. Propriétés chimiques :

- Masse molaire 86.94 g.mol⁻¹
- Insoluble dans l'eau et dans les acides nitrique et sulfurique. Il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique froid, avec dégagement de chlore [8].
- Ce composé est très réactif en raison de son pouvoir oxydant puissant et il peut réagir vivement à chaud sur de nombreuses substances réductrices notamment le soufre, le sulfure d'hydrogène, les sulfures, ...etc. Il joue également un rôle d'oxydant vis-à-vis de certains acides, les chlorates, le peroxyde d'hydrogène, l'acide permonosulfurique peuvent réagir de manière explosive avec le dioxyde de manganèse [9].

I.2.4. Propriétés électrochimiques

Le dioxyde de manganèse est utilisé comme cathode dans les piles salines ou alcalines, en présence du carbone (graphite naturel ou noir d'acétylène) qui augmente la conductivité électrique [10].

La pile est constituée de deux couples redox dont l'association donne naissance à une force électromotrice. La présentation électrochimique de la pile est la suivante : (-) Zn (s) /électrolyte/ MnO₂, C(+) Les réactions électrochimiques qui se déroulent à la cathode et à l'anode sont :

**I.2.5. Propriétés structurales**

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

Parmi les nombreuses variétés de bioxyde de manganèse, on trouve le bioxyde de manganèse naturel ou synthétique avec des compositions chimiques MnO_{1,5} – MnO₂, en dépendent de la présence de cations, d'anions d'hydroxyde, ou de molécules d'eau insérés dans la structure.

I.3. Variétés allotropique de MnO₂

I.3.1. β -MnO₂ (La pyrolusite)

La pyrolusite est le bioxyde de manganèse le plus stable thermodynamiquement. Elle possède une symétrie quadratique et comporte des tunnels de (1x1) dans une structure de type rutile où les octaèdres MnO₆ se partagent leurs sommets avec 4,4 Å de côté. Tous les octaèdres sont équivalents, la moyenne de la distance Mn-O est de 1,88 Å. Le paramètre de maille c est de 2,87 Å qui représente la distance interatomique Mn-Mn.

La structure est basée sur un réseau hexagonal compact d'oxygènes. La synthèse de la pyrolusite est assez simple car à partir d'un recuit à 250°C, de nombreux oxydes de manganèse s'oxydent en présence d'O₂ pour former cette phase de degré d'oxydation +IV. La pyrolusite peut aussi être préparée par l'oxydation de précurseurs au manganèse [12].

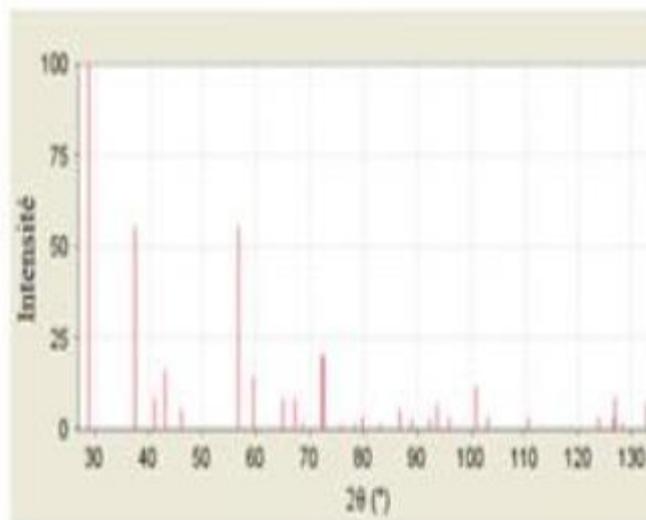
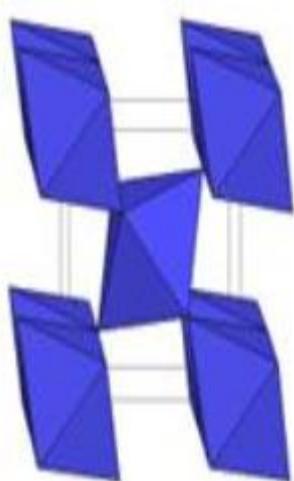


Figure I.2: Structure et spectre DRX du β -MnO₂

I.3.2. R- MnO₂ (La ramsdellite)

La ramsdellite possède une symétrie orthorhombique, elle est formée d'octaèdres MnO₆ reliés par leurs sommets et arêtes pour former un ensemble de tunnels (2x1). Contrairement à la

pyrolusite, deux types d'oxygènes sont rencontrés dans la ramsdellite, les oxygènes pyramidaux et les oxygènes planaires. Les paramètres de la maille sont :

($a = 4,53 \text{ \AA}$, $b = 9,27 \text{ \AA}$ et $c = 2,86 \text{ \AA}$) La ramsdellite pure n'existe qu'à l'état naturel, il est effectivement très difficile de l'obtenir par synthèse chimique ou électrochimique. La synthèse de ramsdellite mène très souvent à une autre phase de faiblement ordonnée, c'est la nsutite (\hat{U} - MnO_2) [13].

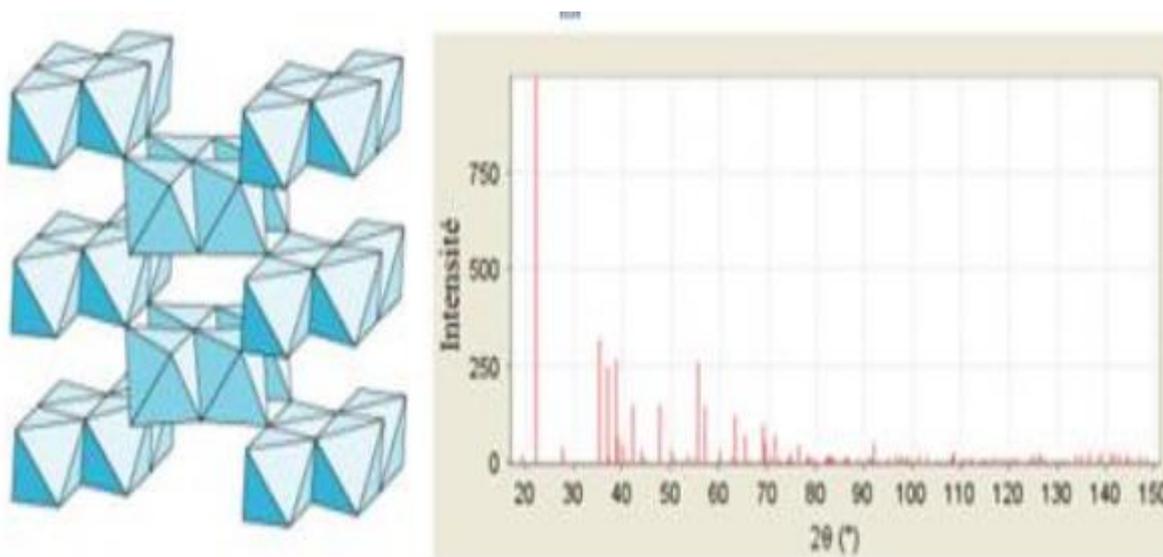


Figure I.3 : Structure et spectre DRX du R- MnO_2

I.3.3. γ - MnO_2 (La nsuite)

La nsuite est une phase composée de tunnels (1x1) et (2x1). Cette phase peut être considérée comme l'intercroissance aléatoire de blocs pyrolusite et de blocs ramsdellite. Elle est souvent confondue avec la ramsdellite. Le phénomène d'intercroissance dans la nsuite a été mis en évidence par De Wolff [14] et est depuis ça, ce défaut est appelé le défaut de De Wolff.

