



HAL
open science

Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : application au stockage d'énergie et comme capteur pH

Nabila Cherchour

► To cite this version:

Nabila Cherchour. Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : application au stockage d'énergie et comme capteur pH. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2012. Français. NNT : 2012PA066370 . tel-04115456

HAL Id: tel-04115456

<https://theses.hal.science/tel-04115456>

Submitted on 2 Jun 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

**Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre
(ED 388)**

Présentée par

M^{lle} Nabila CHERCHOUR

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : application au stockage d'énergie et comme capteur pH

Soutenue le 19 septembre 2012

Devant le jury composé de :

Mme Annie CHAUSSÉ	Professeur à l'Université d'Evry-Val-d'Essonne	Rapporteur
Mr. Larbi ZERROUAL	Professeur à l'Université F. ABBAS, Sétif	Rapporteur
Mr. Boualem SAIDANI	Professeur à l'Université A MIRA, Béjaïa	Examineur
Mme Mireille TURMINE	Maître de conférences-HDR à l'UPMC, Paris VI	Examineur
Mr. Alain PAILLERET	Maître de conférences-HDR à l'UPMC, Paris VI	Directeur de thèse
Mr. Bouzid MESSAOUDI	Professeur à l'Université A. MIRA, Béjaïa	Directeur de thèse

THÈSE

Présentée par

Nabila CHERCHOUR

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN SCIENCES

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

**Synthèse électrochimique et caractérisation
du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications
au stockage d'énergie et comme capteur pH.**

Soutenue le 19 Septembre 2012

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	
Mr Boualem SAÏDANI	Professeur à l'Université A. MIRA, Béjaïa	Président
Mr Bouzid MESSAOUDI	Professeur à l'Université A. MIRA, Béjaïa	Rapporteur
Mr Alain PAILLERET	Maître de Conférences-HDR à l'UPMC, Paris	Rapporteur
Mr Larbi ZERROUAL	Professeur à l'Université F. ABBAS, Sétif	Examineur
Mme Annie CHAUSSÉ	Professeur à l'Université d'Evry-Val-d'Essonne	Examineur
Mme Mireille TURMINE	Maître de Conférences-HDR à l'UPMC, Paris	Examineur

Remerciements

Ce travail a été effectué conjointement au Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP), équipe Electrochimie-Corrosion, de l'Université Abderrahmane MIRA-Béjaïa et au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) UPR15-CNRS, Université Pierre et Marie CURIE-Paris. Je tiens à remercier leurs responsables respectifs, Monsieur le Professeur Laïd MAKHLOUFI, Directeur du Laboratoire LTMGP, ainsi que Monsieur Claude DESLOUIS, ancien Directeur du Laboratoire LISE et Directeur de Recherche au CNRS, et Monsieur François HUET, Directeur actuel du LISE et Professeur à l'UPMC, pour avoir bien voulu accepter de m'accueillir au sein de leurs laboratoires.

Cette thèse s'inscrivait initialement dans le cadre d'un accord de coopération CMEP (Partenariat Hubert Curien/Programme Tassili) N° 06 MDU 686 intitulé « Matériaux nanostructurés : synthèse, caractérisation et applications ». Ce projet établi entre les deux Laboratoires (LTMGP et LISE) a été dirigé par Monsieur Bouzid MESSAOUDI, Professeur à l'Université de Béjaïa (LTMGP), côté algérien, et Messieurs Hisasi TAKENOUTI, Directeur de Recherche au CNRS (LISE) et Alain PAILLERET, Maître de Conférences-HDR à l'UPMC. Après l'achèvement de ce projet CMEP, la finalisation de la préparation du doctorat a pu être réalisée grâce à l'octroi d'une bourse de coopération (Programme boursier Algéro-Français (BAF)).

Les travaux de recherche effectués en France ne pouvaient avoir lieu sans le support financier accordé dans le cadre de cette coopération algéro-française et les stages de courte durée attribués par l'Université de Béjaïa. Je tiens à exprimer mes meilleurs remerciements à tous les Membres et Responsables des instances concernées. Ce financement a permis d'intégrer cette thèse dans une cotutelle, laquelle s'inscrit dans la convention cadre de collaboration entre l'Université A. MIRA et l'Université Pierre et Marie CURIE (Paris VI). Que les Responsables de ces deux Etablissements trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir donné cette possibilité et pour les facilités d'accueil que j'ai toujours appréciées auprès de leurs structures de gestion.

Je remercie Monsieur Bouzid MESSAOUDI, Professeur à l'Université de Béjaïa pour m'avoir proposé cette thèse et Messieurs Claude DESLOUIS, Directeur de Recherche émérite

au CNRS et Alain PAILLERET, Maître de Conférences-HDR à l'UPMC, pour avoir accepté de la codiriger. Qu'ils trouvent tous ici tous mes remerciements les plus sincères et le témoignage de ma profonde gratitude pour leur aide et les conseils scientifiques qu'ils m'ont prodigués et qui m'ont permis de progresser tout au long de ce travail. Monsieur Hisasi TAKENOUTI a encadré mes premiers stages dans le cadre du CMEP, je le remercie vivement.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le professeur Boualem SAÏDANI, Doyen de la Faculté de Technologie de l'Université de Béjaïa qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, qu'il veuille agréer l'expression de mes respectueuses considérations.

Je suis très honorée de la présence dans ce jury de Monsieur Larbi ZERROUAL, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS de Sétif, Madame Annie CHAUSSE, Professeur à l'Université d'Evry-Val-d'Essonne et Madame Mireille TURMINE, Maître de Conférences-HDR à l'UPMC, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de l'évaluer.

Je tiens à remercier Monsieur Vincent VIVIER, Directeur de Recherche au CNRS pour avoir consacré du temps à l'analyse de quelques spectres DRX. Je lui suis également redevable pour ses précieux conseils lors de la conception du capteur pH. Merci également au regretté Monsieur Philippe ROUSSEAU, Ingénieur de recherche au LISE, pour le développement du logiciel utilisé dans ce travail pour l'ajustement des spectres d'impédance en collaboration avec Monsieur Claude DESLOUIS.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Farid NAAMOUNE, Professeur à l'Université de Sétif, pour sa collaboration dans le projet CMEP et ses conseils scientifiques tout au début de ma thèse.

Mes sincères remerciements vont aux membres du laboratoire LISE qui ont contribué à la caractérisation de mes échantillons par différentes techniques microscopiques et spectroscopiques : Madame Marie-Claude BERNARD pour la spectroscopie Raman, Madame Françoise PILLIER pour le MEB, Monsieur Stephan BORENSZTJN pour le SEM-FEG, Mademoiselle Sarah HIDKI de l'INSP (Institut des Nanosciences de Paris) pour la DRX en collaboration avec Monsieur Vincent VIVIER, l'analyse par AFM au LISE a été effectuée avec Monsieur Alain PAILLERET.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres des Laboratoires LTMGP et LISE : chercheurs, personnel administratif, techniciens, doctorants et stagiaires pour leur

gentillesse, leur contribution à l'amélioration de mon niveau scientifique, que ce soit dans un cadre formel ou autour d'un café, et à une ambiance de travail agréable tout au long de ces années de thèse.

Pour finir, je remercie mes chers parents, mon frère, mes sœurs ainsi que toute ma famille des deux côtés de la Méditerranée pour leur amour, leur soutien et leur patience.

Liste des symboles et abréviations

Caractères grecs

Symbole	Signification	Unité
α	Exposant du CPE	-
α_a	Coefficient de transfert de charge	-
δ_N	Epaisseur de Nernst	nm
λ	Longueur d'onde	Å
ρ	Résistivité de la solution	$\Omega.m$
ρ_v	Masse volumique	$g.cm^{-3}$
τ	Constante de temps	s
ϕ	Déphasage entre I(t) et E(t)	rad
Φ	Diamètre de l'électrode de travail	mm
ω	Pulsation	$rad.s^{-1}$

Caractères latins

Symbole	Signification	Unité
C	Concentration de l'espèce électroactive en solution	$mol.cm^{-3}$ ou M
C_{dc}	Capacité de double couche	$F.cm^{-2}$
D	Coefficient de diffusion	$cm^2.s^{-1}$
D_E	Coefficient de diffusion de l'électron	$cm^2.s^{-1}$
D_{ox}	Coefficient de diffusion de l'oxydant (Ox)	$cm^2.s^{-1}$
D_{Red}	Coefficient de diffusion du réducteur (Red)	$cm^2.s^{-1}$
E	Potentiel de l'électrode mesuré	V
e	Epaisseur du film MnO_2	nm
f	Fréquence	Hz
F	Constante de Faraday	$96\,485\ C.mol^{-1}$
i	Densité de courant	$A.cm^{-2}$
i_a	Densité de courant anodique	$A.cm^{-2}$
i_c	Densité de courant cathodique	$A.cm^{-2}$
I	Intensité de courant	A
I_p	Intensité de courant de pic	A
k_d	Constante de vitesse dans le sens direct	$cm.s^{-1}$
k_i	Constante de vitesse dans le sens inverse	$cm.s^{-1}$
M	Masse molaire	$g.cm^{-3}$
n	Nombre total d'électrons transférés	-
n_a	Nombre d'électrons mis en jeu dans l'étape cinétiquement déterminante	-
Q	Paramètre associé au CPE	$\Omega.cm^2.s^{-(1-\alpha)}$ ou $\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^\alpha$
Q_a	Charge anodique	C
Q_c	Charge cathodique	C
r	Rayon des pores	nm
R	Rayon de l'électrode de travail	cm
R_{01}	Résistance d'électrolyte interfaciale du pore de longueur unité	$\Omega.cm^{-1}$

R'	Résistance d'électrolyte interfaciale du pore	Ω
R _d	Résistance de diffusion	Ω ou $\Omega.cm^2$
R _e	Résistance de l'électrolyte	Ω ou $\Omega.cm^2$
R _p	Résistance de polarisation	Ω ou $\Omega.cm^2$
R _{tc}	Résistance de transfert de charge	Ω ou $\Omega.cm^2$
s	Aire de l'électrode de travail	cm^2
t	Temps	s
T	Température	$^{\circ}C$ ou K
V _b	Vitesse de balayage	$V.s^{-1}$
Z	Impédance	Ω ou $\Omega.cm^2$
Z ₀₁	Impédance interfaciale du pore de longueur unité	$\Omega.cm$
Z'	Impédance interfaciale du pore	Ω
Z _e	Impédance expérimentale	Ω ou $\Omega.cm^2$
Z _F	Impédance faradique	Ω ou $\Omega.cm^2$
Z _j	Partie imaginaire de Z	Ω ou $\Omega.cm^2$
Z _r	Partie réelle de Z	Ω ou $\Omega.cm^2$
Z _{p1}	Impédance du pore	Ω
W	Impédance de Warburg	Ω ou $\Omega.cm^2$

Liste des abréviations

BET : Brunnauer, Emmet et Teller

BF : Basse fréquence

CE : Contre électrode

CPE : Constant phase element (élément de phase constant)

CS-AFM : Microscopie à force atomique en mode current-sensing

CV : Voltampérométrie cyclique

DLR : Diffusion linéaire restreinte

DRX : Diffraction des rayons X

ECS : Electrode de référence au calomel saturée en KCl

EDS : X-ray Energy dispersive spectroscopy (Spectroscopie X dispersive en énergie)

EDT : Electrode à disque tournant

ENH : Electrode de référence normale à hydrogène

ESS : Electrode de référence au sulfate saturée en sulfate de potassium K₂SO₄

ET : Electrode de travail

FEG : Field Emission Gun (canon à émission de champ)

GC : Glassy carbon (carbone vitreux)

HF : Haute fréquence

MF : Moyenne fréquence

MEB : Microscopie électronique à balayage

MEC : Microélectrode à cavité

PCO : Potentiel en circuit ouvert

PZC : Point de charge nulle

Ref : Electrode de référence

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

Listes des figures

Figure I.1 : Diagramme de Pourbaix ; Mn-H ₂ O [23]	6
Figure I.2 : Représentation d'un octaèdre de coordination du manganèse. L'atome de manganèse est représenté par une sphère au centre, et coordonné à six atomes d'oxygène (sphères vertes) qui forment les sommets d'un octaèdre (en bleu).....	7
Figure I.3 : Représentation d'un tectomanganate. La taille des "tunnel" est de n × m octaèdres [27].	8
Figure I.4 : Représentation des deux familles d'oxydes de phylломanganates : les lamellaires MnO ₂ (a) et les structures sandwich (b). Dans les deux cas, entre les deux feuillets de MnO ₂ (bleus dans cette figure) sont intercalés des cations et des molécules d'eau, mais dans le cas des lamellaires MnO ₂ , ces cations sont soit hydratés (tous deux représentés en violet dans (a)), soit en sphère interne en l'aplomb de lacune (non représentés ici). Dans le cas des structures sandwich, les cations forment des « îlots », soit continus et formant donc un feuillet (non représentés ici), soit discontinus (en vert dans (b)), et des molécules d'eau (en orange) sont représentés entre ces îlots [27].....	11
Figure I.5 : Les principales « familles » d'oxyde de Mn ^{IV} . Les cations compensateurs et les molécules d'eau ont été volontairement omis. Les modèles de structure α-, β-, γ-, δ-, ε-MnO ₂ et λ-MnO ₂ employés sont la hollandite, la pyrolusite, la ramsdellite, la birnessite, l'akhtenskite et la forme spinelle lacunaire (sans nom) [27].....	14
Figure I.6 : Schéma d'une électrode de verre combinée (a) : représentation schématique. (b) : représentation d'une électrode commerciale. E : potentiel de l'électrode de verre, E ₀ : potentiel standard de l'électrode de référence.....	30
Figure II.1 : Chronoampérométrie : Variation de la densité de courant $i = f(t^{1/2})$ pour un système redox rapide [178].....	40
Figure II.2 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale.....	42
Figure II.3 : Représentation de l'impédance Z(ω) en (a) : diagramme de Nyquist et (b) : diagramme de Bode.....	43
Figure II.4 : Circuit équivalent d'une interface électrochimique siège d'un processus faradique [189].....	45
Figure II.5 (a) : spectre d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist et (b) : circuit équivalent dans le cas d'un transfert de charge pur [188].....	46
Figure II.6 : Impédance dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur semi-infinie : (a) : Circuit équivalent de Randles, (b) : schéma de l'impédance dans le plan complexe (Ici R _t =R _{ic}).....	48
Figure II.7 (a) : Schéma dans le plan complexe de l'impédance dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur finie et (b) : le schéma électrique équivalent.....	49

Figure II.8 : Représentation schématique d'une électrode à pores cylindriques [189] (rayon r , longueur L , épaisseur Δx d'une tranche du pore).....	51
Figure II.9 : Schémas de circuits électriques équivalents. (a) électrode bloquante idéalement polarisable, (b) électrode bloquante avec comportement CPE.....	51
Figure II.10 : Schéma de l'électrode de travail disque GC ($\Phi = 3\text{mm}$).....	60
Figure II.11 : Schéma de la microélectrode à cavité (MEC).....	62
Figure II.12 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques.....	63
Figure III. 1 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane dans $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,3 M) et H_2SO_4 (0,3 M) à différentes vitesse de balayage (solution aérée). $T = 80^\circ\text{C}$	69
Figure III. 2 : Tracés des densités de courant anodique i_a et cathodique $-i_c$ en fonction de $V_b^{1/2}$. Courbes déduites des voltampérogrammes de la Figure III.1.....	69
Figure III. 3 : Courbes de voltampérométrie cyclique à différentes températures (a) :20, 30, 40, 50 $^\circ\text{C}$ et (b) : 60, 70, 75, 80, 85, 90 $^\circ\text{C}$. $[\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,3\text{ M}$, $V_b = 15\text{ mV} / \text{s}$ (solution aérée).....	71
Figure III. 4 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane dans H_2SO_4 (0,3 M). $V_b = 15\text{ mV} / \text{s}$, $T = 80^\circ\text{C}$. Concentration des ions Mn^{2+} (a) : 0 M et (b) : 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 et 0,5 M (solution aérée).....	73
Figure III. 5 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane dans $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,3 M), $V_b = 15\text{ mV} / \text{s}$, $T = 80^\circ\text{C}$ à différentes concentrations de H_2SO_4 (a) : 0 M et (b) : 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 et 1 M (solution non dégazée).....	75
Figure III. 6 : Synthèse de MnO_2 par voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane. $[\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,3\text{ M}$, $T = 80^\circ\text{C}$, $V_b = 15\text{ mV} / \text{s}$. (a) : 1 cycle, (b) : 3, (c) : 10 et (d) : 20 cycles.....	78
Figure III. 7 : Images MEB des poudres MnO_2 obtenues par chronopotentiométrie (a) : 5, (b) : 6,66, (c) : 8,33, (d) : 10, (e) : 30 mA / cm^2 . (f) : Analyse EDS de l'échantillon (d). $[\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,3\text{ M}$, $t = 15\text{ min}$, $T = 80^\circ\text{C}$ (solution non dégazée).....	80
Figure III. 8 : Analyse MEB des poudres MnO_2 obtenues par chronopotentiométrie sur une électrode de titane (a) : $i = 5\text{ mA} / \text{cm}^2$ et (b) : $i = 10\text{ mA} / \text{cm}^2$. $[\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 0,3\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1\text{ M}$, $t = 15\text{ min}$, $T = 80^\circ\text{C}$ (solution non dégazée).....	81
Figure III. 9 : (a) : Analyses MEB des poudres MnO_2 obtenues par voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane (5 cycles, $V_b = 15\text{ mV} / \text{s}$, $[\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,3\text{ M}$, $T = 80^\circ\text{C}$) et (b) : son analyse EDS (solution non dégazée).....	82
Figure III. 10 : Synthèse de MnO_2 par voltampérométrie cyclique ($V_b = 10\text{ mV} / \text{s}$) sur des électrodes (a) : d'or (5 cycles) et (b) : de platine (10 cycles) dans une solution contenant $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,3 M) et de H_2SO_4 (0,3 M) à $T = 80^\circ\text{C}$	82
Figure III. 11 : Analyses MEB des poudres MnO_2 obtenues par voltampérométrie cyclique sur des électrodes (a) : d'or (5 cycles) et (b) : en platine (10 cycles). $V_b = 10\text{ mV} / \text{s}$, $[\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,3\text{ M}$, $T = 80^\circ\text{C}$) et analyse EDS (c) : de l'échantillon (a) et (d) : de l'échantillon (b) (solution non dégazée).....	83

- Figure III. 12** : Analyses MEB des poudres MnO_2 obtenues par chronopotentiométrie sur des électrodes (a) : d'or ($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$) et (b) : carbone vitreux ($i = 30 \text{ mA.cm}^{-2}$) et analyse EDS (c) : de l'échantillon (a) et (d) : de l'échantillon (b). $[MnSO_4.H_2O] = [H_2SO_4] = 0,3 \text{ M}$, $t = 15 \text{ min}$, $T = 80^\circ\text{C}$84
- Figure III. 13** : Spectroscopie Raman des poudres de MnO_2 synthétisées par chronopotentiométrie sur les électrodes (a) : Ti, (b) : Au, (c) : Pt et des films de MnO_2 synthétisés par voltampérométrie cyclique sur les électrodes (e) : Ti, (f) : Au, (g) : Pt, $[MnSO_4.H_2O] = [H_2SO_4] = 0,3 \text{ M}$, $T = 80^\circ\text{C}$88
- Figure III. 14** : (a) : DRX des poudres MnO_2/Ti des échantillons (a), (b), (c) de la Figure III.13 (b) : Analyse DRX des poudres synthétisées dans $[MnSO_4.H_2O]=[H_2SO_4]=0,3 \text{ M}$, $T = 80^\circ\text{C}$ par :
chronopotentiométrie : poudre 1 ($i = 10 \text{ mA / cm}^2$, $t = 15 \text{ min}$)
poudre 2 ($i = 10 \text{ mA / cm}^2$, $t = 1 \text{ h}$)
poudre 3 ($i = 10 \text{ mA / cm}^2$, $t = 10 \text{ min}$)
poudre 4 ($i = 5 \text{ mA / cm}^2$, $t = 1 \text{ h}$)
poudre 6 ($i = 30 \text{ mA / cm}^2$, $t = 15 \text{ min}$)
voltampérométrie cyclique : poudre 7 ($V_b = 15 \text{ mV / s}$, $[1 - 2,5 \text{ V / ECS}]$, 20 cycles).....90
- Figure III. 15** : Courbes de voltampérométrie cyclique de la poudre MnO_2/Ti à différentes vitesses de balayage dans le milieu KOH (1M).....92
- Figure III. 16** : Courbes de voltampérométrie cyclique de la poudre MnO_2/Ti en milieu KOH (1 M), 10 cycles consécutifs pour chacune des vitesses de balayage (10, 100, 200, 400, 1500 mV/s)....93
- Figure III. 17** : Tracés des charges anodiques et cathodiques en fonction du nombre de cycle à différentes vitesses de balayage. (a) : Q_a , (b) : $-Q_c$93
- Figure III. 18** : Mesures d'impédance électrochimique de la poudre MnO_2/Ti (a) : avant et après 10 cycles de voltampérométrie cyclique (b) : avec $V_b = 100 \text{ mV / s}$, milieu KOH (1 M) aéré.....95
- Figure III. 19** : Mesures d'impédance électrochimique de la poudre MnO_2/Ti sans vieillissement en milieu KOH (1 M) aéré et désaéré (N_2).....95
- Figure III. 20** : Impédances électrochimiques de la poudre MnO_2/Ti mesurées dans KOH (1 M) aéré en fonction du temps d'immersion.....96
- Figure III. 21** : Diagrammes SIE du mélange poudre MnO_2/Ti - noir d'acétylène à différentes compositions (0, 5, 10, 20%) dans KOH (1 M) aéré après vieillissement par voltampérométrie cyclique avec $V_b = 100 \text{ mV / s}$ et $n = 10$ cycles.....97
- Figure III. 22** : Diagrammes d'impédance électrochimique de la poudre MnO_2/GC (a) : avant et après 10 cycles de voltampérométrie cyclique (b) : avec $V_b = 100 \text{ mV / s}$, milieu KOH (1 M) aéré.....97
- Figure IV.1** : Courbe de voltampérométrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux ($s = 0,07 \text{ cm}^2$) dans 0,3 M de $MnSO_4.H_2O$ et H_2SO_4 à $pH = 1,8$, $V_b = 10 \text{ mV / s}$ et $T = 21^\circ\text{C}$ (solution non dégazée).....101
- Figure IV.2** (a) : Chronoampérogramme correspondant à l'électrodéposition d'un film de MnO_2 sur une électrode de carbone vitreux ($s = 0,07 \text{ cm}^2$). $E_{appl.} = 695 \text{ mV / ESS}$ dans une solution

électrolytique contenant $MnSO_4.H_2O$ (0,3 mol/L) et H_2SO_4 (pH = 1,8). Temps de dépôt : 2 h à $T = 25$ °C. (b) : Graphe $I = f(t^{1/2})$ tracé à partir des données du chronoampérogramme (a).....104

Figure IV.3 (a) : Chronoampérogrammes correspondant à l'électrodéposition d'un film de MnO_2 . Même composition de la solution électrolytique que celle donnée dans la légende de la Figure IV.1. Temps de dépôt : 30 à 300 s. $T = 21$ °C. (b) : Epaisseur du film MnO_2 en fonction du temps de dépôt. Les épaisseurs sont calculées à partir des chronoampérogrammes de la Figure IV.3 (a).....105

Figure IV.4 : Epaisseur du film de MnO_2 en fonction du potentiel de dépôt. Même composition de la solution électrolytique que celle donnée dans la légende des figures IV.1 et IV.3. Temps de dépôt 60 s à $T = 21$ °C.....106

Figure IV.5 (a) : Image MEB-FEG et (b) : Analyse EDS du film de MnO_2 électrodéposé par chronoampérométrie sur une électrode GC ($s = 0,07$ cm²) dans une solution électrolytique contenant $MnSO_4.H_2O$ (0,3 M) et H_2SO_4 (pH = 1,8). $E_{appl.} = 0,695$ V / ESS, $T = 21$ °C et temps de dépôt 30 s.....107

Figure IV.6 (a) : Image MEB-FEG et (b) : Analyse EDS du film de MnO_2 électrodéposé dans une solution électrolytique de même composition que celle donnée dans la légende de la Figure IV.5. Temps de dépôt : 60 s.....108

Figure IV.7 (a) : Image MEB-FEG et (b) : Analyse EDS du film de MnO_2 électrodéposé dans une solution électrolytique de même composition que celle donnée sur la Figure IV.5. Temps de dépôt : 300 s.....108

Figure IV.8 : Image MEB-FEG (a) : sur une électrode de carbone vitreux nue traitée aux ultrasons et (b) : sans traitement aux ultrasons.....109

Figure IV.9 (a) : Image MEB-FEG et (b) : Analyse EDS du film de MnO_2 électrodéposé par CA sur une électrode d'or ($s = 0,196$ cm²). Solution électrolytique de même composition que celle donnée sur la Figure IV.5. $E_{appl.} = 1,21$ V / ECS. $T = 21$ °C et temps de dépôt 300 s.....110

Figure IV.10 (a) : Image MEB-FEG et (b) : Analyse EDS du film de MnO_2 électrodéposé par chronoampérométrie sur une électrode de platine ($s = 0,76$ cm²). Solution électrolytique de même composition que celle donnée dans la légende de la Figure IV.5. $E_{appl.} = 1,13$ V / ECS, $T = 21$ °C et temps de dépôt 300 s.....110

Figure IV.11 (a) : Image MEB-FEG et (b) : Analyse EDS du film de MnO_2 électrodéposé dans une solution électrolytique de même composition que celle donnée dans la légende de la Figure IV.5. $E_{appl.} = 625$ mV / ESS. Temps de dépôt : 60 s.....111

Figure IV.12 (a) : Courbes I-E à différentes positions et sous atmosphère N_2 . (b) : Image de conductivité obtenue par CS-AFM sur un film de MnO_2 électrodéposé par chronoampérométrie sur une électrode de carbone vitreux ($s = 0,07$ cm²) dans une solution électrolytique contenant $MnSO_4.H_2O$ (0,3 M) et H_2SO_4 (pH = 1,8). $E_{appl.} = 695$ mV / ESS, $T = 21$ °C et temps de dépôt 30 s.....112

- Figure IV.13** : Spectre Raman d'un film de MnO_2 électrodéposé par chronoampérométrie sur une électrode de GC ($s = 0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution électrolytique contenant $MnSO_4.H_2O$ (0,3 M) et H_2SO_4 (pH = 1,8). $E_{appl.} = 695 \text{ mV} / \text{ESS}$. Temps de dépôt : 300 s. $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$114
- Figure IV.14** : Spectre Raman d'un film de MnO_2 électrodéposé par chronoampérométrie sur une électrode d'or dans une solution électrolytique contenant $MnSO_4.H_2O$ (0,3 M) et H_2SO_4 (pH = 1,8). $E_{appl.} = 1,21 \text{ V} / \text{ECS}$. Temps de dépôt : 300 s. $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$115
- Figure IV.15** : Spectre Raman d'un film de MnO_2 électrodéposé par chronoampérométrie sur une électrode de platine dans une solution électrolytique contenant $MnSO_4.H_2O$ (0,3 M) et H_2SO_4 (pH = 1,8). $E_{appl.} = 1,13 \text{ V} / \text{ECS}$. Temps de dépôt : 300 s. $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$115
- Figure IV.16 (a)** : Spectre DRX d'une poudre de MnO_2 produite en grattant une électrode GC ($s = 0,07 \text{ cm}^2$) sur laquelle un film de MnO_2 avait été initialement électrodéposé en utilisant une solution aqueuse électrolytique contenant $MnSO_4.H_2O$ (0,3 M) et H_2SO_4 (pH = 1,8). $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$. **(b)** : Spectres DRX des poudres MnO_2/ GC , MnO_2/ Au et MnO_2/ Pt produites dans les mêmes conditions.....117
- Figure IV.17** : Spectre DRX de MnO_2 électrodéposé sur une électrode d'or en utilisant une solution aqueuse électrolytique contenant $MnSO_4.H_2O$ (0,3 M) et H_2SO_4 (pH = 1,8). $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$118
- Figure IV.18** : Spectres DRX de MnO_2 électrodéposé sur une électrode de platine en utilisant une solution aqueuse électrolytique contenant $MnSO_4.H_2O$ (0,3 M) et H_2SO_4 (pH = 1,8). $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$118
- Figure IV.19** : Réponse potentiométrique en fonction du temps d'une électrode résultant de l'électrodépôt d'un film fin de MnO_2 sur une électrode de GC. Potentiel en circuit ouvert tracé en fonction **(a)** et **(b)** : du temps (**(a)** : titrage de la solution aqueuse contenant initialement H_2SO_4 avec une solution aqueuse de NaOH de pH 1,5 à 12 en utilisant un film frais et **(b)** : titrage de la solution aqueuse contenant initialement NaOH avec une solution aqueuse de H_2SO_4 de pH 12 à 1,5 en utilisant un film frais) et **(c)** : du pH en utilisant les données des figures **(a)** et **(b)**.....120
- Figure IV.20** : Evolution du potentiel en circuit ouvert tracé en fonction **(a)** : du temps, après ajout de petits volumes de NaOH à la solution aqueuse contenant initialement H_2SO_4 de pH 1 et après ajout de H_2SO_4 à la même solution de pH 12 en utilisant le même film de MnO_2 et **(b)** : du pH dans le sens 1 : titrage de H_2SO_4 par NaOH de pH 1 à 12 et dans le sens 2 titrage inverse par H_2SO_4 de pH 12 à 1.....123
- Figure IV.21** : Evolution du potentiel en circuit ouvert tracé en fonction : **(a)** du temps, après ajout de petits volumes de H_2SO_4 à la solution aqueuse contenant initialement NaOH de pH 12 et après ajout de NaOH à la même solution de pH 1 en utilisant le même film de MnO_2 et **(b)** du pH dans le sens 1 : titrage de NaOH par H_2SO_4 de pH 12 à 1 et dans le sens 2 titrage par H_2SO_4 de pH 1 à 12.....124
- Figure IV.22** : Evolution du potentiel en circuit ouvert tracé en fonction : **(a)** du temps par ajout de petits volumes de NaOH à la solution aqueuse contenant initialement H_2SO_4 de pH 1,5 et après

ajout de H_2SO_4 à une solution aqueuse contenant initialement NaOH de pH 12 en utilisant le même film de MnO_2 et (b) du pH dans le sens 1 : titrage de H_2SO_4 par NaOH de pH 1,5 à 12 et dans le sens 2, titrage inverse par H_2SO_4 de pH 12 à 1,5125

Figure IV.23 : Evolution du potentiel en circuit ouvert tracé en fonction (a) : du temps, par après ajout de petits volumes de NaOH à la solution aqueuse contenant initialement H_2SO_4 de pH 1,5 en utilisant des films de MnO_2 électrodéposés sur deux types d'électrode de carbone vitreux (Lorraine $\Phi = 3$ mm et Tokai $\Phi = 10$ mm) et (b) : du pH en utilisant les données de la figure (a).....126

Figure IV.24 : Potentiel en circuit ouvert tracé en fonction (a) : du temps, après ajout de petits volumes de NaOH à la solution aqueuse contenant initialement H_2SO_4 de pH 1,04 et après ajout de H_2SO_4 à la même solution de pH 6 jusqu'à 1,04 en utilisant le même film de MnO_2 et (b) : du pH en utilisant les données de la figure (a).....127

Figure IV.25 : Potentiel en circuit ouvert tracé en fonction (a) : du temps, après ajout de petits volumes de H_2SO_4 à la solution aqueuse contenant initialement NaOH pH 12,54 et après ajout de NaOH à la même solution de pH 6 jusqu'à 12,35 en utilisant le même film de MnO_2 et (b) : du pH en utilisant les données de la figure (a).....128

Figure IV.26 : Spectres Raman des films MnO_2/GC utilisés dans (a) : la Figure IV.19 (a) et (b) : la Figure IV.19 (b).....129

Figure IV.27 : Réponse potentiométrique en fonction du temps d'une électrode de GC nue. Potentiel en circuit ouvert tracé en fonction (a) : du temps et (b) : du pH, en utilisant les données de la figure (a).....130

Figure IV.28 : Potentiel en circuit ouvert tracé en fonction du pH. Données extraites des Figures IV.19 (a) correspondant à l'électrode MnO_2/GC et IV.27(b) correspondant à l'électrode GC nue.....131

Figure IV.29 : Courbes de chronopotentiométrie à courant nul dans des solutions aqueuses (H_2SO_4 et NaOH) à différents pH. (a) : électrode MnO_2/GC . (b) : électrode GC.....132

Figure IV.30 : Courbes E-pH établies par (+) : chronopotentiométrie à courant nul dans des solutions aqueuses (H_2SO_4 et NaOH) à différents pH et (•) : mesures de PCO lors du titrage de l'acide H_2SO_4 par la base NaOH. (a) : capteur à base de MnO_2/GC . (b) : capteur à base de GC.....133

Figure IV.31 : Diagrammes SIE obtenus sur (a) : l'électrode GC, (b) : électrode MnO_2/GC137

Figure IV.32 : Schéma du film d'oxyde sur l'électrode GC utilisé comme capteur.....137

Figure IV.33 (a) : modèle et circuit équivalent d'une électrode poreuse avec des pores non adjacents et (b,c) : impédance Z_{01} pour l'électrode (b) : GC et (c) : MnO_2/GC138

Figure V.1 : Influence des ions Fe^{2+} en milieu acide pH 1,8 sur : (a) les mesures du potentiel et du pH en fonction du temps, (b) le diagramme de SIE, dans la même solution électrolytique.....142

- Figure V. 2** : Influence des ions Fe^{2+} en milieu acide pH 3 sur : (a) les mesures du potentiel et du pH en fonction du temps, (b) le diagramme de SIE, dans la même solution électrolytique.....142
- Figure V. 3** : Influence des ions K^+ en milieu acide pH 1,8 sur : (a) les mesures du potentiel et du pH en fonction du temps, (b) le diagramme de SIE dans la même solution électrolytique.....143
- Figure V. 4** : Influence des ions Ca^{2+} en milieu acide pH 1,8 sur : (a) les mesures du potentiel et du pH en fonction du temps (b) sur le diagramme de SIE, dans la même solution électrolytique.....144
- Figure V. 5** : Influence des ions Cl^- en milieu acide pH 1,8 sur : (a) les mesures du potentiel et du pH en fonction du temps, (b) sur le diagramme de SIE, dans la même solution électrolytique....144
- Figure V. 6** : Influence des ions Li^+ (LiOH) en milieu acide pH 1,8 sur (a) les mesures du potentiel et du pH en fonction du temps, (b) le diagramme de SIE, dans la même solution électrolytique..145
- Figure V. 7** : Influence des ions Li^+ (LiCl) en milieu acide pH 1,8 sur (a) les mesures du potentiel et du pH en fonction du temps, (b) le diagramme de SIE dans la même solution électrolytique.....145
- Figure V. 8** : Mesures du potentiel du capteur MnO_2/GC en fonction du temps dans une solution tampon de pH 4. Electrode stockée à l'air ambiant.....149
- Figure V. 9** : Mesures du potentiel du capteur MnO_2/GC en fonction du temps dans une solution tampon de pH 7. Electrode stockée à l'air ambiant.....150
- Figure V. 10** : Mesures du potentiel du capteur MnO_2/GC en fonction du temps dans une solution tampon de pH 10. Electrode stockée à l'air ambiant.....150
- Figure V. 11** : Mesures du potentiel du capteur MnO_2/GC en fonction du temps dans une solution tampon de pH 4. Electrode stockée dans l'eau distillée.....152
- Figure V. 12** : Mesures du potentiel du capteur MnO_2/GC en fonction du temps dans une solution tampon de pH 7. Electrode stockée dans l'eau distillée.....152
- Figure V. 13** : Mesures du potentiel du capteur MnO_2/GC en fonction du temps dans une solution tampon de pH 10. Electrode stockée dans l'eau distillée.....153

Listes des tableaux

Tableau I.1 : Nom, formule chimique, structure et groupe d'espace des minéraux à structure compacte [25].....	8
Tableau I.2 : Nom, formule chimique, structure et taille des cavités des principaux minéraux naturels et minéraux synthétiques à structure "tunnel"[27,43,44].....	9
Tableau I.3 : Nom, formule chimique, type de structure des principaux phyllomanganates. Le mot « lamellaire » signifie que les structures n'ont qu'un seul type de feuillet, de composition MnO_{2-x} . Le symbole □ représente les lacunes dans le feuillet [25,27].....	12
Tableau I.4 : Les oxydes de manganèse (MnO_2 et autres oxydes) différenciés par l'ajout d'une lettre grecque [25].....	13
Tableau I.5 : Valeurs du PZC reportées dans la littérature.....	33
Tableau I.6 : Réponse potentiel-pH de capteurs pH à base de MnO_2 étudiés dans la littérature.....	35
Tableau II.1 : Composition des solutions d'ions interférents.....	65
Tableau III.1 : Masse de MnO_2 électrodéposée en fonction de la densité de courant.....	77
Tableau III.2 : Masse de MnO_2 électrodéposé en fonction de la durée de synthèse avec $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$	77
Tableau III.3 : Masse de MnO_2 récupérée après 1, 3, 10 et 20 cycles. : Nombres d'onde (ν en cm^{-1}) des spectres Raman de quelques échantillons d'oxydes de manganèse.....	78
Tableau III.4 : Nombres d'onde (ν en cm^{-1}) des spectres Raman de quelques échantillons d'oxydes de manganèse.....	86
Tableau IV.1 : Données de la DRX de γ - et δ - MnO_2	116
Tableau IV.2 : Valeurs des paramètres ajustés correspondant aux éléments de la Figure V.31.....	139
Tableau V.1 : Effet des ions interférents testés sur les mesures du potentiel en circuit ouvert et du pH d'un capteur MnO_2 /GC en milieu acide.....	147
Tableau V.2 : Comparaison de la variation du potentiel par rapport aux conditions de stockage du capteur MnO_2 /GC.....	151

Table des matières

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I

Généralités sur le dioxyde de manganèse

I.1	Introduction.....	5
I.2	Généralités sur le manganèse et les oxydes de manganèse.....	5
I.3	Famille des oxyhydroxydes et oxydes de manganèse.....	7
I.3.1	Les structures compactes	8
I.3.2	Les tectomanganates	8
I.3.3	Les phyllomanganates.....	10
I.4	Nomenclature des oxydes de manganèse.....	13
I.5	Propriétés du dioxyde de manganèse	14
I.6	Procédés de synthèse du dioxyde de manganèse	18
I.7	Domaines d'applications du dioxyde de manganèse	23
I.7.1	Dépollution.....	23
I.7.2	Systèmes de stockage d'énergie.....	24
I.7.3	Capteurs pH.....	27
I.7.3.1	Généralités sur les capteurs électrochimiques	27
I.7.3.2	Différents types d'électrodes de pH et leur fonctionnement	28
I.7.3.3	Nouvelles techniques de détection du pH.....	31
I.7.3.4	Matériau d'oxyde pour la détection du pH.....	32
I.7.3.5	Réponse potentiel-pH des électrodes à base de MnO ₂	34
I.8	Conclusion	36

Chapitre II

Techniques et conditions expérimentales

II.1	Introduction.....	37
------	-------------------	----

II.2	Techniques électrochimiques	37
II.2.1	Voltampérométrie cyclique	37
II.2.2	Chronopotentiométrie.....	39
II.2.3	Chronoampérométrie.....	39
II.2.4	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	40
II.2.4.1	Principe de la technique	41
II.2.4.2	Représentation graphique des données	43
II.2.4.3	Circuit électrique équivalent d'un système électrochimique	44
II.2.4.3.4	Electrode bloquante	51
II.3	Techniques de caractérisations morphologiques et structurales.....	53
II.3.1	Microscopie à balayage électronique (MEB).....	53
II.3.2	Microscopie à force atomique (AFM).....	54
II.3.3	Spectroscopie Raman	55
II.3.4	Diffraction des rayons X (DRX)	57
II.4	Cellule électrochimique et modes opératoires.....	58
II.4.1	Cellule électrochimique.....	58
II.4.1.1	Electrode de référence et contre électrode	59
II.4.1.2	Electrodes de travail.....	59
II.4.1.2.1	Electrode fixe (disque ou plaque)	59
II.4.1.2.2	Microélectrode à cavité (MEC)	61
II.4.1.3	Electrolytes.....	62
II.4.2	Montage électrochimique	62
II.4.3	Modes opératoires	63
II.4.3.1	Synthèse de poudres de MnO ₂ pour une application dans les piles alcalines	63
II.4.3.2	Synthèse de films de MnO ₂ pour une application comme capteur pH	64
II.4.3.3	Mesures potentiel-pH du capteur pH à base d'une électrode MnO ₂ /GC	64
II.5	Conclusion.....	66

Chapitre III

Electrodéposition, caractérisation et réactivité électrochimique de MnO₂

III.1	Introduction	67
III.2	Synthèse de MnO ₂ sur une électrode de titane par voltampérométrie cyclique	67

III.2.1	Influence de la vitesse de balayage	68
III.2.2	Influence de la température.....	70
III.2.3	Influence de la concentration en ions Mn^{2+}	71
III.2.4	Influence de l'acide sulfurique.....	74
III.3	Caractérisation de MnO_2 synthétisé sur des électrodes : titane, or, platine et carbone vitreux.....	76
III.3.1	Rendement de dépôt des poudres de MnO_2 synthétisées sur une électrode de titane.....	76
III.3.1.1	MnO_2 synthétisé par chronopotentiométrie	76
III.3.1.2	MnO_2 synthétisé par voltampérométrie cyclique	77
III.3.2	MEB-EDS	79
III.3.2.1	Influence de la densité de courant	79
III.3.2.2	Influence de l'acide sulfurique	80
III.3.2.3	Influence de la technique de dépôt et du substrat.....	81
III.3.3	Spectroscopie Raman.....	85
III.3.4	Diffraction des rayons X.....	89
III.4	Comportement électrochimique des poudres de MnO_2 dans KOH (1M)	91
III.4.1	Poudre MnO_2/Ti	91
III.4.1.1	Influence de la vitesse de balayage.....	91
III.4.1.2	Influence du nombre de cycles	92
III.4.1.3	Caractérisation de la poudre MnO_2/Ti par SIE.....	94
III.4.1.4	Influence du temps d'immersion	95
III.4.2	Mélange poudre MnO_2/Ti - noir d'acétylène.....	96
III.4.3	Poudre MnO_2/GC	97
III.5	Conclusion	98

Chapitre IV

Elaboration d'une électrode à base de film MnO_2/GC sensible au pH

IV.1	Introduction.....	100
IV.2	Synthèse électrochimique des films de MnO_2 sur une électrode de carbone vitreux ...	100
IV.3	Calcul de l'épaisseur du film de MnO_2/GC	104
IV.3.1	Influence du temps de dépôt	104
IV.3.2	Influence du potentiel appliqué.....	106

IV.4	Caractérisation morphologique et structurale des films de MnO ₂	107
IV.4.1	MEB - EDS.....	107
IV.4.2	CS - AFM	112
IV.4.3	Spectroscopie Raman	113
IV.4.4	Diffraction des rayons X	115
IV.5	Réponse potentiométrique du capteur pH à base de MnO ₂ /GC	118
IV.6	Comparaison des réponses potentiel-pH des électrodes MnO ₂ /GC et GC.....	129
IV.7	Spectroscopie d'impédance électrochimique à circuit ouvert (SIE)	133
IV.8	Conclusion.....	139

Chapitre V

Interférents et stabilité du capteur pH MnO₂/GC

V.1	Introduction	141
V.2	Etude des ions interférents sur le potentiel de MnO ₂ /GC et les diagrammes de SIE... 141	141
V.2.1	Ions Fe ²⁺ (FeSO ₄)	141
V.2.2	Ions K ⁺ (K ₂ SO ₄)	143
V.2.3	Ions Ca ²⁺ (CaSO ₄)	143
V.2.4	Ions Cl ⁻ (NaCl)	144
V.2.5	Ions Li ⁺ (LiOH et LiCl).....	145
V.2.6	Discussion.....	146
V.3	Etude de la Stabilité du potentiel du capteur pH MnO ₂ /GC.....	148
V.3.1	Stockage du capteur à l'air	149
V.3.2	Stockage du capteur dans l'eau distillée.....	151
V.4	Conclusion.....	153
	Conclusion générale	155

Références bibliographiques

Introduction Générale

Introduction générale

Le dioxyde de manganèse est l'un des oxydes les plus étudiés depuis des décennies en raison de ses nombreuses variétés cristallographiques, des propriétés remarquables auxquelles elles sont associées, et en conséquence, de la gamme étendue d'applications à laquelle ce matériau peut être destiné. La recherche de nouveaux matériaux électroactifs performants, peu toxiques et peu coûteux, évolue depuis des matériaux micrométriques classiques vers des nanomatériaux présentant des propriétés structurales rigoureusement contrôlées. En effet, la texture et la taille des particules influent de façon déterminante sur leurs propriétés électrochimiques et l'étendue de leurs performances.