La synthèse de la nsuite peut se faire par voie chimique ou électrochimique. Dans le premier cas le composé est appelé CMD (Chemical Manganese Dioxide) et peut s'obtenir par médiamutation ou oxydation de précurseurs au manganèse [15] Dans le second cas le composé est dénommé EMD (Electrochemical Manganese Dioxide) et est obtenu par oxydation électrochimique de précurseurs au manganèse [16]. Ce type de synthèse permet de contrôler les valeurs de Pr et Tw grâce aux conditions expérimentales [17]. Il est possible de classer les différents types de \hat{U} MnO_2 en fonction de leur Pr.

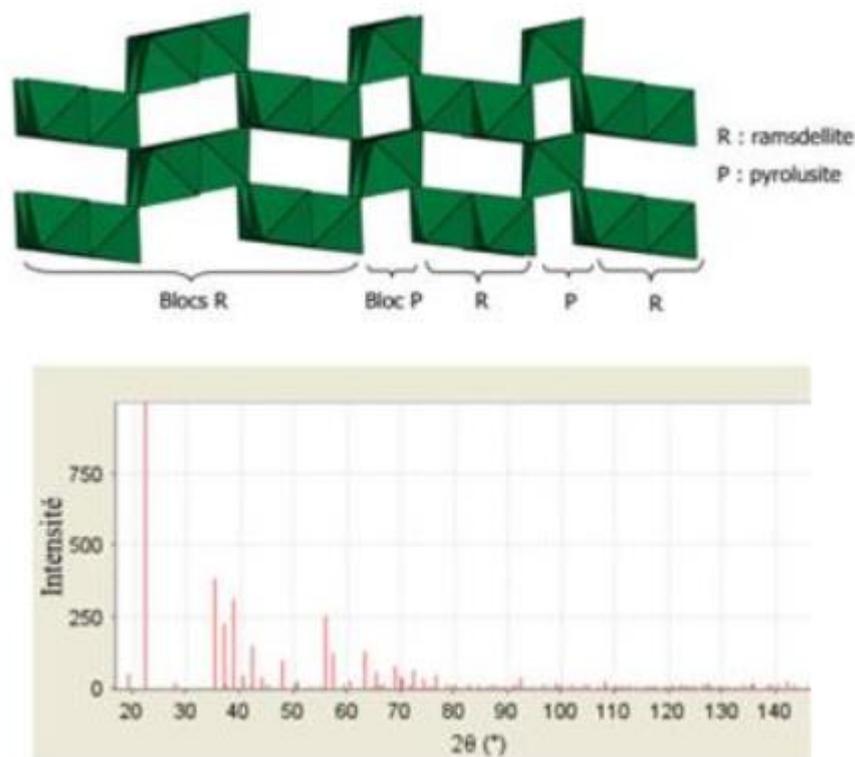


Figure I.4: Structure et spectre DRX du γ - MnO_2

I.3.4. α - MnO_2

La variété α - MnO_2 est un terme générique retenu pour décrire les phases $\text{AxMn}_8\text{O}_{16}$, $m\text{H}_2\text{O}$ avec An^+ est le cation Ba^{2+} pour l'hollandite, K^+ pour la cryptomélane, Pb^{2+} pour la coronadite [18]. Ces matériaux possèdent de larges tunnels de sites vacants de section quatre fois plus grande que ceux de la pyrolusite, où s'insèrent les cations An^+ . Comme par exemple la cryptomélane qui est un oxyde de manganèse à valence mixte entre III et IV dopé par le cation de potassium possède une symétrie quadratique, les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes doubles ou triples parallèle à l'axe de b. Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de section (2x2), soit 4,4 Å de côté [19], avec des paramètres de la maille ($a = b = 9,87 \text{ \AA}$ et $c = 2,85 \text{ \AA}$). Cette phase, du fait de sa structure peu dense à valence mixte est souvent rencontrée dans les domaines de la catalyse [20], le stockage de l'énergie [21] ou pour la séparation d'espèces ioniques en solution [22].

La synthèse de ce type de composé a largement été reportée dans la littérature [23], nous retiendrons trois techniques de synthèse, la première est la médiamutation d'espèces au manganèse par une réaction d'un oxydant et d'un réducteur pour donner une espèce de degré

d'oxydation intermédiaire, la deuxième est l'oxydation de précurseurs au manganèse et la

troisième technique est l'échange d'ions. Dans le premier cas il s'agit de la réaction entre deux précurseurs au manganèse de degré d'oxydation différents pour donner un composé de degré d'oxydation intermédiaire comme nous l'avons réalisé dans ce travail, par réduction de KMnO_4 en MnO_2 . La synthèse par oxydation consiste à oxyder une espèce de degré d'oxydation inférieur à l'aide de diverses espèces comme l'acide fumarique étudié par Abuzeid et al. Ou des ions peroxydisulfates. Finalement, la synthèse par échange d'ions consiste en un échange ionique d'une cryptomelane contenant un type d'ion dans une solution contenant un autre type d'ion [24].

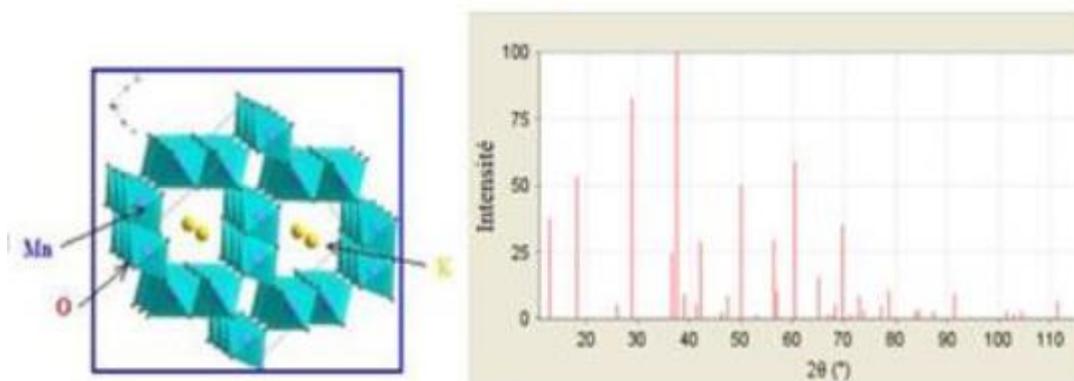


Figure I.5 : Structure et spectre DRX du α - MnO_2

I.4. Application des oxydes métallique

Les oxydes métalliques ont également des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie, notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteurs de gaz, anticorrosion, peintures, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie. Dans cette dernière, les oxydes métalliques nanostructures représentent un secteur d'activité en constante évolution. Ils ont participé à la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés, et nous ne pourrions jamais être en mesure de citer tous ces systèmes.

I.4.1. Stockage d'énergie

Le stockage de l'énergie consiste à préserver une quantité d'énergie pour une utilisation ultérieure. Par extension, l'expression désigne également le stockage de matière contenant l'énergie.

Le stockage de l'énergie est au cœur des enjeux actuels, qu'il s'agisse d'optimiser les ressources énergétiques ou d'en favoriser l'accès. Il permet d'ajuster la « production » et la « consommation » d'énergie en limitant les pertes. L'énergie, stockée lorsque sa disponibilité est supérieure aux besoins, peut être restituée à un moment où la demande s'avère plus importante. Face à l'intermittence ou la fluctuation de production de certaines énergies, par exemple renouvelables, cette opération permet également de répondre à une demande constante.

Les méthodes de stockage dépendent du type d'énergie. Les sources d'énergies fossiles (charbon, gaz, pétrole), sous forme de réservoirs à l'état naturel, remplissent naturellement la fonction de stocks. Une fois extraites, elles peuvent facilement être isolées, hébergées et transportées d'un point de vue technique. Le stockage s'avère plus complexe pour les énergies intermittentes : leur production est relayée par des vecteurs énergétiques tels que l'électricité, la chaleur ou l'hydrogène, nécessitant des systèmes spécifiques de stockage.

Le stockage de l'énergie comprend deux types de systèmes :

- Les systèmes qui privilégient la quantité au débit

Ils donnent la priorité à la restitution d'énergie. Il s'agit de maximiser la durée pendant laquelle ce type de stockage est intéressant pour :

- ✓ Les applications mobiles de tous les jours (pour téléphones ou ordinateurs portables). En effet, dans ce cas, les puissances en jeu sont faibles mais la durée d'utilisation doit être maximisée.
- ✓ Les applications de mobilité alternative combler les périodes où la production des énergies renouvelables variables (éolien ou photovoltaïque) est trop basse.

- Les systèmes Ils donnent la priorité à la puissance.

Ils donnent la priorité à la puissance. Il s'agit de systèmes très réactifs et fiables pouvant délivrer de fortes puissances sur un temps court Ce type de stockage est intéressant pour :

- ✓ Les applications de stabilisation du réseau électrique (stabilisation du réglage en fréquence et en tension).
- ✓ Compenser les fluctuations rapides des énergies renouvelables variables.
- ✓ Le choix du type de stockage et de la technologie adaptée dépend de l'application visée. Par exemple, des compromis entre restitution de puissance et d'énergie sont recherchés.

I.4.2. Cellules solaires

L'effet photovoltaïque, qui consiste en la production d'énergie électrique à partir d'énergie lumineuse a été découvert en 1839 par Antoine Becquerel, le premier dispositif photovoltaïque a été réalisé en 1883 [25], mais c'est en 1954 qu'a réellement débuté l'évolution

de la conversion photovoltaïque avec le développement par la fabrication d'une cellule solaire réellement efficace à base de silicium [26].

A l'heure actuelle, les cellules photovoltaïques présentant les meilleurs rendements de photoconversion reposent sur l'utilisation de matériaux inorganiques. Depuis 1993, Green publie régulièrement un récapitulatif des meilleures efficacités confirmées des cellules photovoltaïques [27].

Face à la technologie utilisant les matériaux inorganiques, les cellules solaires à base de composés organiques connaissent un développement considérable. Ce type de cellules est apparu dans les années quatre vingt dix, A ce jour, les meilleurs rendements sont de l'ordre de 11,5 %. [28]. Les rendements observés sont très inférieurs à ceux obtenus avec des cellules à base de silicium. Cependant l'utilisation de matériaux organiques permet d'envisager la réalisation de cellules solaires de grandes dimensions sur des substrats flexibles, par des procédés à faible coût en utilisant les matériaux organiques sous forme d'encre ou de peinture par exemple.

I.4.3. Electrocatalyse

Un électrocatalyseur est un catalyseur qui participe aux réactions électrochimiques. Les matériaux catalyseurs activent et augmentent le taux de réactions chimiques sans être consommés dans le processus. Les électrocatalyseurs sont une forme de catalyseurs qui fonctionnent à la surface des électrodes. Un électrocatalyseur peut être hétérogène (ex.: une surface de platine ou des nanoparticules) ou homogène (ex. : un complexe de coordination ou une enzyme). L'électrocatalyseur aide au transfert d'électrons entre l'électrode et les réactifs et / ou facilite une transformation chimique intermédiaire décrite par une demi-réaction globale. [29].

II. Généralité sur les métaux de transition

II.1. Définition

Les éléments de transition représentent une large fraction de la classification périodique. Ils constituent essentiellement le bloc d. Leurs métaux et alliages possèdent des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques remarquables utilisés dans la vie de tous les jours (fer, cuivre, zinc ...). Ils ont une chimie extrêmement riche, de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaison, des complexes moléculaires de structures très variables. Ils sont très utilisés pour leur réactivité en catalyse et comme centres actifs en chimie biologique (métalloprotéines).

- Ag optique, l'argent poli possède un pouvoir réflecteur très élevé dans l'infrarouge et sensiblement plus faible dans l'ultraviolet. C'est principalement cette raison qui fait préférer l'aluminium à l'argent dans les miroirs de télescopes. Son pouvoir émissif est très faible, vraisemblablement l'un des plus bas de tous les éléments.
- De tous les éléments, l'argent est également le meilleur conducteur de l'électricité. Sa résistivité est d'environ 95 p. 100 de celle du cuivre: $1,59 \mu\Omega\text{cm}$.
- L'argent est nettement diamagnétique.
- Curieusement, pour la plupart des propriétés thermiques, optiques, électriques ou magnétiques, l'argent – élément médian du groupe Ib – présente des valeurs extrêmes : minimales pour les températures de fusion et de vaporisation, maximales pour les coefficients de dilatation, la conductivité thermique, la conductivité électrique et le pouvoir émissif.

Propriétés chimique :

- Il présente également une importante résistance aux agents chimiques.
- Il est insoluble dans l'eau et dans les solvants basiques (avec un pH supérieur à 7)
- De plus, il ne s'oxyde pas très facilement. Il a cependant une vulnérabilité aux acides (acide nitrique et sulfurique notamment) ainsi qu'aux sulfures en général. 11

Propriétés mécaniques :

- L'argent est un métal relativement mou. Sa dureté dans l'échelle de Mohs est comprise entre 2,5 et 3, sensiblement égale à celle du cuivre
- Elle est notablement augmentée par l'addition de petites quantités de cuivre.
- Les autres propriétés mécaniques sont également très affectées par des traces d'impuretés.

Propriétés toxique :

- L'argent est un élément toxique et polluant
- Il détruit les micro-organismes tels que les champignons et les bactéries la présence d'argent dans un environnement afin d'en déterminer son niveau de contamination et ainsi la pollution présente dans cet environnement.
- Existe une maladie nommée argyrisme qui survient en cas de forte exposition à l'argent.