Les besoins en énergie électrique ont entraîné un développement rapide des recherches sur le dioxyde de manganèse en vue de son application dans les systèmes de stockage d'énergie. Les variétés les plus actives électrochimiquement de ce matériau largement utilisé comme cathode dans l'industrie des piles alcalines sont γ - et ϵ -MnO₂ [1,2]. Le dioxyde de manganèse employé dans ce domaine est typiquement synthétisé par oxydation électrochimique du manganèse II dans des solutions acides de sulfate de manganèse et les travaux de recherches s'orientent de plus en plus vers la synthèse de MnO₂ nanostructuré, qui ont pour effet l'amélioration de ses performances électrochimiques. C'est dans ce contexte que se situe la première partie de ce travail de thèse dont l'objectif est d'apporter une contribution à l'étude du dioxyde de manganèse électrolytique nanostructuré en vue de son application comme matériau de cathode dans les piles alcalines.

Notre choix s'est porté sur ce matériau, en raison de son faible coût, de sa relative innocuité vis-à-vis de l'environnement et pour les applications et les perspectives offertes par les nombreuses variétés allotropiques de ces composés.

Par ailleurs, l'utilisation du dioxyde de manganèse ne se limite pas uniquement au domaine énergétique. Il fait également l'objet de nombreuses études comme matériau catalytique pour la dépollution des effluents organiques, l'oxydation des glucides, la décomposition de H₂O₂, l'oxydation du phénol ou encore la réduction de l'oxygène [3-6]. Autre possibilité d'application pratique et particulièrement intéressante du dioxyde de manganèse, c'est sa sensibilité au pH. La recherche dans ce domaine est en développement

Introduction générale

croissant vu l'importance de la mesure du pH dans plusieurs secteurs comme les laboratoires universitaires, laboratoires d'analyses industrielles et agro-alimentaires (laiteries, beurreries), stations d'épuration, contrôle des eaux en général, cosmétiques, savons, ...etc.

Parmi les électrodes de pH commercialisées, l'électrode de verre est de loin la plus utilisée. Elle est employée avec succès dans la plupart de ces applications grâce à la précision de ses mesures. Elle présente néanmoins des inconvénients. Elle est constituée d'une membrane de faible épaisseur de verre qui la rend très fragile et limite son utilisation en milieu alimentaire. Il est nécessaire de la ré-étalonner périodiquement avec des solutions tampons et elle est difficile à miniaturiser. De plus, elle présente une instabilité des réponses à haute température et les éléments qui la constituent comportent des métaux nobles (Pt, Ag), ce qui rend ce type d'électrode coûteux. Par conséquent, il y a un besoin croissant d'élaborer de nouvelles électrodes pH pour palier aux problèmes rencontrés.

Dans le champ de recherche traitant de l'élaboration de nouveaux capteurs pH, des efforts continus sont encore principalement destinés à l'élaboration de capteurs pH petits, moins chers et moins fragiles fournissant des réponses stables. Il est également important de proposer des méthodes de synthèse rapides et reproductibles de ces capteurs ainsi que d'élargir leur domaine de stabilité en fonction du pH et de la température. Parmi les nombreuses stratégies d'élaboration de capteurs pH habituellement décrites dans la littérature, on distingue celles à base d'oxydes métalliques. Certains auteurs ont attribué la sensibilité au pH de ces oxydes soit à leur semi-conductivité ionique, soit à la présence en surface de groupes hydroxyles actifs [7,8]. Parmi les oxydes étudiés, RuO_2 et IrO_2 semblent les plus prometteurs, grâce à leur stabilité chimique et à leur grande conductivité électronique. En revanche, la synthèse plutôt délicate et coûteuse de tels oxydes limite substantiellement leur intérêt pour l'élaboration de capteurs pH.

Le MnO_2 a déjà été proposé et étudié en tant que matériau sensible au pH, en raison soit de son mécanisme de réduction électrochimique impliquant vraisemblablement l'introduction de protons et d'électrons dans sa structure soit de mécanismes d'échange d'ions impliquant des groupements hydroxyle de surface [9-12]. Plusieurs auteurs ont signalé un comportement Nernstien pour le MnO_2 sur une large gamme de pH, mais il a néanmoins été observé que la réponse mesurée est fortement dépendante des échantillons de MnO_2 utilisés et de la

composition ionique des milieux aqueux utilisés pour les mesures de pH. Les mesures potentiel-pH décrites dans la littérature sont dans la majorité des cas effectuées sur des poudres de MnO_2 synthétisées par voies chimique, électrochimique ou hydrothermale, qui nécessitent un conditionnement délicat avant de pouvoir être utilisées comme matériaux d'électrodes.

L'originalité de la seconde partie de notre travail de thèse réside dans l'élaboration en une seule étape, hautement reproductible et rapide, d'une nouvelle électrode sensible au pH à base de films minces de dioxyde de manganèse adhérents électrodéposés sur une électrode de carbone vitreux. Nous démontrons que le comportement du capteur pH résultant est complexe et fortement reproductible et qu'il résulte d'un mécanisme d'insertion du proton dans la structure cristalline de MnO_2 .

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet CMEP (Programme PHC-Tassili) N°06 MDU 686 intitulé « Matériaux nanostructurés, synthèse, caractérisation et applications ». Ce projet faisait suite aux travaux de recherches du Professeur B. Messaoudi sur le comportement électrochimique du manganèse [13-15] et il repose sur de nombreux travaux cités dans les références bibliographiques. Les résultats obtenus ont donné lieu à publication.

Le premier objectif de cette thèse est la synthèse électrochimique du dioxyde de manganèse nanostructuré et sa caractérisation morphologique, structurale et électrochimique dans le but de l'utiliser comme matériau de cathode dans les piles alcalines. Notre contribution reposera donc essentiellement sur les aspects synthèse et cinétique car il ne s'agit pas ici de viser une réalisation pratique et immédiate d'un générateur. Le second objectif de ce travail consiste à exploiter les propriétés de ce matériau pour une application dans le domaine des capteurs pH.

Ce travail est composé de cinq chapitres qui développent les principaux axes de notre étude.

- Le premier chapitre de cette thèse présente une synthèse bibliographique sur le dioxyde de manganèse. Une description de ses différentes variétés sera présentée afin de

Introduction générale

mieux comprendre la complexité de ce matériau. Ce chapitre permet également de connaître les avancées des travaux de recherches effectuées sur l'application de ce matériau dans les systèmes de stockage de l'énergie et dans le domaine des capteurs pH.

- Le deuxième chapitre sera consacré aux techniques électrochimiques et de caractérisations morphologiques et structurales ainsi qu'à une description des conditions expérimentales et modes opératoires employés au cours de ce travail.

- L'étude des poudres de MnO_2 électrolytique en vue de leur application comme matériau de cathode dans les piles alcalines sera abordée dans le troisième chapitre. Les résultats relatifs à la caractérisation morphologique et structurale seront présentés puis nous examinerons la caractérisation électrochimique des poudres de MnO_2 en milieu alcalin KOH (1 M) à l'aide d'une microélectrode à cavité.

- Le quatrième chapitre présentera l'étude du dioxyde de manganèse comme matériau sensible au pH dans le but d'apporter une contribution dans l'élaboration des capteurs pH potentiométriques à base d'oxydes métalliques. La méthode d'élaboration proposée, hautement reproductible et rapide, de films minces de dioxyde de manganèse et la caractérisation morphologique et structurale de ces derniers seront d'abord présentées puis suivront les résultats de mesures potentiel-pH réalisées par titrage acido-basique en milieu aqueux. Notre intérêt se focalisera ensuite sur la caractérisation électrochimique du capteur pH à base de films de MnO_2 afin d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes expliquant la sensibilité de ce capteur.

- L'étude de l'influence des ions interférents sur les mesures potentiel-pH du capteur pH proposé dans cette thèse sera traitée dans le cinquième et dernier chapitre de cette thèse. Nous présenterons également les résultats de l'étude de la stabilité de notre capteur pH conservé à l'air ou dans l'eau distillée afin d'optimiser les conditions de stockage pour une utilisation efficace et prolongée de ce capteur.

- Enfin, une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus lors de cette thèse suivis de l'indication de quelques perspectives issues de ces travaux.

Chapitre I

Généralités sur le dioxyde de manganèse

I.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre une étude bibliographique sur les oxydes de manganèse et plus particulièrement sur le dioxyde de manganèse. Notre choix s'est porté sur ce matériau, largement utilisé dans les générateurs électrochimiques (piles alcalines, salines, accumulateurs) en raison de la grande disponibilité de cette matière première à bon prix, de sa relative innocuité vis-à-vis de l'environnement, et du fait des perspectives offertes par les nombreuses variétés allotropiques de ce composé. Faut-il noter que le MnO_2 est le composé le plus important du Mn(IV) en raison de son pouvoir oxydant. Il est l'un des composés les plus étudiés dans le domaine de l'électrochimie [14].

Dans la première partie de ce chapitre, une description des différentes structures du dioxyde de manganèse est présentée afin de mieux comprendre la complexité de ce matériau. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux procédés de synthèse et domaines d'application du dioxyde de manganèse, notamment comme matériau électroactif dans les piles et comme matériau sensible au pH dans les capteurs pH.

I.2 Généralités sur le manganèse et les oxydes de manganèse

Le manganèse (Mn) est un élément chimique utilisé par l'homme depuis la préhistoire. On retrouve son utilisation dans les oxydes de manganèse comme principal composant des pigments dans les peintures rupestres en raison de sa couleur noire inhabituelle dans la nature. De numéro atomique 25 et d'une masse atomique de 54,938 g / mol, le manganèse est le 12^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec une teneur d'environ 0,1 % [16]. De structure électronique externe $3d^5 5s^2$, le manganèse possède différents états de valence variant de 0 à + 7. Le manganèse divalent est considéré comme la forme la plus stable mais, dans l'environnement, il est rapidement oxydé et forme des oxydes de manganèse trivalent, tétravalent, seuls ou en mélange, induisant une valence mixte. Le Mn^{V} est rare [17,18] de même que les degrés monovalent et hexavalent mais tous ont déjà été observés [19-21].

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

Chapitre I : Généralités sur le dioxyde de manganèse

oxyhydroxyde (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 $\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$). Ces divers oxydes minéraux se différencient d'une part par leur composition chimique et d'autre part par leur structure cristalline. Nombre de ces oxydes sont communs dans le milieu naturel [22]. Dans les sols, le manganèse est présent sous la forme d'oxydes individualisés et d'encroûtement sur d'autres particules minérales [22]. Il existe des oxydes de manganèse de composition simple contenant exclusivement de l'oxygène et du manganèse, et d'autres pouvant contenir différents cations étrangers (Ba, Ca, Co, K, Pb, Na, Mg, Zn, Al, Li) ainsi que des molécules d'eau.

Le diagramme d'équilibre potentiel - pH du système manganèse – eau à 25 °C illustré sur la Figure I.1 présente les domaines de stabilité du manganèse, de ses ions, oxydes et hydroxydes. Par conséquent, il est théoriquement possible de synthétiser des oxydes de manganèse en tenant compte du potentiel standard des espèces redox mises en jeu en fonction du pH de la solution de synthèse. Les potentiels standards des couples $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{MnO}_2/\text{MnOOH}$ sont donnés dans le chapitre IV où sera étudié le MnO_2 comme matériau sensible au pH.

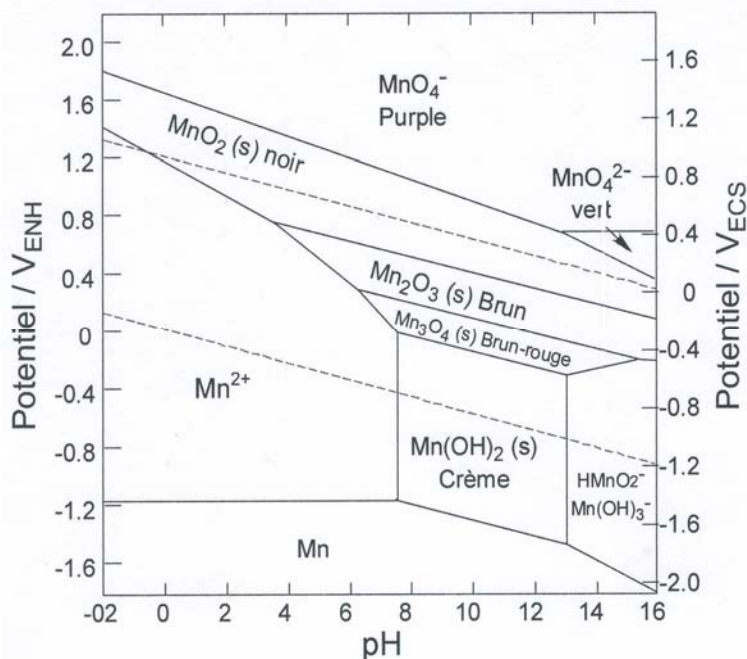


Figure I.1 : Diagramme de Pourbaix ; Mn-H₂O [23].

I.3 Famille des oxyhydroxydes et oxydes de manganèse

Il existe de nombreuses variétés minéralogiques d'oxydes et d'hydroxydes de manganèse. Une trentaine environ a été identifiée par les minéralogistes et les chimistes. Ces divers minéraux se différencient d'une part par leur composition chimique et d'autre part par leur structure cristalline. La couleur n'est pas un critère de choix pour les distinguer les uns des autres, car ils possèdent tous une couleur sombre : gris, noir ou brun. Seules la manganosite MnO (verte), la pyrochroïte $Mn(OH)_2$ (couleur variable, verte, bleue, brune) et, entre autres, la rhodocrosite, la rhodonite et la sérandite (roses) (en général des composés du Mn^{II}) ne sont pas des minéraux noirs et opaques. Le Mn^V colore fortement certains minéraux en bleu comme l'apatite [24]. La difficulté de distinguer les différentes variétés allotropiques de MnO_2 est due aux possibilités d'intercroissance entre structures voisines, à la faible cristallinité des minéraux et aux compositions chimiques souvent variables. Une caractérisation minutieuse de ces oxydes est donc primordiale afin de distinguer ces phases les unes des autres et de les identifier.

Dans l'ensemble des structures des oxyhydroxydes de manganèse, le manganèse se trouve dans un environnement octaédrique, entouré de six atomes d'oxygène (qui peuvent être sous forme O^{2-} , OH^- ou H_2O) comme illustrée sur la Figure I.2. La famille des oxydes de manganèse se divise en trois groupes : les structures compactes, les structures "tunnel" (tectomanganates) et les structures lamellaires (phyllomanganates).

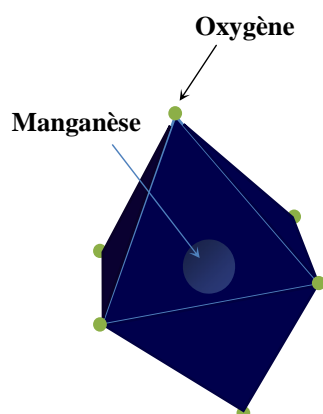


Figure I.2 : Représentation d'un octaèdre de coordination du manganèse. L'atome de manganèse est représenté par une sphère au centre, et coordonné à six atomes d'oxygène (sphères vertes) qui forment les sommets d'un octaèdre (en bleu).

I.3.1 Les structures compactes

Les oxydes constituant ce groupe sont représentés dans le Tableau I.1. Parmi eux, l'akhtenskite est illustrée dans la Figure I.5, la hausmannite Mn_3O_4 (spinelles compacte) et la bixbyite Mn_2O_3 sont généralement observées comme étant les produits de décomposition des oxydes de manganèses lamellaires à haute température.

Tableau I.1 : Nom, formule chimique, structure et groupe d'espace des minéraux à structure compacte [25].

Nom	Formule chimique	Structure
Akhtenskite	MnO_2	$P63/mmc$ (Hexagonale)
Bixbyite	Mn_2O_3	$Ia3$ et $Pcab$ (Cubique, Orthorhombique)
Groutite	$MnO(OH)$, (Mn, Sb)	$Pbnm$ (Orthorhombique)
Hausmannite	$Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$	$I41/amd$ (Tréragonale)
Manganite	$MnO(OH)$	$P21/c$ (Monoclinique)
Manganosite	MnO	$Fm3m$ (Cubique)

I.3.2 Les tectomanganates

Les tectomanganates sont également appelés « structure tunnel » ou OMS « octahedral molecular sieve » [26] car les octaèdres de manganèse qui les composent forment des cavités "tunnel". Ces oxydes se différencient par les dimensions n, m de leurs cavités "tunnel", où n et m représentent le nombre d'octaèdres $[MnO_6]$ formant la cavité comme représenté sur la Figure I.3.

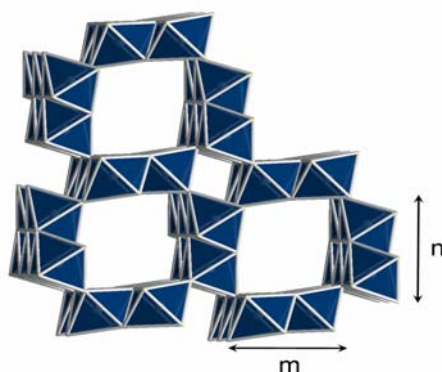


Figure I.3 : Représentation d'un tectomanganate. La taille des "tunnel" est de $n \times m$ octaèdres [27].

Parmi les tectomanganates regroupés dans le Tableau I.2, seules la pyrolusite (1×1) et la ramsdellite (1×2) sont stœchiométriques (formule structurale : MnO₂). Ces dernières font partie des oxydes binaires dont les tunnels, de petites dimensions, ne sont occupés que par des groupements hydroxyles OH⁻. Les oxydes, dits ternaires, présentent des cavités "tunnel" de plus grandes dimensions, occupées par des cations compensateurs hydratés, alcalins ou alcalino-terreux. Parmi eux, la hollandite (2×2) (Ba²⁺), le cryptomélane (2×2) (K⁺), le psilomélane appelé aussi romanéchite (2×3) (Ba²⁺), la todorokite (3×3) (K⁺, Mg²⁺) sont les plus fréquents. Les structures spinelles, communément rencontrées pour les oxydes de manganèse lithiques, sont formées sur la base d'une intercroissance de tunnels.

Les oxydes "tunnel" synthétiques souvent appelés «microporous manganese oxides », sont synthétisés soit directement en conditions hydrothermales [28] ou à partir d'un précurseur lamellaire. Dans ce dernier cas, un agent directeur (par exemple un ion monovalent ou divalent) qui va conditionner la taille des cavités, est inséré dans le lamellaire qui est ensuite traité par voie hydrothermale [29-38]. Les tectomanganates trouvent de nombreuses applications notamment en tant que cathodes dans les batteries au lithium [30,36-39] ou encore comme catalyseurs [40-42].

Tableau I.2 : Nom, formule chimique, structure et taille des cavités des principaux minéraux naturels et minéraux synthétiques à structure "tunnel"[27,43,44].

Nom	Formule chimique	Structure	Taille des cavités (n×m)
Pyrolusite	MnO ₂	<i>P4₂/mnm</i> (Tétraгонаle)	1×1
Ramsdellite	MnO ₂	<i>Pbnm</i> (Orthorhobique)	1×2
Nsutite (γ-MnO ₂)	[Mn ^{II} , Mn ^{III} , Mn ^{IV}] (O,OH) ₂	<i>P</i> (Hexagonale)	(1×1)(1×2)
Spinnelle	LiMn ₂ O ₄	<i>Fd3m</i>	1×3
Hollandite	(Ba) ₂ [Mn ^{III} , Mn ^{IV}] ₈ O ₁₆ .xH ₂ O	<i>I2/m</i> (Monoclinique)	2×2
Romanéchite (Psilomélane)	(Ba) ₂ [Mn ^{III} , Mn ^{IV}] ₅ O ₁₀ .xH ₂ O	<i>A2/m</i> (Monoclinique)	2×3
Todorokite	(R)[Mn ^{III} , Mn ^{IV}] ₆ O ₁₂ .xH ₂ O avec R=Na, K, métaux divalents	<i>P2/m</i> (Monoclinique)	3×3
Woodruffite	Zn _{0,5} ²⁺ (Mn _{1-x} ⁴⁺ Mn _x ³⁺)O ₂ .yH ₂ O avec x ~ 0,4 et y ~ 0,7	<i>C2/m</i>	3×4

I.3.3 Les phyllomanganates

Les phyllomanganates initialement nommés « manganates » [45-46] ou oxydes lamellaires OL « octahedral lamellar (layer) manganese oxide » [43,47] sont des structures lamellaires, formées de feuillets d'octaèdres de manganèse séparés les uns des autres par un espace interfoliaire (entre 7 Å et 10 Å) dans lequel s'insèrent des éléments tels que des molécules d'eau ou des cations de degré d'oxydation variable. Composés non stoechiométriques, ils sont de composition très variable et le manganèse peut se trouver sous divers états de valence (II, III, IV) et souvent en mélange. Dans ce groupe, on distingue deux familles de minéraux représentées dans la Figure I.4. La première famille est composée des feuillets de dioxyde de manganèse non stœchiométrique où seul le manganèse est le cation des feuillets. Le déficit de charge est compensé par des cations interfoliaires (Figure I.4 (a)). On peut notamment citer la birnessite, la busérite, la ranciéite, la vernadite (trois minéraux reliés à la birnessite) et la chalcophanite (contenant du Zn localisé au dessus ou en dessous des lacunes dans le feuillet de MnO_2 [48]). La feitkneichtite est un composé lamellaire instable qui en conditions oxydantes se transforme en busérite [25,27].

La birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$) est le phyllomanganate le plus abondant [25], composé de feuillets de manganèse non stœchiométrique (dû à la substitution de Mn^{IV} par Mn^{III} ou Mn^{II}) formés d'une couche d'octaèdres MnO_6 . Ses feuillets d'épaisseur 2 Å, sont distants de 7 Å environ. C'est dans cet espace que s'insèrent des cations hydratés (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ...etc.). La birnessite possède donc une surface spécifique très importante (grand rapport surface/volume) caractérisée par des valeurs BET s'élevant à 38 m^2/g pour une birnessite synthétique de composition $\text{Na}_{0,25}\text{MnO}_{2,07}\cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$ par exemple [49]. Il faut noter qu'un large éventail de surfaces spécifiques pour la birnessite et ses composés est présenté dans la littérature allant de 15 à 290 m^2/g [27]. Les feuillets de la birnessite sont chargés négativement ($\sim 0,2 - 0,35$ charges par manganèse), ce qui correspond à un état d'oxydation de valence mixte compris entre 3,6 et 3,8, ce qui indique une prédominance de Mn^{IV} avec des quantités mineures de Mn^{III} ou Mn^{II} , [25,50]. Des cations alcalins sont naturellement insérés dans la structure de la birnessite dans l'environnement. En raison de leur structure très ouverte, les composés de type birnessite subissent d'importantes réactions d'échange de cations et présentent une plus grande capacité d'adsorption pour les métaux lourds (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+}) que les autres composés du manganèse [50-52]. Par ailleurs, en raison de la structure des feuillets

(présence de lacunes et de cations hétérovalents de Mn^{IV} , Mn^{III} , Mn^{II}), de leur nature microporeuse et/ou d'une irrégularité de l'empilement de ces feuillets, les composés de type birnessite participent facilement dans les réactions d'oxydoréduction via un mécanisme de surface (oxydation de Se^{IV} en Se^{VI} [53], Cr^{III} en Cr^{VI} [54-55], As^{III} en As^V [56-57], Co^{II} en Co^{III} [58], ...etc.).

La deuxième famille nommée « structure sandwich » comprend des oxydes composés d'une alternance régulière de feuillets de MnO_2 et de feuillets de $M(O,OH)_2$ avec $M = Li, Al, Ni, Mg, Co, Zn$. La lithiophorite a une structure bien caractérisée, composée des feuillets de $(Al, Li)-(OH)_2$ en alternance avec des feuillets de MnO_2 [59-60]. Par contre, la structure de l'asbolane est mal connue. Ses feuillets sont formés d'îlots de composition variable avec $M = Co, Mg, Ni, Zn, \dots$ etc [61] (Figure I.4 (b)). En résumé, le Tableau I.3 regroupe les principaux minéraux de ces deux familles de phyllomanganates.

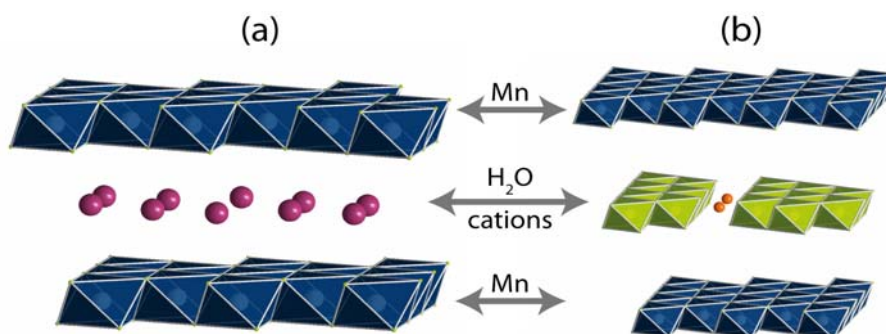


Figure I.4 : Représentation des deux familles d'oxydes de phyllomanganates : les lamellaires MnO_2 (a) et les structures sandwich (b). Dans les deux cas, entre les deux feuillets de MnO_2 (bleus dans cette figure) sont intercalés des cations et des molécules d'eau, mais dans le cas des lamellaires MnO_2 , ces cations sont soit hydratés (tous deux représentés en violet dans (a)), soit en sphère interne à l'aplomb de lacunes (non représentés ici). Dans le cas des structures sandwich, les cations forment des « îlots », soit continus et formant donc un feuillet (non représentés ici), soit discontinus (en vert dans (b)), et des molécules d'eau (en orange) sont représentées entre ces îlots [27].

Chapitre I : Généralités sur le dioxyde de manganèse

Tableau I.3 : Nom, formule chimique, type de structure des principaux phyllomanganates. Le mot « lamellaire » signifie que les structures n'ont qu'un seul type de feuillet, de composition MnO_{-2} . Le symbole \square représente les lacunes dans le feuillet [25,27].

Nom	Formule chimique	Structure
Feitkneichtite	$\beta\text{-Mn}^{\text{III}}\text{OOH}$	Lamellaire
Pyrochroïte	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	Lamellaire
Birnessite	$(\text{Na}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{Mn}_7\text{O}_{14}\cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$	Lamellaire
Busérite	$(\text{Na},\text{Mn})\text{Mn}_3\text{O}_7\cdot x\text{H}_2\text{O}$	Lamellaire
Vernadite ($\delta\text{-MnO}_2$)	$\text{Na}_{0,24}(\text{H}_2\text{O})_{0,72}[\text{Mn}^{\text{IV}}_{0,94}\square_{0,06}]\text{O}_2$	Lamellaire
Ranciéite	$\text{Ca}_{0,19}\text{K}_{0,01}(\text{Mn}^{\text{IV}}_{0,91}\square_{0,09})\text{O}_2\cdot 0,63\text{H}_2\text{O}$	Lamellaire
Chalcophanite	$\text{ZnMn}_3\text{O}_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Lamellaire
Asbolane	$(\text{Ni}_{0,28}\text{Co}_{0,17}\text{Ca}_{0,05})\text{Mn}(\text{OH})_2\text{O}_{1,5}\sim 0,65\text{H}_2\text{O}$	Sandwich
Lithiophorite	$(\text{AlLi})(\text{Mn}^{4+}2\text{Mn}^{3+})\text{O}_6(\text{OH})_6$	Sandwich

Il existe un très grand nombre d'oxydes composés de Mn^{II} , Mn^{III} et de Mn^{IV} . Dans l'environnement, les oxydes de Mn^{II} sont peu présents. Par exemple, la pyrochroïte [$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OH})_2$] et la manganosite ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}$) ne se forment que rarement, dans des conditions hydrothermales de basse température, dans des veines riches en oxydes de manganèse. Les oxydes de Mn^{III} sont également peu fréquents. Par exemple, les oxydes de structure compacte comme l'hausmannite ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_4$) et la bixbyite [$(\text{Mn}^{\text{III}}\text{Fe})_2\text{O}_3$] ne se forment que dans des conditions hydrothermales ou métamorphiques particulières. Seuls les oxydes de Mn^{IV} de structures tunnel et de structures lamellaires sont les plus abondants dans l'environnement [22]. Certaines structures tunnel ne se forment qu'en conditions hydrothermales, comme par exemple la pyrolusite ou la ramsdellite [22]. La todorokite est l'oxyde de manganèse à structure tunnel le plus fréquent. Elle a été observée comme étant l'un des minéraux principaux des nodules océaniques et l'un des principaux oxydes de manganèse dans les dépôts glaciaires [22]. Les oxydes de manganèse lamellaires sont présents notamment dans les nodules océaniques, sur les vernis du désert, sur les encroutements de galets de rivière et dans les sols [22]. On distingue plusieurs variétés de dioxyde de manganèse (Mn^{IV}), variétés qui se distinguent par la quantité des systèmes de cristallisation existants.

I.4 Nomenclature des oxydes de manganèse

La minéralogie est rendue complexe par le grand nombre d'oxydes et d'hydroxydes que forment les ions Mn^{II} , Mn^{III} et Mn^{IV} , et le peu de caractérisations chimiques et structurales permettant de les classer de façon univoque. Une nomenclature attribuant à chaque oxyde de manganèse MnO_2 , stoechiométrique ou non, une lettre grecque a été mise en place. Giovanoli [62] mentionne que pas moins de 14 lettres grecques (α , β , β' , γ , γ' , γ'' , δ , δ' , δ'' , ϵ , η , η' , η'' et ρ) ont été introduites. Il en va de même pour distinguer les autres oxydes Mn_2O_3 et $MnOOH$. L'utilisation de cette nomenclature n'est pas facile car elle ne semble pas toujours claire. Les systèmes les plus courants sont représentés dans la Figure I.5 et le Tableau I.4.

Les oxydes de Mn^{IV} existent donc sous quatre formes principales, que sont les structures compactes (ϵ - MnO_2 , ici l'akhtenskite), spinelles (λ - MnO_2), les structures tunnel (α -, β - et γ - MnO_2), et les structures lamellaires (δ - MnO_2). Seules les structures tunnel et lamellaires sont abondantes dans l'environnement. La nomenclature pour les phyllomanganates est encore plus confuse car il y a peu de données structurales disponibles. La nomenclature des matériaux lamellaires la plus couramment utilisée à l'heure actuelle, en particulier dans le domaine de l'électrochimie [63], est basée sur la nature du site du cation interfoliaire (octaédrique O, tétraédrique T ou prismatique P (prisme à base triangulaire) et le nombre de feuillets constituant la maille élémentaire (T1, T2, O2, O3, O6, P2, P3, ...). Lorsque plusieurs variétés, différant par les distorsions du réseau de manganèse, correspondent à un même empilement, ces phases sont distinguées par les symboles P, P', P'', par exemple, qui indiquent un ordre de symétrie décroissante. Cette nomenclature est couramment utilisée en physique pour décrire les différentes variétés de birnessite [64].

Tableau I.4 : Les oxydes de manganèse (MnO_2 et autres oxydes) différenciés par l'ajout d'une lettre grecque [25].

Nomenclature	Nom usuel	Nomenclature	Nom usuel
α - MnO_2	Hollandite (2×2)	λ - MnO_2	Spinelle lacunaire (sans nom), forme cubique
β - MnO_2	Pyrolusite (1×1) = polianine	α - Mn_2O_3	Bixbyite
γ - MnO_2 (stoechiométrique)	Ramsdellite (1×2)	β - $MnOOH$	Feitknechtite
δ - MnO_2	Phyllomanganates	γ - $MnOOH$	manganite
ϵ - MnO_2	Akhtenskite, forme hexagonale		

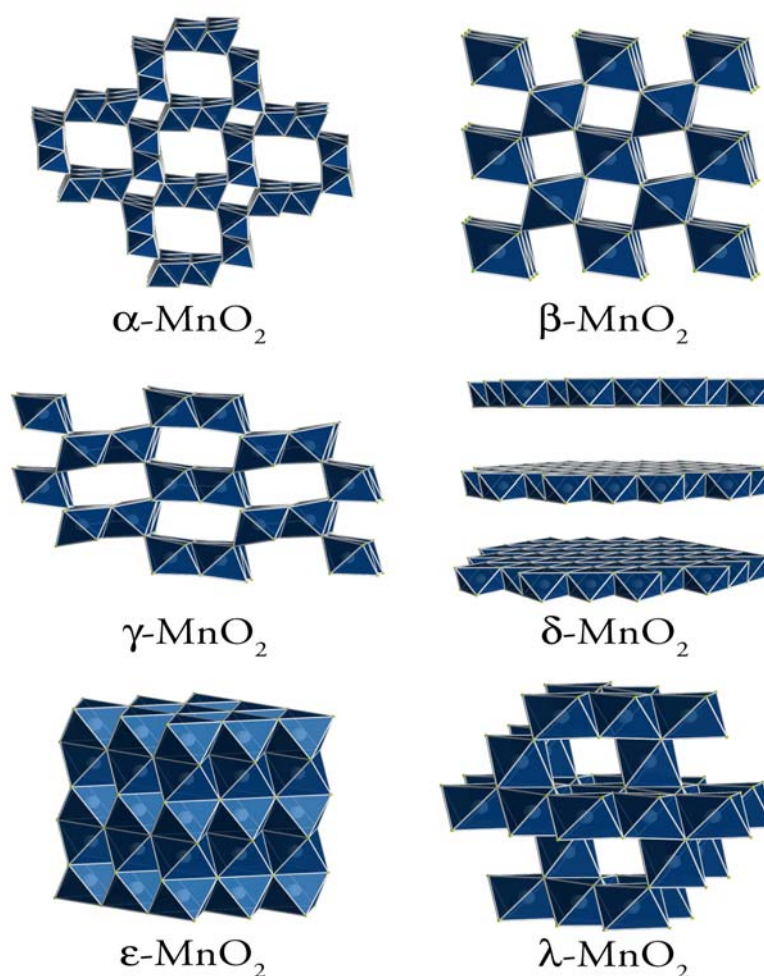


Figure I.5 : Les principales « familles » d'oxydes de Mn^{IV}. Les cations compensateurs et les molécules d'eau ont été volontairement omis. Les modèles de structure α -, β -, γ -, δ -, ϵ -MnO₂ et λ -MnO₂ employés sont la hollandite, la pyrolusite, la ramsdellite, la birnessite, l'akhtenskite et la forme spinelle lacunaire (sans nom) [27].

I.5 Propriétés 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.

- Propriétés semi-conductrices

Les oxydes lacunaires présentent la propriété d'être, à la fois, des semi-conducteurs électroniques et ioniques [65]. Les conductivités électroniques et ioniques jouent un rôle

prépondérant dans les performances électrochimiques des électrodes dans les systèmes de stockage d'énergie. Il est connu depuis longtemps que le dioxyde de manganèse est un semi-conducteur. Ce matériau seul est limité d'une part, par sa faible conductivité électronique qui le rend très résistif et par sa forte densité qui limite généralement la conductivité ionique au sein du matériau. Les valeurs de conductivité spécifique sont comprises entre 10^{-6} et $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [66]. Le dioxyde de manganèse est un semi-conducteur de type-n [66] et il a été rapporté que le band-gap de $\gamma\text{-MnO}_2$ est de 0,7 eV [67-68] et que sa conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la température et à mesure que la teneur en eau structurale diminue [66]. Les espèces γ - et $\varepsilon\text{-MnO}_2$ qui renferment 4% massique d'eau « structurale », ou « combinée » présentent une grande porosité et une bonne surface spécifique [69,70]. Cette eau peut être éliminée par chauffage progressif à hautes températures dans l'intervalle 100 à 400 °C. Elle peut ainsi être clairement distinguée de l'eau qui est physiquement adsorbée sur la surface des cristallites et qui peut être désorbée en appliquant la température ambiante sous vide, ou par chauffage juste au-dessus de 100 °C. L'eau chimisorbée à la surface (groupes-OH de surface) devrait avoir une énergie de liaison proche de celle de l'eau structurale. La présence d'eau de structure influe non seulement sur la réactivité électrochimique, mais aussi d'autres propriétés, telles que la densité, la conductivité électronique ou le potentiel d'électrode [70].

- Propriétés électrochimiques

Le dioxyde de manganèse fonctionne en tant que matériau de cathode dans les piles et subit une réduction selon la réaction I.7 (voir § I.6) impliquant l'introduction de protons dans le réseau cristallin. L'efficacité électrochimique de MnO_2 dépend de la variété cristallographique introduite. Il a été rapporté que la variété β se comporte très mal tant au point de vue thermodynamique (tension très basse) qu'au point de vue cinétique (durée de décharge insuffisante) [69]. Le mauvais comportement électrochimique de la pyrolusite est expliqué par le modèle de vacance de cations développé par Ruetschi [70-72] qui a apporté un éclairage totalement nouveau sur la propriété appelée "réactivité électrochimique". La raison pour laquelle γ - et $\varepsilon\text{-MnO}_2$ sont électrochimiquement beaucoup plus actifs que $\beta\text{-MnO}_2$ est due à la présence de sites vacants de cations de manganèse et une teneur en eau de structure. En revanche, $\beta\text{-MnO}_2$ ne contient presque pas de sites vacants et donc très peu d'eau de structure.

La diffusion du proton favorise la réaction de réduction de MnO_2 . Les valeurs du coefficient de diffusion du proton dans MnO_2 données dans la littérature sont variables (10^{-10} à $10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [70,73]) et entre $5 \cdot 10^{-9}$ à $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [74]. Il a été montré que le coefficient de diffusion du proton dans la pyrolusite est nettement inférieur à celui de la nsutite synthétique. La variété $\gamma\text{-MnO}_2$ est considérée comme étant un véritable conducteur protonique [69].

- Propriétés d'échange d'ion

Les propriétés d'échange d'ion du dioxyde de manganèse ont été mises en évidence par Kozawa [12]. De nombreux chercheurs ont confirmé que les potentiels d'électrodes de MnO_2 sont reliés à leurs propriétés d'échange d'ion [10]. D'après le modèle proposé par Kozawa, les surfaces des particules de MnO_2 peuvent être hydroxylées par hydratation des sites en surface. La présence de groupes hydroxyle sur la surface des particules de MnO_2 favorise la réaction d'échange d'ion, un cation est alors adsorbé et un ion hydrogène est libéré. Un équilibre de réaction d'échange d'ion s'établit entre les groupements $-\text{OH}$ et les ions en solution. Ce mécanisme d'échange proposé ne considère que l'échange superficiel.

La quantité des groupements $-\text{OH}$ de surface pourrait influencer les propriétés semi-conductrices des électrodes de MnO_2 et donc leurs performances électrochimiques. Plus la surface spécifique des particules MnO_2 est élevée, plus des groupements $-\text{OH}$ peuvent être introduits. C'est peut être une des raisons pour lesquelles les performances de décharge de MnO_2 de taille nanométrique sont améliorées par rapport à celles de MnO_2 de taille normale avec les mêmes formes cristallines [10].

- Propriétés d'adsorption

Le dioxyde de manganèse possède une grande capacité d'adsorption des ions métalliques et attire l'intérêt scientifique. Cette propriété est un phénomène important car très présent dans l'environnement. Il se traduit par l'enrichissement en métaux lourds des sédiments riches en manganèse. Comme décrit dans la section § I.3.3, la birnessite présente une plus grande capacité d'adsorption des métaux lourds (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+}) que d'autres composés du manganèse en raison de leur structure en feuillets (présence de lacunes et de cations hétérovalents de Mn^{IV} , Mn^{III} , Mn^{II}), de leur nature microporeuse et/ou d'une irrégularité de l'empilement de ces feuillets. La présence de sites vacants, ou la substitution

d'un Mn^{4+} du feuillet par du Mn^{3+} induit le plus souvent un déficit de charge du feuillet du dioxyde de manganèse type birnessite. Selon l'origine du déficit de charge, la réactivité sera donc fortement différente. En effet, un site vacant créera un déficit de charge localement fort (4 charges), alors que la substitution d'un Mn^{4+} par un Mn^{3+} créera un déficit d'une seule charge. Selon les différentes études conduites sur les birnessites, un déficit de charge créé par la substitution de Mn^{4+} par Mn^{3+} sera compensé par des cations situés relativement loin du feuillet, le plus couramment au milieu de l'espace interfoliaire, alors qu'un site vacant entrainera le plus souvent l'adsorption de cations juste au dessus ou en dessous de ces lacunes [25,27,50-52]. Le dioxyde de manganèse peut également agir comme adsorbant et oxydant pour de nombreuses espèces organiques naturelles ou synthétiques. L'adsorption des espèces organiques est l'étape initiale conduisant à la réduction des oxydes de manganèse en ions manganeux. Ces transferts d'électrons s'accompagnent de la formation de composés organiques carbonylés de faible poids moléculaire tels que l'acide pyruvique ($CH_3-CO-COOH$), l'acide formique ($HCOOH$), ... etc. L'oxydation des matières organiques par MnO_2 jouerait un rôle important dans les processus de dégradation des composés organiques [75].

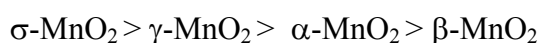
- Propriétés catalytiques

Le dioxyde de manganèse est souvent utilisé comme catalyseur d'oxydation. De nombreuses études ont montré une bonne activité catalytique pour l'oxydation des polluants organiques contenus dans les sols et dans l'environnement aquatique [75-76]. MnO_2 est aussi utilisé pour la décomposition catalytique de l'eau oxygénée, la production de chlore par décomposition de l'acide chlorhydrique et comme matériau de filtration catalytique pour l'élimination du fer et du manganèse dans le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine. Le procédé d'élimination catalytique du fer repose sur un phénomène d'adsorption et d'oxydation des formes dissoutes du Fe^{2+} à la surface du matériau spécifique de filtration. Ce matériau catalytique joue à la fois le rôle d'adsorbant et d'échangeur d'électrons. Les ions manganeux, présents dans les eaux souterraines, sont oxydés en oxydes de manganèse retenus dans le filtre. Compte tenu du pouvoir oxydant des oxydes de manganèse, les ions iodures sont susceptibles d'être oxydés en iode actif. Les oxydes de manganèse joueraient en effet le rôle de catalyseur en polarisant la molécule d'iode ce qui augmente la réactivité de la

molécule vis-à-vis des composés organiques. Des réactions d'oxydation peuvent également se produire avec les matières organiques naturelles [75].

- 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 [77]:



I.6 Procédés de synthèse du dioxyde de manganèse

La synthèse du dioxyde de manganèse met en œuvre des réactions redox en solution aqueuse. Comme le montre le diagramme potentiel-pH du manganèse (Figure I.1, § I.2), il est possible d'obtenir le dioxyde de manganèse (de valence +4) soit par oxydation de Mn^{2+} ou réduction de permanganate. Le MnO_2 a été ainsi obtenu par plusieurs voies et conditions de synthèse. Les propriétés de ce matériau comme la cristallinité, la surface spécifique et les performances électrochimiques, peuvent en être affectées. Jusqu'à présent, plusieurs procédés de synthèse du dioxyde de manganèse ont été développés. Quelques procédés de synthèse et exemples de protocoles expérimentaux sont décrits ci-dessous incluant les procédés :

- Chimique

Le dioxyde de manganèse ($\delta\text{-}MnO_2$ par exemple) peut être synthétisé sous forme de poudre par plusieurs protocoles basés sur l'oxydation des cations Mn^{2+} soit sous la forme du précurseur $MnCl_2$ par l'oxygène O_2 gazeux en milieu fortement alcalin (NaOH) ou sous la forme du précurseur $Mn(OH)_2$ (la pyrochroïte) par l'oxygène gazeux durant 4 – 5 h à 25 °C. La poudre de busérite obtenue est lavée avec de l'eau distillée puis séchée à 60 °C ou 110 °C dans une étuve pendant 1 à 4 jours. La cristallinité du produit final après séchage est augmentée [49,78]. Ce matériau peut être aussi synthétisé par réduction des ions Mn^{7+} à partir

du mélange KMnO_4 , MnCl_2 et NaOH à 25 °C ou 110 °C pendant 7 jours, ou en remplaçant MnCl_2 par un solvant organique (éthanol) à 60 °C pendant 40 jours [79-80].

- Hydrothermal

Le dioxyde de manganèse ($\gamma\text{-MnO}_2$) peut être synthétisé par voie hydrothermale par un mélange de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à 120 °C pendant 24 – 46 h. Les poudres obtenues sont filtrées, rincées à l'eau distillée afin d'enlever les sulfates d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou de sodium (Na_2SO_4), produits par la réaction et séchés à 60 °C pendant 24 h [81-85].

- Décomposition thermique

Ce procédé permet de synthétiser le dioxyde de manganèse ($\delta\text{-MnO}_2$) par décomposition thermique d'une poudre de KMnO_4 finement broyée ($< 50 \mu\text{m}$) à 800 et 1000 °C. La durée du palier de température de pyrolyse est de 5 h [86].

- Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une voie de synthèse qui est réalisée en plusieurs étapes. Tout d'abord, un gel marron est obtenu en quelques minutes en mélangeant, sous forte agitation, une solution de permanganate de potassium ou de sodium avec du glucose. Puis une synerèse se met en place, avec expulsion de l'eau des pores du gel. Celui-ci est alors déshydraté à l'étuve à 110°C pendant une nuit. Le produit sec obtenu appelé « xérogel » est calciné à 400°C pendant 2 h pour obtenir des cendres grises de $\delta\text{-MnO}_2$ [87-89].

- Procédé électrochimique

La synthèse électrochimique est considérée comme l'une des techniques les plus performantes pour la fabrication de γ - et $\varepsilon\text{-MnO}_2$ utilisé comme matériau actif dans l'industrie des piles [1-2]. La structure de $\gamma\text{-MnO}_2$ est basée sur une intercroissance entre les formes pyrolusite et ramsdellite de dioxyde de manganèse [90], alors que la structure $\varepsilon\text{-MnO}_2$ est décrite par De Wolff *et al.* [91] comme hexagonale contenant O^{2-} et une distribution aléatoire de Mn^{4+} dans plus de la moitié des interstices octaédriques disponibles. Ces particularités structurales, dont les détails sont inconnus, ainsi que la mauvaise qualité des modes de

diffraction des rayons X des échantillons de γ / ε -MnO₂ [90-91] expliquent pourquoi le dioxyde de manganèse est en général un matériau mal caractérisé. Une bonne description de la composition de (γ - ou ε -) MnO₂ est cependant donnée par Ruetschi [70-72] qui a proposé un modèle appelé modèle de la vacance cationique (cation-vacancy model) où la non stœchiométrie se trouve dans le réseau cationique causé par les places manquantes de Mn⁴⁺. Chaque site vide de Mn⁴⁺ est entouré par 4 ions OH⁻ (pour la compensation de charge).

Les travaux de Chabre et Pannetier [1] ont permis une meilleure compréhension des propriétés du dioxyde de manganèse. Ils ont montré que γ -MnO₂ et ε -MnO₂ sont des matériaux similaires. Les deux formes dérivent de la structure ramsdellite et diffèrent par la quantité des défauts cristallographiques présents. Le premier type de défaut est le micro-jumelage (microtwinning) (Tw). Ce défaut structural est basé sur la présence de défauts chimiques (lacunes Mn « Mn-vacancy », substitution Mn⁴⁺/Mn³⁺). La méthode de préparation du dioxyde de manganèse électrochimique influence fortement la mesure de Tw où ε -MnO₂ a plus de défauts de micro-jumelage (Tw) que γ -MnO₂. Le second type de défaut est le désordre De Wolff (Pr) dont l'origine est inconnue mais qui est lié à l'intercroissance de la pyrolusite (β -MnO₂) dans la structure de la ramsdellite. Le modèle proposé par Chabre et Pannetier permet une meilleure caractérisation du dioxyde de manganèse (chimique ou électrochimique) par la diffraction des rayons X en tenant compte des calculs de ces deux paramètres (Tw et Pr).

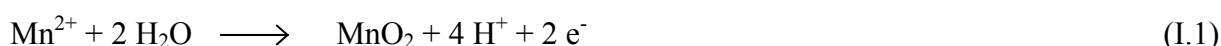
Il a été montré que le γ -MnO₂ est formé de la pyrolusite (β -MnO₂) et de la ramsdellite. Il contient également ε -MnO₂ et d'autres polymorphes [92]. La ramsdellite avec des défauts étendus est souvent considérée comme la structure dominante de γ -MnO₂. Les échantillons de texture très fibreuse du dioxyde de manganèse préparés par voie électrochimique sont désignés comme ε -MnO₂ [92].

L'étude de la microstructure et de la cristallographie du dioxyde de manganèse électrochimique rapportée dans la littérature [92] a montré que ce matériau peut être décrit comme un système en phase hétérogène contenant dans l'ensemble ~ 50 % de ramsdellite, ~ 30 % de ε -MnO₂ et ~ 15 % de pyrolusite. Ces chercheurs évoquent également la présence de lacunes de Mn dans ε -MnO₂, ce qui est en accord avec De wolff *et al.* [91]. Cependant, aucune preuve de microtwinning n'a été trouvée dans leurs échantillons.

La birnessite (δ -MnO₂) peut être synthétisée par voie électrochimique [93-94]. Cette méthode est la plus adaptée pour synthétiser des films fins adhérents de birnessite, très homogènes sur de grandes surfaces avec un bon contrôle de l'épaisseur du film. Des études récentes se sont concentrées sur la synthèse électrochimique de films fins de birnessite et ont montré une bonne réactivité de la birnessite électrodéposée sur SnO₂ pour dégrader les colorants phénoliques (phénothiazines) contenues dans les eaux résiduaires [95]. L'électrodépôt de ce matériau peut être réalisé en solution aqueuse faiblement acide de MnSO₄ et de Na₂SO₄ ajustée à pH 4 - 6 par ajout de H₂SO₄ à température ambiante avec des durées de dépôt de quelques minutes [50,52,96-97].

Les études de γ -MnO₂ liées à son utilisation dans les piles sont basées sur des synthèses électrochimiques (par voltampérométrie cyclique ou par chronopotentiométrie) qui en général sont réalisées dans un milieu électrolytique de MnSO₄ dissous dans H₂SO₄. L'utilisation de MnO₂ dans le domaine des piles nécessite des synthèses à des températures élevées (supérieures à 80 °C) et des densité de courant de 5 – 12 mA.cm⁻² afin de favoriser la formation de couches denses de dioxyde de manganèse sur l'électrode de travail ou à température ambiante (~ 20 °C) en appliquant des densités de courant plus élevées dans le cas de la chronopotentiométrie. Parmi les substrats utilisés, on relève le platine [67,98-102], l'or [67,103], le titane [104-105], les nanotubes de carbone [106] et le carbone vitreux [67,107-111]. Il a été observé que le γ -MnO₂ synthétisé à température ambiante est faiblement cristallisé par rapport au γ -MnO₂ synthétisé à 90 °C [99]. Il est à noter que les propriétés de ce matériau dépendent de sa morphologie et de sa surface spécifique alors que sa réactivité dépend de la méthode et des conditions de son obtention [112]. Plusieurs travaux de recherche effectués sur la synthèse des nanostructures de matériaux MnO₂ ont montré l'amélioration de ses performances électrochimiques [101,105,113].

La réaction globale du dépôt de MnO₂ par voie électrochimique en milieu acide de sulfate de manganèse est donnée par [114] :



Il est peu probable que cette réaction s'opère en une seule étape. Deux modèles ont été proposés. Selon Paul et Cartwright [115], l'oxydation de Mn²⁺ en MnO₂ suit un mécanisme

ECE où la vitesse de la réaction globale est contrôlée par la diffusion des ions Mn^{2+} à travers la couche de $MnOOH$ (non conductrice) recouvrant la partie active de l'électrode, ce modèle est confirmé par Petitpierre *et al.* [98].



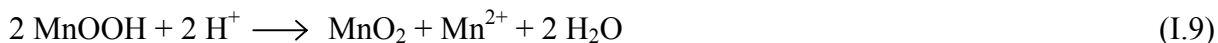
Un second modèle est proposé par Petitpierre *et al.* [98]. A température élevée, ou avec de l'acide très dilué, le Mn^{3+} formé à partir de la réaction (I.2) est éloigné de l'électrode par une forte agitation avant que l'intermédiaire ne soit déposé et se dismute au sein de la solution suivant la réaction (I.5), le Mn^{4+} ainsi formé s'hydrolyse alors rapidement pour produire une suspension de MnO_2 observée par Welsh [116] :



La réduction du dépôt de MnO_2 est donnée par les réactions (I.7) et (I.8) [99-101] :



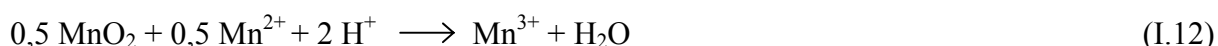
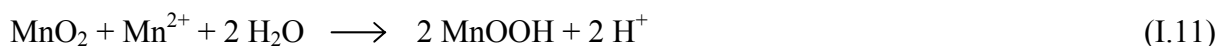
Le $MnOOH$ formé suivant la réaction (I.7) est instable en milieu acide et peut se dismuter suivant la réaction (I.9) suivante :



La réaction globale de réduction est donnée par :



En plus de la réaction de réduction de MnO_2 , les réactions chimiques suivantes peuvent avoir lieu en milieu acide [98,99,101,103,110,117] :



Le Mn^{3+} généré par les réactions chimiques peut se réduire électrochimiquement en Mn^{2+} [98,117] comme suit :



Notre premier objectif dans ce travail consiste à synthétiser le dioxyde de manganèse nanométrique par voie électrochimique sur différents substrats (titane, or, platine et carbone vitreux) en milieu acide à haute température, puis à le caractériser par des techniques physiques d'analyse ainsi qu'électrochimiques dans le but de l'utiliser comme cathode dans les piles alcalines. Notre contribution reposera donc essentiellement sur les aspects synthèse et cinétique même s'il ne s'agit pas de viser une réalisation pratique immédiate d'un générateur. Le second objectif de ce travail consiste à exploiter les propriétés de ce matériau pour une application dans le domaine des capteurs pH.

I.7 Domaines d'applications du dioxyde de manganèse

En raison des propriétés rappelées ci-dessus (§ I.5), 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 de l'énergie et comme capteur pH.

I.7.1 Dépollution

Il a été rapporté que le dioxyde de manganèse synthétisé par différents procédés peut être utilisé comme un matériau catalytique pour la dépollution des :

- **Effluents organiques** : tels que l'oxydation des glucides (MnO_2 électrolytique) [3], l'oxydation du phénol (nanofils de $\beta\text{-MnO}_2$ hydrothermal) [5], dégradation des colorants phénoliques (phénothiazines) contenus dans les eaux résiduaires ($\delta\text{-MnO}_2$ électrochimique et hydrothermal) [95,118,119].

- **Métaux lourds** : traitement des eaux chargées en métaux lourds et déchets radioactifs (δ - MnO_2 hydrothermal) [50-52,120].

Le dioxyde de manganèse est également utilisé pour la décomposition de H_2O_2 (nanotiges de β - MnO_2 produites par décomposition thermique) [4], ou encore la réduction de l'oxygène (MnO_2 chimique) [6] et comme filtre pour l'élimination des polluants atmosphériques (CO , NO_2 , ozone) (poudre MnO_2 chimique et film MnO_2 électrochimique) [121].

I.7.2 Systèmes de stockage d'énergie

L'utilisation principale du dioxyde de manganèse reste celle destinée à l'industrie des piles notamment les piles alcalines à 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-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. Une des cathodes de choix utilisée dans ces batteries au lithium est actuellement le composé cobaltique LiCoO_2 . Cependant, ce composé, certes performant, présente l'inconvénient d'être toxique et cher, ce qui conduit actuellement à la recherche de matériaux alternatifs pour composer les cathodes. Parmi les alternatives possibles, les oxydes de manganèse sont des solutions envisagées, notamment parce qu'ils pallient à la fois aux problèmes de coût (2 \$/kg contre 40 \$/kg pour le cobalt) et de toxicité de LiCoO_2 [25]. Différents types de structures sont actuellement à l'étude, dont, par exemple, les structures spinelles et lamellaires [27].

La facilité de synthèse des dioxydes de manganèse en laboratoire selon des procédés variés et simples est également un atout important. Les propriétés rappelées ci-dessus (§ 1.5) offrent la possibilité d'utiliser la birnessite comme matériau de cathodes permettant de réaliser des cycles d'insertion/désinsertion de cations Li^+ entre ses feuillets [25].

Les recherches actuelles sur l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrode à base de dioxyde de manganèse pour les batteries (primaire et secondaire, en particulier au lithium) et les supercondensateurs [122-123] évoluent des matériaux micrométriques classiques vers les nanomatériaux. En effet, la texture et la taille des particules nanométriques jouent un rôle important dans l'amélioration des performances électrochimiques [101,105,113]. Néanmoins, la maîtrise des propriétés de telles électrodes est délicate à atteindre en raison des difficultés à contrôler la nature et la texture du matériau [124-125].

La structure lamellaire du dioxyde de manganèse de type birnessite est favorable à une capacité d'échange d'ions accrue par rapport aux structures tunnel ou spinelles. La capacité théorique attendue est deux fois supérieure à celle des spinelles. Néanmoins, les structures lamellaires présentent certains inconvénients en raison de la fragilité du matériau [25]. La grande surface spécifique peut fournir des sites réactionnels pour la décomposition de l'électrolyte. D'autres difficultés résident notamment dans la stabilité du matériau au cours des cycles de charge/décharge. En effet, les matériaux de faible cristallinité sont vulnérables aux contraintes de réseau générées lors des réactions de charge/décharge, avec un risque élevé de conversion en structure tunnel ou spinelle, surtout pour les oxydes au lithium. Les matériaux étant de plus soumis à une élévation de température au cours des cycles électrochimiques, des problèmes de stabilité thermique, faibles en général pour les oxydes lamellaires, peuvent apparaître. Les feuillets s'effondrent et évoluent alors vers une structure plus compacte et inactive de type Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 [25]. Le souci de développer des matériaux possédant des propriétés électrochimiques optimisées, tout en minimisant les effets indésirables d'instabilité associés à la structure lamellaire de ces matériaux, est à l'origine de la mise au point de nouveaux protocoles de synthèse, toujours plus nombreux. Les recherches se dirigent vers des composées mixtes (Mn/Co par exemple), qui permettraient d'obtenir de meilleures capacités en cumulant les propriétés de chacun des métaux (voltage important et durée de charge courte, stabilité des cycles de charge/décharge au cours du temps,... etc.) en minimisant les inconvénients (prix, contraintes environnementales,... etc.) [126].

Comme décrit dans la section ci-dessus § I.6, les recherches effectuées sur le MnO_2 liées aux piles sont basées sur des synthèses électrochimiques et se concentrent de plus en plus sur la synthèse du dioxyde de manganèse de taille nanométrique. Le mécanisme de décharge de MnO_2 dans la solution alcaline KOH est basé sur les travaux de Kozawa *et al.*

[127-132]. La réduction peut se diviser en deux étapes. La première est le processus de réduction homogène de MnO_2 en MnOOH tandis que la seconde est un processus hétérogène entre MnOOH et $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Dans le processus de réduction homogène, un électron du circuit externe est inséré dans la structure du dioxyde de manganèse pour réduire un ion Mn^{4+} en Mn^{3+} . Pour maintenir un équilibre de charge structurale, une molécule d'eau présente à l'interface dioxyde de manganèse-électrolyte se dissocie et fournit ainsi un proton qui est inséré à l'intérieur de la structure et un ion OH^- qui reste dans l'électrolyte. Ainsi, le mécanisme électron-proton est donné par cette réaction :



Le processus de réduction hétérogène implique un mécanisme de dissolution des ions Mn^{3+} et Mn^{2+} et de précipitation des ions Mn^{2+} en $\text{Mn}(\text{OH})_2$:



Il a été montré [128,133-136] que ce mécanisme est approprié seulement dans le cas d'un électrolyte à forte concentration (KOH 1 M) où la solubilité de MnOOH est substantielle. Le potentiel auquel se déroule cette étape est trop bas pour être significatif et en fait l'observation de la réduction hétérogène signifie la fin de vie de l'électrode de dioxyde de manganèse. La première étape est donc une réaction principale de génération de puissance dans la pile alcaline Zn/MnO_2 .

Depuis les travaux de Kozawa *et al.*, plusieurs auteurs [1,137-152] ont développé les mécanismes de décharge. Maskell *et al.* [137-142], Tye *et al.* [143-144] se sont intéressés au processus d'insertion électron-proton à l'échelle atomique, ce qui les a mené à proposer un processus de réduction en deux étapes, MnO_2 en $\text{H}_{0,5}\text{MnO}_2$ (noté HMn_2O_4 ou $\text{MnO}_{0,75}$) et ensuite en MnOOH (noté $\text{MnO}_{1,5}$), qui ont été justifiées par différentes localisations des protons dans les tunnels (1×2) de la ramsdellite.

La complexité du processus de réduction du dioxyde de manganèse est évidente dans les travaux de Chabre et Pannetier [1], Donne *et al.* [145-151] et Swinkels *et al.* [152] car chacun d'eux a identifié des étapes multiples durant la réduction homogène. Les recherches à l'origine de ces étapes ont permis de remonter à la structure de γ -MnO₂. Le processus de réduction aux potentiels plus élevés a été associé à la réduction des ions Mn⁴⁺ soit dans les régions à proximité des défauts (lacunes de cation, par exemple) ou sur la surface. Cette étape a été attribuée à la réduction de Mn⁴⁺ dans les domaines ramsdellite, tandis que l'étape aux faibles potentiels est due à la réduction de Mn⁴⁺ dans les domaines de la pyrolusite.

I.7.3 Capteurs pH

La mesure du pH joue un rôle très important dans les laboratoires, l'industrie et en médecine. Des efforts continus traitant de l'élaboration de capteurs pH sont principalement destinés à la production de capteurs plus petits, moins coûteux et moins fragiles pour fournir des réponses stables. Il est aussi important de proposer des méthodes de synthèse rapides et reproductibles de ces capteurs ainsi que d'élargir leur domaine de stabilité en fonction du pH et de la température [7].

I.7.3.1 Généralités sur les capteurs électrochimiques

Les capteurs chimiques sont très utilisés dans de nombreuses applications telles que les installations d'analyses, les réacteurs chimiques, l'industrie agroalimentaire, le contrôle de l'environnement et les applications biomédicales. Parmi les capteurs chimiques, les capteurs électrochimiques sont particulièrement attrayants puisque l'élément sensible est aussi le transducteur, ce qui simplifie leur conception. En terme électrique, on distingue deux types de capteurs électrochimiques [153] :

- Capteurs actifs, qui délivrent un signal électrique (capteurs potentiométriques)
- Capteurs passifs, qui nécessitent une source électrique pour obtenir un signal dont la réponse est analysée (capteurs ampérométriques, coulométriques et conductimétriques)

Dans les capteurs potentiométriques, le potentiel du capteur ou électrode (qui n'est parcouru par aucun courant) est mesuré par rapport au potentiel de référence d'une électrode de référence.

I.7.3.2 Différents types d'électrodes de pH et leur fonctionnement

Le pH est défini comme l'opposé du logarithme décimal de l'activité des ions H^+ [154]:

$$pH = - \log a_{H^+} \quad (I.15)$$

Les différents types d'électrodes de pH (qui sont pour la plupart industrialisés) sont les électrodes de type métallique (électrode à hydrogène, électrode quinhydrone, électrode à l'antimoine) et les électrodes de verre.

- Electrode à hydrogène

Peu pratique, elle a néanmoins permis le développement théorique du pH. Le potentiel standard du couple H^+/H_2 est pris par convention égal à zéro. Une précision de 0,01 unité de pH peut être obtenue sur le domaine de pH 0 – 14. L'équilibre à l'électrode est régi par:



Le potentiel de Nernst du couple rédox est par conséquent:

$$E_{H^+/H_2} = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{[H^+]}{P_{H_2}^{1/2} / P_0^{1/2}} \right] \quad (I.17)$$

Avec : E = potentiel de l'électrode, R = constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T = température (K), F = constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}) et P_0 , pression standard.

Cependant, cette électrode n'est pas adaptée pour une utilisation quotidienne en raison de la difficulté de mise en oeuvre et de sa sensibilité au potentiel rédox de la solution.

- Electrode à quinhydrone

C'est une électrode qui peut être utilisée pour la détermination potentiométrique du pH. Elle comprend un fil de platine plongé dans une solution contenant un excès de quinhydrone.

La quinhydrone est un mélange équimolaire de quinone (Q : C₆H₄O₂) et d'hydroxyquinone (H₂Q : C₆H₄O₂H₂). Dissous dans l'eau, le couple Q/H₂Q forme un couple redox dépendant du pH. L'équilibre à l'électrode s'exprime par :



$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{[\text{H}_2\text{Q}]}{[\text{Q}][\text{H}^+]^2} \right] = E_0 - 2,3 \frac{RT}{F} \text{pH} \quad (\text{I.19})$$

Avec E_0 = potentiel standard du couple Q/H₂Q

Cette électrode suit parfaitement la loi de Nernst et permet d'effectuer des mesures avec une précision de 0,02 unités de pH. Cependant, son fonctionnement reste limité aux pH inférieurs à 7 car au-delà, l'hydroxyquinone est impliquée dans un équilibre acide-base, c'est-à-dire qu'elle se déprotone au delà de pH 7 (pK_{a1} ≈ 9,9 et pK_{a2} ≈ 11,5) [153].

- Electrode à l'antimoine

Cette électrode comporte une tige d'antimoine sur laquelle est déposée une couche d'oxyde ou hydroxyde d'antimoine. La présence du métal et de son oxyde (hydroxyde) formé en solution est indispensable. Sa précision est de l'ordre de 0,1 unité de pH dans un domaine de mesure qui s'étend de pH 2 à 12 avec une pente comprise entre -52 et -57 mV / unité de pH.

L'électrode d'antimoine présente des inconvénients. Elle doit être souvent nettoyée car les résultats dépendent de son polissage, ce qui limite son application [155]. Cette électrode est utilisée uniquement dans le cas d'une solution contenant de l'acide fluorhydrique.

- Electrode de verre

C'est de loin l'électrode la plus utilisée dans l'industrie et en laboratoire. L'électrode de verre (Figure I.6) se compose principalement d'un bulbe de verre (membrane mince de verre) perméable aux ions H⁺ scellé à une tige de verre de grande résistance et non sensible et d'une électrode de référence interne avec une activité d'ions H⁺ constante. L'électrode de référence interne est généralement Ag/AgCl dans KCl (ou HCl) ou Hg/Hg₂Cl₂ dans KCl (ou HCl).

Lorsque l'électrode de verre est immergée dans la solution, il se forme de part et d'autre de la membrane une couche gélatineuse (hydrogel) due à l'échange des cations du verre (Na^+ par exemple) avec les ions H^+ de la solution. Ces deux couches hydratées d'une épaisseur de quelques milliers d'angströms sont responsables de la sensibilité au pH de la membrane. Le fonctionnement est donc basé sur un équilibre d'échange de H^+ . La différence de potentiel à travers la membrane est proportionnelle au logarithme de l'activité des ions H^+ dans la solution externe.

Il existe deux grands types de verres pour ces électrodes : les verres standard, d'épaisseur $>$ à 1 mm pour lesquels le domaine de réponse linéaire est compris entre les pH 0 et 11, et les verres « alcalins » qui ont un domaine linéaire plus important de pH 0 à 14 mais leur épaisseur est relativement mince, d'où une fragilité plus importante par rapport aux membranes standard.

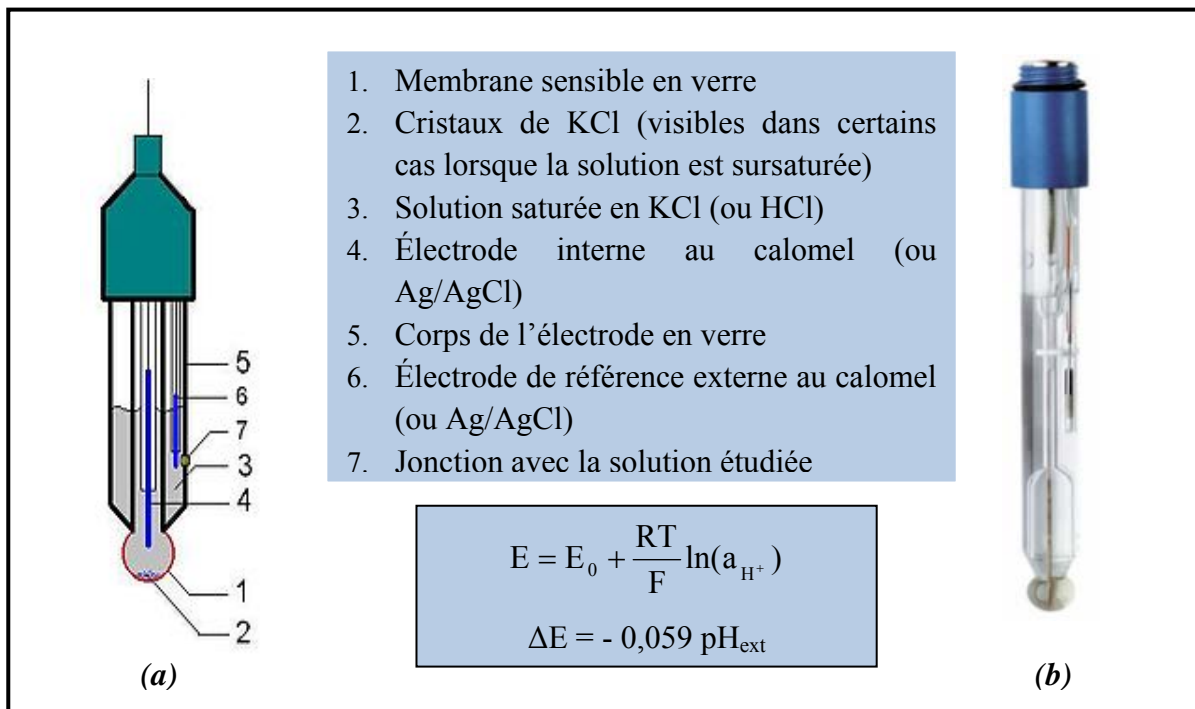


Figure I.6 : Schéma d'une électrode de verre combinée (a) : représentation schématique. (b) : représentation d'une électrode commerciale. E : potentiel de l'électrode de verre, E_0 : potentiel de la référence interne.

L'électrode de verre est employée avec succès dans de nombreuses applications. L'un des avantages déterminants de cette électrode provient de son insensibilité au potentiel rédox, l'autre de sa facilité de mise en œuvre mais quelques contre-indications subsistent

néanmoins : le verre ne supporte pas les milieux fluorhydriques ($\text{pH} < 5$) ou des températures > 100 °C. En outre, il y a d'autres limitations : la membrane est constituée d'une faible épaisseur de verre (< 1 mm), ce qui la rend très fragile et limite son utilisation en milieu alimentaire ; il est nécessaire de la ré-étalonner périodiquement avec des solutions tampons. Difficile à miniaturiser, elle comporte des métaux nobles, ce qui augmente son coût. C'est pourquoi il y a un besoin croissant d'électrodes pH alternatives.

Pour palier à quelques problèmes liés à l'utilisation des électrodes de verre à haute température et à leur coût, de nombreux travaux ont été réalisés pour remplacer le système interne (référence et liquide internes) par une référence interne à base solide. Il a été montré que l'utilisation du dioxyde de manganèse chimique ($\gamma\text{-MnO}_2$) présente une alternative intéressante. En effet, l'utilisation des composites à base de polymère PVA (polyvinyle alcool)- $\text{H}_3\text{PO}_4/\gamma\text{-MnO}_2$ et HUP/ $\gamma\text{-MnO}_2$ (hydrogène uranyle phosphate tétrahydraté)) a montré des réponses nernstiennes de $-54,21$ mV / unité de pH pour le premier composite (le plus stable) et $-53,91$ mV / unité de pH pour le second dans un domaine de pH compris entre 1 - 9 [156]. Une autre étude a montré qu'une électrode composite de MnO_2 /montmorillonite (75 % de $\gamma\text{-MnO}_2$, 20 % de montmorillonite et 5 % du noir d'acétylène) a donné une réponse de -55 mV / unité de pH [157]. D'autres travaux ont été consacrés à l'élaboration de nouvelles techniques de mesure du pH.

I.7.3.3 Nouvelles techniques de détection du pH

Parmi les nouvelles techniques de mesure du pH alternatives aux électrodes de verre, on distingue :

- **Capteurs pH à base de polymères conducteurs**

De nombreuses recherches ont été menées sur la sensibilité au pH des polymères conducteurs, incluant le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PANI), ... etc. Ces matériaux sont intéressants pour développer des capteurs pH à l'état solide. Les réponses potentiométriques de différents films de polymères électrodéposés sur des électrodes de platine (PPy, poly(p-phénylènediamine) (PPPD), PANI, polyéthylène-imine (PEI) et polypropylène-imine (PPI) dans un domaine de pH 2 – 11, ont montré des pentes linéaires avec une valeur de -52 mV /

unité de pH pour le film de PANI, une valeur supérieure aux réponses des autres polymères. Ces capteurs présentent des réponses reproductibles et une bonne stabilité dans le temps [158].

- **Capteurs pH à base de Transistors à Effet de Champ Sensibles aux Ions « ISFET »**

Un développement relativement récent dans les mesures du pH est l'introduction de ce capteur ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor). Ce capteur est issu du transistor MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) dont la grille est remplacée par une membrane chimique sensible aux ions H^+ (couches minces d'oxyde (Al_2O_3 ou Ta_2O_5) ou de nitrures tels que Si_3N_4 , GaN). Très résistant, d'une grande précision de mesure, stable, ce capteur est largement utilisé dans l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique [155].

- **Capteurs pH basés sur les fibres optiques**

Il est rapporté qu'ils sont particulièrement utiles pour contrôler les pH des échantillons de faibles conductivités ou des milieux turbides [155].

- **Capteurs pH basés sur « cantilever »**

Une structure micro-cantilever a été rapportée comme capteur pH ultrasensible à l'échelle microscopique [159]. Le principal avantage de ces dispositifs est leur très petite taille ($< 0,1 \text{ mm}^2$) qui entraîne un faible prix de fabrication [155].

- **Capteurs à base d'oxydes métalliques**

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour développer des électrodes pH avec une large application à haute température et haute pression. Plusieurs capteurs ont été construits à base d'oxydes métalliques, comme décrit dans ce qui va suivre.

I.7.3.4 Matériau d'oxyde pour la détection du pH

Parmi les nombreuses méthodes d'élaboration de capteurs de pH habituellement décrits dans la littérature, ceux à base d'oxydes métalliques reposent principalement sur PtO_2 [7], TiO_2 [7], Ta_2O_5 [7], OsO_2 [7], SnO_2 [7], IrO_2 [7,160], RuO_2 [7,161-163], RuO_2-TiO_2 [164],

ZrO₂ [165], PbO₂ [166] et Co₃O₄ [8,167]. Certains auteurs ont attribué la sensibilité au pH de ces oxydes soit à leur semi-conductivité ionique, c'est à dire à la conductivité ionique acquise après l'insertion de dopants induisant des vacances en oxygène et produisant ainsi des compositions chimiques légèrement non stoechiométriques, soit à la présence en surface de groupes hydroxyle actifs [7,8]. Parmi eux, RuO₂ et IrO₂ semblent être les plus prometteurs, en raison de leur stabilité chimique et de leur grande conductivité électronique [156]. La synthèse plutôt délicate et coûteuse de ces oxydes limite substantiellement leur intérêt pour l'élaboration de capteurs pH [8,164]. En parallèle, le dioxyde de manganèse est probablement l'un des oxydes les plus étudiés parmi les oxydes de métaux de transition [1], en raison de nombreuses combinaisons existant entre ses variétés cristallographiques et les propriétés correspondantes d'une part, et en conséquence de la gamme étendue d'applications à laquelle MnO₂ peut être dédié d'autre part.

Comme décrit dans les sections précédentes, pour les variétés non-stoechiométriques, MnO₂ existe sous différentes variétés cristallographiques. β -MnO₂ et δ -MnO₂ sont les formes extrêmes des différentes formes de MnO₂ par le contenu non stœchiométrique et par la teneur en eau. Les formes variées de MnO₂ constituent un bon exemple de l'effet de la teneur en eau sur le point isoélectrique ou le point de charge nulle (PZC). Le PZC augmente de δ -MnO₂ à β -MnO₂, augmentation liée à la force du champ électrostatique volumique. Il augmente aussi à mesure que la teneur en eau diminue [168], résultat confirmé par les données expérimentales présentées dans le Tableau I.5.

Tableau I.5 : Valeurs du PZC rapportées dans la littérature.

Echantillon	PZC	Référence
β -MnO ₂	7,7	[169]
Nano- β -MnO ₂	7,3	[169]
EMD delta	6,7	[169]
γ -MnO ₂	5,9	[170]
δ - MnO ₂	3,3	[170]
δ - MnO ₂	2,25 / 3,3	[171]

I.7.3.5 Réponse potentiel-pH des électrodes à base de MnO₂

Il a déjà été démontré que MnO₂ est un matériau sensible au pH, en raison soit d'un mécanisme de réduction électrochimique impliquant vraisemblablement l'introduction de protons et d'électrons dans sa structure [9-10] soit de mécanismes d'échange d'ions impliquant des groupements hydroxyle de surface [10-12]. En tout cas, plusieurs auteurs ont signalé un comportement Nernstien pour le MnO₂ sur une large gamme de pH [9-12, 172-174], mais il a néanmoins été observé que la réponse mesurée est fortement dépendante i) des échantillons de MnO₂ utilisés et ii) de la composition ionique des milieux aqueux utilisés pour les mesures de pH. Par exemple, Qingwen *et al.* ont préparé un capteur pH à base de MnO₂ de structure nanométrique à partir d'une synthèse chimique de poudres de MnO₂ (de type δ - et/ou α -MnO₂) dispersées dans une suspension alcoolique déposée sur une électrode en graphite et séchée à l'aide d'une lampe infrarouge. Une réponse de - 78,3 mV par unité de pH a été mesurée dans une solution tampon par ajout de HCl-KOH sur un intervalle de pH allant de 2 à 12 [10]. Dans une autre contribution, Johnson *et al.* ont utilisé une poudre MnO₂ synthétisée chimiquement qui a ensuite été diluée dans un électrolyte et compressée autour d'une électrode de platine. Le capteur de pH résultant a donné une réponse de - 75 mV / unité de pH dans des solutions aqueuses de NH₄Cl sur un intervalle de pH compris entre 7 et 9 [11]. En utilisant la poudre β -MnO₂ résultant de la décomposition thermique du nitrate de manganèse (II) et ensuite traitée dans une solution aqueuse 10 N en H₂SO₄ pendant un mois, Tari *et al.* ont rapporté un comportement à deux pentes dans les solutions de NH₄Cl-HCl. Les pentes de la courbe E-pH ont été estimées à environ - 90 à - 100 mV / unité de pH et - 60 mV / unité de pH pour des gammes de pH de 2 - 7 et 7 - 9, respectivement [172]. Fait intéressant, ces mêmes capteurs pH à base de MnO₂ produisent une variation linéaire du potentiel en circuit ouvert en fonction du pH avec une pente de - 60 mV / unité de pH sur la plage de pH 0,5 à 5 dans une solution aqueuse de chlorure de zinc. Une réponse similaire est observée dans des solutions de (C₂H₅)₄NClO₄ pour des valeurs de pH variant entre 4 et 7 [173]. Dans le cas de synthèses de poudres commerciales de MnO₂ (de type γ -), les relations déterminées entre le potentiel de circuit ouvert et le pH dans des solutions électrolytiques de NH₄Cl (pH 3 - 8), ZnCl₂ (pH 0 - 5) et (C₂H₅)₄NClO₄ (pH 2,5 à 8) ont une pente de - 60 mV / unité de pH alors que celles obtenues dans des solutions de NH₄Cl-HCl (pH 1 - 3) et (C₂H₅)₄NClO₄-HClO₄ (pH

1 à 2,5) conduisent à des pentes d'environ - 75 et - 100 mV / unité de pH [174]. Une synthèse de ces travaux de la littérature est résumée dans le Tableau I.6.