Références bibliographies

- [1] N. Cherchour « Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré: applications au stockage d'énergie et comme capteur pH », Thèse de Doctorat Université de Bejaïa et université Pierre et Marie curie- Paris VI, 2012
- [2] A De Kocka, M. H. Rossouwa, L. A. De Picciottoa, M. M. Thackeray, W. I. F. David, R. M. Ibersen, Materials Research Bulletin, Volume 25, Issue 5, May 1990, Pages 657.
- [3] L. Bounab, M. Teffah « Synthèse de MnO₂ par voie hydrothermale en vue de son application comme matériau de dépollution » Génie Chimique /2019
- [4] Gorgeu. Bull. Soc.Chim, 1 (1890) 781
- [5] A. Adrar, M. Dris «Elaboration d'un capteur pH potentiométrique à base de dioxyde de manganèse nanostructuré électrodéposé sur une électrode de platine » Génie des Procédés le 26/06/2014
- [6] E. Chalmin « Cadastration des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur », Thèse de Doctorat, université marne la vallée (2003)
- [7] S. Belabani et T. Madi « Modélisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation du méthylorange par la poudre de dioxyde de manganèse », mémoire de master, université de Bejaïa (2018)
- [8] 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 » Chimie Appliquée 2010
- [9] P. Pascal. Traité de chimie minérale, 9 (1931) 460
- [10] Dioxyde de manganèse, Récupérée dewikipedia.org/wiki/Dioxyde de manganèse.
- [11] L. Ramdani, H. Bouchene « Contribution à l'électrosynthèse, à l'échelle nanométrique, du dioxyde de manganèse et à la recherche de la performance de la pile Zn/MnO₂ » En Génie des Procédés 2013
- [12] X. M. Liu, S. Y. Fu, C. J. Huang, Powd. Tech., 154 (2005) 120.
- [13] A. M. Byström, Acta Chem. Scandina., B29 (1975) 687.
- [14] P.M. De Wolff, Acta Crystallogr., 12 (1959) 341.
- [15] D. Portehault, S. Cassaignon, E. Baudrin J. P. Jolivet, J. Mat. Chem., 19 (2009) 2407.
- [16] S. Sarciaux, A. Le Gal La Salle, A. Verbaere, Y. Piffard, D. Guyomard, J. P. Source, 81. (1999)
- [17] A. Le Gal La Salle, S. Sarciaux, A. Verbaere, Y. Piffard, D. Guyomard, J. Electrochem. Soc., 147 (2000) 945



- [18] J. E. Post, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A, 96 (1999) 3447.
- [19] A. Byström, A. M. Byström, Acta Crystallogr., 3 (1950) 146.
- [20] Z. Dai, J. Zhang, J. Bao, X. Huang, X. Moa, J. Mater. Chem, 17 (2007) 1087.
- [21] A. M. Hashem, R. S. El-Taweel, H. M. Abuzeid, A. E. Abdel-Ghany, A. E. Eid, H. Groult, A. Mauger, Ionics, 18 (2012) 1.
- [22] Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi, Chem. Mater., 7 (1995) 1226.
- [23] Y. Chen, W. Qin, R. Fan, J. Wang, B. Chen, J. Nanosci. Nanotech, 15 (2015) 9760.
- [24] L. Li, D.L. King, Chem. Mat., 17 (2005) 4335.
- [25] C. E. Fritts, American J. Sci., 26 (1883) 465
- [26] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, J. Appl. Phys, 25 (1954) 676
- [27] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, Prog. Photovolt: Res. Appl, 24 (2016) 905.
- [28] C. C. Chen, W. H. Chang, K. Yoshimura, K. Ohya, J. You, J. Gao, Z. Hong, Y. Yang, Adv. Mat., 26 (2014) 5670.
- [29] D. Wöhrle, D. Meissner, Adv. Mat., 3 (1991) 129.



Impossible d'afficher l'image liée. Le fichier a peut-être été déplacé, renommé ou supprimé. Vérifiez que la liaison pointe vers le fichier et l'emplacement corrects.



Impossible d'afficher l'image liée. Le fichier a peut-être été déplacé, renommé ou supprimé. Vérifiez que la liaison pointe vers le fichier et l'emplacement corrects.



Impossible d'afficher l'image liée. Le fichier a peut-être été déplacé, renommé ou supprimé. Vérifiez que la liaison pointe vers le fichier et l'emplacement corrects.

Chapitre II

Méthodes e techniques

expérimentales



Chapitre II

Méthodes et techniques expérimentales utilisées

Nous décrivons dans ce chapitre la nature des produits chimiques, les électrodes et la cellule, utilisés au cours de ce travail. Nous présentons aussi les méthodes et les techniques expérimentales utilisées qui sont : la voltampérométrie cyclique (VC), la chronoampérométrie, la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.1. Produits chimiques

II.1.1. Solvants et électrolytes supports

Le solvant utilisé est l'acétonitrile (CH_3CN) avec une densité de 0.78 sa température d'ébullition de 80°C et l'électrode support est le perchlorate de lithium (LiClO_4). Ces composés sont des produits (Aldrich) purs pour analyse.

II.1.2. Les réactifs :

- Les réactifs utilisés ont été le bioxyde de manganèse $\gamma\text{-MnO}_2$
- Les dopants utilisés et le nitrate d'argent (AgNO_3) ; produits commerciaux (Fluka)

II.2 Montage électrochimique

L'électrosynthèse et toutes les mesures électrochimiques sont réalisées dans un récipient en verre (une cellule électrochimique). Les mesures sont effectuées à une température ambiante et dans un milieu aéré.

Les trois électrodes :

- L'électrode de référence (ER) : est au calomel saturé (ECS), dont le potentiel par rapport à une électrode normale à hydrogène (ENH) est de + 0,242 V.
- L'électrode auxiliaire (contre électrode) (CE) : est une plaque de platine de surface $0,5 \text{ cm}^2$
- L'électrode de travail (ET) : c'est une lame d'oxyde d'indium et d'étain (ITO).

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.1) :

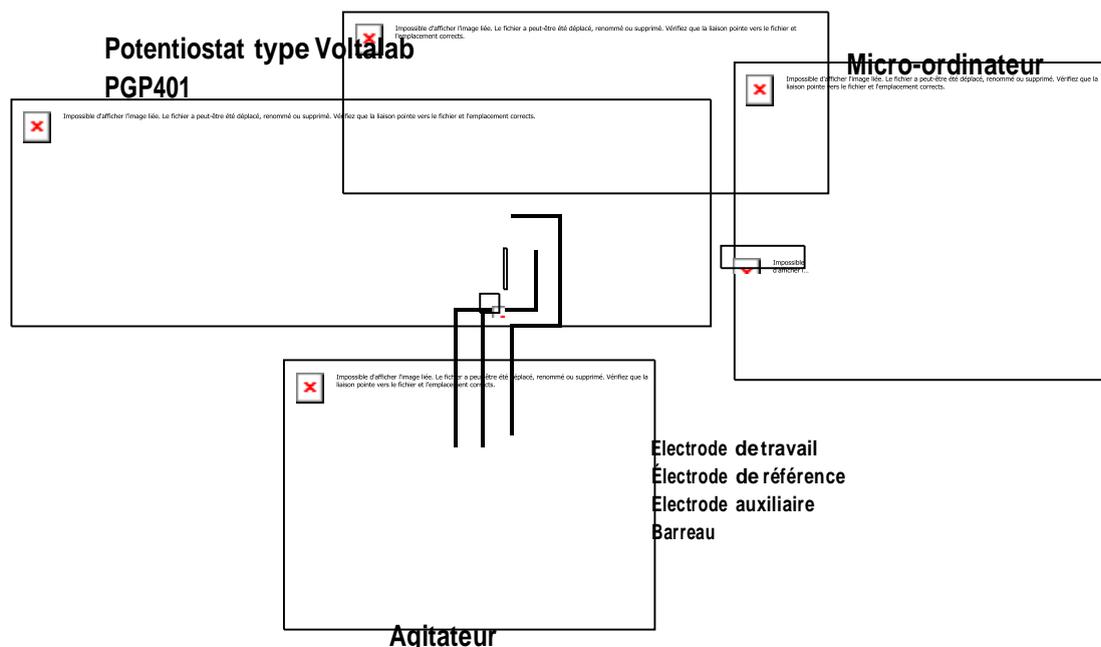


Figure II.1: Montage électrique utilisé en voltampérométrie cyclique et pour Chronoampérométrie

II.3 Techniques d'élaboration et caractérisation

II.3.1. Caractérisation électrochimique

II.3.1.a. Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique ou voltamétrie cyclique engendre des courants situés entre le nanoampère et le microampère. Selon le type d'informations désiré, un balayage simple ou multiple peut être exécuté. La trace du courant en fonction du potentiel appliqué fournit un graphe nommé voltampérogrammes cyclique. Cette configuration impose à l'expérimentateur de manipuler au sein d'une solution non agitée. Il s'agit à ce moment de distinguer les systèmes réversibles des systèmes dits irréversibles. Elle est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel de l'électrode de travail (balayage triangulaire, Figure II.2) [1].