Tableau I.6 : Réponse potentiel-pH de capteurs pH à base de MnO₂ étudiés dans la littérature.

Pente (mV / pH)	Milieu d'étude	Domaine de pH	Variété cristallographique	Méthode de synthèse	Référence
- 78,3	solution tampon - HCl/KOH	2 - 12	δ- et/ou α-MnO ₂	chimique	[10]
- 75	NH ₄ Cl	7 - 9	-	chimique	[11]
~ - 90 à - 100	NH ₄ Cl-HCl	2 - 7	β-MnO ₂	décomposition	[172]
- 60	NH ₄ Cl-HCl	7 - 9		thermique	
- 60	ZnCl ₂	0,5 - 5	β-MnO ₂	décomposition	[173]
- 60	(C ₂ H ₅) ₄ NCIO ₄	4 - 7		thermique	
- 60	NH ₄ Cl	3 - 8	γ-MnO ₂	électrochimique	[174]
- 60	ZnCl ₂	0 - 5			
- 60	(C ₂ H ₅) ₄ NCIO ₄	2,5 - 8			
~ - 75 à - 100	NH ₄ Cl-HCl	1 - 3			
~ - 75 à - 100	(C ₂ H ₅) ₄ NCIO ₄ - HClO ₄	1 - 2,5			
- 53,6	H ₃ PO ₄ - NaOH	1 - 12	λ-MnO ₂	décomposition thermique	[175]
- 77,4	solution tampon -HCl/NaOH	2 - 12	-	chimique	[176]

Les comportements non-Nernstiens observés dans les travaux publiés sont attribués à la présence de cations Mn²⁺ solubles à proximité de MnO₂ et dont la quantité augmente avec la diminution du pH [172-174]. Ce résultat est également observé sur l'oxyde Co₃O₄ dont la surface est soluble pour des pH inférieurs à 5 [167]. Les échantillons de MnO₂ utilisés dans ces investigations établissent clairement des mécanismes de sensibilité au pH différents résultant indirectement de leur méthode de synthèse via leur variété cristallographique et leurs propriétés. A notre connaissance, toutes les réponses E-pH rapportées dans la littérature ont été obtenues sur des poudres de MnO₂.

I.8 Conclusion

En résumé, cette étude bibliographique montre que le dioxyde de manganèse est un sujet d'intérêt croissant, notamment dans le cadre de ses applications en électrochimie, dans le domaine des piles et comme matériau sensible au pH notamment. La synthèse électrochimique du dioxyde de manganèse nanométrique est également en grand développement. En effet, la texture et la taille des nanoparticules de MnO_2 influent de façon déterminante sur ses propriétés et permettent l'amélioration de ses performances électrochimiques comme cathode dans les piles d'où la nécessité de maîtriser la procédure de synthèse et sa caractérisation. Les études menées dans le domaine des capteurs pH ont montré qu'un capteur sensible au pH à base de MnO_2 peut être une bonne alternative aux électrodes de verre.

Chapitre II

Techniques et conditions expérimentales

II.1 Introduction

Ce deuxième chapitre a pour objectif la description des techniques et conditions expérimentales utilisées pour réaliser ce travail. La première partie de ce chapitre est consacrée à la description des différentes techniques de synthèse et de caractérisation électrochimiques. Elle est suivie de la présentation des différentes techniques d'analyse morphologique et de surface permettant de fournir des informations complémentaires à la caractérisation électrochimique du matériau étudié. La dernière partie de ce chapitre (voir II-4) porte sur la description de la cellule électrochimique et des modes opératoires utilisés dans le but d'accéder à une meilleure compréhension des procédures suivies et à une meilleure reproductibilité des résultats au cours de la réalisation de cette étude.

II.2 Techniques électrochimiques

II.2.1 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique peut servir à la fois comme méthode d'élucidation de mécanismes de réactions ou comme technique analytique [177]. Elle permet notamment la mesure du courant faradique traversant l'électrode de travail et résultant de l'oxydation ou de la réduction électrochimique d'espèces chimiques dissoutes en solutions ou immobilisées à sa surface. Celles-ci se manifestent au cours d'un balayage linéaire en fonction du temps du potentiel appliqué à l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence. Le graphique représentant la variation du courant faradique observé au cours d'un balayage aller et retour du potentiel, ou autrement dit au cours d'un cycle de potentiel, constitue un voltampérogramme cyclique. Son exploitation permet d'obtenir des informations sur la réversibilité et la cinétique des réactions de transfert d'électron à l'interface électrode/solution. Pour une même réaction, l'allure de la courbe de voltampérométrie cyclique dépend de plusieurs paramètres expérimentaux dont la vitesse de balayage du potentiel, le régime de transport de matière, la concentration et le coefficient de diffusion des espèces électroactives en solution, ou encore la surface de l'électrode de travail ou le nombre d'électrons échangés [178].

Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales

Pour une réaction de transfert d'électron irréversible, le courant de pic pour des voltampérogrammes obtenus en l'absence de toute convection, c'est-à-dire en régime de diffusion naturelle pure (dispositif d'électrode indicatrice immobile, avec une solution électrolytique non agitée) est donnée par [179] :

$$I_p = (2,99 \cdot 10^5) n (\alpha_a n_a)^{1/2} s C D^{1/2} V_b^{1/2} \quad (\text{II.1})$$

Dans cette équation, n est le nombre total d'électrons transférés dans la réaction globale, α_a , le coefficient de transfert de charge, n_a , le nombre d'électrons mis en jeu dans l'étape cinétiquement déterminante, s , l'aire de l'électrode de travail (en cm^2). C est la concentration de l'espèce électroactive en solution (en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) et D est son coefficient de diffusion (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et V_b est la vitesse de balayage (en $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$).

Pour une réaction réversible, le courant de pic est exprimé par cette relation :

$$I_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} s C D^{1/2} V_b^{1/2} \quad (\text{II.2})$$

Les courbes obtenues (caractéristiques des espèces électroactives présentes dans la solution électrolytique) peuvent être utilisées à des fins d'analyse pour déterminer par exemple la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles présentes. Cette technique est couramment utilisée, en raison de sa simplicité et de sa rapidité pour la caractérisation initiale d'un système redox actif. En plus de fournir une estimation du potentiel redox, cette technique peut aussi donner des informations sur la vitesse de transfert électronique entre l'électrode et l'espèce électroactive en solution, ainsi que sur la stabilité du produit de réaction produit à l'interface électrode/solution. Une exploitation judicieuse des voltampérogrammes cycliques peut permettre de suivre l'évolution de certains de ses paramètres (intensité ou potentiel de pic, différence de potentiel de pic, potentiel à courant nul) en fonction de divers paramètres expérimentaux et de développer ainsi des méthodes analytiques de détection ampérométriques ou potentiométriques. Les voltampérogrammes peuvent aussi être utilisés pour mesurer des paramètres de cinétique électrochimique ou chimique (constante de vitesse de transfert d'électron hétérogène,..) [178].

En voltampérométrie cyclique, la réponse électrochimique d'un matériau présentant un comportement capacitif ou pseudocapacitif (MnO_2 par exemple) permet de déterminer si ses performances sont adéquates en vue d'une utilisation en tant que condensateur [180] ou supercondensateur électrochimique [106,122].

II.2.2 Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps pour un courant constant imposé à l'électrode de travail dans un circuit fermé. La chronopotentiométrie à courant imposé a été utilisée dans ce travail lors de l'électrosynthèse de MnO_2 à partir des ions Mn (II) . Le passage d'un courant anodique entraîne l'oxydation des espèces électroactives se situant à la surface de l'électrode. Le système se trouve alors porté à un potentiel dont la valeur est fonction de paramètres propres au couple oxydo-réducteur considéré.

Lorsque le courant global est nul (cas d'un circuit ouvert), la courbe de chronopotentiométrie obtenue représente l'évolution du potentiel en circuit ouvert (PCO) en fonction du temps. Ce potentiel peut correspondre par exemple à un potentiel de corrosion dans le cas d'une électrode métallique oxydable. La chronopotentiométrie réalisée dans les conditions de circuit ouvert a été utilisée ici afin d'étudier la réponse potentiel-pH de MnO_2 synthétisé sur une électrode de carbone vitreux (GC). A l'aide du diagramme de Pourbaix adéquat et du potentiel de l'électrode pour un pH donné, il est possible d'identifier les couples redox mis en jeu.

II.2.3 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps pour un potentiel imposé à l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence. Cette technique a été employée pour l'oxydation des ions Mn (II) pour la synthèse électrochimique des films de MnO_2 à température ambiante. La courbe densité de courant en fonction du temps résultant de cette oxydation donne des indications sur les mécanismes opérant à l'interface électrode/électrolyte. En effet, une décroissance rapide du courant jusqu'à sa stabilisation peut indiquer la formation d'un film, qui est d'autant plus passivant (isolant) que la valeur du courant est faible. En revanche, une augmentation de la densité de courant aurait laissé penser que le film électrodéposé est conducteur. La courbe de chronoampérométrie permet également de déterminer la charge utilisée pour former le film. Cette dernière s'obtient par l'intégration de la courbe $I = f(t)$.

Dans le cas d'un couple redox rapide contrôlé par la diffusion, la variation du courant I en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps, $I = f(t^{-1/2})$, est linéaire et la droite passe par l'origine conformément à l'équation de Cottrell [178-179,181]:

$$I(t) = n F s C (D / \pi t)^{1/2} \quad (\text{II.3})$$

où I est le courant (en A), n est le nombre d'électrons échangés, F , la constante de Faraday (96 485 C.mol⁻¹), s , la surface de l'électrode (en cm²), C , la concentration de l'espèce électroactive (en mol.cm⁻³), D , le coefficient de diffusion (en cm².s⁻¹) et t , le temps (en s).

L'écart à la linéarité souvent observé aux temps lents (> 10 s) (Figure II.1) est dû aux effets de la convection naturelle. Par ailleurs, la variation de la densité de courant, i (en A / cm²), au cours des temps extrêmement courts (< 100 μs) 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 [178].

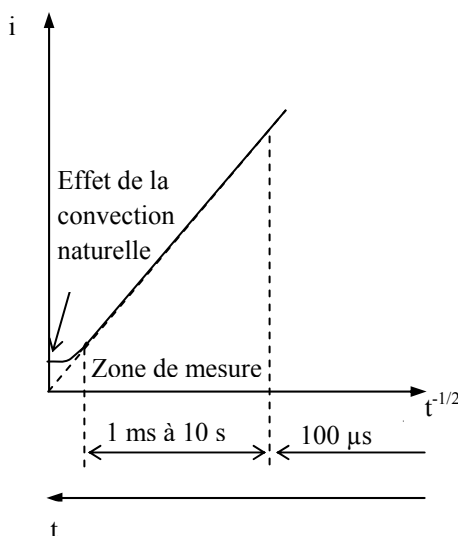


Figure II.1 : Chronoampérométrie : Variation de la densité de courant $i = f(t^{-1/2})$ pour un système redox rapide [178].

II.2.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique fréquemment appliquée à l'étude de mécanismes réactionnels intervenant à l'interface électrode/solution. Elle permet de mettre en évidence les réactions élémentaires que peut comporter un processus électrochimique global suivant leur constante de temps : les processus rapides (transfert de

charges) sont observés aux hautes fréquences alors que les phénomènes plus lents tels que le processus de diffusion ou d'adsorption se manifestent aux basses fréquences. De nombreux travaux ont été réalisés par SIE pour caractériser le comportement électrochimique du dioxyde de manganèse dans le cadre de son application comme cathode dans les piles alcalines. Les mesures d'impédances électrochimiques effectuées sur MnO_2 sous forme de poudre en milieu alcalin [73,74,182-186] ou de films préparés par dépôt électrochimique sur électrode en milieu de synthèse [187] ont fourni des informations sur les paramètres caractéristiques et la cinétique de décharge de ce matériau afin d'améliorer ses performances.

II.2.4.1 Principe de la technique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en mode « potentio » consiste à mesurer la réponse en courant d'un système (interface électrode/électrolyte) soumis à un potentiel subissant une perturbation sinusoïdale de faible amplitude autour d'un potentiel constant E_0 (Figure II.2). Il est aussi possible d'utiliser le mode « galvanostatique ». Dans ce cas, c'est une perturbation sinusoïdale en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée.

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste «quasi-stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde est suffisamment faible pour que la fonction $I = f(E)$ soit linéaire dans le domaine perturbé (Figure II.2). Ainsi, la mesure de l'impédance électrochimique tout au long de la courbe courant-potentiel conduit à une caractérisation complète de l'interface et permet ainsi une comparaison avec un modèle de mécanisme réactionnel [188].

Le signal perturbateur appliqué $E(t)$ s'écrit :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.4})$$

La réponse en courant du système est :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \phi) \quad (\text{II.5})$$

Avec ω , la pulsation (en rad.s^{-1}) reliée à la fréquence f (en Hz) par $\omega = 2 \pi f$ et ϕ le déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$.

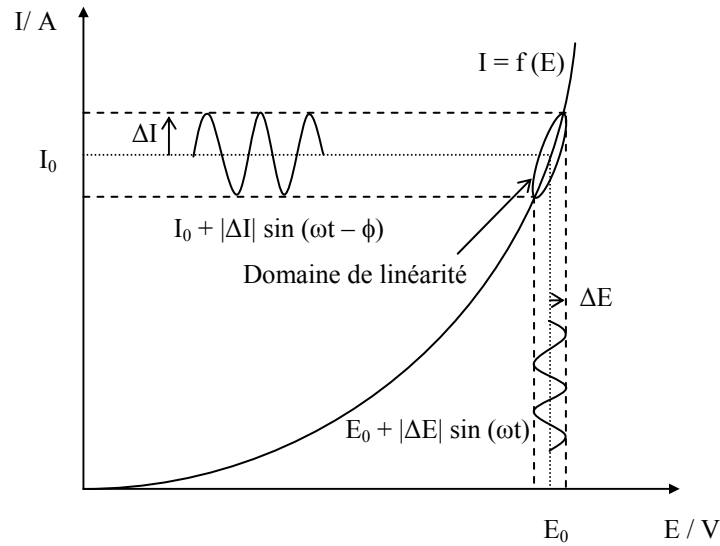


Figure II.2 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale.

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert $Z(\omega)$ suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Pour une fréquence donnée, l'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{II.6})$$

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes.

$Z(\omega)$ peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\phi(\omega)} \quad \text{ou} \quad Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad \text{avec} \quad j = \sqrt{-1} \quad (\text{II.7})$$

$|Z(\omega)|$ est le module de l'impédance, ϕ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z(\omega)|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad \text{et} \quad \phi = \tan^{-1} Z_j / Z_r \quad \text{ou} \quad Z_r = |Z| \cos \phi \quad \text{et} \quad Z_j = |Z| \sin \phi \quad (\text{II.8})$$

II.2.4.2 Représentation graphique des données

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique (Figure II.3) :

- Plan complexe de Nyquist où l'opposé de la partie imaginaire $-Z_j(\omega)$ est tracé en fonction de la partie réelle $Z_r(\omega)$ (tous les deux en Ω ou $\Omega.cm^2$) pour différentes fréquences. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, car sinon les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. Nos résultats expérimentaux d'impédance seront donnés selon cette représentation.
- Plan (ou diagramme) de Bode qui consiste à porter le logarithme du module ($\log |Z|$) et l'angle de déphasage (ϕ) de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence ($\log(f)$).

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

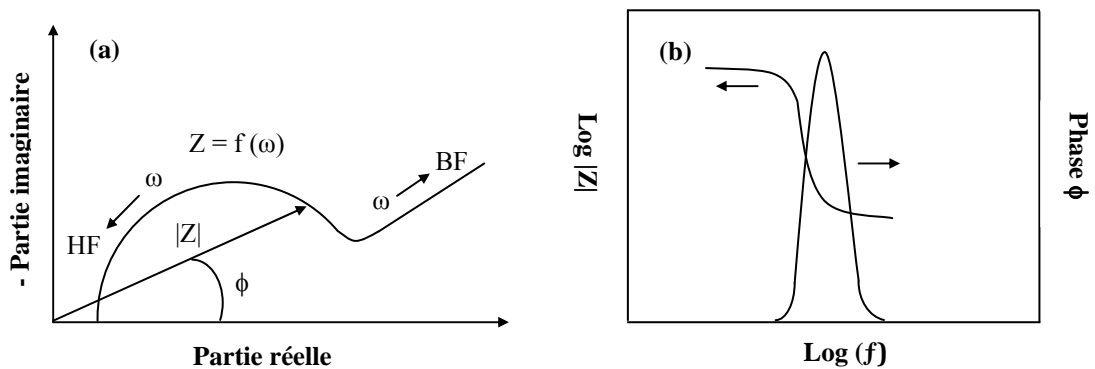


Figure II.3 : Représentation de l'impédance $Z(\omega)$ en (a) : diagramme de Nyquist et (b) : diagramme de Bode.

Ces deux représentations d'un même résultat sont complémentaires, chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats haute fréquence (HF) alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine

de fréquence, tout en étant moins représentatif pour identifier certains phénomènes caractéristiques.

II.2.4.3 Circuit électrique équivalent d'un système électrochimique

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, associés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié.

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance (R), la capacité (C) ou même l'inductance (L) (dont $Z_L(\omega) = jL\omega$). D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg ou le CPE (constant phase element) (voir paragraphe II.2.4.3.4).

Quand il y a une réaction faradique, le modèle devient plus complexe. La modélisation de la cinétique des processus réactionnels à l'interface au point de polarisation considéré (E_0, I_0) va permettre de calculer la variation du courant faradique $\Delta I_F(\omega)$ en fonction de la variation du potentiel $\Delta E(\omega)$ de l'électrode à la pulsation ω , et d'introduire alors l'impédance faradique $Z_F(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I_F(\omega)$ de l'interface. Pour obtenir l'impédance complète de l'interface, il faut prendre en compte en supplément :

- la résistance d'électrolyte, mesurée entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (ER). La différence de potentiel (ddp) entre ces deux électrodes s'écrivant $\Delta V(\omega) = E_{ET} - E_{ER} + R_e \Delta I(\omega) = \Delta E(\omega) + R_e \Delta I(\omega)$ (avec E_{ET} et E_{ER} des potentiels de Nernst), l'impédance globale de l'interface s'écrit :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta V(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} + R_e \quad (\text{II.9})$$

- la capacité de double couche C_{dc} : lorsque le courant traverse l'interface électrode/électrolyte, une partie du courant sert à la charge de la capacité de la double

couche et l'autre concerne la réaction à l'interface, de sorte que le courant global est la somme de ces deux courants. Ainsi :

$$\Delta I(\omega) = \Delta I_C(\omega) + \Delta I_F(\omega) \quad (\text{II.10})$$

ce qui donne :

$$\frac{\Delta I(\omega)}{\Delta E(\omega)} = \frac{\Delta I_C(\omega)}{\Delta E(\omega)} + \frac{\Delta I_F(\omega)}{\Delta E(\omega)} = jC_{dc} \omega + \frac{1}{Z_F(\omega)} \quad (\text{II.11})$$

L'impédance globale de l'interface s'écrit donc :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{jC_{dc} \omega + \frac{1}{Z_F(\omega)}} \quad (\text{II.12})$$

d'où l'on déduit le circuit équivalent fondamental de l'interface (voir Figure II.4) :

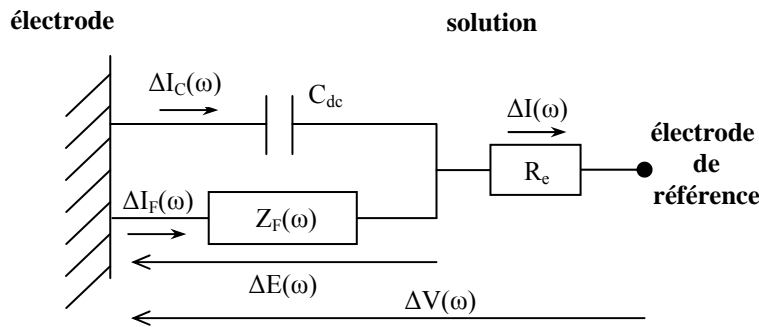


Figure II.4 : Circuit équivalent d'une interface électrochimique siège d'un processus faradique [189].

Différents modèles d'impédance de mécanismes réactionnels sont susceptibles de se dérouler à une interface électrochimique. Les plus simples mettent en jeu un processus rédox limité ou non par le transport des espèces réagissantes et produites, et les plus compliqués font intervenir des intermédiaires de réaction adsorbés ou des films de différentes structures, interposés entre l'électrode et l'électrolyte. Considérons la réaction suivante :



Deux cas sont alors à prendre en considération. Soit la cinétique de réaction est strictement contrôlée par le transfert de charge, soit la cinétique est de type activation-diffusion avec un contrôle diffusionnel.

II.2.4.3.1 Transfert de charge pur

Le circuit équivalent le plus simple est celui utilisé pour représenter une interface électrochimique contrôlée par un transfert de charge pur où le transport des espèces est infiniment rapide devant la vitesse du transfert électronique. L'impédance globale $Z(\omega)$ dans le plan de Nyquist, qui prend en compte la résistance d'électrolyte R_e (notée également R_s) à la limite haute fréquence et la capacité de double couche C_{dc} , se réduit à un demi-cercle comme dans la Figure II.5. L'impédance faradique Z_F se réduit donc à une seule résistance, la résistance de transfert de charge R_{tc} (à la limite basse fréquence), pour un transfert de charge pur : $Z_F = R_{tc}$.

La capacité de double couche peut être calculée à partir de la fréquence critique f_{max} (correspondant à la valeur maximale de la partie imaginaire de l'impédance) et de la résistance de transfert : $C_{dc} = 1/(2\pi f_{max} R_{tc})$.

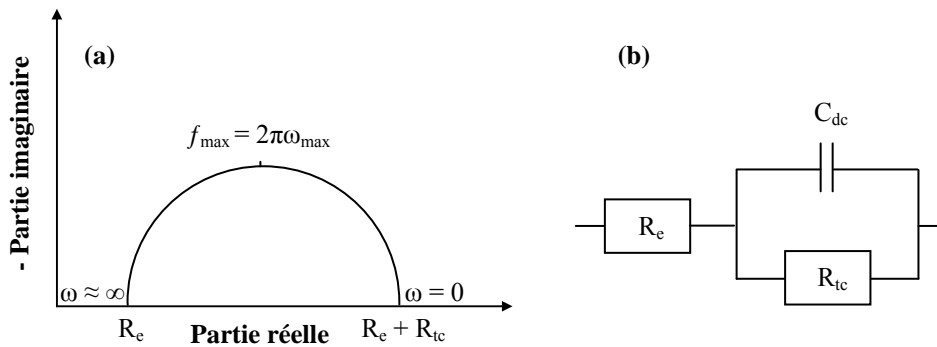


Figure II.5 (a) : spectre d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist et (b) : circuit équivalent dans le cas d'un transfert de charge pur [188].

II.2.4.3.2 Transfert de charge avec diffusion

Dans le cas d'une cinétique de type activation-diffusion sous contrôle diffusionnel, le circuit électrique comporte la résistance de l'électrolyte R_e et la capacité de double couche C_{dc} . En revanche, la résistance de transfert de charge $R_{tc} = Z_F$ de la Figure II.5 est remplacée par une impédance faradique Z_F composée d'une résistance de transfert de charge R_{tc} et d'une

impédance de diffusion Z_d . L'impédance de Warburg est un cas particulier d'impédance de diffusion. Selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des espèces dans la couche de diffusion, l'impédance faradique peut avoir plusieurs expressions différentes.

- Si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie (par exemple solution immobile), l'impédance prend la forme suivante [188]:

$$Z_F(\omega) = R_{tc} \left(1 + \frac{\lambda}{\sqrt{j\omega}} \right) \quad (\text{II.14})$$

Avec :

$$\lambda = \frac{k_i}{\sqrt{D_{Red}}} + \frac{k_d}{\sqrt{D_{Ox}}} \quad (\text{II.15})$$

Où k_d et k_i sont les constantes de vitesses de réaction directe et inverse en $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, D_{Ox} et D_{Red} sont les coefficients de diffusion de l'oxydant (Ox) et du réducteur (Red) respectivement exprimées en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

Dans cette expression, le terme $\lambda R_{tc} / \sqrt{j\omega}$ qui donne une droite à 45° dans le plan de Nyquist, est l'impédance de Warburg. La limite haute fréquence de $Z_F(\omega)$ est égale à R_{tc} . En prenant en considération la capacité de double couche C_{dc} , on est conduit au circuit équivalent de Randles (Figure II.6 (b)) où l'impédance faradique Z_F est représentée par la résistance de transfert de charge R_{tc} en série avec l'impédance de Warburg W . La partie haute fréquence du diagramme d'impédance de la Figure II.6 (a) est un demi-cercle représentant R_{tc} en parallèle avec C_{dc} alors que la partie basse fréquence est une impédance de Warburg. L'extrapolation de la droite à 45° , représentant l'impédance de Warburg dans le plan complexe, coupe l'axe réel pour :

$$R_{r0} = R_e + R_{tc} - R_i^2 \lambda^2 C_{dc} \quad (\text{II.16})$$

Suivant les valeurs relatives des paramètres de transfert de charge et de diffusion, l'obtention de la valeur de R_{tc} par simple extrapolation de la droite à 45° peut être difficile excepté si λ est très faible, auquel cas les phénomènes de transfert de charge et de diffusion sont bien séparés.

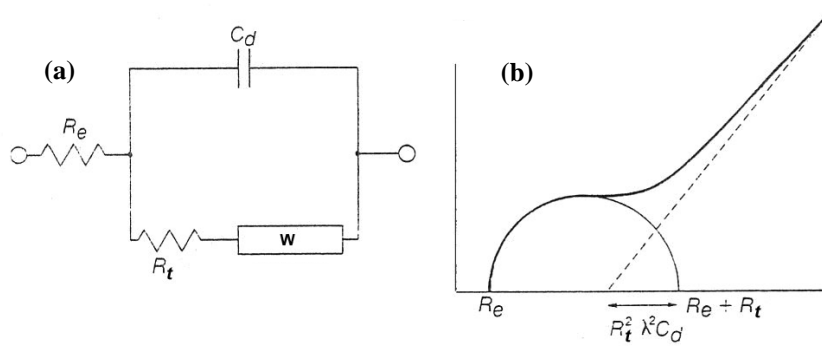


Figure II.6 : Impédance dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur semi-infinie :
 (a) : Circuit équivalent de Randles, (b) : schéma de l'impédance dans le plan complexe
 (Ici $R_t=R_{tc}$).

- Si la couche de diffusion a une épaisseur finie, ce qui se produit quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst, l'impédance faradique représentée dans la Figure II.7 est alors donnée par l'équation suivante [188]:

$$Z_F(\omega) = R_{tc} \left[1 + k_i \frac{1}{\sqrt{j\omega D_{Red}}} \operatorname{th} \left(\delta_N \sqrt{\frac{j\omega}{D_{Red}}} \right) + k_d \frac{1}{\sqrt{j\omega D_{Ox}}} \operatorname{th} \left(\delta_N \sqrt{\frac{j\omega}{D_{Ox}}} \right) \right] \quad (\text{II.17})$$

Si $D_{ox} = D_{Red} = D$ alors :

$$Z_F(\omega) = R_{tc} \left[1 + (k_i + k_d) \frac{1}{\sqrt{j\omega D}} \operatorname{th} \left(\delta_N \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \right) \right] \quad (\text{II.18})$$

L'impédance de diffusion est alors donnée par :

$$Z_d(\omega) = R_d \left[\frac{1}{\sqrt{j\omega \tau}} \operatorname{th}(\sqrt{j\omega \tau}) \right] \quad (\text{II.19})$$

Dans cette équation, R_d est une résistance de diffusion : $R_d = R_{tc} \frac{(k_i + k_d)\delta_N}{D}$, τ la constante de temps (s) : $\tau = \frac{\delta_N^2}{D}$ et δ_N l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst. L'épaisseur de cette couche de diffusion peut être contrôlée en ajustant la vitesse de rotation d'une électrode tournante.

- si ω est grande, on retrouve l'impédance de Warburg car $\operatorname{th}(\sqrt{j\omega \tau}) \approx 1$

- si $\delta_N \rightarrow \infty$, on retrouve évidemment l'impédance de Warburg.

Quand $\omega \rightarrow 0$, l'impédance prend alors une valeur particulière appelée résistance de polarisation ou $R_p = R_e + R_{tc} + R_d$.

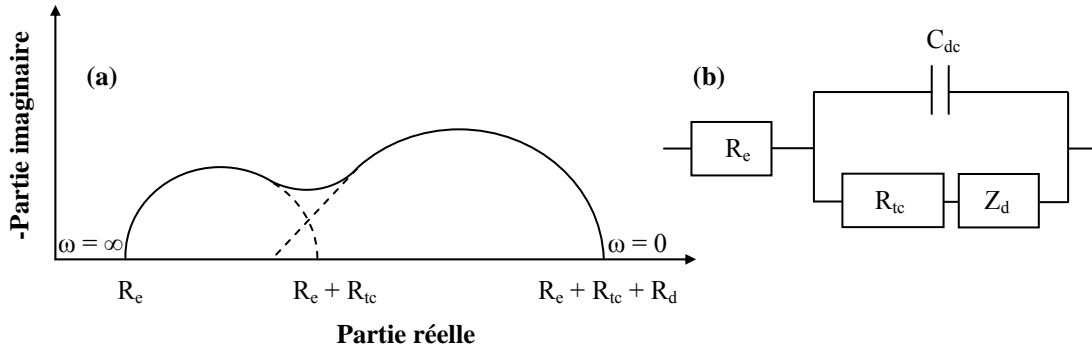


Figure II.7 (a) : Schéma dans le plan complexe de l'impédance dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur finie et (b) : le schéma électrique équivalent.

II.2.4.3.3 Impédance d'un système électrode/film/électrolyte

Le cas traité ci-après est celui d'une électrode recouverte d'un film. Dans un premier temps, celui-ci sera supposé compact et de type polymère redox. Ensuite, il sera supposé poreux et conducteur.

- **Électrode modifiée par un film polymère redox**

Un film de polymère redox d'épaisseur ϕ_p est déposé sur une électrode, l'électrolyte ne contenant pas les espèces redox contenues dans le film. Un modèle simple consiste à considérer le transfert de charge à l'interface électrode - film et le transport de charge dans le film. On néglige la relative mobilité des espèces redox qui sont liées au polymère et on considère que les électrons se déplacent entre les sites proches par un processus de diffusion avec un coefficient de diffusion D_E . L'impédance faradique est alors donnée par [189] :

$$Z_F(\omega) = R_{tc} \left(1 + (k_i + k_d) \frac{1}{\sqrt{j\omega D_E}} \coth \left[\phi_p \sqrt{\frac{j\omega}{D_E}} \right] \right) \quad (\text{II.20})$$

- Impédance d'une électrode poreuse

Aussi bien dans la construction de piles et de batteries, on a souvent recours à des électrodes à texture finement divisée. On les appelle généralement les électrodes poreuses. Dans ce cas, l'interface électrode/film/électrolyte est considérée comme une électrode poreuse remplie d'électrolyte. La paroi des pores sera supposée réagir avec la solution électrolytique, le comportement de ces pores dits actifs se différencie des pores dits passifs où les réactions ont lieu uniquement en fond de pore. Ce type d'électrode se distingue par rapport à une interface électrode/électrolyte habituelle par sa grande surface spécifique. Le passage du courant dans ce milieu provoque une chute ohmique. Il faut noter que si une partie du courant passe à travers la paroi du pore, le courant local varie avec la profondeur x du pore. C'est là l'origine du comportement particulier de l'électrode poreuse : on observe une distribution du potentiel et du courant dans le pore. Si des réactions se déroulent sur la paroi du pore, on observera également une distribution de concentration axiale. Suivant les conditions aux limites et la texture poreuse de l'électrode, différents cas de figure peuvent être envisagés. On suppose qu'il n'y a pas de gradient de concentration axial et que la géométrie du pore est cylindrique et que la longueur du pore est ℓ .

La Figure II.8 montre schématiquement une électrode à pore cylindrique de rayon r . On s'intéresse à une tranche (un disque) de ce cylindre, d'épaisseur Δx . La résistance d'électrolyte R' entre les deux faces de cette tranche est :

$$R' = R_{01} \Delta x \quad \text{avec} \quad R_{01} = \frac{\rho}{\pi r^2} \quad (\text{II.21})$$

Ici, R_{01} est définie comme la résistance d'électrolyte du pore de longueur unité (en $\Omega \cdot \text{m}^{-1}$) et ρ est la résistivité de la solution (en $\Omega \cdot \text{m}$). Si l'impédance interfaciale est Z pour une électrode plane :

$$Z' = \frac{Z_{01}}{\Delta x} \quad \text{où} \quad Z_{01} = \frac{Z}{2\pi r} \quad (\text{II.22})$$

Z_{01} , de même que R_{01} , est donc l'impédance interfaciale du pore de longueur unité.

L'impédance d'une électrode poreuse peut être représentée par une ligne de transmission de composants élémentaires R' et Z' comme l'illustre la partie inférieure de la Figure II.8. Ce modèle est développée dans le chapitre IV (voir § IV.7).

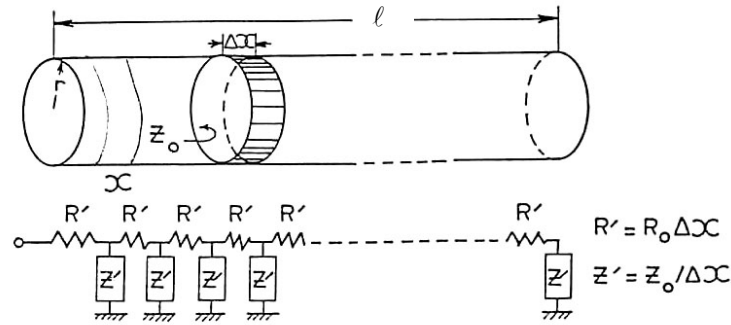


Figure II.8 : Représentation schématique d'une électrode à pores cylindriques [189] (rayon r , longueur ℓ , épaisseur Δx d'une tranche du pore).

L'impédance du pore a comme expression :

$$Z_{p1} = \sqrt{R_{01} Z_{01}} \coth \left(\ell \sqrt{\frac{R_{01}}{Z_{01}}} \right) \quad (\text{II.23})$$

II.2.4.3.4 Electrode bloquante

Parmi les modèles de circuits équivalents fréquemment rencontrés, le plus simple sert à modéliser le comportement d'électrodes bloquantes, c'est-à-dire que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réaction faradique. Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte R_e en série avec une capacité interfaciale, C_0 ou un CPE (Q, α) si le comportement est non idéal (Figure II.9 a et b). Selon le type d'échantillon, cette capacité peut être une capacité de double couche ou de film d'oxyde par exemple.



Figure II.9 : Schémas de circuits électriques équivalents. (a) électrode bloquante idéalement polarisable, (b) électrode bloquante avec comportement CPE.

- Définition d'un CPE

Les diagrammes d'impédance électrochimique montrent souvent une dispersion en fréquence (non idéalité) qui ne peut être ajustée à l'aide d'éléments simples comme les

Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales

résistances (R), les capacités (C), les inductances (L) ou les impédances de diffusion (élément de Warburg ou W). Cette dispersion en fréquence est souvent décrite comme étant une variation de capacité et elle est exprimée en termes de CPE (constant phase element).

Pour mettre en équation ce phénomène, la littérature propose différentes définitions de l'impédance d'un CPE. Brug *et al.* [190] présentent l'impédance d'un CPE comme étant:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{Q}{(j\omega)^{1-\alpha}} \quad (\text{II.24})$$

où Q est exprimé en $\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-(1-\alpha)}$ avec (1- α) un nombre relié à l'angle de rotation de la droite purement capacitive dans le plan complexe de Nyquist.

D'autres auteurs [191-192] donnent la définition suivante :

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (\text{II.25})$$

Q est exprimé en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^\alpha$. Diverses combinaisons de ces définitions peuvent être trouvées dans la littérature. Selon la formule utilisée, le paramètre associé au CPE est Q ou 1/Q et, dans le cas de variation de capacités, l'exposant du CPE α (ou $1 - \alpha$) (qui traduit l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal) est proche de 1 (ou de 0). En traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence, la valeur du paramètre α est extraite en mesurant la pente du diagramme dans le domaine de fréquence associée au comportement CPE. En fonction de la valeur de l'exposant, le CPE présente un comportement analogue aux composants classiquement utilisés dans les circuits équivalents. En effet, si α est proche de 0 (dans le cas de l'équation (II.25)), le CPE représente une résistance et pour $\alpha = 0,5$, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [191,193].

De manière générale, l'interprétation des résultats d'impédance n'est pas toujours aisée. Elle demande une bonne compréhension des phénomènes physiques pouvant se produire et de leurs expressions en termes d'impédance sur tout le domaine de fréquence.

Dans cette étude, les mesures des spectres d'impédance ont été réalisées au potentiel de circuit ouvert avec une amplitude de perturbation 10 mV dans une gamme de fréquence de 100 kHz à 10 mHz à raison de dix points par décade. Au cours des expériences, un fil de platine associé en série à une capacité de 680 nF a été connecté en parallèle avec l'électrode

de référence ESS de manière à éviter l'artéfact dû aux électrodes de référence saturées dans le domaine haute fréquence [194]. L'expression de l'impédance théorique détaillée au chapitre IV a été ajustée au spectre expérimental à l'aide du logiciel Simadv32k développé au LISE par Mr. P. Rousseau.

II.3 Techniques de caractérisations morphologiques et structurales

II.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique essentielle pour la caractérisation morphologique de l'ensemble des échantillons de dioxyde de manganèse étudiés. Cette technique d'imagerie n'est pas destructrice et permet d'atteindre des résolutions spatiales de l'ordre de 40 Å. Le principe de ce type de microscopie est basé sur l'interaction rayonnement-matière entre les électrons primaires du faisceau incident, dont l'énergie est de plusieurs dizaines de kilo électronvolts (keV), et les atomes de la matière de l'échantillon. Le choc ionise les atomes en éjectant un ou plusieurs électrons entraînant une rétrodiffusion d'une partie des électrons et les électrons secondaires émis (chocs inélastiques) de faible énergie (~ 50 eV) sont récoltés par un détecteur (photomultiplicateur par scintillation) et permettent d'obtenir la topographie de la surface de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu d'information sur le contraste de phase qui est obtenu par l'analyse des électrons rétrodiffusés dont l'énergie est plus élevée que celle des électrons secondaires (allant jusqu'à 30 keV). Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Cette particularité sera utilisée pour l'analyse en électrons rétrodiffusés. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillantes que d'autres (c'est le contraste de phase). Les électrons secondaires ne renseignent pas sur les éléments présents, c'est pourquoi le dispositif est couplé à une technique de spectroscopie de rayons X par dispersion d'énergie (X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy EDS). L'ionisation des atomes va aussi, lors de leur désexcitation, engendrer l'émission de rayons X, ce qui permet d'obtenir une analyse (qualitative et quantitative) des éléments chimiques présents à la surface (sur quelques nanomètres de profondeur) de l'échantillon.

Deux types de microscopes ont été utilisés dans ce travail : un microscope électronique à balayage de marque Lecia modèle Stereoscan 440 piloté par le logiciel LEO utilisé

uniquement pour analyser la surface du substrat de carbone vitreux (avec et sans prétraitement aux ultrasons) et un MEB-FEG (Field Emission Gun) plus performant de marque Zeiss (Modèle Ultra 55) pour caractériser la morphologie des échantillons de dioxyde de manganèse ainsi que la surface de l'électrode de carbone vitreux sur laquelle est électrodéposé le dioxyde de manganèse.

Dans le cas des échantillons isolants, le dépôt va emmagasiner les électrons incidents sans pouvoir les évacuer, ce qui aura pour effet de faire apparaître des phénomènes de charges à la surface. Il est donc nécessaire de métalliser les échantillons non conducteurs, ou les poudres trop dispersées, pour lesquelles le contact électrique entre les grains est insuffisant. Pour ce faire, on peut procéder de différentes manières : en diminuant l'énergie des électrons incidents (environ 3 à 4 keV), en déposant sous vide une fine couche de carbone ou d'or (métallisation) ou en utilisant des supports avec des adhésifs conducteurs en carbone.

Toutes les analyses MEB-EDS ont été effectuées au laboratoire LISE. Les échantillons de dioxyde de manganèse ont été préparés de deux manières :

- Sous la forme de dépôts de poudre sur scotch en carbone, monté sur un support. Les dépôts de poudre sont synthétisés à partir de substrats : titane, or, platine et carbone vitreux.
- Electrode à base de films fins de dioxyde de manganèse électrodéposés sur une électrode de carbone vitreux avec du scotch en carbone reliant l'extrémité de la surface de l'échantillon et le support permettant un meilleur écoulement de charges.

II.3.2 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM pour atomic force microscopy) est une technique à balayage de sonde qui permet de visualiser la topographie d'un échantillon. Cette technique s'applique sur n'importe quels types d'échantillons (conducteur, semi-conducteur ou isolant, durs ou mous) et surtout dans des environnements multiples (air, ultra-vide, liquide, électrolytique...). C'est là un avantage essentiel par rapport à la microscopie électronique à balayage, où l'échantillon ne peut être observé que sous vide.

Le principe de cette technique se base sur les interactions entre l'échantillon et une pointe montée sur un microlevier (cantilever) qui constitue un capteur de force. La pointe balaie (scanne) la surface à cartographier, ce qui donne lieu à des forces attractives ou

répulsives entre celle-ci et la surface. Ces forces provoquent des déplacements de la pointe, entraînant des déviations du levier qui sont enregistrées et traitées par ordinateur, ce qui permet de mettre en image la topographie de la surface. La surface visualisable peut aller de 100 nanomètres carrés à environ 10000 micromètres carrés. Le mode « current-sensing » (ou « à détection de courant ») de l'AFM résulte du couplage de l'AFM en mode contact avec un dispositif de mesure de courants faibles permettant de mesurer le courant qui traverse le contact pointe-échantillon. Ce mode de fonctionnement original de l'AFM appelé microscopie à force atomique en mode current-sensing (CS-AFM) est une technique puissante pour la caractérisation de la variation de conductivité électrique de surface des échantillons. Elle permet de cartographier directement et simultanément la topographie et la conductivité électrique de surface de l'échantillon avec une résolution nanométrique.

Cette technique a été utilisée pour analyser nos échantillons à base de films de MnO_2 électrodéposés sur une électrode de carbone vitreux. Cette analyse a été réalisée au laboratoire LISE à l'aide d'un équipement AFM modèle « PicoScan 2100 ».

II.3.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse de la matière qui permet d'obtenir des informations aussi bien chimiques que structurales sur l'espèce étudiée. Elle permet de caractériser de manière généralement non destructrice la composition moléculaire et la structure d'un matériau à partir de l'étude des modes de vibration des molécules qui le composent. Un spectre Raman donne une description plus complète et fiable de matériaux tels que les oxydes de manganèse et de leur organisation cristalline, où un certain désordre cristallin peut être attendu [195-196].

Le principe de la spectroscopie Raman consiste à envoyer une onde électromagnétique monochromatique sur un échantillon puis à détecter et analyser la lumière diffusée de longueur d'onde différente de l'onde incidente.

Ce phénomène peut être expliqué de façon quantique. Dans cette approche, chaque mouvement de vibration de la molécule correspond à une valeur particulière d'énergie moléculaire. Cette valeur correspond à la somme des énergies cinétiques et potentielles des particules composant la molécule. Lors d'un phénomène de diffusion, quand l'énergie des photons est très grande devant l'écart entre deux niveaux d'énergie de la molécule,

Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales

l'interaction molécule/photon donne alors lieu à des transitions de la molécule vers un état énergétique instable. Le système revient donc à l'équilibre après cette excitation.

Deux cas sont possibles lors de ce retour à l'équilibre :

- Le niveau final est le même que le niveau initial, les photons diffusés et incidents ont la même énergie, ce qui correspond à la diffusion de Rayleigh.
- Le niveau final est différent du niveau initial, les photons diffusés et incidents ont des énergies différentes, ce qui correspond alors à une diffusion Raman. Si le niveau vibrationnel final est plus élevé, la molécule gagne de l'énergie et le photon diffusé aura une fréquence inférieure à celle du photon exciteur. On parle de diffusion Raman Stokes. Dans le cas inverse où la molécule perd de l'énergie, le photon diffusé aura une fréquence supérieure à celle du photon exciteur. On parlera alors de diffusion Raman anti-Stokes.

Les raies Stokes sont plus puissantes et sont généralement les plus utilisées en pratique pour l'étude de l'effet Raman.

Par des mécanismes optiques, cette lumière qui sort du cristal peut être facilement séparée en ses différentes longueurs d'onde et présentée sous forme d'un spectre où chaque bande ou pic correspond à une vibration moléculaire particulière. Ces pics ne correspondent pas à un seul atome, mais à une partie de la structure composée de deux atomes.

Cette émission Stokes est indépendante de la longueur d'onde de la lumière incidente et au lieu de la longueur d'onde on parle de la différence entre longueur de la raie excitatrice et celle de la raie Raman qu'on étudie. Cette différence est traduite conventionnellement en nombre d'onde.

Dans la représentation d'un spectre Raman, l'échelle des abscisses donne les nombres d'onde (cm^{-1}) dus au changement d'état énergétique entre le photon exciteur et le photon diffusé. Une échelle arbitraire d'intensité Raman peut être indiquée en ordonnées.

Les spectres Raman de nos échantillons de dioxyde de manganèse qui se présentent sous forme de poudres électrolytiques ou de films synthétisés sur différents substrats (titane, or, platine et carbone vitreux) ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Raman Labram (Horiba-Jobin-Yvon), équipé d'un filtre de réjection de type « notch » utilisé comme étape primaire afin de ré-ejecter la lumière laser. Un monochromateur avec un réseau holographique de 1800 traits/mm offrant une résolution de 2 cm^{-1} et un détecteur « Charge Coupled Device »

CCD refroidi par effet Peltier à l'air ont été également inclus dans l'installation. Un rayonnement d'excitation correspondant à une longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm et produit par un faisceau laser HeNe de puissance fixée à 0,01 mW en utilisant des filtres de densité neutre pour empêcher les échantillons de s'échauffer pendant les mesures. Une augmentation de la température se traduit généralement par un shift de nombre d'onde du pic Raman à la formation de Mn_3O_4 [195]. La lumière Raman est focalisée et collectée dans la géométrie rétrodiffusion avec un microscope optique Olympus confocal, objectif $\times 100$ ULWD (ultra-long working distance)». Les spectres obtenus sont enregistrés et traités avec le logiciel d'acquisition LabSpec.

II.3.4 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X utilisée le plus souvent sur des poudres est une technique servant à identifier les espèces minérales présentes dans un échantillon de sol naturel. Elle permet également de déterminer la structure cristallographique d'un composé dans le cas d'échantillons purs. Cette méthode de caractérisation structurale est basée sur l'observation d'interférences constructives des rayons X réfléchis par les différents plans (hkl) des structures cristallines. La production d'interférences constructives dépend de l'angle de diffraction des rayons X et de la distance inter-réticulaire d_{hkl} caractéristique de ces plans exprimée par la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.26})$$

où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire caractéristique de ces plans, θ l'angle d'incidence du faisceau de rayons X et l'angle d'émission du rayonnement diffracté, λ la longueur d'onde de la source de rayons X utilisée et n un entier.

L'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence, appelé diffractogrammes X, se présente sous la forme d'une série de maxima pour les positions angulaires 2θ . Ces positions sont reliées à des distances caractéristiques d_{hkl} dans le cristal. Les informations contenues dans ces diffractogrammes sont la position des réflexions et leur intensité. La position de réflexions enregistrées permet généralement de déduire les paramètres a , b , c , α , β , γ , de la maille cristalline et d'indexer les réflexions dans cette maille à l'aide des indices de Miller (hkl) consistant à associer une raie de diffraction avec une famille de plans du cristal. L'intensité diffractée découle par contre de l'arrangement structural des

atomes dans la maille [197]. La plupart des minéraux ne sont pas des cristaux parfaits. Ils contiennent un grand nombre de défauts, de nature chimique (substitution, ou atome étranger en site interstitiel), ou structurale. La largeur à mi-hauteur des pics de Bragg de diffractogrammes expérimentaux est parfois prise comme indicateur du niveau de « désordre structural » [198-199]. Plus la largeur à mi-hauteur est grande, plus la cristallinité est faible, et donc plus le niveau de désordre structural est élevé. En effet, la largeur à mi-hauteur est un bon indicateur du niveau de cristallinité de structures relativement bien contraintes, et elle peut être reliée à la taille des cristallites, moyennant approximations, par la loi de Scherrer. Lorsque la taille des cristallites diminue, il y aura donc élargissement des raies de Bragg [27].

Les diffractogrammes de rayons X de nos échantillons ont été enregistrés sur un diffractomètre de marque Philips (PANalytical) X'Pert MRD possédant une radiation au cuivre Cu-K α fournissant un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ dans la géométrie de Bragg-Brentano. Les analyses ont été effectuées aux laboratoires LISE et INSP-UPMC.

Le porte-échantillon du diffractomètre utilisé ne permet pas d'analyser des films de dioxyde de manganèse sur certaines électrodes avec support. Par conséquent, les échantillons ont été préparés sous forme d'une poudre fine tassée sur une plaque de verre sur laquelle est préalablement étalée une fine couche de résine silicone. Cette résine qui se présente sous la forme d'une pâte blanchâtre est élastique et isolante et permet de fixer la poudre sur cette plaque et ne donne aucune contribution de diffraction. Par ailleurs, la poudre est tassée en veillant à minimiser l'orientation des particules et l'excès de matière est enlevé en laissant une surface plane ne présentant ni rayure, ni trou, ni zone orientée. Contrairement aux électrodes avec support, les échantillons de films MnO₂ synthétisés sur des plaques d'or et de platine ont pu être analysés directement sans les préparer sous forme de poudre.

II.4 Cellule électrochimique et modes opératoires

II.4.1 Cellule électrochimique

Nous avons utilisé dans notre travail deux types de cellules classiques en verre de pyrex dont lesquelles sont introduites trois électrodes. La première est à double paroi contenant 100 mL de la solution. La circulation d'eau thermostatée entre ses deux parois permet de

maintenir la température du bain électrolytique constante. La seconde cellule est un béccher d'une contenance de 50 ou 100 mL (selon la technique électrochimique envisagée) utilisée pour des expériences réalisées à température ambiante.

II.4.1.1 Electrode de référence et contre électrode

Nous avons utilisé deux types d'électrodes de référence (Ref) : une électrode au calomel saturée en KCl (ECS) utilisée au début de cette étude et une électrode au sulfate mercurieux saturée en sulfate de potassium (ESS) de type Radiometer Analytical. Ces électrodes possèdent des potentiels constants se situant respectivement à 0,241 V et 0,655 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Le potentiel de l'électrode de travail sera donc exprimé en V/ECS ou en V/ESS respectivement. L'électrode de référence est placée le plus près possible de l'électrode de travail afin de limiter les erreurs de mesures dues à la chute ohmique induite par l'électrolyte.

La contre-électrode (CE) utilisée, aussi appelée électrode auxiliaire, est une grille rectangulaire en platine. Son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans le montage à trois électrodes.

II.4.1.2 Electrodes de travail

Deux types d'électrode de travail (ET) sont utilisés en fonction des mesures électrochimiques appliquées. On distingue l'électrode fixe (disque ou plaque) et la microélectrode à cavité.

II.4.1.2.1 Electrode fixe (disque ou plaque)

Elles sont utilisées pour synthétiser des dépôts électrochimiques de MnO_2 en milieu acide et elles sont à base de titane, d'or, de platine ou de carbone vitreux et leurs surfaces actives totales (des deux faces) ont les dimensions suivantes :

- Titane : un disque de $\Phi = 10$ mm ($s = 0,785$ cm²) et des plaques de 10 cm² et 30 cm².
- Or : un disque de $\Phi = 5$ mm ($s = 0,196$ cm²) et une plaque d'or de 5 cm².
- Platine : un disque de $\Phi = 9,83$ mm ($s = 0,76$ cm²) et une plaque de 5 cm².
- Carbone vitreux (GC) : un disque de $\Phi = 3$ mm ($s = 0,07$ cm²) et une plaque de 10 cm².

Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales

L'électrode de carbone vitreux ($\Phi = 3$ mm) est confectionnée au laboratoire LISE en utilisant un cylindre (bâtonnet) de carbone vitreux (Carbone Lorraine, France) de 2 cm de longueur collé à l'aide d'une colle d'argent sur un support en laiton. L'ensemble est séché dans une étuve à 150 °C pendant 20 min. Après refroidissement, la partie latérale de l'électrode est revêtue d'une couche de peinture cataphorétique afin d'éviter toute infiltration de la solution. L'ensemble est ensuite séché à nouveau dans l'étuve dans les mêmes conditions puis enrobé avec une résine époxy à deux composants (résine + durcisseur). Après séchage, cet enrobage est usiné pour donner un diamètre global (disque + résine) égal à 15 mm (Figure II.10).

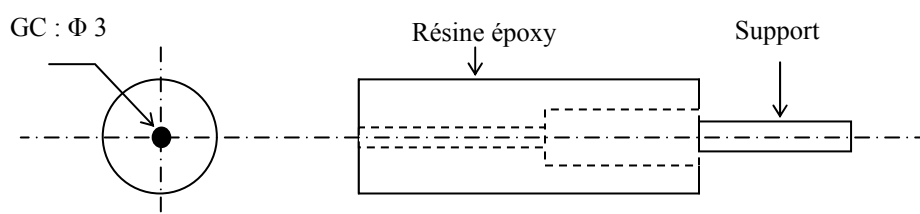


Figure II.10 : Schéma de l'électrode de travail disque GC ($\Phi = 3$ mm).

Le nettoyage de l'électrode de travail (disques d'or, de platine et de carbone vitreux) est réalisé en utilisant un polissage mécanique avec du papier abrasif à grosseur de grains décroissante allant jusqu'à 4000. Le traitement de surface est effectué à l'aide d'une polisseuse à plateau tournant de type METASERV 2000. Cette étape est suivie d'un nettoyage de l'électrode travail (GC) placée dans un bécher contenant de l'eau bidistillée dans un bain à ultrasons pendant 5 min puis séchée. Les autres électrodes de travail en forme de plaque (électrode : or, platine ou carbone vitreux) sont nettoyées à l'aide d'un coton tige imbibée d'une solution diluée d'acide chlorhydrique puis rincées abondamment avec l'eau dé-ionisée avant d'être séchées. L'électrode de titane quant à elle est soumise à un décapage chimique qui consiste à plonger l'électrode dans un bain d'acide chlorhydrique dilué pendant 10 min à 100 °C environ suivie de plusieurs lavages à l'eau déionisée [200]. Cette étape est précédée par un polissage mécanique de l'électrode avec du papier abrasif à grosseur de grains décroissante allant jusqu'à 4000.

II.4.1.2.2 Microélectrode à cavité (MEC)

La microélectrode à cavité (MEC) permet l'étude des processus électrochimiques qui se déroulent dans les matériaux en poudre. Des quantités de matière très faibles de l'ordre de quelques 10^{-8} grammes logées dans un volume réactionnel d'environ 10^{-8} cm^3 peuvent ainsi être étudiées par voltampérométrie cyclique sur une large gamme de vitesses de balayage (allant jusqu'à quelques volts par seconde) [201-202], ce qui n'est pas possible avec les électrodes composites habituelles de dimensions plus grandes (1 cm de diamètre et environ un millimètre d'épaisseur) qui induisent une chute ohmique élevée même à de faibles vitesses de balayage.

La MEC (Figure II.11) se compose d'un tube de verre ($\Phi = 5$ à 6 mm, longueur $\sim 3,5$ cm) contenant un fil de cuivre pour assurer le contact électrique et un fil de platine ($\Phi = 50$ μm). La jonction entre le fil de platine et le fil collecteur de cuivre est réalisée en incorporant une poudre de graphite entre les deux extrémités de ces deux fils. A l'extrémité de l'électrode, une cavité est forée par ablation laser. Elle constitue un volume de réaction de 40 μm de diamètre et 25 μm de profondeur [203] dans lequel le matériau en poudre va être introduit. Pour remplir la cavité, on place la poudre dans un mortier et on se sert de la microélectrode comme pilon. Pour la nettoyer, on place la tête de l'électrode dans un bécher contenant une solution diluée d'acide chlorhydrique lui-même plongé dans un bain à ultrasons pendant 5 min. Le nettoyage de cette électrode peut également se faire avec une solution de peroxyde d'hydrogène mais l'utilisation de ce produit à concentration élevée entraîne la destruction de la tête de l'électrode.

La microélectrode à cavité est utilisée dans cette étude afin de caractériser les poudres de dioxyde de manganèse par voltampérométrie cyclique et par SIE dans un milieu alcalin KOH (1 M) en vue de son application comme matériau de pile alcaline.

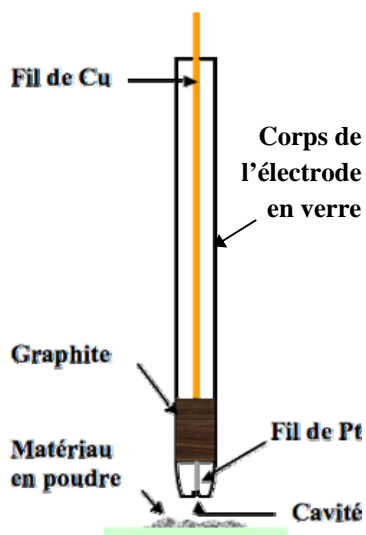


Figure II.11 : Schéma de la microélectrode à cavité (MEC).

II.4.1.3 Electrolytes

Les solutions ont été préparées à partir de produits chimiques pour analyse et d'eau déionisée :

MnSO₄.H₂O (Aldrich), H₂SO₄ (Prolabo), NaOH (Prolabo), KOH (Prolabo), FeSO₄.7H₂O (Aldrich), K₂SO₄ (Aldrich), CaSO₄ (Prolabo), NaCl (VWR), LiOH (Aldrich) et LiCl (Merk), solutions tampons de pH 4, 7 et 10.

II.4.2 Montage électrochimique

Les quatre techniques électrochimiques décrites dans ce chapitre, à savoir la voltampérométrie cyclique, la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées à l'aide d'un dispositif expérimental (Figure II.12) composé d'une cellule électrochimique à trois électrodes (électrode de travail, contre électrode et électrode de référence) reliées aux potentiostats Gamry ou AutoLab (PGSTAT 20) pour les expériences les plus anciennes et au potentiostat Bio-Logic (modèle SP300) piloté par le logiciel EC-Lab pour les expériences les plus récentes.

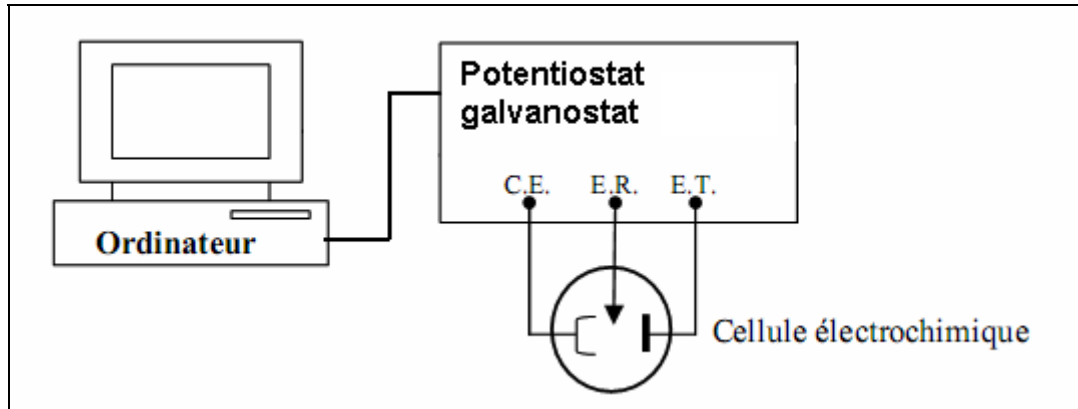


Figure II.12 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques.

II.4.3 Modes opératoires

II.4.3.1 Synthèse de poudres de MnO_2 pour une application dans les piles alcalines

La synthèse des poudres de MnO_2 est réalisée par oxydation électrochimique des ions Mn^{2+} contenus dans 100 mL de solution de sulfate de manganèse (II) monohydraté (0,3 M) et l'acide sulfurique (0,3 M) par voltampérométrie cyclique ($V_b = 15 \text{ mV.s}^{-1}$) et par chronopotentiométrie (en imposant une densité de courant $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$) dans une cellule à double paroi thermostatée ($T = 80^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$). L'électrode de travail est un disque de titane ($s = 0,785 \text{ cm}^2$) et la contre-électrode est une grille de platine. L'électrode de titane est choisie comme électrode de travail car elle est résistante à la corrosion [114]. De plus, la technologie moderne de la production de dioxyde de manganèse a été modifiée pour des anodes en titane. Cela peut être surprenant car le titane est un métal qui se passive par la formation d'une couche fine d'oxyde très stable [105,114]. Pour palier à ce problème, l'électrode de titane est soumise à polissage mécanique et un décapage chimique (voir § II.4.1.2.1). Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence ECS. Les mêmes conditions opératoires ont été appliquées pour synthétiser MnO_2 sur d'autres substrats (or, platine et carbone vitreux). Les poudres de MnO_2 récupérées par ces deux techniques électrochimiques sont rincées plusieurs fois avec l'eau déionisée puis séchées à température ambiante avant d'être caractérisées. Pour obtenir une grande quantité de poudre, nous avons utilisé des plaques qui présentent une plus grande surface que les disques.

II.4.3.2 Synthèse de films de MnO_2 pour une application comme capteur pH

L'électrodéposition de films de MnO_2 est réalisée par voltampérométrie cyclique ($V_b = 10 \text{ mV.s}^{-1}$) et par chronoampérométrie ($E = 695 \text{ mV} / \text{ESS}$, $t = 30 \text{ s}$) à température ambiante ($21 \pm 1^\circ\text{C}$) dans une cellule à trois électrodes avec un disque de carbone vitreux ($\Phi = 3 \text{ mm}$) comme électrode de travail, une grille de platine comme contre-électrode et une électrode au sulfate mercurieux saturée en sulfate de potassium comme électrode de référence (ESS). La solution électrolytique (50 mL) utilisée contient $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de concentration 0,3 M. Le pH de la solution est ajusté à 1,8 par ajout de l'acide sulfurique concentré [204]. La mesure du pH est effectuée à l'aide d'un pH-mètre (Cyberscan ions 510). Avant d'être caractérisés, les films MnO_2/GC sont rincés à l'eau déionisée puis séchés à température ambiante.

Pour analyser le dioxyde de manganèse par DRX, des poudres de MnO_2 ont été récupérées en grattant des électrodes de plus grande surface (plaques de carbone vitreux, or et platine) sur lesquelles sont synthétisés des films de MnO_2 par chronoampérométrie en suivant le même mode opératoire. Les poudres récupérées sont rincées abondamment à l'eau déionisée puis séchées à température ambiante.

II.4.3.3 Mesures potentiel-pH du capteur pH à base d'une électrode MnO_2/GC

- Mesures potentiel-pH par titrage acido-basique

Les performances d'un capteur pH à base d'une électrode MnO_2/GC ont été étudiées par des mesures du potentiel en circuit ouvert par rapport à l'ESS en utilisant la chronopotentiométrie à courant nul dans des solutions aqueuses H_2SO_4 et/ou NaOH à pH déterminé en effectuant les titrages suivants sous agitation et à température ambiante :

- Titration d'un acide fort H_2SO_4 (les pK_a de la première et deuxième dissociation de cet acide sont -3 et $1,92$ respectivement) par une base forte NaOH par ajouts de petits volumes de NaOH concentré à la solution initiale de $0,1 \text{ M}$ de H_2SO_4 (100 mL), pour augmenter le pH de la solution acide de 1 à 12 .
- Titration de NaOH par H_2SO_4 (titration inverse) par ajout de petits volumes de H_2SO_4 concentré à la solution initiale de $0,1 \text{ M}$ de NaOH (100 mL) pour abaisser le pH de la solution basique de départ de 12 à 1 .

Ces procédures sont réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes (ET : électrode MnO_2/GC , CE : grille de platine et Ref : ESS). Simultanément, une électrode pH commerciale liée à un pH-mètre (Cyberscan ions 510) a été utilisée de manière à suivre le pH de la solution en temps réel. L'addition de l'acide (ou de la base) dans la solution testée a été effectuée toutes les 200 secondes et un temps de stabilisation de 150 secondes a été respecté avant la lecture des valeurs du pH et du potentiel. Pour une meilleure reproductibilité des résultats, le pH-mètre est régulièrement étalonné avec des solutions tampons.

- Mesures potentiel-pH dans une solution à pH fixe

D'autres mesures potentiel-pH en circuit ouvert de l'électrode MnO_2/GC ont été réalisées dans 50 mL d'une solution :

- contenant un mélange de H_2SO_4 et de NaOH à pH fixe situé entre 1,5 et 12.
- tampon pH 4, pH 7 ou pH 10.

Ces mesures sont effectuées à température ambiante et sans agitation de la solution et en utilisant à nouveau le montage électrochimique décrit dans le paragraphe ci-dessus.

- Mesures potentiel-pH en présence d'ions interférents

Les mesures d'interférences sont réalisées suivant la procédure proposée dans la référence [203]. Cette méthode consiste à faire des ajouts de petits volumes de la solution contenant l'ion interférent à la solution aqueuse initialement composée de 100 mL de H_2SO_4 à 0,1 M et de quelques gouttes d'une solution de NaOH concentrée pour ajuster le pH à 1,8. Les mesures de potentiel en circuit ouvert du capteur pH MnO_2/GC sont effectuées à température ambiante et sous agitation de la solution. Les espèces testées sont regroupées dans le tableau II.1 suivant :

Tableau II.1 : Composition des solutions d'ions interférents.

Ion interférent	Solution de l'ion interférent	Concentration en mol / L
Fe^{2+}	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,05 et 0,1
K^+	K_2SO_4	0,1
Ca^{2+}	CaSO_4	$5 \cdot 10^{-3}$
Cl^-	NaCl	0,1
Li^+	LiOH et LiCl	0,1

Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales

Les mesures potentiel-pH sont suivies par des mesures de SIE appliquées dans des conditions de circuit ouvert sur la même électrode de travail et dans la même solution sans agitation.

II.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord exposé les différentes techniques électrochimiques, morphologiques et structurales permettant de réaliser ce travail, puis nous avons décrit en détails la cellule électrochimique et les protocoles de synthèse des poudres et films de dioxyde de manganèse et de mesures potentiométriques réalisées à l'aide du capteur pH développé tout au long de ce travail.

Les résultats expérimentaux relatifs à la synthèse par voie électrochimique du dioxyde de manganèse et à son utilisation comme matériau de pile puis comme capteur pH sont rapportés dans les chapitres III et IV-V respectivement.

Chapitre III

*Electrodéposition, caractérisation et réactivité
électrochimique de MnO₂*

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, sont présentés les résultats relatifs à la synthèse par voie électrochimique du dioxyde de manganèse et à sa caractérisation sur différents substrats (titane, or, platine et carbone vitreux). Cette étude a été entreprise afin d'identifier un éventuel effet du matériau d'électrode sur l'électrosynthèse du dioxyde de manganèse nanostructuré et d'apporter une contribution dans l'utilisation de ce matériau comme cathode dans les piles alcalines.

Nous avons d'abord synthétisé des échantillons de poudres de MnO₂ par voltampérométrie cyclique et chronopotentiométrie après avoir étudié l'influence de divers paramètres. Nous présentons ensuite les résultats de leur caractérisation morphologique et chimique. Pour mener à bien cette étude, nous avons utilisé plusieurs méthodes d'analyse (MEB, EDS, Spectroscopie Raman et DRX). Nous nous intéresserons au comportement électrochimique des poudres MnO₂/Ti dans KOH (1 M) avec et sans additif conducteur (noir d'acétylène) et au vieillissement de celles-ci à l'aide de deux techniques électrochimiques : la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en utilisant la microélectrode à cavité (MEC) comme électrode de travail. Nous terminerons ce chapitre par une comparaison des résultats du comportement électrochimique de la poudre MnO₂/Ti avec ceux obtenus en variant les conditions expérimentales (densité de courant, durée de synthèse, technique expérimentale et électrode de travail (carbone vitreux)).

III.2 Synthèse de MnO₂ sur une électrode de titane par voltampérométrie cyclique

L'oxydation électrochimique du manganèse II à partir de solutions de sulfate de manganèse (II) monohydraté dans l'acide sulfurique préparées à base d'eau déionisée a été étudiée au moyen de la voltampérométrie cyclique à 80 °C dans une cellule électrochimique contenant un disque de titane ($s = 0,785 \text{ cm}^2$) comme électrode de travail et une grille de platine comme contre-électrode. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (ECS).

III.2.1 Influence de la vitesse de balayage

La Figure III.1 montre les voltampérogrammes enregistrés sur l'électrode de travail en Ti dans MnSO₄.H₂O (0,3 M) et H₂SO₄ (0,3 M, pH = 0,5) à 80 °C pour différentes vitesses de balayage. Le pic anodique observé est attribué à l'oxydation des ions Mn²⁺ en MnO₂ qui d'après la littérature se déroule selon un mécanisme ECE correspondant aux réactions (I.2), (I.3) et (I.4) dans des solutions aqueuses très acides [98,115]. Le potentiel d'oxydation se déplace de 644 mV vers des valeurs plus anodiques lorsque la vitesse de balayage passe de 5 à 400 mV / s, alors que simultanément la densité de courant de pic augmente. Lorsque le potentiel appliqué atteint le potentiel de pic anodique, la surface de l'électrode Ti devient noire en raison de l'électrodéposition de MnO₂.

Il a été observé que pour des potentiels supérieurs à 1,5 V / ECS, la réaction d'oxydation de l'eau commence à avoir lieu. L'oxydation de MnO₂ en oxydes de plus grande valence comme les ions MnO₄⁻ de couleur violette est également possible à des potentiels élevés [101]. D'après le diagramme de Pourbaix [23], cette réaction peut se dérouler à partir de 1,36 V / ECS pour un pH = 0,5. Cependant, aucun pic correspondant à cette réaction n'apparaît sur les voltampérogrammes et aucun changement de la coloration de la solution n'est constaté au voisinage de l'électrode.

Dans la partie cathodique des voltampérogrammes, le pic de réduction observé est attribué à la réduction de MnO₂ en MnOOH suivant la réaction (I.7). Le potentiel de pic cathodique se déplace de 335 à 96 mV / ECS et la densité de courant de pic augmente lorsque la vitesse de balayage augmente. Un deuxième pic très peu intense apparaît pour des vitesses de balayage allant de 150 à 400 mV / s correspondant à la réduction de MnOOH en Mn²⁺ suivant la réaction (I.8) [99-101].

A la fin du cycle, l'électrode de travail est recouverte d'un dépôt noir indiquant que la couche de MnO₂ électrodéposée dans la partie anodique des voltampérogrammes n'est pas complètement réduite ni donc dissoute.

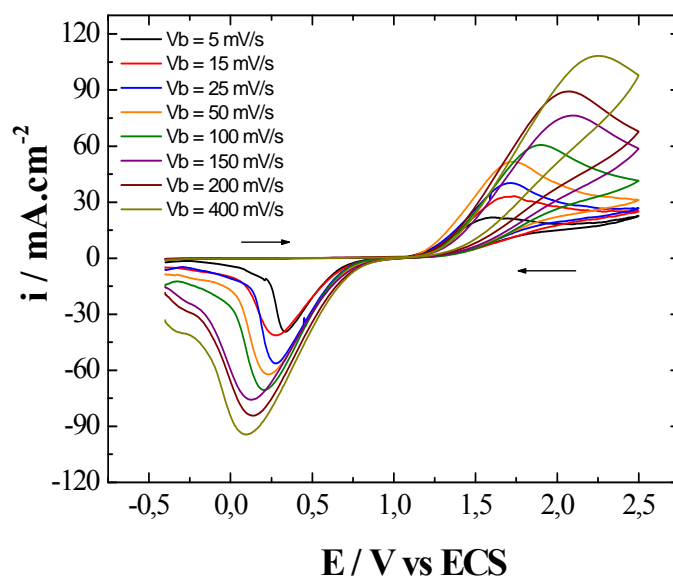


Figure III.1 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane dans $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ et H_2SO_4 à 0,3 M, $T = 80^\circ\text{C}$ à différentes vitesse de balayage (solution aérée).

Les courants des pics anodique (i_a) et cathodique ($-i_c$) de la Figure III.1 sont tracés en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage $V_b^{1/2}$ et représentés sur la Figure III.2. Une variation linéaire est observée dans les deux cas suggérant que les réactions correspondant à ces pics sont contrôlées par la diffusion des réactifs (ions Mn^{2+} et H^+ dans le cas de la formation et de la réduction de MnO_2 respectivement) vers l'électrode.

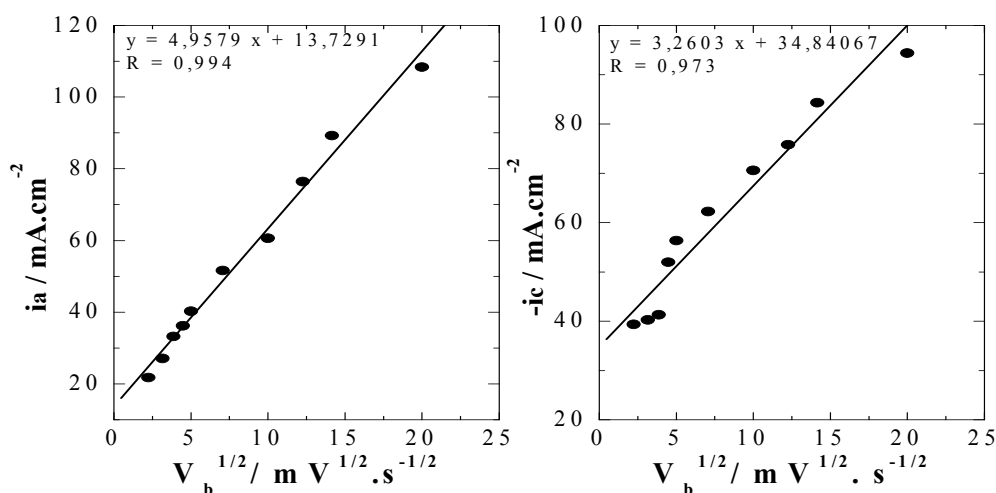


Figure III.2 : Tracés des densités de courant anodique i_a et cathodique $-i_c$ en fonction de $V_b^{1/2}$. Courbes déduites des voltampérogrammes de la Figure III.1

III.2.2 Influence de la température

L'effet de la température sur le dpôt et la réduction de MnO₂ est représenté sur la Figure III.3. L'intensité du pic de d'oxydation augmente avec l'augmentation de la température et le pied de ce pic se déplace vers des potentiels plus négatifs. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus sur une électrode de platine par Nijjer *et al.* [100] et sur électrode d'or par Rogulski *et al.* [103]. L'augmentation de la température conduit à la formation d'une couche plus épaisse et plus dense de MnO₂ électrodépôté sur l'électrode de travail. Au-delà de 80°C, l'effet de la température n'est pas très significatif avec un léger déplacement de l'intensité du pic d'oxydation (4 mA.cm⁻²). C'est pourquoi, nous avons sélectionné la température de 80 °C pour la suite de notre étude. Les fluctuations observées sur la partie anodique des voltampérogrammes peuvent être causées par les températures très élevées atteignant ainsi les conditions critiques de la passivation de l'électrode recouverte d'une couche épaisse et dense de dioxyde de manganèse en parallèle avec un dégagement plus intense de l'oxygène.

L'augmentation de la température de 20 à 50 °C (Figure III.3 (a)) a pour effet d'augmenter l'intensité du pic d'oxydation, impliquant une augmentation de l'épaisseur de la couche de MnO₂ comme décrit ci-dessus dans le cas des températures supérieures à 50 °C (Figure III.3 (b)). Toutefois, la couche noire sur la surface de l'électrode de travail n'est plus observable dans la partie anodique du voltampérogramme. Seule une coloration jaune-brun subsiste suggérant que la quantité de dioxyde de manganèse électrodépôté est très faible. En parallèle, deux pics de réduction apparaissent dans la partie cathodique de la courbe. Le premier pic Pc₁ dont l'intensité augmente avec l'augmentation de la température est attribué à la formation de MnOOH suivant la réaction (I.7). Quant au deuxième pic observé, Pc₂, il est relatif à la réduction de MnOOH en Mn²⁺ suivant la réaction (I.8). L'intensité de ce dernier augmente légèrement avec la diminution de la température suggérant une réduction plus importante de MnOOH en Mn²⁺. D'après la Figure III.3 (a), la surface du pic anodique correspond assez bien à la somme des surfaces des deux pics cathodiques dans la gamme de température 20 – 40 °C, indiquant que tout le dioxyde de manganèse électrodépôté est réduit pendant le balayage cathodique, ce qui explique la disparition de la coloration à la surface de l'électrode de travail constatée à la fin du cycle. Ces résultats sont confirmés par Bodoardo *et al.* [99] sur la réduction totale de MnO₂ sur une électrode de platine avec la diminution de la température.

Pour des températures plus élevées, un seul pic de réduction est observé dont l'intensité augmente de 15 à 56,66 mA.cm⁻² avec la température et son potentiel se déplace de près de 100 mV vers des potentiels plus cathodiques en fonction de celle-ci (Figure III.3 (b)). Ce pic correspond à la réaction de réduction de MnO₂ en MnOOH suivant la réaction (I.7). Ces résultats montrent que l'augmentation de la température génère une augmentation de l'épaisseur de la couche de MnO₂ et rend plus facile sa réduction à la fin des voltampérogrammes.

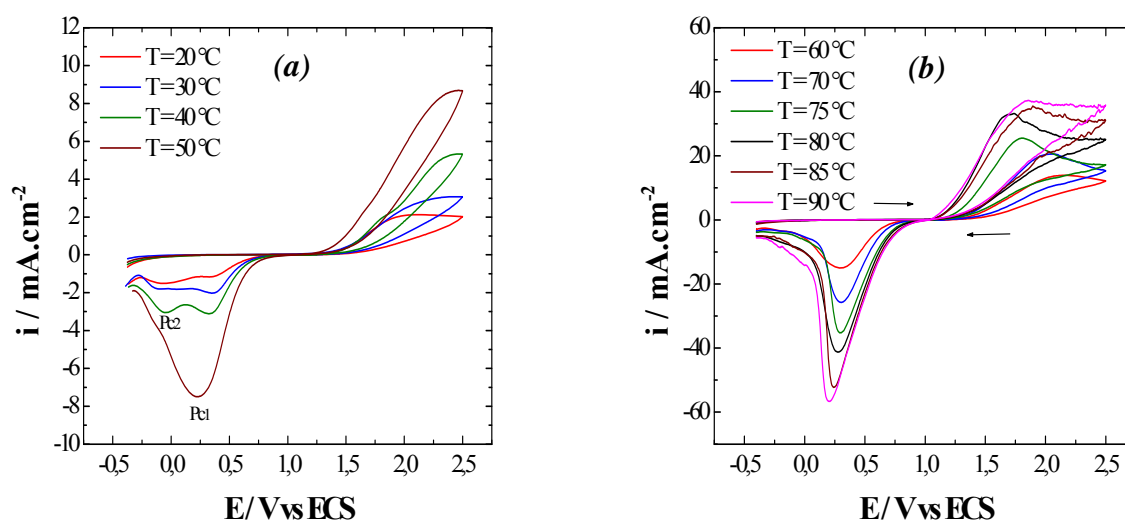


Figure III.3 : Courbes de voltampérométrie cyclique à différentes températures (a) : 20, 30, 40, 50 °C et (b) : 60, 70, 75, 80, 85, 90 °C. $[MnSO_4.H_2O] = [H_2SO_4] = 0,3 M$, $V_b = 15 mV / s$ (solution aérée).

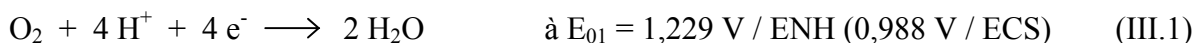
III.2.3 Influence de la concentration en ions Mn²⁺

Les voltampérogrammes enregistrés dans H₂SO₄ 0,3 M à 80 °C et en variant la concentration des ions Mn²⁺ de 0 à 0,5 M sont montrés sur la Figure III.4. En absence des ions Mn²⁺ (Figure III.4 (a)), la courbe anodique révèle une très faible dissolution et présente un pic d'oxydation de faible intensité ($i_{pic} = 0,074 mA.cm^{-2}$) observé à $E_{pic} = 1,01 V / ECS$. Celui-ci est attribuable à la formation de l'oxyde de titane TiO₂. Il est suivi d'un effet de passivité. Après cette partie passive, une branche ascendante avec une rapide élévation des valeurs de i est constatée. Cette branche qui présente une inflexion au voisinage de 1,75 - 2 V correspond au déroulement de la réaction d'oxydation de l'eau influencé par l'état de surface de l'électrode (domaine de transpassivité lié au dégagement d'oxygène notamment). Le comportement anodique du titane donné par ce tracé de la figure III.4 (a) est en accord avec

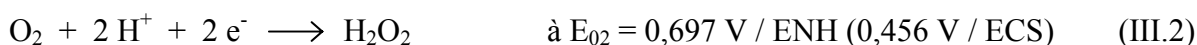
les prévisions du diagramme d'équilibres potentiel-pH de Pourbaix dans le domaine E-pH exploré. En milieu aqueux, il est semblable au comportement de l'aluminium, à savoir que c'est un métal non noble aisément passivable.