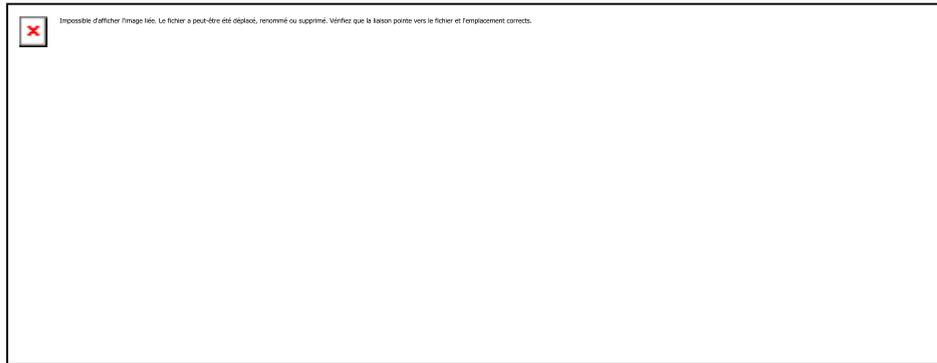


Figure II.2 : Signal potentiel – temps, voltampérométrie cyclique à balayage linéaire.

Pour obtenir un diagramme voltampérométrie cyclique le potentiel appliqué doit varier dans la solution, variation de courant électrique est mesurée par rapport à celle du potentiel. Ce type de voltammétrie est utilisé pour étudier les propriétés redox des structures d'interface, et de composés chimiques à l'interface de l'électrode [2].



Figure II.3: 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** [3].

- **Principe**

La voltampérométrie cyclique est une méthode expérimentale qui consiste à mesurer les du courant en fonction de la tension appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence dans une cellule électrochimique. Cette méthode permet l'étude est la mise en évidence des composés intermédiaires peu stables. Elle est généralement utilisée pour la caractérisation des mécanismes réactionnels dans lesquels la diffusion est le seul mode de transport mis en jeu par la substance électroactive.

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité (i) fonction du potentiel (E) [4].

- **Avantage de la méthode**

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.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses [5]

II.3.1.b. Chronoampérométrie

Dans le cas d'une réaction d'oxydation simple $\text{Red} - ne \rightarrow \text{Ox}$ où seul Red est présent en solution, la variation en fonction du temps du courant en régime de diffusion pure à une



Impossible d'afficher l'image liée. Le fichier a peut-être été déplacé, renommé ou supprimé. Vérifiez que la liaison pointe vers le fichier et l'emplacement corrects.

microélectrode plane fixe à potentiel constant a lieu selon la relation de Cottrell lorsque la surtension h est suffisamment élevée. La figure II.4 montre l'évolution de la variation de la densité de courant j en fonction du temps pour un saut de potentiel de E_{initial} à E_{final} (avec $E_{\text{initial}} < E_0 < E_{\text{final}}$), dans les trois cas envisageables, à savoir celui d'un système rapide, quasi rapide et lent. Dans le cas d'un système rapide (contrôlé par la diffusion), la variation de $j = f(t^{-1/2})$ est linéaire, et la droite passe par l'origine (figure II.4). Le coefficient de diffusion D_{Red} peut être alors calculé à partir de la pente de cette droite. L'écart à la linéarité observé aux temps longs (> 10 s) est dû aux effets de la convection naturelle. Par ailleurs, la variation de j au cours des temps extrêmement courts (< 100 ms) n'est généralement pas exploitable à cause de la limitation imposée par les appareils d'acquisition dont les temps de réponse sont parfois inadaptés à de telles mesures.

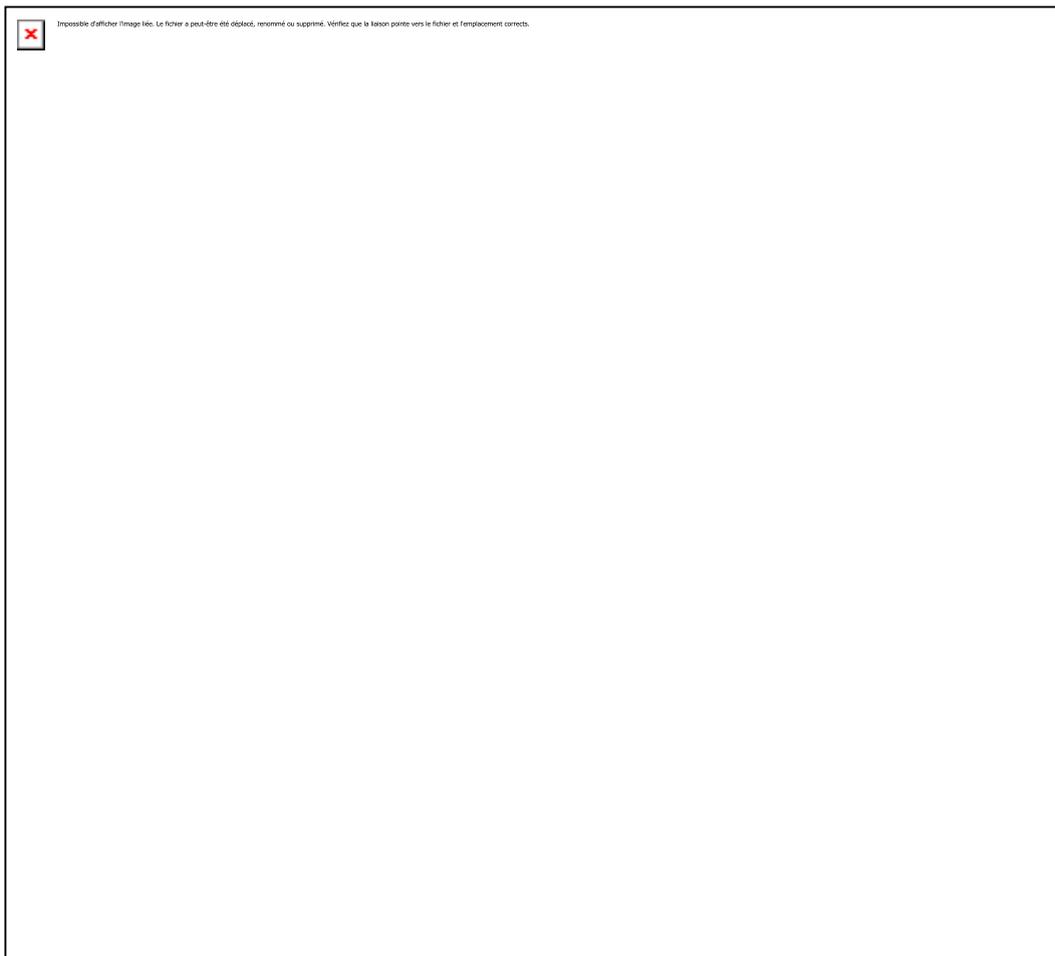
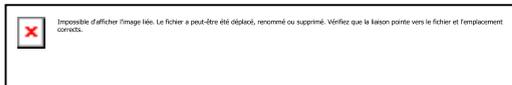


Figure II. 4 : Chronoampérométrie

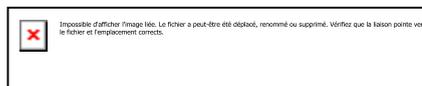


Dans le cas d'un système quasi rapide simple $\text{Red} - \text{ne}^- \rightarrow \text{Ox}$ où Ox et Red sont présents en solution, avec un saut de potentiel pour $E < E_0$, l'intégration de la seconde équation de Fick, par transformée de Laplace après changement de variable, conduit à l'expression :



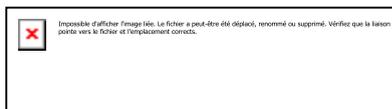
Avec deux formes limites.

* Aux temps très courts :



La variation de $j = f(t^{1/2})$ est linéaire et l'ordonnée à l'origine conduit à la relation : $j = -nFk_c$ Cossol à partir de laquelle k_c peut être calculée (pour des valeurs de $j / j_{t=0} > 0,8$).

* Aux temps plus longs :



Dans le cas où $k_a \ll k_c$ (surtension cathodique très élevée), cette dernière équation se réduit à celle de Cottrell.

Par rapport à la voltampérométrie cyclique, l'utilisation de la chronoampérométrie présente un intérêt principalement dans le cas de processus complexes avec formation d'une nouvelle phase. Elle trouve donc ses applications dans l'étude de la formation électrochimique de dépôts métalliques. Elle permet alors de mettre clairement en évidence et de caractériser quantitativement les phénomènes transitoires de nucléation, puis de croissance cristalline et cette grâce à des modèles théoriques maintenant bien établis [6]



Figure II.5 : Chronoampérométrie. Variation de $j = f(t^{-1/2})$ pour un système rapide

II.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par MEB permet de déterminer la nature élémentaire des espèces présentes dans un échantillon et d'estimer la quantité de ces éléments dans l'échantillon à un endroit précis ou réaliser une cartographie sur toute la surface.

Le principe de balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dans le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'électrode.



Figure II-6 : Principe du microscope électronique à balayage.



Références bibliographies

- [1] J. Wiley, S. Chichester, "Instrumental Methods in Electrochemistry" Southampton electrochemistry group, Edit. England. (1985) 178.
- [2] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Handbook of Conducting Polymers, 2nd Ed. Mercel Dekker, New York; (1998)
- [3] E. Schouler, G. Giroud, M .Kleitz, J. Chem. Phy; 9 (1973) 1309
- [4] D. Ravaine, J. L. Souquet, J. Chem. Phys; 5 (1974) 693
- [5] R. M. Sil Verstein, G. C. Basler et T. C. Morill, Identification spectrométrique de composés organique, Editeur Wiley & Sons (1991)
- [6] M. Chavanne, G.J. Beaudoin et A. Jullien, Chimie Organique expérimentale, Edition Modulo belin (1986)



Impossible d'afficher l'image liée. Le fichier a peut-être été déplacé, renommé ou supprimé. Vérifiez que la liaison pointe vers le fichier et l'emplacement corrects.



Impossible d'afficher l'image liée. Le fichier a peut-être été déplacé, renommé ou supprimé. Vérifiez que la liaison pointe vers le fichier et l'emplacement corrects.



Impossible d'afficher l'image liée. Le fichier a peut-être été déplacé, renommé ou supprimé. Vérifiez que la liaison pointe vers le fichier et l'emplacement corrects.

Chapitre III

Résultats et discussions



Chapitre III

Résultats et discussions

Ce chapitre concerne les résultats relatifs à la détection voltammétrique du peroxyde d'hydrogène sur l'électrode modifiée Ag-MnO₂/FTO élaborée, et la caractérisation électrochimique et spectroscopique et morphologique.

III.1. Electrosynthèse des couches minces

III.1.1. Electrodeposition des couches minces (bioxyde de manganèse)

Le montage expérimental que nous avons utilisé est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat (PGZ401, Radiometer Analytical). Les électrodes que nous avons utilisées sont les suivantes:

- Electrode de travail: c'est une électrode en verre conducteur FTO (SnO₂ dopé en Fluor: FTO) avec un épaisseur d'environ 100 nm
- Electrode de référence: c'est une électrode au calomel saturée (ECS), dont le potentiel par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène (ENH) à 25 est + 0,244 V
- Electrode auxiliaire: c'est une tige de graphite disposée en parallèle avec l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes du courant.

La figure III.1 illustre le chronoampérogramme correspondant à l'électrodeposition du bioxyde de manganèse électrolytique sur FTO à un potentiel imposé de - 0,2 V/ECS.

La réponse électrochimique montre que le potentiel augmente en première étape, cela est peut-être due à la charge de la double couche [1,2]. Une fois le potentiel a atteint son maximum (c'est-à-dire le potentiel de réduction du bioxyde de manganèse), le potentiel décroît légèrement pour atteindre un plateau stable dû à un régime pseudo-stationnaire où l'électrodeposition du bioxyde de manganèse, elle se fait par conséquent sur les premiers germes, la stabilité de densité de courant dans cette zone, nous laisse supposer une formation d'une couche homogène et uniforme de bioxyde de manganèse.

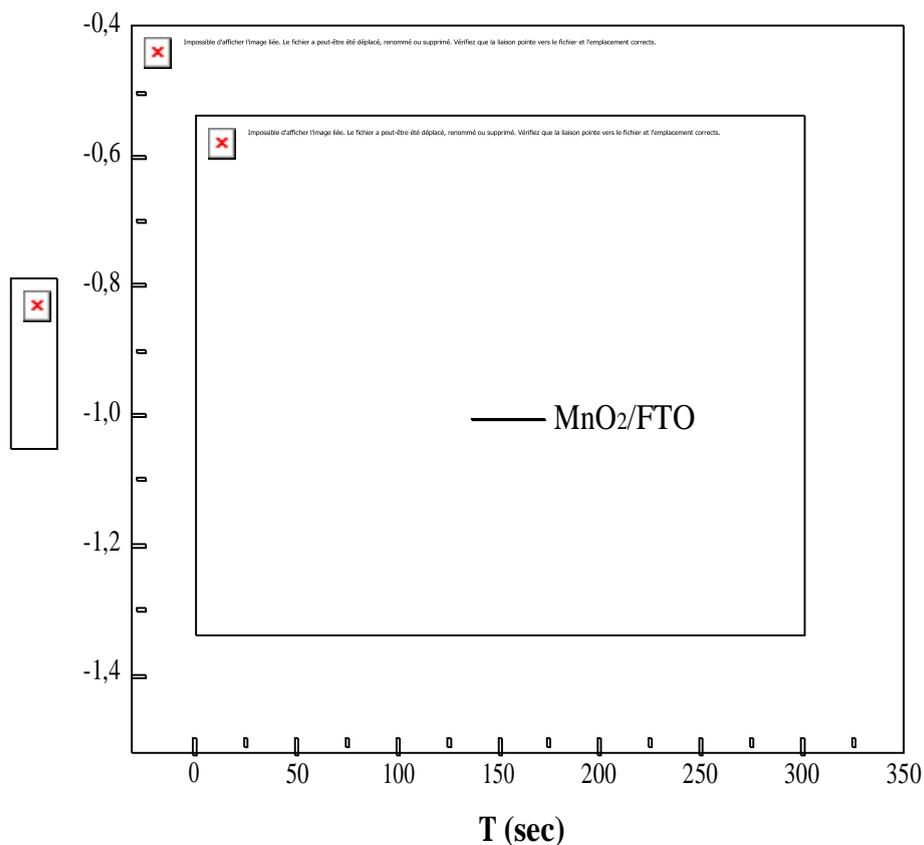


Figure III.1: Chronoampérogramme correspondant à l'électrodéposition du bioxyde de manganèse sur une plaque verre FTO à un potentiel imposé de -0,2 V/ECS,

III.1.2. Insertion des particules d'argent sur le film mince bioxyde de manganèse

La figure III.2 présente des chronoampérogrammes correspondants aux dépôts de Ag-MnO₂/FTO, la solution est composée le nitrate d'argent comme électrolyte pendant 200 s.