La partie cathodique de ce voltampérogramme fait ressortir que le processus d'électrode est principalement marqué par le fait que l'espèce passivante formée vers 1,01 V / ECS se réduit lentement au tracé « retour ». Ce processus de réduction est caractérisé par l'apparition d'un pic vers 0 V / ECS qui peut être attribué à la réduction du dioxyde de titane formé lors du tracé anodique. Un palier ou pseudo-palier de réduction semble apparaître entre 0,5 et 0,25 V / ECS. Son attribution à la réduction d'oxygène est discutable. En milieu acide, l'oxygène peut être réduit selon deux voies différentes suivant la nature du matériau d'électrode [205] :

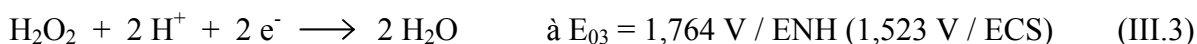
Réduction directe à 4 électrons :



Réduction à 2 électrons :



Suivie de :



Selon Yeager [205], le facteur déterminant le mécanisme de la réduction de l'oxygène selon l'un ou l'autre des processus électrochimiques serait la vitesse de désorption des peroxydes : la réduction de l'oxygène se ferait préférentiellement selon un mécanisme à deux électrons sur un matériau permettant une vitesse de désorption élevée alors que le processus à quatre électrons prédominerait sur des surfaces où cette vitesse est faible. On compte donc des matériaux sur lesquelles la réduction complète en eau se produit avec la formation d'un intermédiaire peroxyde d'hydrogène (graphite, or, mercure...). Le mécanisme est dit en série par opposition au mécanisme parallèle qui implique une réduction à quatre électrons. Le platine notamment catalyse la réduction directe de l'oxygène selon le processus à 4 électrons. Les observations dans la partie cathodique du voltampérogramme (palier ou pseudo-palier de réduction observé entre 0,5 et 0,25 V / ECS) et les réactions (III.1), (III.2) et (III.3), suggèrent que la réduction de l'oxygène sur l'électrode de titane pourrait être suivant un mécanisme à

deux électrons impliquant la réaction (III.2) ; cependant, beaucoup d'imprécisions demeurant dans la bibliographie sur le comportement électrochimique du titane, il serait utile de développer l'étude pour l'élaboration d'une interprétation plus détaillée.

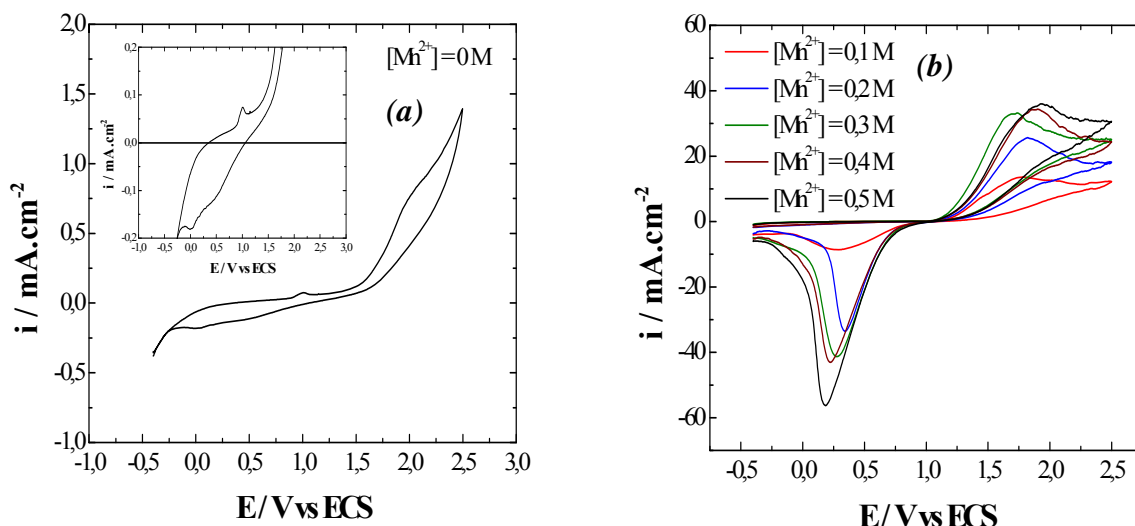


Figure III.4 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane dans 0,3 M de H₂SO₄, V_b= 15 mV / s, T = 80 °C. Concentration des ions Mn²⁺ (a) : 0 M et (b) : 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 et 0,5 M (solution aérée).

Sur la Figure III.4 (b), les voltampérogrammes ne semblent pas être influencés par la concentration des ions Mn²⁺ sur le plan de l'allure des courbes. L'intensité du pic anodique correspondant à l'oxydation des ions Mn²⁺ en MnO₂ selon les réactions simultanées (I.2), (I.3) et (I.4) augmente avec la concentration de ces ions. Le potentiel de ce pic se déplace de 180 mV vers des potentiels plus positifs à l'exception de la concentration de 0,3 M, l'augmentation de l'intensité de courant avec la concentration en ions Mn²⁺ implique la formation d'un dépôt de MnO₂ plus épais sur la surface de l'électrode de travail. Il est à noter qu'au-delà de 0,3 M en ions Mn²⁺, l'augmentation de l'intensité du courant anodique n'est pas significative (2,5 mA.cm⁻²). Suite à ces observations, nous avons choisi une concentration de 0,3 M en ions Mn²⁺ pour la suite de notre étude. D'après Preisler [105], si la surface de titane est en contact avec un électrolyte aqueux, l'électrolyte offre une concentration d'ions élevée à la surface de titane et la conduction ionique est le mécanisme de transport prédominant à travers la couche passive d'oxyde en croissance. Le dioxyde de manganèse est un semi-conducteur de type n [66] qui en contact avec la couche d'oxyde passive offre une concentration relativement élevée d'électrons à la surface de TiO₂, tandis que la réaction redox

est déplacée à l'interface MnO₂/électrolyte. Par conséquent, seuls les électrons passent à travers la couche passive et sa croissance future est évitée.

La partie cathodique du voltampérogramme présente un seul pic de réduction attribué à la réduction de MnO₂ en MnOOH selon la réaction (I.7). Ce pic ne semble pas se déplacer de façon ordonnée en fonction de la concentration des ions Mn²⁺. A noter que la couche de MnO₂ formée dans la partie anodique n'est pas réduite complètement à la fin des voltampérogrammes.

III.2.4 Influence de l'acide sulfurique

Différentes concentrations d'acide sulfurique ont été testées (0, 0,1, 0,3, 0,4, 0,5 et 1 M) en fixant la concentration des ions Mn²⁺ à 0,3 M et la température à 80 °C. Les résultats sont regroupés sur la Figure III.5. En l'absence d'acide sulfurique (pH = 4,66 voir Figure III.5 (a)), le voltampérogramme obtenu, à l'inverse de celui de la Figure III.4 (a) (en l'absence des ions Mn²⁺), présente un pic d'oxydation à 1,7 V / ECS ainsi qu'un pic de réduction large et de faible intensité à 160 mV / ECS. L'augmentation de l'intensité de ces pics par rapport à ceux de la Figure III.4 (a) implique l'électrodeposition de MnO₂ par oxydation des ions Mn²⁺ suivant les réactions simultanées (I.2), (I.3) et (I.4) en parallèle avec l'oxydation de l'eau, et sa réduction en MnOOH selon la réaction (I.7) respectivement.

En présence d'acide sulfurique (Figure III.5 (b)), le pH de la solution diminue et l'intensité du pic anodique augmente lorsque la concentration de l'acide passe de 0,1 à 0,3 M, alors que son potentiel ne varie pas. Pour les autres concentrations d'acide supérieures à 0,3 M, on observe une translation anodique du potentiel de pic de 230 mV vers des potentiels plus positifs avec une diminution de l'intensité du courant du pic d'oxydation. D'après Nijjer *et al.* [100], cette différence de potentiel d'oxydation peut être causée par un mécanisme d'électrodepôt de MnO₂ différent. Un deuxième pic d'oxydation très voisin du premier et d'égale intensité est observé sur Figure III.5 (b), ce qui confirme le modèle proposée par Paul et Cartwright [115]. D'après ces auteurs, l'oxydation de Mn²⁺ en MnO₂ s'effectue suivant un mécanisme ECE (réactions (I.2), (I.3) et (I.4)) où la vitesse de la réaction globale est contrôlée par la diffusion des ions Mn²⁺ à travers la couche de MnOOH (non conductrice) recouvrant la partie active de l'électrode, ce modèle est confirmé par Petitpierre *et al.* [98]. Par conséquent, la densité de courant du pic d'oxydation dépend de la concentration de l'acide. Ces résultats

confirmés par Rogulski *et al.* [103] sont en contradiction avec les résultats de Rodrigues *et al.* [101] qui ont trouvé que la densité de courant anodique est indépendante de la concentration de l'acide sulfurique.

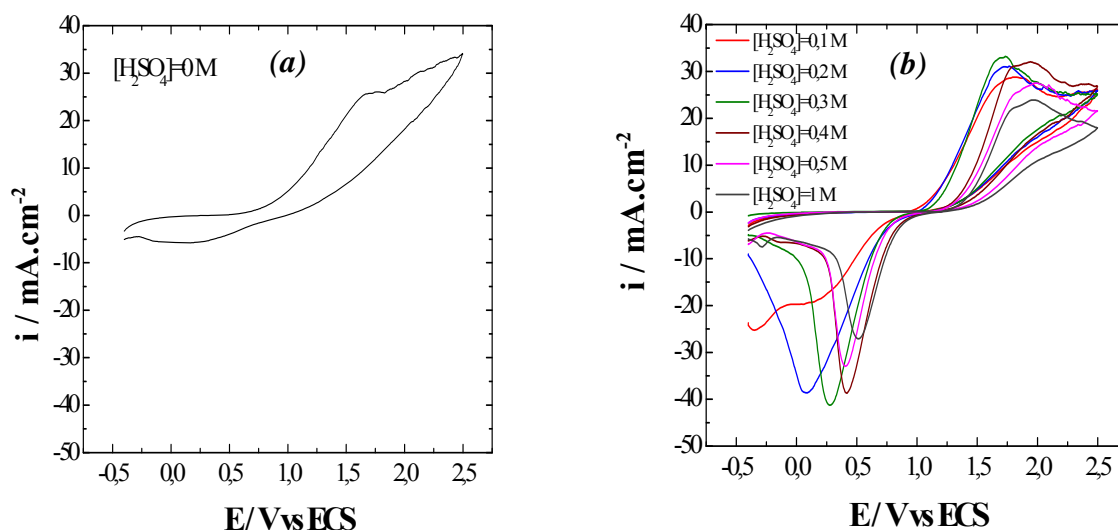


Figure III.5 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane dans 0,3 M de $MnSO_4.H_2O$, $V_b = 15 \text{ mV} / \text{s}$, $T = 80^\circ\text{C}$ à différentes concentrations de H_2SO_4 (a) : 0 M et (b) : 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 et 1 M (solution non dégazée).

L'intensité du pic de réduction attribué à la réduction de MnO_2 en $MnOOH$ selon la réaction (I.7) augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide de 0,1 à 0,3 M, puis diminue au-delà de cette concentration avec un déplacement du potentiel de pied de ce pic (205 mV) vers des potentiels plus positifs. Pour des concentrations d'acide allant de 0,3 M à 1 M, l'intensité du pic de réduction diminue avec un déplacement de son potentiel (304,8 mV) vers des potentiels positifs. Le déplacement de potentiel avec l'augmentation de la concentration de l'acide est également observé par Nijjer *et al.* [100]. D'après ces auteurs, ce déplacement de potentiel peut se produire en raison du transfert de masse de protons réduits à l'interface électrode/dépôt [100]. A noter que le $MnOOH$ formé suivant la réaction (I.7) est instable en milieu acide et peut se dismuter suivant la réaction (I.9). Cette réaction est également valable dans les conditions expérimentales étudiées ci-dessus (§ III.2.1, § III.2.2 et § III.2.3). L'augmentation de la densité de courant de réduction avec la diminution de la concentration de l'acide indique que de grandes quantités de MnO_2 ont été formées quand la concentration de l'acide a été réduite notamment à 0,3 M, ce qui nous a amené à sélectionner cette concentration pour la suite de notre étude. Néanmoins, la quantité du dioxyde de

manganèse électrodéposée dans la partie anodique des voltampérogrammes n'est pas totalement réduite à la fin des cycles car un dépôt noir est toujours présent. Ces résultats également observés par Bodoardo *et al.* [99], Nijjer *et al.* [100] et Rogulski *et al.* [103] montrent que la concentration de l'acide influe sur le processus d'oxydation de MnO₂ et sa réduction.

III.3 Caractérisation de MnO₂ synthétisé sur des électrodes de titane, or, platine et carbone vitreux

III.3.1 Rendement de dépôt des poudres de MnO₂ synthétisées sur une électrode de titane

La caractérisation de MnO₂ est réalisée sur des poudres de dioxyde de manganèse synthétisées sur une électrode de titane soit par chronopotentiométrie sur une électrode de titane en imposant des densités de courant $i = 1,66, 3,33, 5, 6,66, 8,33$ et 10 mA.cm^{-2} durant 15 min, soit par voltampérométrie cyclique dans le domaine d'oxydation des ions Mn²⁺ entre 1 et 2,5 V / ECS avec une vitesse de balayage de 15 mV / s. Dans tous les cas, la solution électrolytique contient MnSO₄.H₂O et H₂SO₄ (0.3 M chacun) et elle est maintenue à T = 80 °C. Les dépôts obtenus en appliquant les deux premières densités de courant (1,66 et 3,33 mA.cm⁻²) adhèrent fortement à la plaque de titane et sont par conséquent difficiles voire impossibles à récupérer sous forme de poudres. Il est aussi important de souligner que les dépôts de MnO₂ obtenus à température ambiante adhèrent fortement à l'électrode de travail quels que soient la technique électrochimique appliquée et le substrat sur lequel ils sont synthétisés (titane, or, platine et carbone vitreux). Cependant, le dépôt se détache plus facilement en imposant des densités de courant plus élevées. Un autre paramètre, à savoir la durée de synthèse, a été également étudiée. Les poudres de MnO₂ récupérées par ces deux techniques électrochimiques sont sous forme de lamelles très fines de couleur noire légèrement argentée.

III.3.1.1 MnO₂ synthétisé par chronopotentiométrie

Les pesées effectuées sur des échantillons de poudres MnO₂ synthétisées par chronopotentiométrie sur une électrode de titane permettent d'estimer la quantité des poudres de dioxyde de manganèse récupérée en fonction de la densité de courant appliquée et de la

Chapitre III : Electrodpôt, caractérisation et réactivité électrochimique de MnO₂

durée de synthèse imposée. Les poudres de dioxyde de manganèse sont synthétisées en imposant les densités de courants suivantes : $i = 5, 6,66, 8,33$ et 10 mA.cm^{-2} . Chaque essai de durée de synthèse de 10 min est répété 10 fois mais seul un essai est réalisé pour une durée de synthèse d'une heure. Les poudres récupérées sont rincées avec de l'eau déionisée, séchées à température ambiante puis pesées. La masse totale des poudres récupérées augmente avec l'augmentation de la densité de courant appliquée et ce quelle que soit la durée de synthèse comme le montre le Tableau III.1 suivant :

Tableau III.1 : Masse de MnO₂ électrodéposé en fonction de la densité de courant.

Densité de courant / mA.cm^{-2}	Masse de MnO ₂ / g (10 essais, $t = 10 \text{ min/essai}$)	Masse de MnO ₂ / g (1 essai, $t = 1 \text{ h}$)
5	0,5172	0,2626
6,66	0,5377	0,3728
8,33	0,7415	0,4914
10	0,9713	0,5732

Une autre série d'expériences consiste à étudier l'influence du temps de dépôt (10, 30, 60, 120 min) en fixant la densité de courant à 10 mA.cm^{-2} , les résultats sont représentés dans le Tableau III.2. La quantité des poudres récupérées augmente quasi linéairement avec la durée de synthèse.

Tableau III.2 : Masse de MnO₂ électrodéposé en fonction de la durée de synthèse avec $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Temps de dépôt / min	Masse de MnO ₂ / g
10	0,0869
30	0,2825
60	0,5732
120	1,1201

III.3.1.2 MnO₂ synthétisé par voltampérométrie cyclique

Les échantillons de poudres de dioxyde de manganèse caractérisés dans cette partie sont obtenus par voltampérométrie cyclique en imposant 1, 3, 10 et 20 cycles. Les voltampérogrammes enregistrés et représentés sur la Figure III.6 ont tous la même allure avec la présence d'un seul pic d'oxydation dont l'intensité diminue au-delà du premier cycle, (Figure III.6 (b), (c), et (d)). Cette diminution également observée sur une électrode de platine

[99] est liée probablement au caractère semi-conducteur du MnO₂ déposé à la surface de l'électrode de travail après chaque cycle. La masse totale des poudres récupérées augmente avec le nombre de cycles (voir le Tableau III.3).

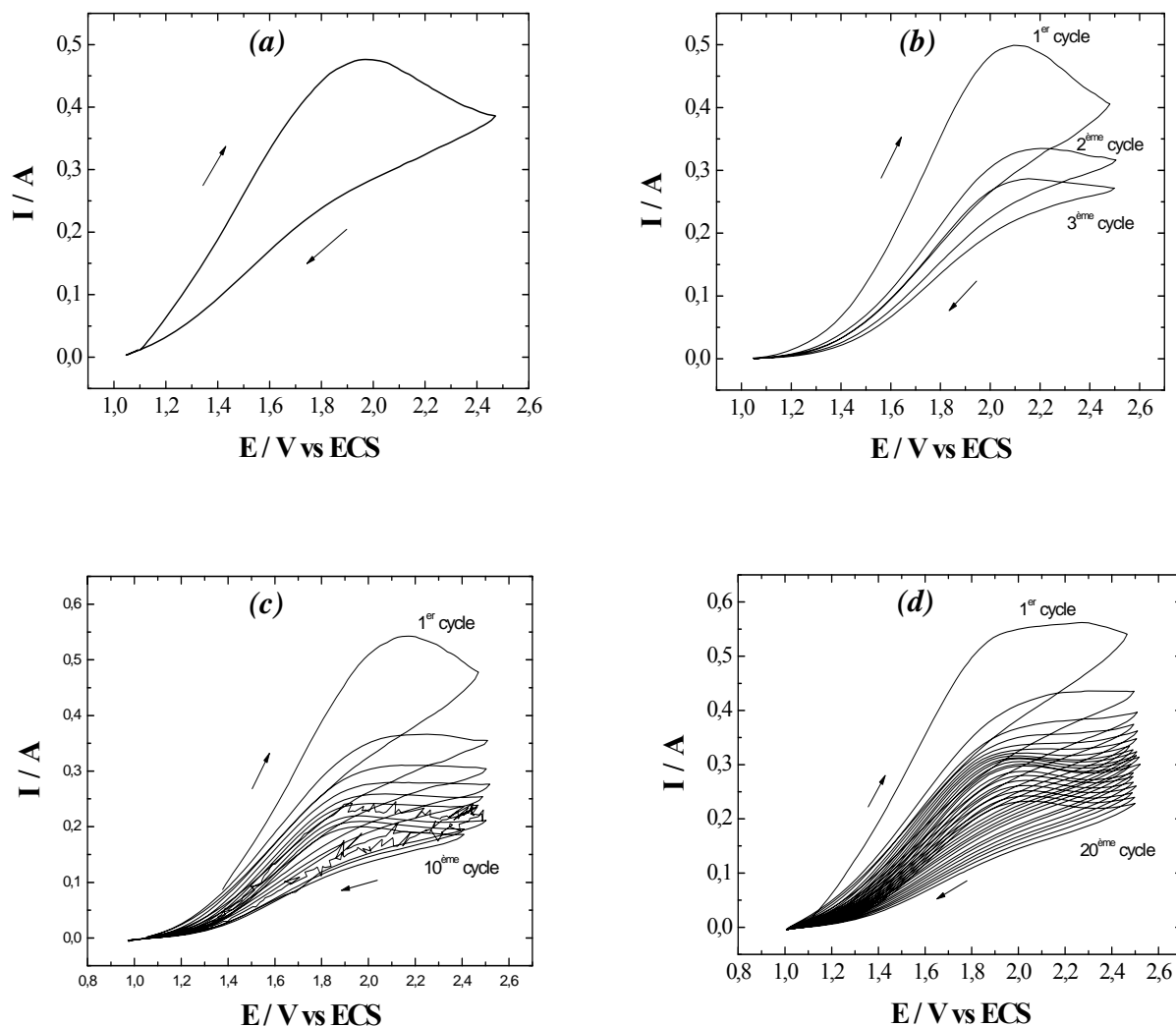


Figure III.6 : Synthèse de MnO₂ par voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane. [MnSO₄.H₂O] = [H₂SO₄] = 0,3 M, T = 80 °C, V_b = 15 mV / s. (a) : 1 cycle, (b) : 3, (c): 10 et (d): 20 cycles.

Tableau III.3 : Masse de MnO₂ récupérée après 1, 3, 10 et 20 cycles.

Nombre de cycles	Masse de MnO ₂ / g
1	0,0240
3	0,0552
10	0,1941
20	1,0136

III.3.2 MEB-EDS

Une caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) a été effectuée sur des poudres de MnO₂ synthétisées sur différents substrats. Dans un premier temps, nous avons caractérisé des échantillons synthétisés sur une électrode de titane par chronopotentiométrie soit en appliquant différentes densités de courant, soit dans des solutions électrolytiques contenant différentes concentrations d'acide sulfurique. Dans un deuxième temps, nous avons analysé d'autres poudres de dioxyde de manganèse synthétisées par la même technique mais sur d'autres substrats (or ou carbone vitreux) afin d'étudier l'influence du substrat sur la morphologie des poudres. Enfin, nous avons caractérisé des poudres synthétisées par une autre technique, à savoir la voltampérométrie cyclique, et comparé les images MEB obtenues pour les poudres synthétisées sur des électrodes de titane et de platine.

III.3.2.1 Influence de la densité de courant

La Figure III.7 regroupe les images MEB de quelques échantillons de MnO₂ synthétisés par chronopotentiométrie sur une plaque de titane dans une solution contenant MnSO₄.H₂O et H₂SO₄ à 0,3 M à 80 °C. Pour une variation de densité de courant anodique allant de 5 à 30 mA.cm⁻², une morphologie similaire représentant des regroupements de particules en forme d'aiguilles de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres de longueur est observée sur l'ensemble des échantillons. Un examen approfondi de ces images permet de déceler une diminution du diamètre de ces aiguilles de MnO₂ de 30 nm à 10 nm environ (ainsi peut-être qu'une transition morphologique aiguille-rose des sables) lorsque la densité de courant appliquée augmente 5 à 30 mA.cm⁻².

L'analyse EDS de ces poudres réalisée sur un de ces échantillons révèle la présence d'oxygène et de manganèse avec un rapport d'environ 2:1 indiquant que la nature de la poudre est le dioxyde de manganèse (voir Figure III.7 (d)). Une quantité négligeable de soufre présente sur le spectre est issue des sulfates de la solution électrolytique (SO₄²⁻).

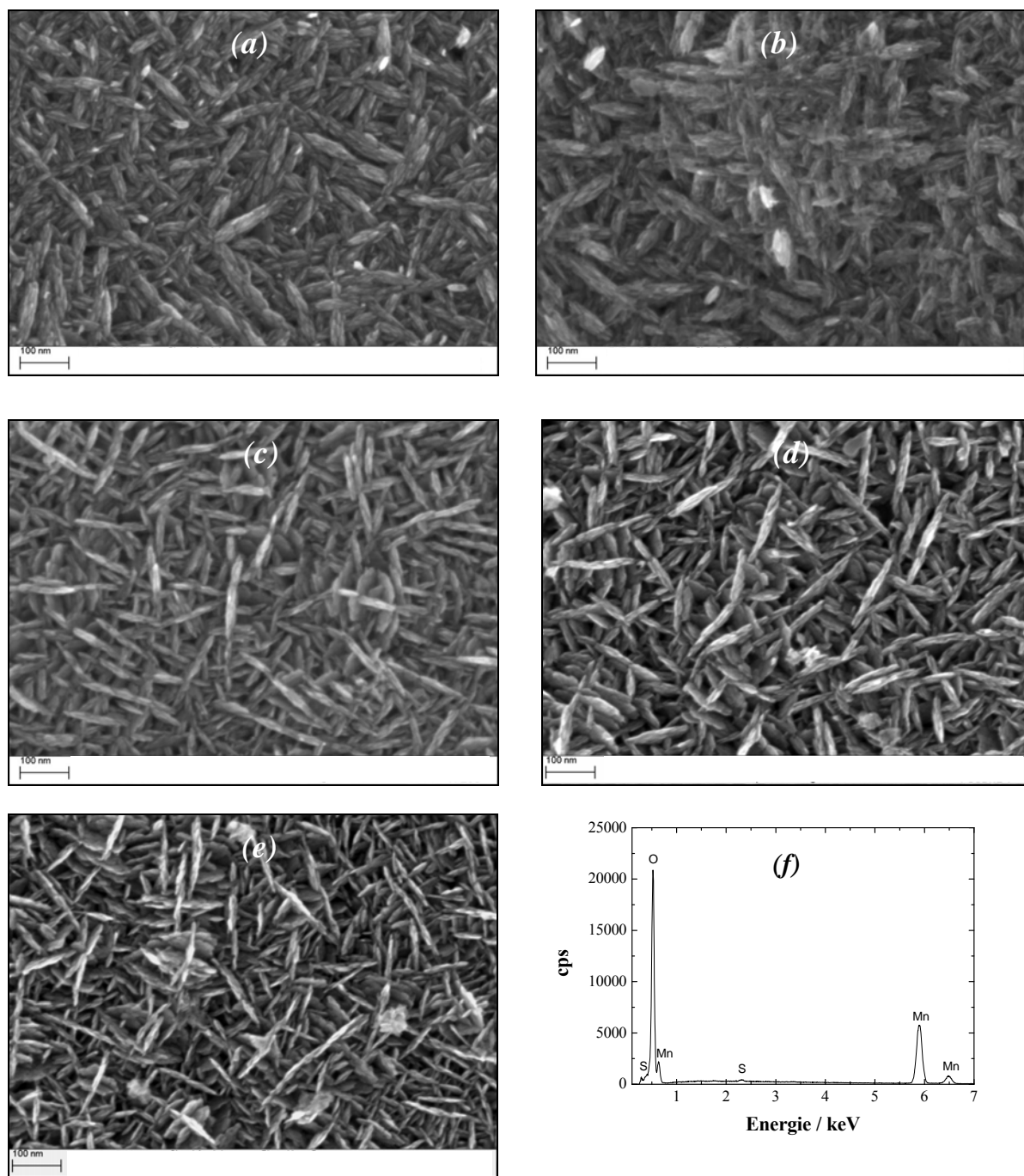


Figure III.7 : Images MEB des poudres MnO_2 obtenues par chronopotentiométrie (a) : 5, (b) : 6,66, (c) : 8,33, (d) : 10, (e) : 30 mA / cm^2 . (f) : Analyse EDS de l'échantillon (d). $[MnSO_4.H_2O] = [H_2SO_4] = 0,3 M$, $t = 15 min$, $T = 80^\circ C$ (solution non dégazée).

III.3.2.2 Influence de l'acide sulfurique

L'effet de la concentration de l'acide sulfurique sur la morphologie des poudres obtenues est illustré sur la Figure III.8. Les poudres analysées sont synthétisées par chronopotentiométrie sur une plaque de titane dans une solution contenant $MnSO_4.H_2O$ à 0,3

80

M et une concentration de H₂SO₄ plus élevée de 1 M. En comparant l'image MEB de la Figure III.7 (a) à celle de la Figure III.8 (a) obtenue dans les mêmes conditions de concentration de MnSO₄.H₂O et de densité de courant (5 mA.cm⁻²), nous constatons que les aiguilles de l'échantillon synthétisé à 1 M de H₂SO₄ sont plus fines et plus lisses que celles obtenues à 0,3 M de H₂SO₄. Un effet similaire bien que moins évident est observé par comparaison des Figures III.7 (d) et III.8 (a) correspondant à des échantillons de poudres synthétisées avec une densité de courant de 10 mA.cm⁻². Quelles que soient les conditions de synthèse (densité de courant ou pH), des analyses par EDS ont montré que la composition chimique de ces poudres n'est pas modifiée. Comme déjà suggéré par la comparaison des images III.7 (a) et III.7 (d), celle des images III.8 (a) et III.8 (b) semble indiquer qu'une augmentation de la densité de courant entraîne à nouveau une transition morphologique aiguille-rose des sables ou tout au moins une transition aiguille-plaquette.

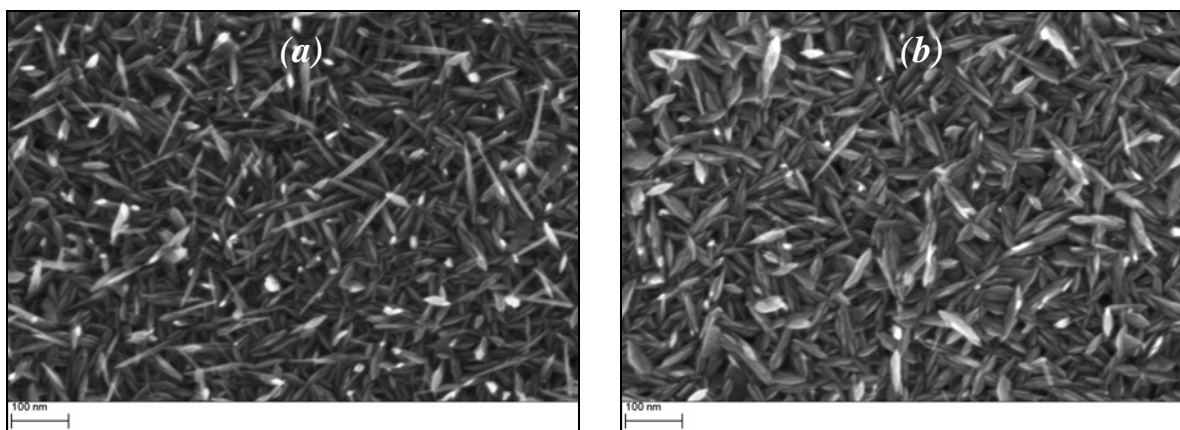


Figure III.8 : Analyse MEB des poudres MnO₂ obtenues par chronopotentiométrie sur une électrode de titane (a) : $i = 5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ et (b) : $i = 10 \text{ mA} / \text{cm}^2$. $[\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 0,3 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$, $t = 15 \text{ min}$, $T = 80^\circ\text{C}$ (solution non dégazée).

III.3.2.3 Influence de la technique de dpôt et du substrat

La voltampérométrie cyclique est autre technique électrochimique pouvant être utilisée pour synthétiser de la poudre de dioxyde de manganèse. Elle est utilisée ici sur une électrode de titane dans le domaine d'oxydation des ions Mn²⁺ entre 1 et 2,5 V / ECS (comme dans la Figure III.6) dans une solution contenant 0,3 M de MnSO₄.H₂O et de H₂SO₄ à T = 80 °C avec une vitesse de balayage de 15 mV / s pendant 5 cycles. L'allure des voltampérogrammes est similaire à celle de la Figure III.6. La morphologie et la composition chimique de la poudre

produite par cette technique sont représentées sur la Figure III.9 (a) et (b) respectivement. Elles sont identiques à celles obtenues sur des poudres produites par chronopotentiométrie avec la même composition de la solution électrolytique (voir Figure III.7 (a) par exemple). Il est important de mentionner qu'une morphologie similaire est également obtenue dans les mêmes conditions opératoires en imposant 3, 10 ou 20 cycles même s'il faut observer que les aiguilles produites acquièrent un aspect de plus en plus régulier et lisse lorsque le nombre de cycle augmente.

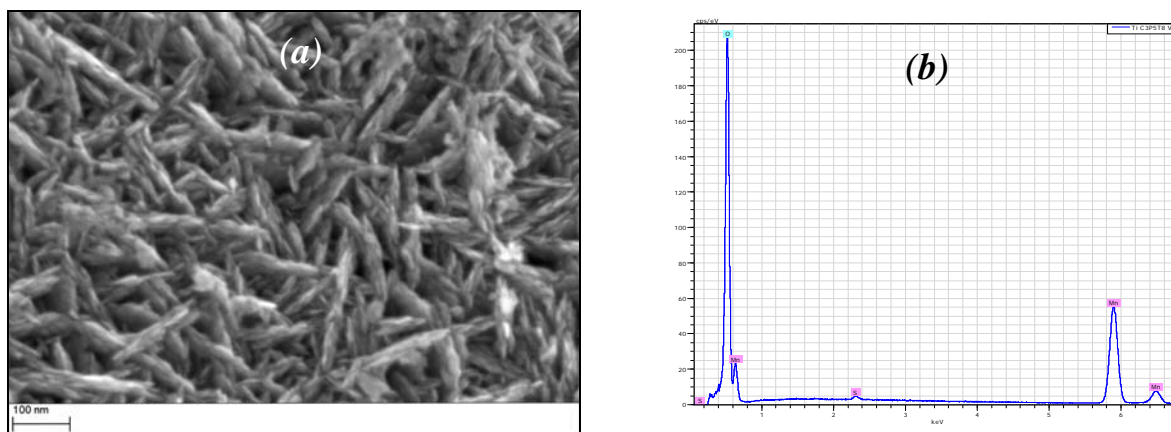


Figure III.9 : (a) : Analyses MEB des poudres de MnO_2 obtenues par voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane (5 cycles, $V_b = 15 \text{ mV} / \text{s}$, $[MnSO_4.H_2O] = [H_2SO_4] = 0,3 \text{ M}$, $T = 80^\circ\text{C}$) et (b) : son analyse EDS (solution non dégazée).

En revanche, il faut noter que les synthèses par voltampérométrie cyclique de poudres de dioxyde de manganèse sur une plaque d'or (voir Figure III.10 (a)) et sur un disque de platine (voir Figure III.10 (b)) conduisent à une morphologie un peu différente de celles observées jusqu'à présent (Figure III.11 (a) et (b) respectivement), notamment celle obtenue sur l'électrode de platine. Toutefois l'analyse EDS des ces échantillons (voir Figure III.11 (c) et (d)) révèle une composition chimique similaire à celle obtenue sur des échantillons synthétisés par chronopotentiométrie (Figure III.7 (f) par exemple)

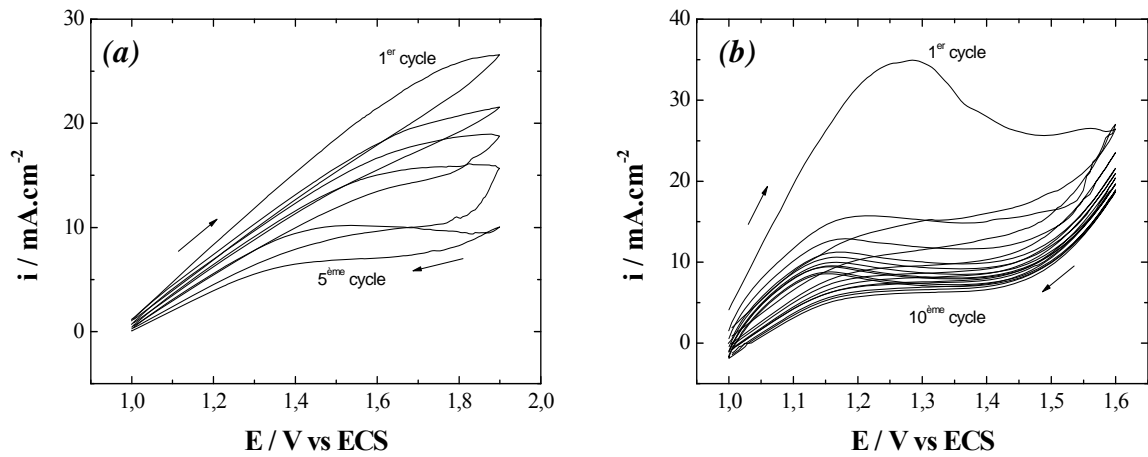


Figure III.10 : Synthèse de MnO_2 par voltampérométrie cyclique ($V_b = 10 \text{ mV} / \text{s}$) sur des électrodes (a) : d'or (5 cycles) et (b) : de platine (10 cycles) dans une solution contenant 0,3 M de $MnSO_4 \cdot H_2O$ et de H_2SO_4 à $T = 80^\circ C$.

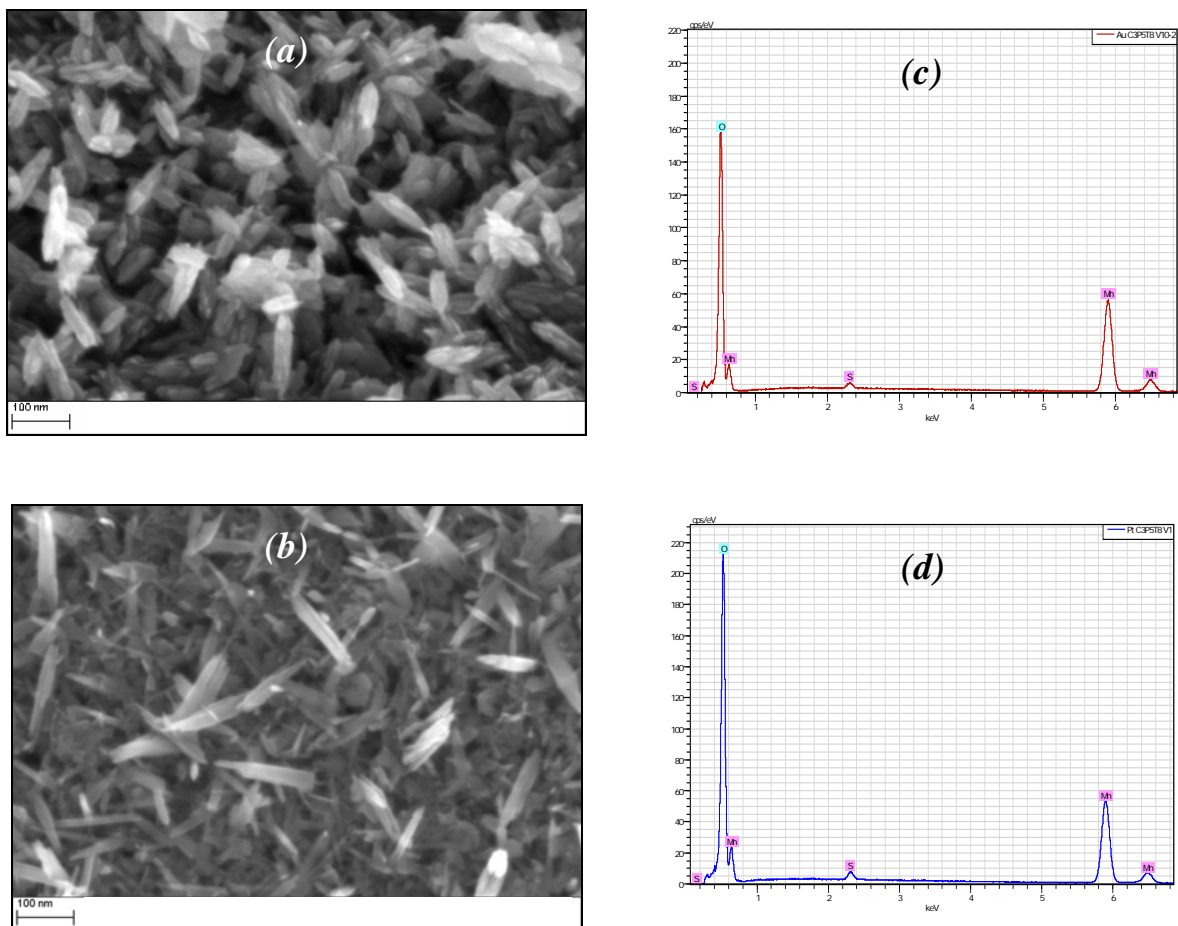


Figure III.11 : Analyses MEB des poudres MnO_2 obtenues par voltampérométrie cyclique sur des électrodes (a) : or (5 cycles) et (b) : en platine (10 cycles). $V_b = 10 \text{ mV} / \text{s}$, $[MnSO_4 \cdot H_2O] = [H_2SO_4] = 0,3 \text{ M}$, $T = 80^\circ C$) et analyse EDS (c) : de l'échantillon (a) et (d) : de l'échantillon (b) (solution non dégazée).

Les images MEB et les analyses par EDS d'échantillons de poudres de MnO_2 synthétisées par chronopotentiométrie sur des électrodes d'or (Figure III.12 (a) et (c) respectivement) et de carbone vitreux (Figure III.12 (b) et (d) respectivement) révèlent une morphologie et une composition chimique identiques à celles représentée sur les Figures III.7 (d) et (f) respectivement correspondant à la poudre de dioxyde de manganèse synthétisée sur une électrode de titane par la même technique et avec la même solution électrolytique de synthèse. Donc, la nature du substrat (titane, or ou carbone vitreux) utilisé pour la synthèse électrochimique du dioxyde de manganèse n'a pas d'influence significative sur sa structure et sa composition.