La courbe commence par une diminution du courant qui correspond à la charge de la double couche à l'interface /électrolyte et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes de dépôt. Ensuite, le courant augmente jusqu'à atteindre dû à la croissance de ces germes et leurs recouvrements. Le courant ensuite diminué jusqu'à une limite qui est imposée par la diffusion des ions à travers la solution vers la surface de l'électrode.

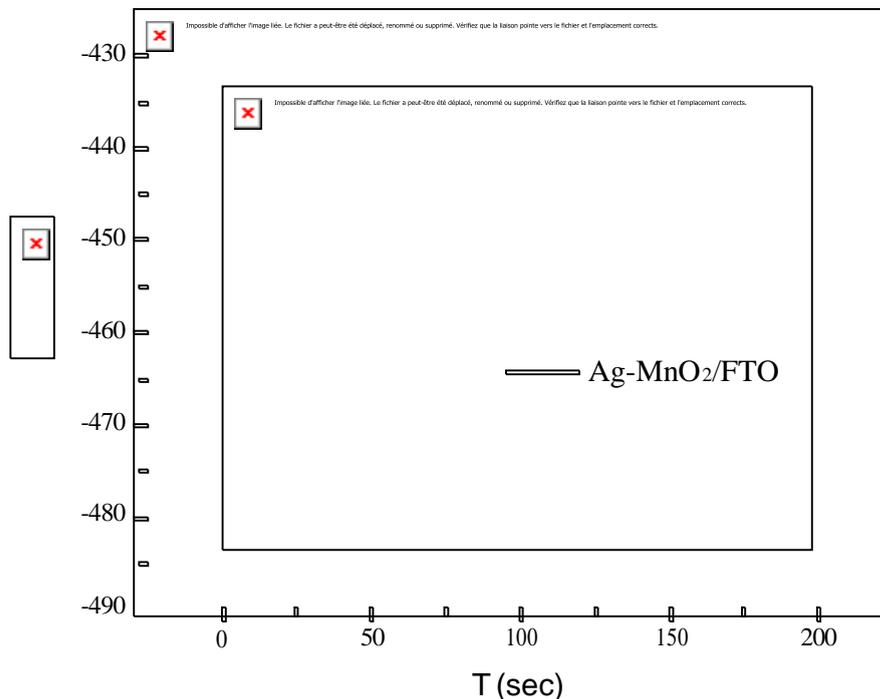


Figure III.2. Chronampérogramme de la déposition de Ag-MnO₂/FTO

III.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des électrodes d'FTO modifiées par des films de bioxyde de manganèse (MnO₂) et de matériau composite (Ag-MnO₂/FTO) obtenus ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB).

Les micrographes (a) et (b) ont été obtenues sous une énergie de 15 kV. L'image MEB du film de γ -MnO₂ (figure III.3 a) montre des particules de différentes formes. Ces grains de γ -MnO₂ synthétisés chimiquement possèdent une certaine cristallinité et une bonne pureté, ce comportement a été décrit et représenté par d'autres travaux qui ont montré la même morphologie [3-5]

La micrographie du matériau composite Ag-MnO₂/FTO (figure III.3.b) suggère que la présence des particules métalliques, fait modifier d'une manière significative la morphologie du film de γ -MnO₂; la présence de nombreux agrégats de microparticules sphériques blanches de différentes tailles distribuées sur toute la surface du γ -MnO₂.

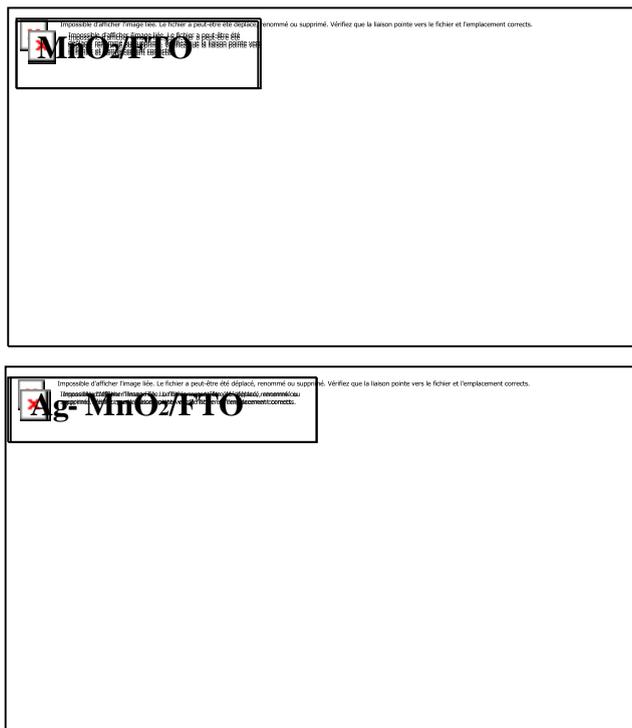


Figure III.3. (a) Image MEB du film de bioxyde de manganèse déposé sur le verre FTO, (b) Ag-MnO₂/FTO

III.3. Comportement de l'électrode Ag-MnO₂/FTO en présence du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

Le comportement électrochimique de l'électrode Ag-MnO₂/FTO a été mis en évidence par le tracé des courbes de voltampérométrie cyclique dans le tampon phosphaté (NaOH 0.1 M) en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène. Le potentiel de l'électrode est varié dans le domaine entre - 900 et 200 mV à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Les courbes obtenues sont présentées dans la figure III.4.

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 (H₂O₂) montre une augmentation du courant cathodique sous forme d'un pic un peu large se situe à environ - 520 mV. Ce pic est attribué à la réduction du peroxyde d'hydrogène sur la surface de l'électrode Ag-MnO₂/FTO [6,7].



Impossible d'afficher l'image liée. Le fichier a peut-être été déplacé, renommé ou supprimé. Vérifiez que la liaison pointe vers le fichier et l'emplacement corrects.

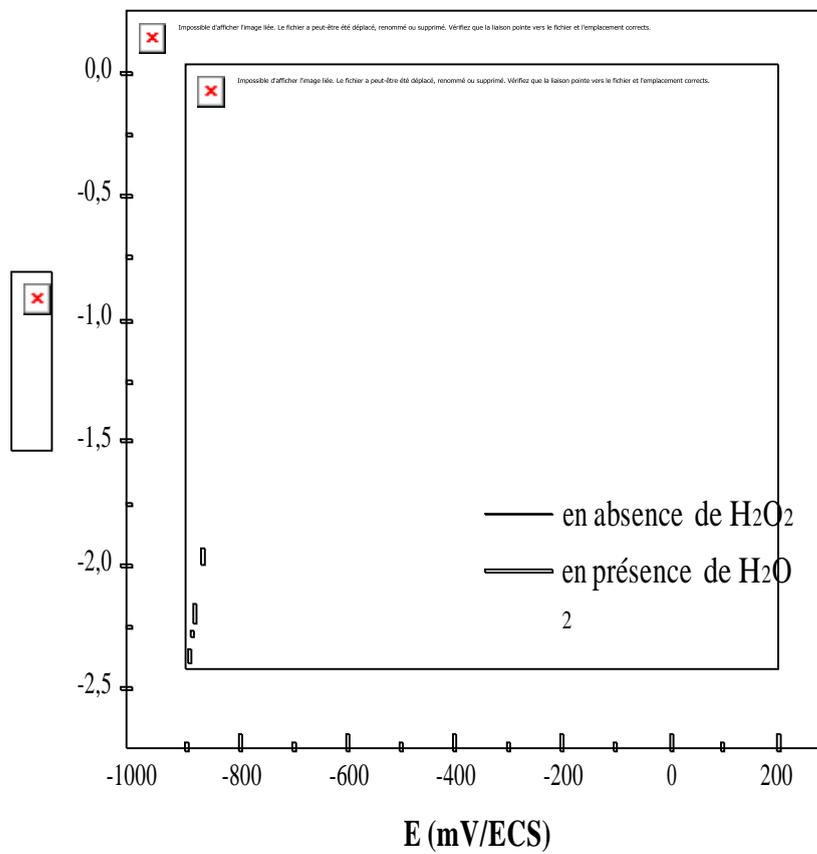


Figure III.4. Voltammogramme cyclique enregistré dans la solution de NaOH 0.1 M, sur l'électrode Ag-MnO₂/FTO: en absence, et en présence de peroxyde d'hydrogène.



Références bibliographies

- [1] J.O. Besenhard, Handbook of Battery Materials, Wiley-VCH GmbH, (1999)
- [2] A. Bahloul, B. Nessark, F. Habelhames, C.M. Julien, Ionics 17 (2011) 239.
- [3] Hashem, A.M.; Abuzeid, H.M.; Abdel-Latif, A.M.; Abbas, H.M.; Ehrenberg, H.; Indris, S.; Mauger, A; Groult, H.; Julien, C.M. ECS Trans., 50 (2013) 125.
- [4] Liu, Z.; Xu, K.; Sun, H.; Yin, S. Small, 11 (2015) 2182.
- [5] Alfaruqi, M.H.; Gim, J.; Kim, S.; Song, J. Electrochem. Commun. 60 (2015) 121.
- [6] M.G. Hosseini, N. Rashidi, R. Mahmoodi, M. Omer, Mater. Chem. Phys. 208 (2018) 207.
- [7]. M. Abdolmaleki, I. Ahadzadeh, H. Goudarziafshar, Int. J. Hydrogen Energ. 42(2017) 15623.



Impossible d'afficher l'image liée. Le fichier a peut-être été déplacé, renommé ou supprimé. Vérifiez que la liaison pointe vers le fichier et l'emplacement corrects.



Impossible d'afficher l'image liée. Le fichier a peut-être été déplacé, renommé ou supprimé. Vérifiez que la liaison pointe vers le fichier et l'emplacement corrects.



Impossible d'afficher l'image liée. Le fichier a peut-être été déplacé, renommé ou supprimé. Vérifiez que la liaison pointe vers le fichier et l'emplacement corrects.

Conclusion



Conclusion

Au cours de cette étude nous avons élaboré électro-chimiquement et caractérisé un matériau composite à base de bioxyde de manganèse (MnO_2) modifiées par l'incorporation de particules métalliques (Ag), des sur des substrats de verre conducteur (FTO), pour améliorer les propriétés physicochimique et optiques du matériau et utilisé cette électrode pour la détection du peroxyde d'hydrogène.

L'analyse par chronoamperometrie des films de matériaux composites (Ag- MnO_2 /FTO) obtenus à partir d'électrodéposition directe de bioxyde de manganèse dans lesquels est incorporé par des ions métalliques d'argent, montre un changement de l'allure du chronoamperometrie lors de l'insertion de l'argent dans la matrice de l'oxyde.

L'analyse par microscopie à balayage électronique MEB suggère que les grains des particules métalliques sont incorporés dans le film du bioxyde de manganèse, ce qui a modifié par conséquent la morphologie du film mince, et qui est à l'origine des changements des propriétés physicochimiques du matériau.

L'étudié la détection du peroxyde d'hydrogène montre que la réduction du peroxyde d'hydrogène a lieu à un faible potentiel avec des densités de courant cathodiques importantes.

Et comme perspectives de ce travail, nous comptons continuer le sujet vers la synthèse des matériaux composites, en vue des applications dans piles à combustible et les cellules photovoltaïques hybride.

Résumé

Ce travail concerne la synthèse et la caractérisation des couches minces d'oxyde de manganèse par électrodéposition sur une électrode en oxyde d'étain dopé au fluor (FTO), modifiées par l'incorporation des particules métalliques de l'argent (Ag). Les électrodes modifiées préparées sont caractérisées par voltampérométrie cyclique (VC), chronoamperométrie (CA) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les électrodes modifiées (Ag-MnO₂/FTO) obtenues présentent des propriétés électrocatalytiques intéressantes pour la réduction de peroxyde d'hydrogène. Ces électrodes présentent aussi des propriétés électrochimiques qui sont permettant de l'utilisation comme matériau d'électrode dans le domaine de stockage d'énergie et les piles à combustibles

Mots clés : bioxyde de manganèse, argent, électrocatalyse, peroxyde d'hydrogène

Abstract

This work concerns the synthesis and characterization of thin layers of manganese oxide by electroplating on a fluorinated tin oxide (FTO) electrode, modified by the incorporation of metallic silver particles (Ag). The prepared modified electrodes are characterized by cyclic voltammetry (VC), chronoamperometry (CA) and scanning electron microscopy (SEM). The modified electrodes (Ag-MnO₂/FTO) obtained have interesting electrocatalytic properties for hydrogen peroxide reduction. These electrodes also have electrochemical properties that are suitable for use as electrode material in the field of energy storage and fuel cells.

Keywords: manganese dioxide, silver, electrocatalysis, hydrogen peroxide.

المخلص

يتعلق هذا العمل بتركيب وتوصيف الطبقات الرقيقة من أكسيد المنغنيز عن طريق الترسيب الكهربائي على قطب من أكسيد القصدير المشبع بالفلور (OTF)، المعدل عن طريق دمج جزيئات الفضة المعدنية (Ag) (تتميز الأقطاب الكهربائية المعدلة المحضرة بمقياس الفولتميتر الدوري) VC (والقياس الزمني) AC (والفحص المجهر الإلكتروني MES).

تُظهر الأقطاب الكهربائية المعدلة OTF () $\text{MnO}_2\text{-gAg}$ التي تم الحصول عليها خصائص تحفيز كهربائي مثيرة للاهتمام لتقليل بيروكسيد الهيدروجين. تعرض هذه الأقطاب الكهربائية أيضاً خصائص كهروكيميائية مناسبة للاستخدام كمواد قطب كهربائي في تخزين الطاقة وخلايا الوقود.

الكلمات المفتاحية: ثاني أكسيد المنغنيز، الفضة، التحفيز الكهربائي، بيروكسيد الهيدروجين