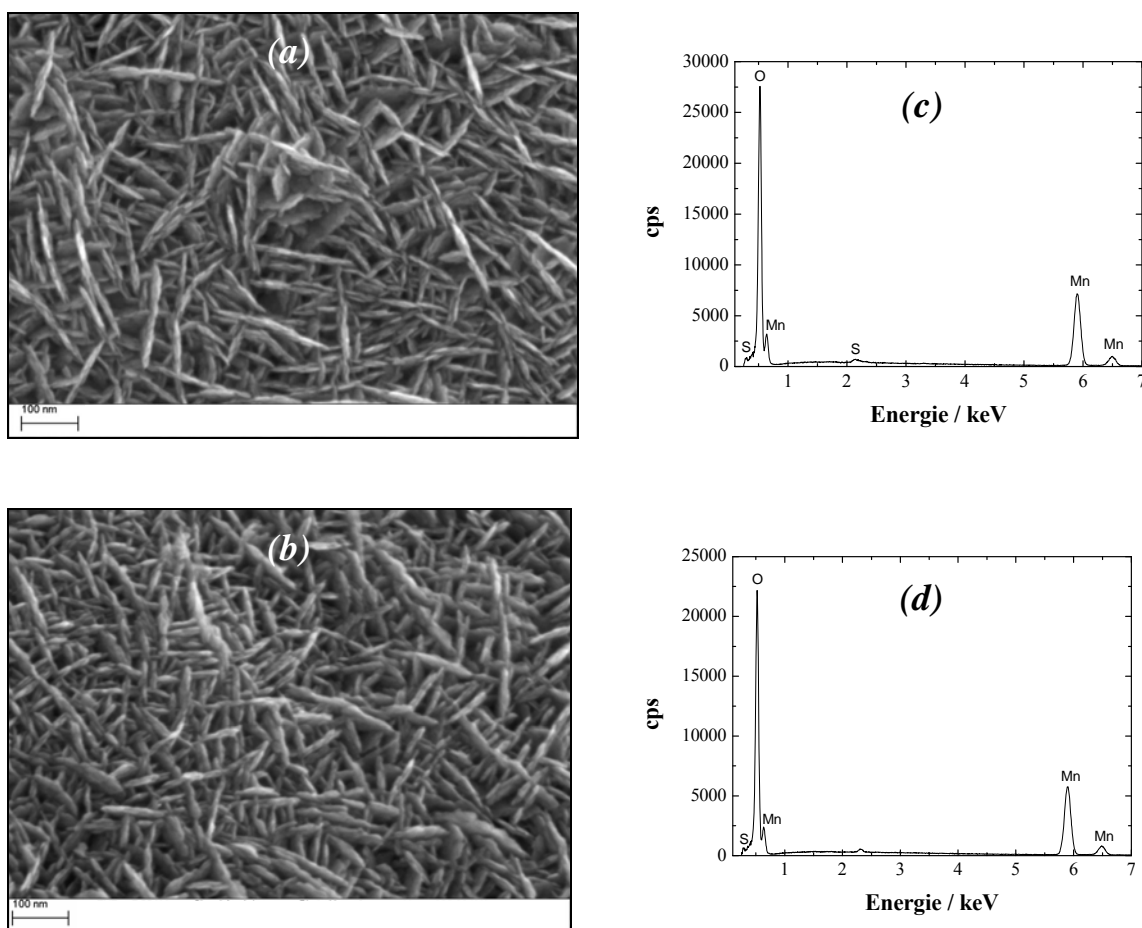


Figure III.12 : Analyses MEB des poudres MnO_2 obtenues par chronopotentiométrie sur des électrodes (a) : or ($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$) et (b) : carbone vitreux ($i = 30 \text{ mA.cm}^{-2}$) et analyse EDS (c) : de l'échantillon (a) et (d) : de l'échantillon (b). $[MnSO_4.H_2O] = [H_2SO_4] = 0,3 \text{ M}$, $t = 15 \text{ min}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

III.3.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée pour identifier la variété cristallographique des poudres de dioxyde de manganèse synthétisé par les techniques électrochimiques utilisées. Pour ce faire, nous avons analysé six échantillons pour lesquels les spectres Raman correspondant sont représentés sur la Figure III.13. Les spectres (a), (b), (c) de la Figure III.13 représentent des poudres obtenues par chronopotentiométrie sur les électrodes titane, or et platine en imposant une densité de courant $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ durant 15 min. Ceux montrés sur la Figure III.13 (d), (e), (f) correspondent à des films de dioxyde de manganèse synthétisés par voltampérométrie cyclique avec $V_b = 15 \text{ mV / s}$ et un cycle sur les mêmes électrodes (titane, or et platine respectivement) dans le domaine d'oxydation des ions Mn^{2+} [1 – 2,5 V / ECS] pour l'électrode de titane (Figure III.13 (e)), [1 – 1,8 V / ECS] pour l'électrode d'or (Figure III.13 (f)) et [1 – 1,6 V / ECS] pour l'électrode de platine (Figure III.13 (g)). Notons que ces films synthétisés à 80 °C se détachent facilement par rapport à ceux synthétisés à 21 °C qui adhèrent fortement à la surface de l'électrode de travail. L'étude de ces films comme matériaux sensibles au pH est développée dans le chapitre IV.

Les propriétés structurales des matériaux d'électrode constituent l'un des aspects importants dans la conception des piles. Un examen attentif des résultats publiés précédemment à la suite de différents travaux montre une discordance sur les spectres Raman des oxydes de manganèse [195,206]. La particularité générale des caractéristiques vibratoires est la faible activité Raman des dioxydes de manganèse. MnO₂ a été révélé inactif en Raman par Strohmeier et Hercules [207] et Kapteijn *et al.*, [208] alors que Gosztola et Weaver [209] et Bernard *et al.* [210] ont rapporté des spectres bien définis de cet oxyde. La technique Raman a été utilisée dans une configuration microscopique pour l'étude des spectres vibrationnels de MnO₂ et l'influence de la longueur d'onde d'excitation laser sur les spectres Raman a été également étudiée par Buciuman *et al.* [206]. Les divergences concernant les spectres vibrationnels des échantillons MnO₂ est principalement due à la caractérisation structurale pauvre des différentes phases étudiées.

Les nombres d'onde des spectres Raman de quelques échantillons de la littérature et de nos échantillons sont illustrés dans le Tableau III.4 ci-après.

Chapitre III : Electrodepôt, caractérisation et réactivité électrochimique de MnO₂

Tableau III.4 : Nombres d'onde (ν en cm^{-1}) des spectres Raman de quelques échantillons d'oxydes de manganèse.

Echantillon	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7	ν_8	Référence
β -MnO ₂	760	659	-	534	-	-	-	-	[211]
α -MnO ₂	-	630	580	510	389	-	-	180	[211]
β -MnO ₂	750	667	-	530	-	-	-	-	[212]
α -MnO ₂	753	634	574	512	386	330	-	180	[212]
γ -MnOOH	734	623	558	530	398	360	266	-	[212]
β -MnO ₂	757	630	582	518	390	330	-	186	[213]
Ramsdellite	776	650	576	523	490	392	-	-	[210]
γ -MnOOH	-	620	555	528	388	358	-	-	[210]
Ramsdellite	740	680, 630	580	518	-	-	294	143	[195]
γ -MnO ₂	745	646	575	522	492	375	261	-	[195]
MnO ₂ type- birnessite (MnO _{1,86} .0,6H ₂ O)	730	646	575	506	485	-	296	-	[196]
MnO ₂ type- birnessite	-	640	575	500	400	-	-	-	[214]
Poudre MnO ₂ /Ti	-	644	574	517	470	369	282	-	Nos
Film MnO ₂ /Ti	-	650	573	519	-	-	284	-	échantillons
Poudre MnO ₂ /Au	-	651	574	514	-	-	277	-	
Film MnO ₂ /Au		650	575	511	-	380	280	-	
Poudre MnO ₂ /Pt	-	653	574	523	-	-	280	-	
Film MnO ₂ /Pt		653	574	515	-	-	278	-	

Les spectres Raman de la Figure IV.13 montre trois bandes Raman plutôt bien définies et apparaissant respectivement à ν_2 , ν_3 et ν_4 . Les autres bandes Raman ν_5 , ν_6 et ν_7 sont soit indécélables soit larges et d'intensité plus faibles. Les bandes ν_2 et ν_3 dominent clairement les

spectres dont ν_3 est la plus intense. D'après le tableau III.4, les valeurs de ces nombres d'onde nous permettent d'écarter les variétés α - et β - de dioxyde de manganèse [211-213] ainsi que γ -MnOOH [210,212]. Ils correspondent mieux à ceux observés pour γ -MnO₂, une variété cristallographique connue résultant d'une intercroissance aléatoire de pyrolusite dans la structure ramsdellite [1,195,210]. Il a été démontré que la bande ν_7 située à 294 cm⁻¹ apparaît uniquement dans le spectre Raman de la ramsdellite [195], les valeurs comprises dans l'intervalle [277 – 284 cm⁻¹] obtenues à partir de nos échantillons suggèrent qu'ils peuvent être attribués à la ramsdellite. Cette bande est également observée dans le cas de γ -MnO₂ avec un taux d'intercroissance de la pyrolusite dans la structure de la ramsdellite $P_r = 34\%$ [195] et dans le cas du dioxyde de manganèse de type birnessite (MnO_{1,86}.0,6H₂O) [196], mais pas dans celui du spectre Raman de la ramsdellite obtenue par Bernard *et al.* [210]. D'après ces auteurs, le MnO₂ peut être décrit par les trois bandes ν_2 , ν_3 et ν_4 alors que les autres bandes ne sont pas toujours détectées. De plus, le même spectre de la ramsdellite peut être exploité pour le matériau γ -MnO₂. Julien *et al.* [195-196] ont montré que les bandes appartenant à la gamme 500 – 700 cm⁻¹ sont considérées comme une caractéristique propre de γ -MnO₂ confirmant ainsi les résultats de Bernard *et al.* [210]. En parallèle, les bandes ν_2 , ν_3 et ν_4 correspondant à nos échantillons peuvent être attribuées à γ -MnO₂ avec $P_r = 34\%$ [195]. Par conséquent, nos échantillons peuvent être constitués de la ramsdellite mélangée avec du γ -MnO₂. Néanmoins, une comparaison précise des nombres d'onde identifiés ν_2 , ν_3 et ν_4 de nos spectres avec ceux rapportés pour la birnessite (MnO_{1,86}.0,6H₂O) synthétisée par la méthode sol-gel [196] et par réduction des ions MnO₄⁻ dans une solution aqueuse contenant du KMnO₄ et des nanotubes de carbone (MnO₂/CNT) [214] révèle des similitudes frappantes, ce qui fait du dioxyde de manganèse de type birnessite une autre variété possible pour tous nos échantillons de dioxyde de manganèse.

D'après ces observations, nous suggérons que toutes les poudres et tous les films synthétisés par chronopotentiométrie et par voltampérométrie cyclique respectivement sur les substrats de titane, or et platine sont constituées de MnO₂ de type-birnessite ou un mélange de γ -MnO₂ avec ramsdellite quels que soient la technique et le substrat utilisés.

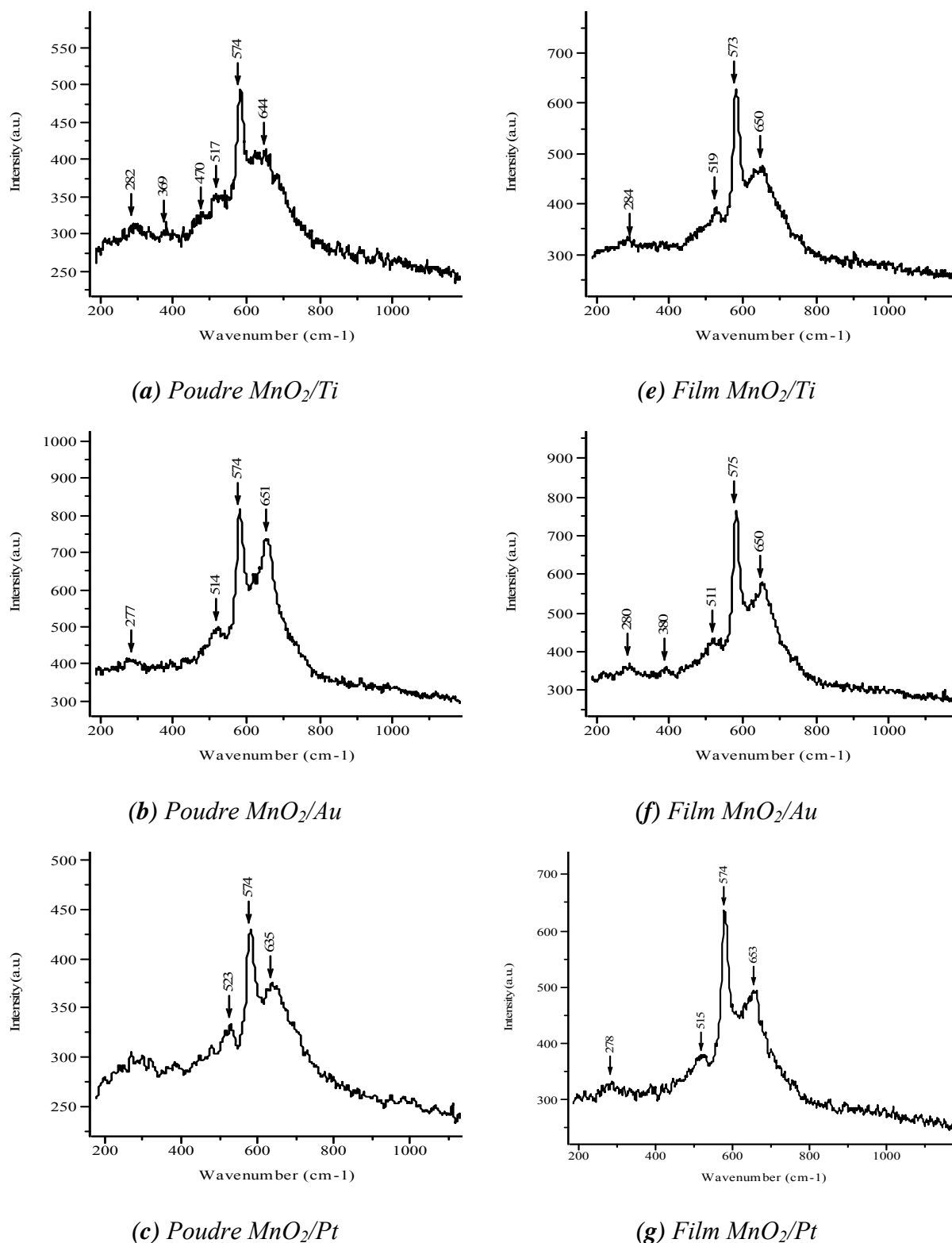


Figure III.13 : Spectroscopie Raman des poudres de MnO_2 synthétisées par chronopotentiométrie sur les électrodes (a) : Ti, (b) : Au, (c) : Pt et des films de MnO_2 synthétisés par voltampérométrie cyclique sur les électrodes (e) : Ti, (f) : Au, (g) : Pt, $[MnSO_4 \cdot H_2O] = [H_2SO_4] = 0,3 M$, $T = 80^\circ C$.

III.3.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée afin de compléter les résultats de la spectroscopie Raman. La Figure III.14 (a) présente des diffractogrammes similaires sur des poudres de MnO₂ synthétisées par chronopotentiométrie sur des électrodes de titane, or et platine (échantillons (a), (b) et (c) de la Figure III.13). L'analyse a révélé la présence de ϵ -MnO₂ sur les poudres récupérées sur platine et titane. Le diffractogramme de la poudre récupérée sur l'électrode d'or présente un pic supplémentaire à $\sim 21^\circ$.

La Figure III.14 (b) regroupe les diffractogrammes des poudres de dioxyde de manganèse synthétisées sur une électrode de titane par chronopotentiométrie en variant la densité de courant appliquée (5, 10 et 30 mA / cm²) et la durée de synthèse (10 min, 15 min, 1h) et par voltampérométrie cyclique en utilisant la même composition de la solution électrolytique. Les spectres présentent des similitudes avec les pics des diffractogrammes de la poudre MnO₂/Ti de la figure III.14 (a) dont la variété cristallographique est le ϵ -MnO₂.

Comme décrit précédemment dans le Chapitre I, ϵ -MnO₂ et γ -MnO₂ sont considérées comme les variétés les plus actives électrochimiquement à cause de leurs défauts de structure et leur stœchiométrie qui leur confèrent un bon comportement électrochimique. La structure de γ -MnO₂ est basée sur une intercroissance entre les formes pyrolusite et ramsdellite de dioxyde de manganèse [90], alors qu'il a été proposé que ϵ -MnO₂ correspond à une répartition plus aléatoire des cations Mn⁴⁺ dans les sites octaédriques MnO₆, [91]. Chabre et Pannetier [1] ont montré que les deux formes γ - et ϵ -MnO₂ dérivent de la structure ramsdellite et diffèrent par la quantité des défauts cristallographiques présents.

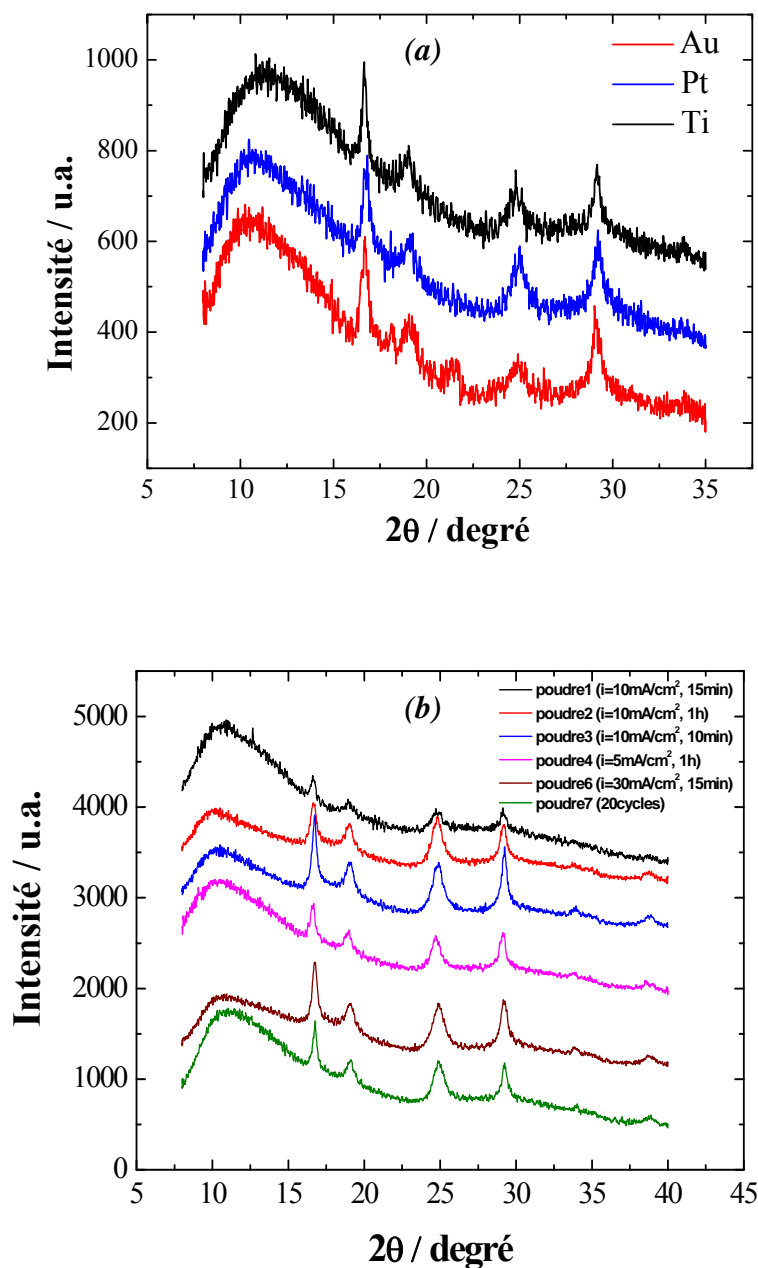


Figure III.14 (a) : DRX des poudres MnO_2/Ti des échantillons (a), (b), (c) de la Figure III.13

(b) : Analyse DRX des poudres synthétisées dans $[MnSO_4.H_2O]=[H_2SO_4]=0,3\text{ M}$, $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ par :

chronopotentiométrie : poudre 1 ($i = 10\text{ mA / cm}^2$, $t = 15\text{ min}$)

poudre 2 ($i = 10\text{ mA / cm}^2$, $t = 1\text{ h}$)

poudre 3 ($i = 10\text{ mA / cm}^2$, $t = 10\text{ min}$)

poudre 4 ($i = 5\text{ mA / cm}^2$, $t = 1\text{ h}$)

poudre 6 ($i = 30\text{ mA / cm}^2$, $t = 15\text{ min}$)

voltampérométrie cyclique : poudre 7 ($V_b = 15\text{ mV / s}$, $[1 - 2,5\text{ V / ECS}]$, 20 cycles)

III.4 Comportement électrochimique des poudres MnO₂ dans KOH (1 M)

L'étude de la réactivité des poudres de dioxyde de manganèse est réalisée sur des poudres synthétisées sur des électrodes de titane (Ti) et de carbone vitreux (GC) par chronopotentiométrie dans une solution contenant 0,3 M de MnSO₄.H₂O et de H₂SO₄ à 80 °C en appliquant une densité de courant $i = 10 \text{ mA / cm}^2$ (pour l'électrode Ti) et $i = 30 \text{ mA / cm}^2$ (pour l'électrode GC) pendant 15 min. L'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence du vieillissement de ces poudres dans le milieu alcalin KOH (1 M) sur leur réactivité électrochimique en utilisant des mesures d'impédance dans la gamme de fréquence 100 kHz à 10 mHz à raison de dix points par décade tracées avant et après leur vieillissement par voltampérométrie cyclique. Pour ce faire, nous avons utilisé comme électrode de travail une microélectrode à cavité (MEC) dans laquelle est introduite la poudre de dioxyde de manganèse et une grille de platine comme contre-électrode. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode ECS.

III.4.1 Poudre MnO₂/Ti

III.4.1.1 Influence de la vitesse de balayage

Les courbes de voltampérométrie cyclique obtenues à l'aide d'une MEC chargée de poudre MnO₂/Ti à différentes vitesses de balayage dans le milieu KOH (1 M) sont présentées sur la Figure III.15. Les voltampérogrammes obtenus ont la même allure pour les différentes vitesses de balayage appliquées. Un seul pic de réduction est visible à 10 mV / s dont l'intensité augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Un second pic de réduction apparaît pour les vitesses de balayage 100 et 200 mV / s. Le premier pic de réduction est moins important à 400 mV / s et tend à disparaître au delà de cette vitesse de balayage, l'intensité du deuxième pic de réduction augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

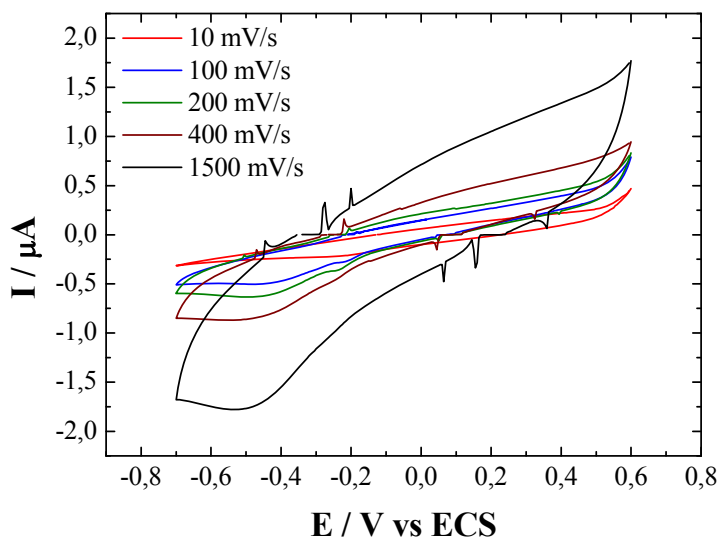


Figure III.15 : Courbes de voltampérométrie cyclique de la poudre MnO₂/Ti à différentes vitesses de balayage dans le milieu KOH (1 M).

Le mécanisme de décharge de MnO₂ dans la solution alcaline KOH (1 M) basé sur les travaux de Kozawa *et al.* [127-132] et de plusieurs auteurs [1,133-152] repose sur un processus de réduction de MnO₂ en MnOOH où un électron du circuit externe est inséré dans la structure du dioxyde de manganèse pour réduire un ion Mn⁴⁺ en Mn³⁺. Pour maintenir un équilibre de charge structurale, une molécule d'eau présente à l'interface dioxyde de manganèse-électrolyte se dissocie pour fournir un proton qui est inséré à l'intérieur de la structure et un ion OH⁻ qui reste dans l'électrolyte. Ce mécanisme d'insertion électron-proton est donné par la réaction (I.15). D'autres travaux ont attribué le mécanisme de décharge de MnO₂ dans KOH (1 M) à deux réactions qui se produisent simultanément, à savoir, la réduction de MnO₂ et la réduction d'oxygène [82-85,215].

III.4.1.2 Influence du nombre de cycles

L'influence du nombre de cycles sur la réactivité de la poudre MnO₂/Ti par voltampérométrie cyclique est étudiée pour un nombre de cycles allant de 1 à 10 cycles à différentes vitesses de balayage (10 à 1500 mV / s) (Figure III.16). Cette figure montre que les voltampérogrammes ont la même allure en fonction du nombre de cycles.

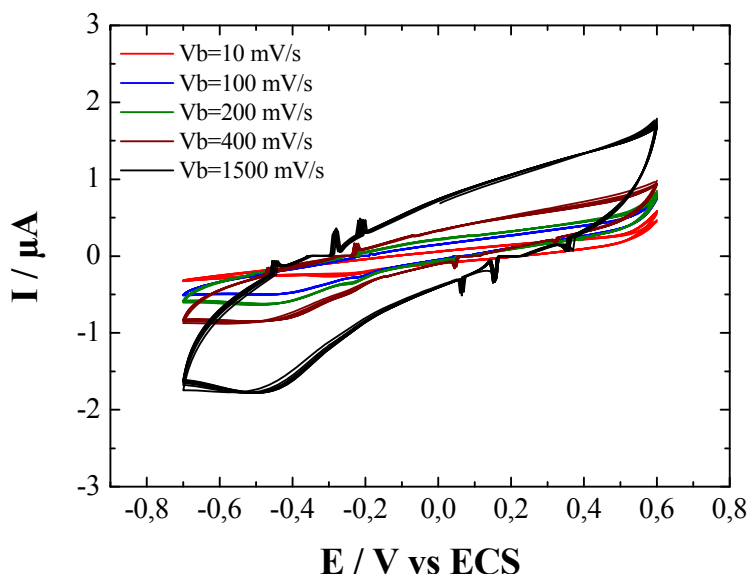


Figure III.16 : Courbes de voltampérométrie cyclique de la poudre MnO_2/Ti en milieu KOH (1 M), 10 cycles consécutifs pour chacune des vitesses de balayage (10, 100, 200, 400, 1500 mV / s).

Les tracés des charges anodiques et cathodiques en fonction du nombre de cycles à différentes vitesses de balayage montrent que la charge cathodique (Figure III.17 (b)) est identique à la charge anodique (Figure III.17 (a)) quel que soit le nombre de cycles pour différentes vitesses de balayage appliquées, ce qui indique que la charge passée durant la réduction est complètement restaurée durant la séquence d'oxydation, à l'exception de la vitesse de balayage de 10 mV / s où Q_a est inférieure à $-Q_c$.

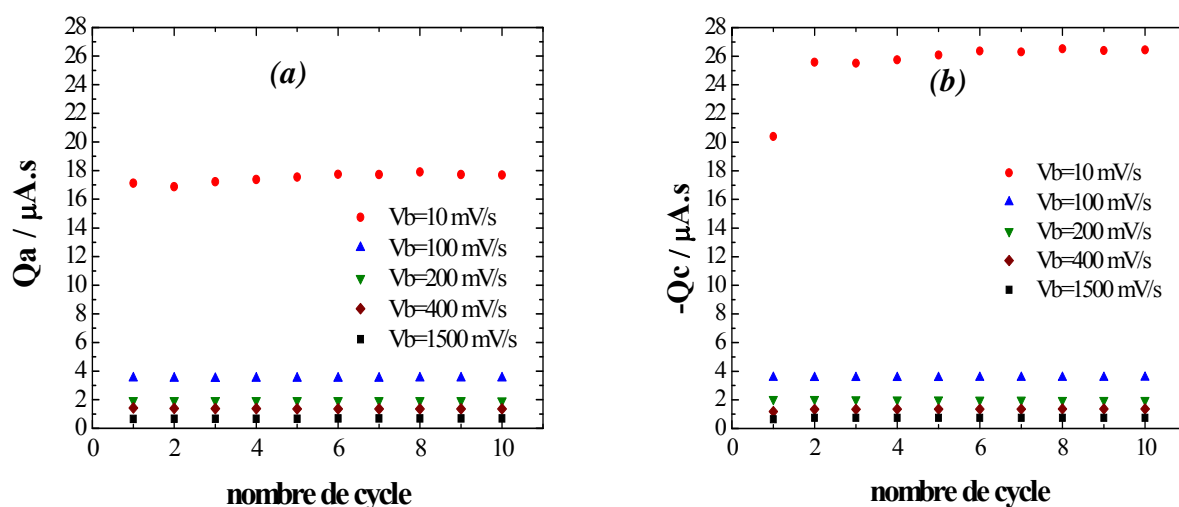


Figure III.17 : Tracés des charges anodiques et cathodiques en fonction du nombre de cycle à différentes vitesses de balayage. (a) : Q_a (b) : $-Q_c$.

III.4.1.3 Caractérisation de la poudre MnO₂/Ti par SIE

Des mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées avant et après vieillissement de la poudre MnO₂/Ti par voltampérométrie cyclique. Les diagrammes dans le plan de Nyquist des données de la SIE et les voltampérogrammes sont représentés sur la Figure III.18 (a) et (b) respectivement. Les diagrammes de la Figure III.18 (a) montrent les mêmes caractéristiques. Ils peuvent être décrits par une boucle haute fréquence (HF) et une droite basse fréquence (BF) reflétant le processus de diffusion de Warburg. La boucle HF est liée au phénomène de transfert de charges en parallèle avec la capacité de double couche, par ailleurs cette boucle légèrement aplatie présente une partie linéaire caractéristique d'un processus diffusionnel d'une électrode poreuse [189].

Le comportement électrochimique de la poudre par son vieillissement dans KOH (1 M) par voltampérométrie cyclique (voir Figure III.18 (b)) correspond à la partie cathodique du voltampérogramme lié à la réaction de réduction de MnO₂ en MnOOH suivant la réaction (I.7). Le diagramme SIE tracé après vieillissement montre une augmentation de la boucle capacitive correspondant à une augmentation de la résistance de transfert de charges qui peut être expliquée par la diminution de la réactivité de cette poudre.

Le diagramme d'impédance de la Figure III.18 (a) réalisé sans vieillissement de la poudre dans KOH (1 M) aéré est comparé à celui effectué dans les mêmes conditions mais en dégazant la solution avec l'azote (N₂). Les résultats représentés sur la Figure III.19 montrent que l'allure des spectres SIE dans les hautes et moyennes fréquences ne varie pas dans les deux milieux. Toutefois, nous observons l'absence de la droite liée au processus de diffusion aux basses fréquences. L'absence de l'oxygène dissous dans KOH (1 M) améliore nettement la réactivité de la poudre MnO₂/Ti. En effet, le diamètre de la boucle HF représentée sur la Figure III.19 se réduit considérablement par rapport à celui obtenu en milieu aéré, ce qui reflète l'augmentation de transfert de charge sur les sites actifs de la poudre MnO₂. Ces résultats confirment que la réduction de MnO₂ dans KOH (1 M) en milieu aéré se déroule en parallèle avec la réduction de l'oxygène dissous. Ces résultats sont également observés sur des poudres MnO₂ synthétisées par voie chimique [82-85].

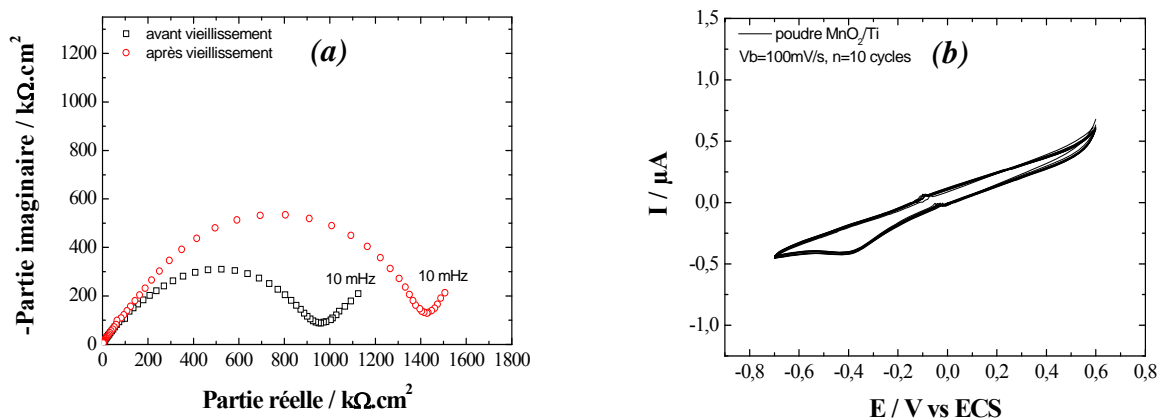


Figure III.18 : Mesures d'impédance électrochimique de la poudre MnO_2/Ti (a) : avant et après 10 cycles de voltampérométrie cyclique (b) : avec $V_b = 100 \text{ mV/s}$, milieu KOH (1 M) aéré.

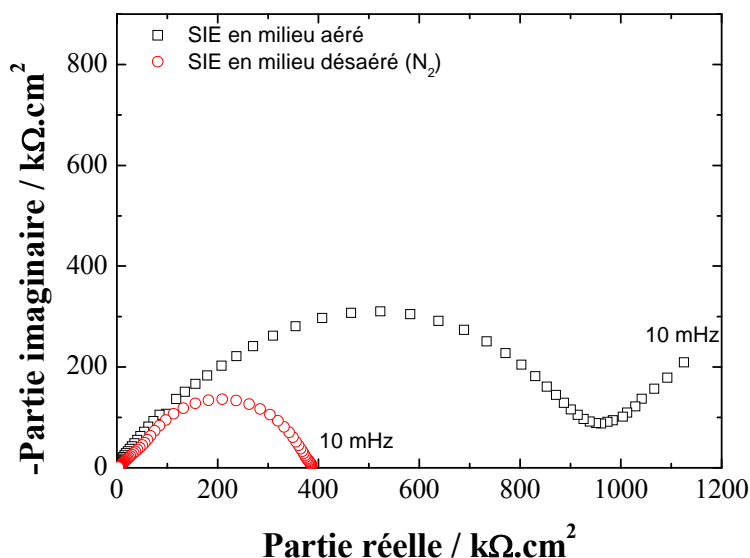


Figure III.19 : Mesures d'impédance électrochimique de la poudre MnO_2/Ti sans vieillissement en milieu KOH (1 M) aéré et désaéré (N_2).

III.4.1.4 Influence du temps d'immersion

L'influence du vieillissement de MnO_2 dans KOH (1 M) sur sa réactivité en fonction du temps d'immersion est étudiée en mesurant les impédances électrochimiques dans la gamme de fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz à raison de dix points par décade. Pour cela, 24 diagrammes sont enregistrés successivement durant près de 20 heures et espacés de 30 min. Trois de ces diagrammes (1^{er}, 12^{ème} et 24^{ème} diagrammes tracés après 30 min, 9 h 40 min et 19 h 40 min respectivement) sont représentés sur la Figure III.20.

Nous constatons sur cette figure que la boucle enregistrée aux moyennes fréquences évolue avec le temps d'immersion de la poudre dans KOH (1 M). Ceci peut être attribué à la diminution des sites actifs de cette poudre. Par conséquent, le vieillissement en fonction du temps d'immersion du dioxyde de manganèse engendre la diminution de sa réactivité dans le milieu KOH (1 M).

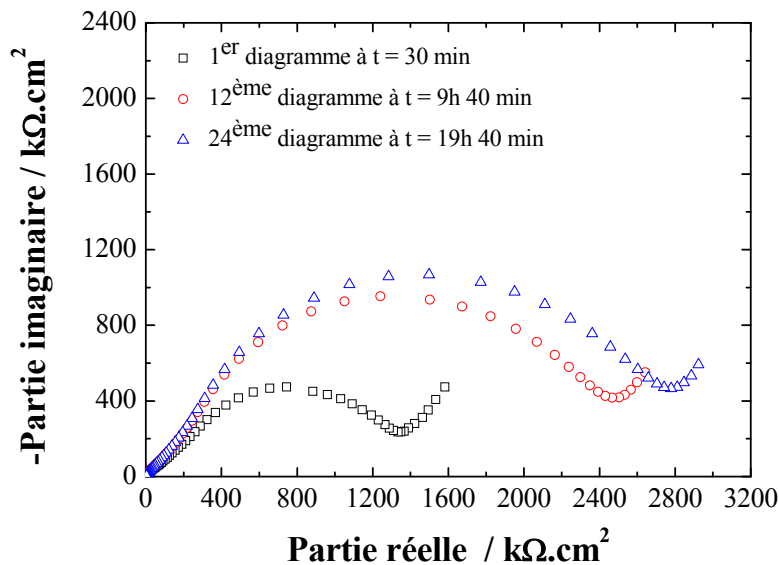


Figure III.20 : Impédances électrochimiques de la poudre MnO₂/Ti mesurées dans KOH (1 M) aéré en fonction du temps d'immersion.

III.4.2 Mélange poudre MnO₂/Ti - noir d'acétylène

Afin d'améliorer la réactivité de la poudre MnO₂/Ti dans KOH (1 M) aéré, du noir d'acétylène (NA) est ajouté à différentes compositions massiques (0, 5, 10 et 20 %). Le comportement électrochimique de ces poudres est étudié par SIE (voir Figure III.21 (a)) réalisée après vieillissement par voltampérométrie cyclique (voir Figure III.21 (b)). Les résultats de cette étude montrent que l'allure des voltampérogrammes et les données de la SIE sont similaires à celles obtenues en absence du noir d'acétylène (Figure III.18). Ces résultats montrent aussi que l'ajout du noir d'acétylène à 5 et 10 % au dioxyde de manganèse améliore légèrement ses performances dans KOH (1 M) en améliorant la conductivité électronique entre les grains de MnO₂. Ceci se traduit par la diminution du diamètre de la boucle capacitive traduisant une augmentation de la réactivité de la poudre MnO₂/Ti. Au-delà de 10 %, le diagramme d'impédance n'évolue plus.

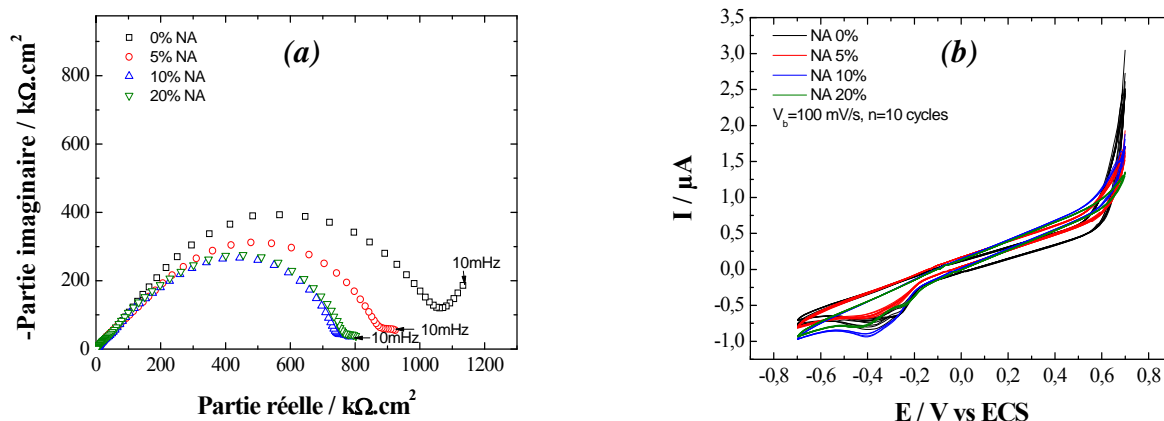


Figure III.21 : Diagrammes SIE du mélange en poudre MnO_2/Ti - noir d'acétylène à différentes compositions (0, 5, 10, 20%) dans KOH (1 M) aéré après vieillissement par voltampérométrie cyclique avec $V_b = 100$ mV/s et $n = 10$ cycles.

III.4.3 Poudre MnO_2/GC

Le comportement électrochimique de la poudre du dioxyde de manganèse synthétisée sur une électrode de carbone vitreux (MnO_2/GC) est étudié dans les mêmes conditions que la poudre MnO_2/Ti en utilisant la MEC. Les spectres SIE obtenus avant et après vieillissement de 10 cycles par voltampérométrie cyclique à 100 mV / s (Figure III.22) sont similaires à ceux obtenus en utilisant la poudre MnO_2/Ti (Figure III.18). Toutefois, la réactivité de cette poudre est faiblement altérée après son vieillissement par rapport à celle de MnO_2/Ti .

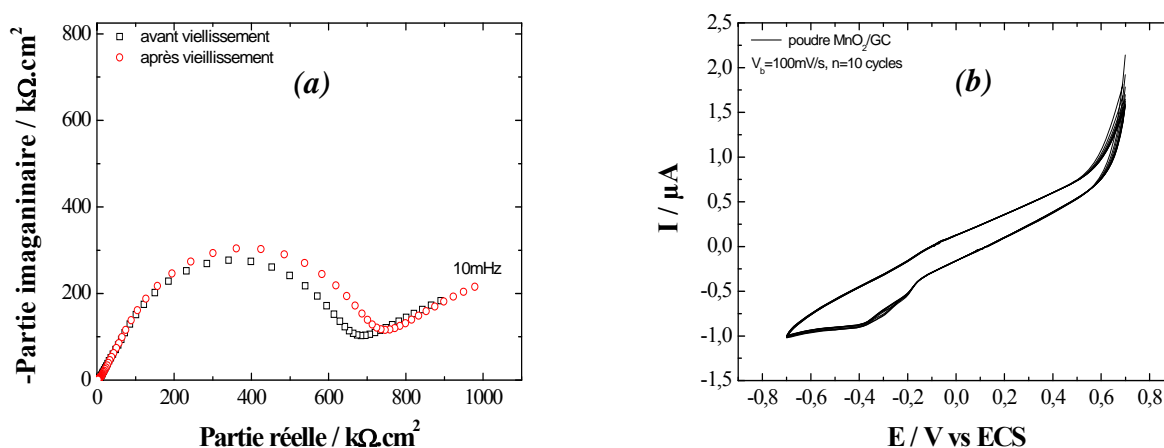


Figure III.22 : Diagrammes d'impédance électrochimique de la poudre MnO_2/GC (a) : avant et après 10 cycles de voltampérométrie cyclique (b) : avec $V_b = 100$ mV/s, milieu KOH (1 M) aéré.

L'étude du comportement électrochimique des autres échantillons de poudres MnO₂/Ti synthétisées par chronopotentiométrie en appliquant différentes densités de courant anodiques et durées de synthèse (poudres 2, 3, 4 et 6 (voir Figure III.14 (b)) et par voltampérométrie cyclique (poudre 7 de la Figure III.14 (b)) a montré que les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus avant et après vieillissement dans KOH (1 M) présentent la même allure. Par conséquent, toutes ces poudres ont le même comportement électrochimique dans KOH (1 M) quelle que soit la technique électrochimique synthèse, la durée de synthèse et l'électrode de travail utilisée (titane ou carbone vitreux). Ces poudres synthétisées par voie électrochimique sont aussi électrochimiquement actives que celles obtenues par voie chimique [82-85] en utilisant le même milieu d'étude et les mêmes techniques électrochimiques de caractérisation (vieillissement par voltampérométrie cyclique, SIE et la MEC comme électrode de travail).

III.5 Conclusion

Au terme de l'étude menée dans ce chapitre, nous pouvons conclure que la procédure de synthèse électrochimique du dioxyde de manganèse proposée en vue de son application comme cathode dans les piles alcalines permet d'obtenir des poudres de dioxyde de manganèse de structure nanométrique. En effet, l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons synthétisés par chronopotentiométrie et par voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane présente des regroupements de particules en forme d'aiguilles nanométriques. Une morphologie similaire est observée sur les poudres synthétisées sur les électrodes d'or, platine et carbone vitreux. La spectroscopie Raman a révélé des spectres appartenant à un mélange γ -MnO₂ - ramsdellite. Le MnO₂ type birnessite (MnO_{1,86}.0,6H₂O) est aussi envisagé. La DRX quant à elle a confirmé la présence de ϵ -MnO₂ sur ces substrats.

La réactivité électrochimique des poudres MnO₂ est étudiée par SIE avant et après vieillissement de ces poudres par voltampérométrie cyclique en milieu alcalin KOH (1 M). D'après les résultats obtenus, la décharge de la poudre MnO₂/Ti dans ce milieu s'effectue suivant un mécanisme d'insertion proton-électron. L'absence de l'oxygène dissous a montré une amélioration de ses performances, ce qui signifie que la réduction de MnO₂ dans KOH (1 M) en milieu aéré se déroule en parallèle avec la réduction de l'oxygène dissous. Cette réactivité est influencée par le vieillissement de ces poudres par immersion de celles-ci en

fonction du temps. L'ajout du noir d'acétylène à 10% à la poudre MnO₂/Ti améliore légèrement ses performances dans KOH (1 M) en augmentant la conductivité électronique entre ses grains.

La caractérisation électrochimique réalisée par les mêmes techniques électrochimiques sur d'autres poudres de MnO₂ obtenues par voie électrochimique en variant les conditions expérimentales a révélé que ces poudres ont le même comportement électrochimique dans KOH (1 M) quelles que soient la méthode de synthèse, la durée de synthèse et l'électrode de travail utilisée (titane ou carbone vitreux).

L'utilisation de la microélectrode à cavité a apporté un élargissement dans l'application des conditions expérimentales et rentre dans la complémentarité des travaux réalisés au laboratoire LTMGP sur l'application du dioxyde de manganèse comme matériau de piles [81-85]. D'après tous ces résultats, un approfondissement de cette étude s'avère nécessaire pour compléter nos investigations et mettre en évidence tous les aspects de ces poudres de dioxyde de manganèse synthétisées dans notre travail en perspective de leur emploi comme cathode dans les piles alcalines.

La complexité du dioxyde de manganèse due à ses variétés non-stoechiométriques, les combinaisons existant entre ses variétés cristallographiques et les propriétés correspondantes offre une gamme étendue d'application à laquelle ce matériau est associé. Certaines conditions de synthèse électrochimiques utilisées dans ce chapitre nous ont permis d'obtenir des films fins de MnO₂ très adhérents à la surface de l'électrode de travail. Ce nouvel aspect de MnO₂ nous a amené à nous intéresser à son application comme capteur pH et à poursuivre notre travail de thèse dans cet axe de recherche. L'originalité d'employer des films à base de dioxyde de manganèse comme capteur pH représente donc le second objectif de notre travail qui est détaillé dans les Chapitres IV et V.

Chapitre IV

Elaboration d'une électrode à base de film

MnO₂/GC sensible au pH

IV.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude du dioxyde de manganèse comme matériau sensible au pH. Cette étude a été menée afin d'apporter une contribution dans l'élaboration des capteurs pH potentiométriques à base d'oxydes métalliques, et plus particulièrement de films de dioxyde de manganèse électrodéposé, car il a été montré que les mesures potentiel-pH décrites dans la littérature sont dans la majorité des cas effectuées sur des poudres de MnO₂, synthétisées par voies chimique, électrochimique ou hydrothermale, qui nécessitent par conséquent un conditionnement délicat avant de pouvoir être utilisées sous forme d'électrode. L'originalité de cette étude réside dans l'élaboration en une seule étape d'une nouvelle électrode sensible au pH. Dans la première partie de ce chapitre, cette méthode d'élaboration hautement reproductible et rapide basée sur l'électrodépôt par chronopotentiométrie de films minces de dioxyde de manganèse adhérents sera développée sur une électrode de carbone vitreux (GC). L'étape suivante consistera à utiliser plusieurs méthodes de caractérisation structurale afin d'identifier la morphologie et la structure de ces films. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude du comportement électrochimique des films MnO₂/GC dans des solutions aqueuses à différents pH. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats des réponses potentiel-pH de ce capteur lors du titrage de l'acide sulfurique par la soude puis lors du titrage inverse qui consiste à effectuer des ajouts de petits volumes d'acide sulfurique à la solution initiale de soude. Cette étude est suivie par une autre réalisée par voltampérométrie cyclique du comportement électrochimique de ce capteur en milieu aqueux acide. Dans un deuxième temps, nous présenterons les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en circuit ouvert dans une solution acide (pH 1,8). Cette étude électrochimique apportera une meilleure compréhension des phénomènes liés à la sensibilité du capteur pH à base de MnO₂/GC et un circuit électrique équivalent sera proposé et exploité.

IV.2 Synthèse électrochimique des films de MnO₂ sur une électrode de carbone vitreux

L'électrodépôt du dioxyde de manganèse peut être réalisé par voltampérométrie cyclique ou par chronoampérométrie à température ambiante (21 ± 1 °C) dans une cellule à trois électrodes avec un disque de carbone vitreux (GC avec $\Phi = 3$ mm) comme électrode de

travail, une grille de platine comme contre-électrode et une électrode au sulfate mercureux saturée en sulfate de potassium comme électrode de référence. La solution électrolytique utilisée lors de l'électrodépôt contient du sulfate de manganèse (II) monohydraté de concentration 0,3 M. Le pH de la solution est ajusté à 1,8 par ajout d'acide sulfurique concentré. Avant de synthétiser les films de MnO₂, un polissage de l'électrode de travail est réalisé en utilisant des papiers abrasifs 2400 et 4000, suivi d'un nettoyage à l'eau bidistillée dans un bain à ultrasons pendant 5 min.

La partie anodique du voltampérogramme représenté sur la Figure IV.1 correspondant à l'électrodépôt de MnO₂ sur l'électrode GC montre un pic d'oxydation à 695 mV / ESS, qui d'après la littérature ne peut être attribué à un seul transfert d'électron entre les ions Mn²⁺ en solution et l'électrode.

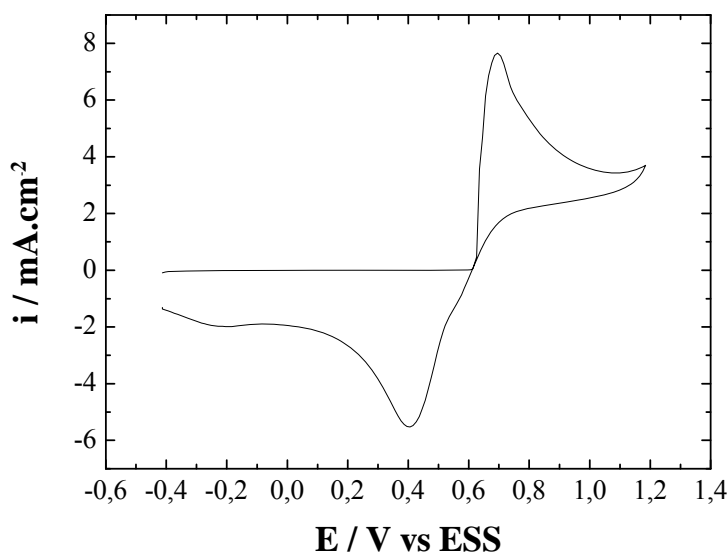
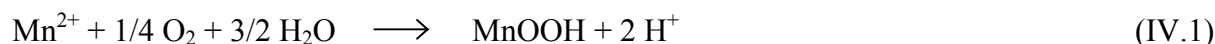


Figure IV.1 : Courbe de voltampérométrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux ($s = 0,07 \text{ cm}^2$) dans 0,3 M de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et H_2SO_4 à $\text{pH} = 1,8$, $V_b = 10 \text{ mV/s}$ et $T = 21^\circ\text{C}$ (solution non dégazée).

Nous rappelons que selon Paul et Cartwright [115] et Petitpierre *et al.* [98], les voltampérogrammes obtenus sur de larges domaines de concentration de Mn²⁺ et de pH ont permis de mettre facilement en avant la réaction (I.2) à pH très acide. Pour des pH plus élevés, ces voltampérogrammes présentent le même aspect que la Figure IV.1. Le pH de synthèse utilisé dans notre étude (1,8) n'est pas suffisamment acide pour éviter la formation de

MnOOH selon la réaction (I.3). En raison de la très faible solubilité de MnOOH, on peut supposer que dès que Mn³⁺ est formé avec une concentration détectable à l'interface, MnOOH précipite et forme un film isolant mince, à travers lequel la diffusion de Mn²⁺ est fortement ralentie et donc le courant acquiert une valeur négligeable. Les formes γ -MnOOH (manganite) et β -MnOOH (feitknechtite) ont également été observées comme produits d'oxydation initiaux du manganèse (III). Les phases MnOOH sont peu solubles en l'absence de forts ligands complexants, ou à moins que le pH soit très faible. Selon Klewicki *et al.* [216], la concentration en solution de Mn³⁺ en équilibre avec γ -MnOOH serait d'environ 10⁻²¹ M à pH 7 et 25 °C, le produit de solubilité, K_{S0}, est d'environ 10⁻⁴². Dès que le potentiel atteint une valeur à laquelle la réaction (I.4) devient quantitative, MnOOH est rapidement transformé en MnO₂ qui est suffisamment bon conducteur électronique pour permettre la réaction (I.2). MnOOH apparaît alors comme un intermédiaire mineur qui ne limite pas le courant. Il faut également souligner que ce potentiel (695 mV / ESS, soit presque 1,1 V / ECS), se trouve être situé sur le pied de la vague d'oxydation de l'eau et / ou de l'activation de la surface de carbone vitreux en l'absence de Mn²⁺. Notons que la production d'oxygène peut produire l'oxydation directe de Mn²⁺ à l'électrode suivant cette réaction:



Ce scénario peut expliquer l'augmentation rapide du courant à 695 mV / ESS. Dans la partie cathodique du voltampérogramme (Figure IV.1), deux pics de réduction sont observés à 406 et -194 mV / ESS. Le moins cathodique est attribué à la réduction de MnO₂ en MnOOH selon la réaction (I.7) et le second pic à la réduction de MnOOH en Mn²⁺ selon la réaction (I.8).

L'électrodépôt du dioxyde de manganèse par voltampérométrie cyclique est également réalisée sur des électrodes d'or (S = 0,196 cm²) et de platine (S = 0,76 cm²) dans les mêmes conditions de synthèse que celles de la Figure IV.1. Les processus d'oxydation des ions Mn²⁺ et de réduction de MnO₂ sont similaires à ceux observés sur la Figure IV.1, avec un potentiel de pic anodique de 1,21 V / ECS pour l'électrode d'or et 1,13 V / ECS pour l'électrode de platine. Ces résultats sont en accord avec les études consacrées à l'électrodépôt du dioxyde de manganèse sur platine [3,67,98-102] et sur or [67,81,103].

Les charges anodique et cathodique du voltampérogramme de la Figure IV.1 sont Q_a = 27 et Q_c = -18 mC. La charge anodique est supérieure à la charge cathodique et pour une

vitesse de balayage de 10 mV / s, le rapport $Q_c / Q_a = 0,67$. D'après [101], cela indique que la couche d'oxyde déposée durant la partie positive du cycle n'est pas complètement réduite durant la partie négative du cycle. Des valeurs de 0,76 et 0,64 sont obtenues pour des vitesses de balayage de 2 et 20 mV / s lors de la voltampérométrie cyclique dans une solution contenant 0,1 M de MnSO₄ et 0,5 M de H₂SO₄ à température ambiante sur une électrode de carbone vitreux ($\Phi = 3$ mm) [111]. Pour une grande vitesse de balayage, la charge passée est faible et la couche de MnO₂ formée est mince, alors qu'à faible vitesse de balayage, la charge passée est plus grande et permet de ce fait le dépôt d'une couche d'oxyde épaisse [217].

Parmi les différentes techniques électrochimiques permettant l'électrodépôt de films minces de MnO₂ très adhérents, la chronoampérométrie a été choisie pour son utilisation facile et rapide. Un chronoampérogramme correspondant au potentiel d'électrodépôt de 695 mV / ESS (qui est la valeur mesurée pour le potentiel de pic anodique sur la Figure IV.1) est représenté dans la Figure IV.2 (a). Après une baisse rapide correspondant au chargement de la double couche et aux processus simultanés de nucléation / croissance du film mince de dioxyde de manganèse, le courant se stabilise valeur non nulle et stable avec une cinétique extrêmement lente (environ deux heures de durée).

Le courant tracé en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps (Figure IV.2 (b)) ne montre pas une relation linéaire unique. En conséquence, le courant mesuré ne suit pas strictement l'équation de Cottrell, comme prévu dans le cas d'une diffusion linéaire semi-infinie. Toutefois, si l'on exclut les quatre premiers points ($t < 4$ s) due à la fois à l'incertitude sur le temps zéro et à l'influence de la chute ohmique et des résistances de transfert de charge, on observe à peu près deux domaines linéaires avec une coupure autour de $t \sim 10^2$ s. Ces deux domaines peuvent refléter pour $t < 10^2$ s, la diffusion dans la phase liquide correspondant à la diffusion Mn²⁺ vers l'électrode (sans agitation) et le deuxième domaine ($t > 10^2$ s), la diffusion de Mn³⁺ dans la phase MnOOH, le courant final stable étant régi par la vitesse de croissance de MnO₂.

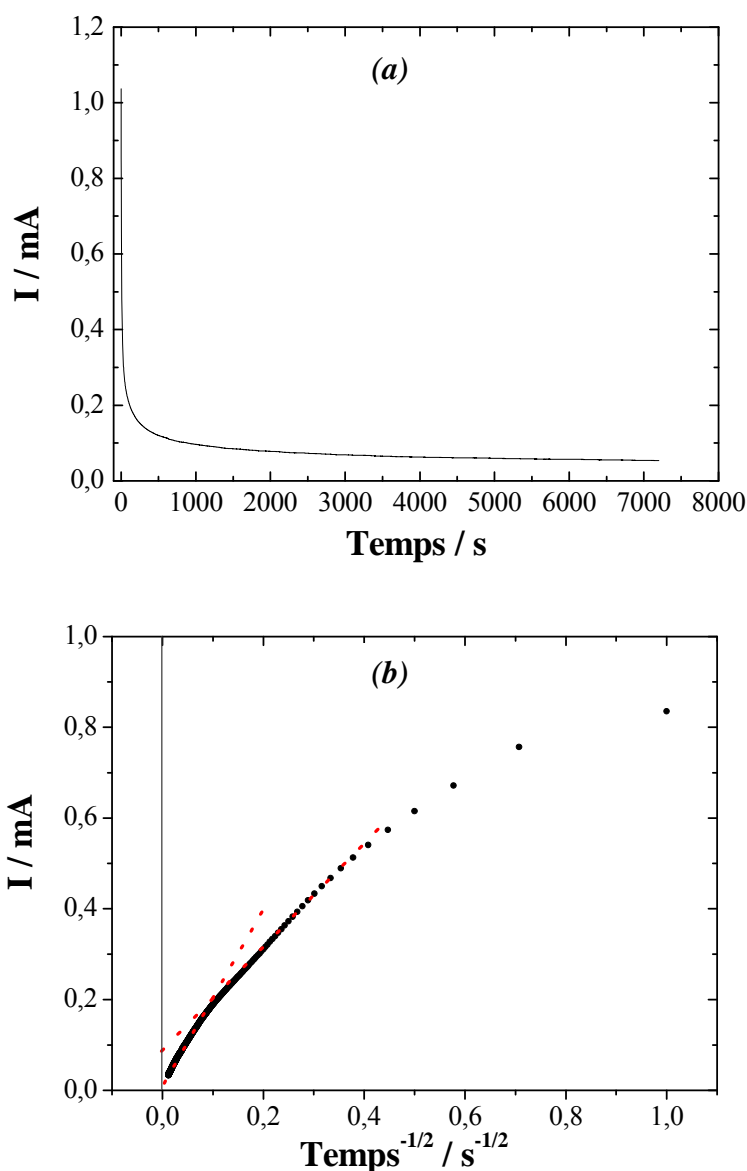


Figure IV.2 (a) : Chronoampérogramme correspondant à l'électrodéposition d'un film de MnO_2 sur une électrode de carbone vitreux ($s = 0,07 \text{ cm}^2$). $E_{\text{appl.}} = 695 \text{ mV} / \text{ESS}$ dans une solution électrolytique contenant $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0,3 \text{ mol/L}$) et H_2SO_4 ($\text{pH} = 1,8$). Temps de dépôt : 2 h à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. (b) : Graphe $I = f(t^{-1/2})$ tracé à partir des données du chronoampérogramme (a).

IV.3 Calcul de l'épaisseur du film MnO_2/GC

IV.3.1 Influence du temps de dépôt

L'épaisseur du MnO_2 électrodéposé a été calculée en utilisant la loi de Faraday et en considérant que le film est compact :

$$e = \frac{Q_a \cdot M_{\text{MnO}_2}}{z \cdot F \cdot s \cdot \rho_v} \quad (\text{IV.2})$$

Dans cette équation, e est l'épaisseur du film, Q_a , la charge coulombienne (C) mesurée en dessous du chronoampérogramme (voir Figure IV.3 (a)), M_{MnO_2} , la masse molaire (86,94 g.mol⁻¹) et ρ_v , la masse volumique (5,026 g.cm⁻³ [218] du dioxyde de manganèse), F , la constante de Faraday (96 485 C.mol⁻¹), s , la surface de l'électrode de travail de GC (0,07 cm²), et z , le nombre d'électrons échangés dans la réaction redox (I.1) qui ici est de 2.

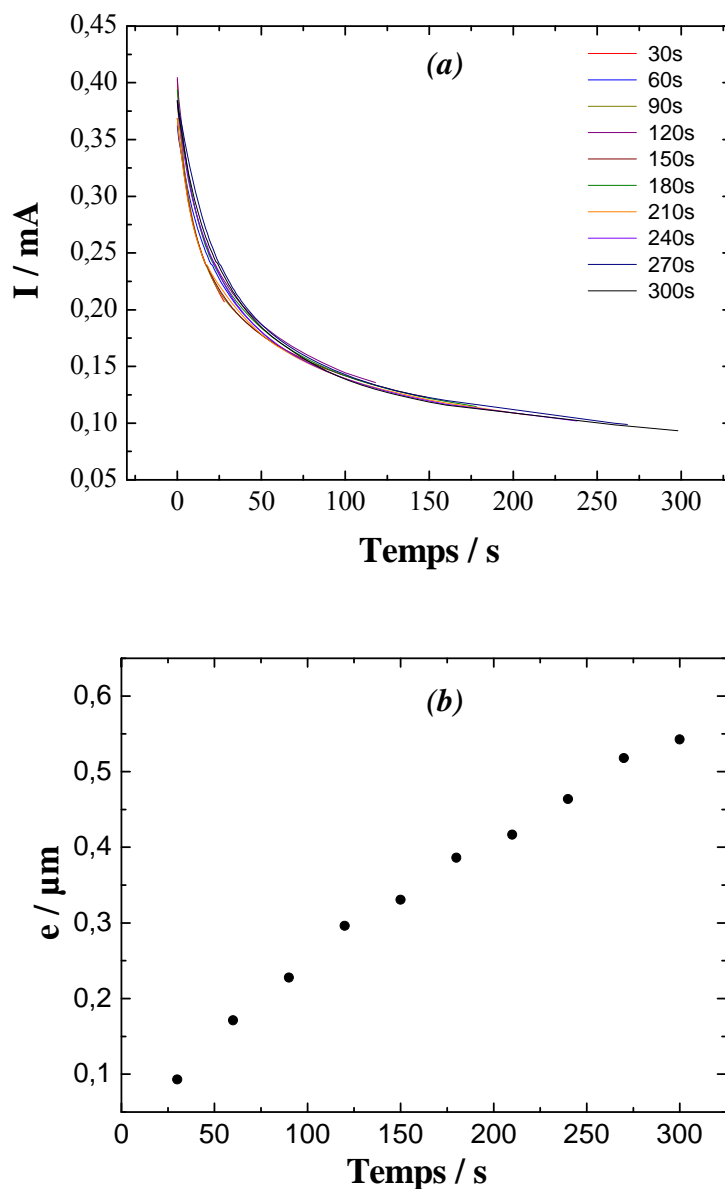


Figure IV.3 (a) : Chronoampérogrammes correspondant à l'électrodéposition d'un film de MnO₂. Même composition de la solution électrolytique que celle donnée dans la légende de la Figure IV.1. Temps de dépôt : 30 à 300 s. $T = 21$ °C. (b) : Épaisseur du film MnO₂ en fonction du temps de dépôt. Les épaisseurs sont calculées à partir des chronoampérogrammes de la Figure IV.3 (a).

Les dépôts obtenus présentent le même aspect noir et homogène. Ces calculs ont conduit à des épaisseurs variant entre 93 nm et 542 nm pour des temps d'électrodépôt variant entre 30 s et 300 s (Figure IV.3 (b)).

IV.3.2 Influence du potentiel appliqué

L'influence du potentiel de dépôt sur l'épaisseur du film de MnO_2 a été étudiée en utilisant des valeurs de potentiel soit inférieures soit supérieures au potentiel de pic anodique (695 mV / ESS) en utilisant un temps de dépôt de 60 s (voir Figure IV.4). Cinq électrodépôts ont été réalisés au maximum pour chaque valeur de potentiel afin de vérifier la reproductibilité de la consommation des charges électriques et des épaisseurs calculées ultérieures. L'épaisseur des films augmente de 40 nm jusqu'à 160 nm lorsque le potentiel de dépôt varie de 625 à 695 mV / ESS. Au-delà de cette seconde valeur, l'épaisseur du film est stable et diminue ensuite légèrement à mesure que le potentiel de dépôt augmente pour atteindre 1086 mV / ESS, potentiel auquel se produit le dégagement d'oxygène.

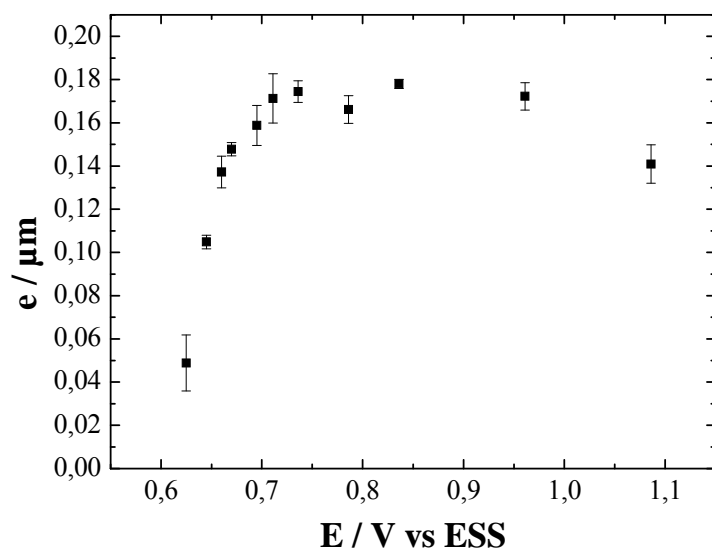


Figure IV.4 : Epaisseur du film de MnO_2 en fonction du potentiel de dépôt. Même composition de la solution électrolytique que celle donnée dans la légende des Figures IV.1 et IV.3. Temps de dépôt 60 s à $T = 21^\circ\text{C}$.

IV.4 Caractérisation morphologique et structurale des films MnO₂

IV.4.1 MEB - EDS

Les films de MnO₂ électrodéposés par chronoampérométrie sur différentes électrodes ont été caractérisés par MEB-FEG. Les images MEB-FEG montrent des films poreux constitués d'ensembles d'aiguilles orientées de façon aléatoire et de structure nanométrique quel que soit le temps de dépôt (30 s (Figure IV.5 (a)), 60 s (Figure IV.6 (a)), ou 300 s (Figure IV.7 (a))). Comme conséquence de cette porosité, il est probable que les valeurs des épaisseurs calculées à partir de l'équation (IV.2) aient été sous-estimées. Pour des temps de dépôt supérieurs à 30 s, des fissures apparaissaient fréquemment sur les films MnO₂ avant et pendant les observations MEB-FEG, probablement en conséquence de l'étape de séchage à l'air ou sous vide. Ceci nous a conduit à n'utiliser que des films minces adhérents de MnO₂ résultant de procédures de dépôt chronoampérométriques de 30 secondes pour réaliser nos investigations sur leur application comme matériau sensible au pH.

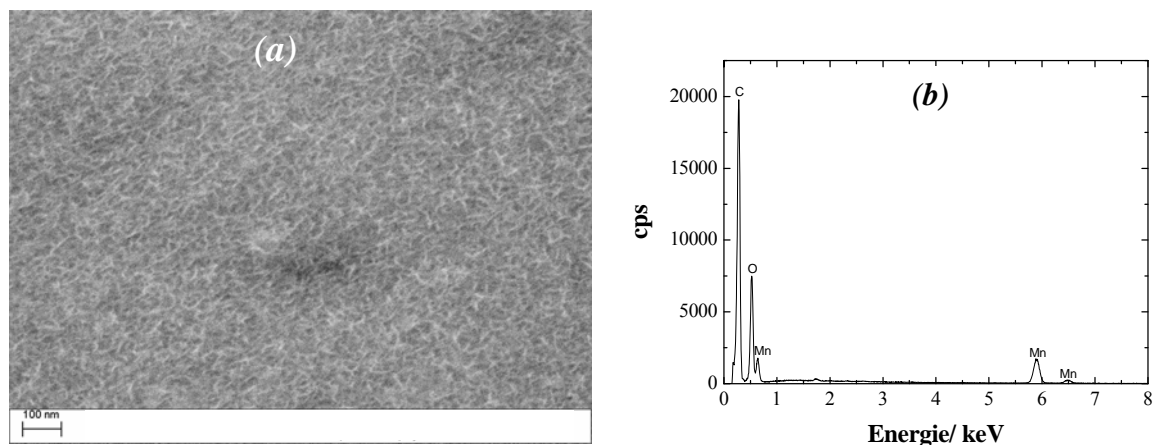


Figure IV.5 (a) : Image MEB-FEG et (b) : Analyse EDS du film de MnO₂ électrodéposé par CA sur une électrode GC ($s = 0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution électrolytique contenant MnSO₄.H₂O (0,3 M) et H₂SO₄ (pH = 1,8). $E_{\text{appl.}} = 0,695 \text{ V / ESS}$, $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$ et temps de dépôt 30 s.

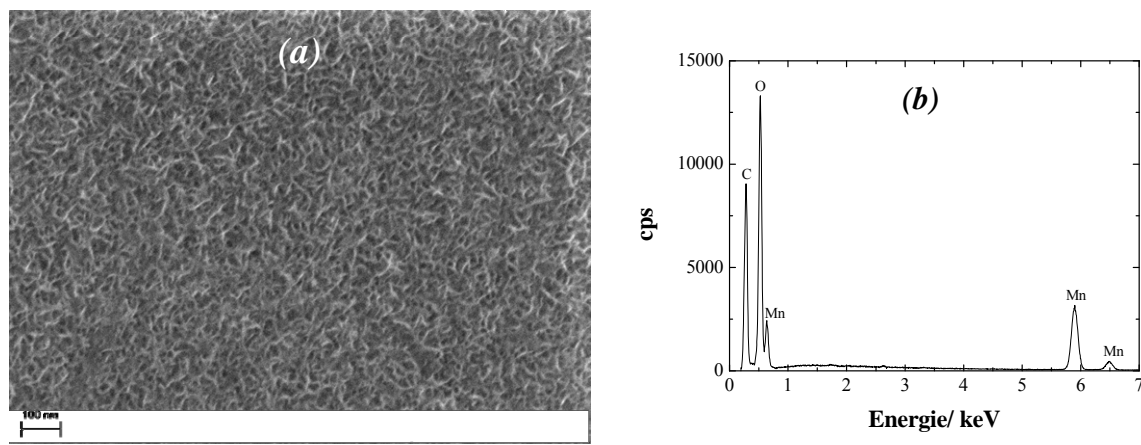


Figure IV.6 (a) : Image MEB-FEG et (b) : Analyse EDS du film de MnO_2 électrodéposé dans la même composition de la solution électrolytique que celle donnée sur la légende de la Figure IV.5. Temps de dépôt : 60 s.

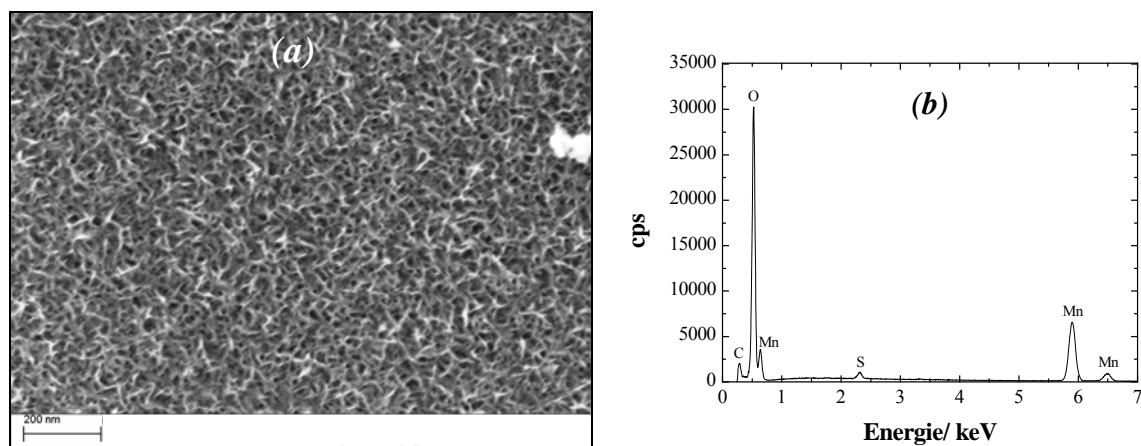


Figure IV.7 (a) : Image MEB-FEG et (b) : Analyse EDS du film de MnO_2 électrodéposé dans la même composition de la solution électrolytique que celle donnée dans la légende de la Figure IV.5. Temps de dépôt : 300 s.

Des trous visibles sur toute la surface du film de MnO_2 recouvrant l'électrode GC sont observés seulement pour un temps de dépôt de 30 s (Figure IV.5 à l'échelle 2 μm), ce qui suggère que cette porosité est liée à l'état de surface du substrat. Afin de vérifier la provenance de ces pores, nous avons mené une expérience qui consiste à analyser par MEB et par AFM deux électrodes nues de carbone vitreux, la première ayant subi un traitement aux ultrasons après un polissage et la seconde sans traitement aux ultrasons. Les images MEB correspondantes illustrées sur la Figure IV.8 montrent que l'état de surface de l'électrode de GC est altéré par le traitement aux ultrasons (Figure IV.8 (a)) provoquant ainsi une porosité uniforme sur toute sa surface, ce qui n'est pas le cas de la seconde électrode de GC (Figure

IV.8 (b)). A titre indicatif, les pores observés présentent une profondeur de 300 nm environ et un diamètre de 1-1,4 μm environ. Il a été rapporté dans la littérature qu'un traitement aux ultrasons de l'électrode de carbone vitreux après polissage provoque l'apparition des micropores à sa surface [219]. Cette porosité est également observée lors d'un prétraitement du carbone vitreux à haute température (400 – 980 °C) dont la taille diminue avec l'élévation de la température augmentant ainsi la surface spécifique du matériau [220]. Une surface de carbone vitreux polarisée par différentes techniques électrochimiques mène aussi à la modification de son état de surface par formation des pores [221-223].

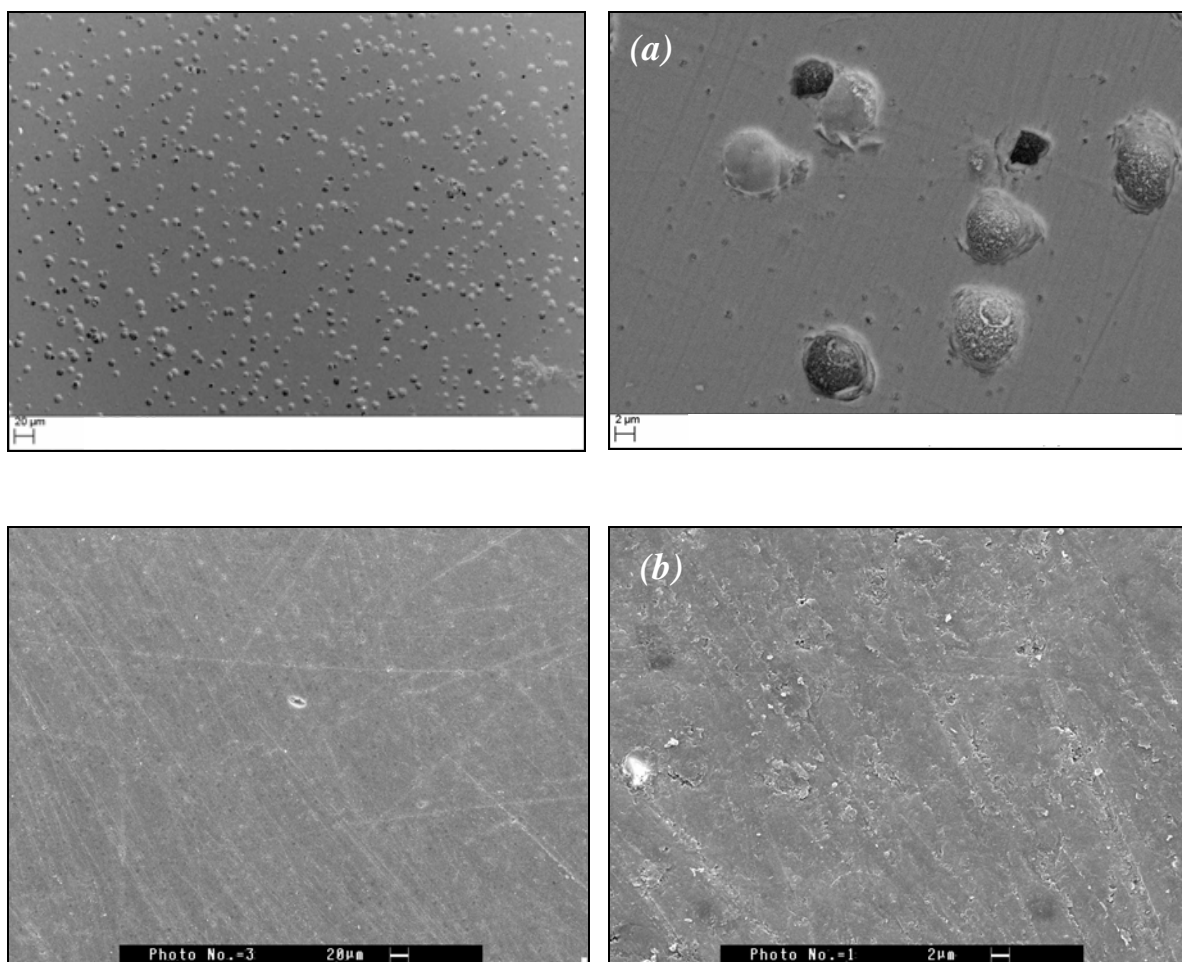


Figure IV.8 : Image MEB-FEG (a) : sur une électrode de carbone vitreux nue traitée aux ultrasons et (b) : sans traitement aux ultrasons

La morphologie des films MnO₂ synthétisés sur d'autres substrats tels que l'or (Figure IV.9) et le platine (Figure IV.10) est similaire à celle observée sur le carbone vitreux (Figures IV.7). L'analyse EDS effectuée sur tous les échantillons a révélé la présence d'oxygène et de manganèse dans ces films avec un rapport d'environ 2:1 (voir Figure IV.5 (b), Figure IV.6

(b), Figure IV.7 (b), Figure IV.9 (b) et Figure IV.10 (b)). Cette analyse révèle également la présence de carbone constitutif du substrat de GC présent sous les films MnO_2/GC dont l'intensité est inversement proportionnelle à l'épaisseur de ces films.

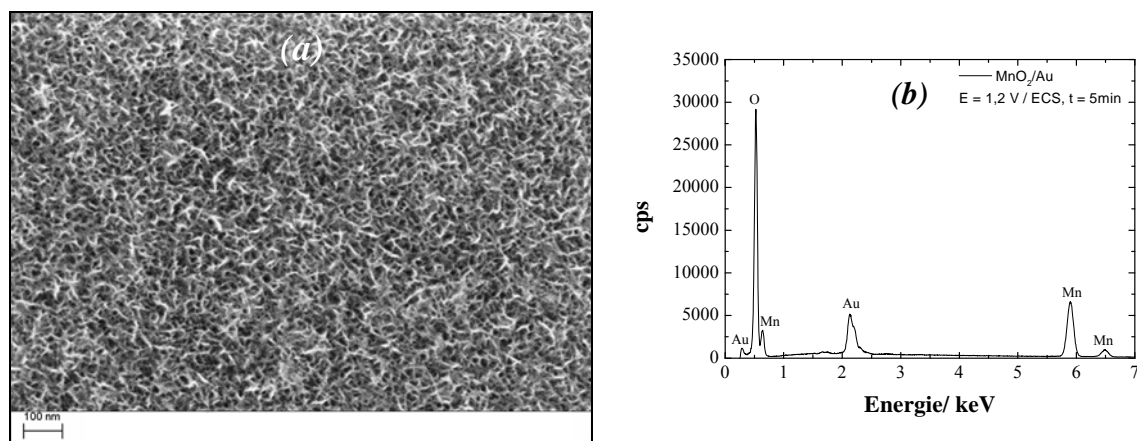


Figure IV.9 (a) : Image MEB-FEG et (b) : Analyse EDS du film de MnO_2 électrodéposé par chronoampérométrie sur une électrode d'or ($s = 0,196 \text{ cm}^2$). Même composition de la solution électrolytique que celle donnée dans la légende de la Figure IV.5. $E_{\text{appl.}} = 1,21 \text{ V} / \text{ECS}$. $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$ et temps de dépôt 300 s.

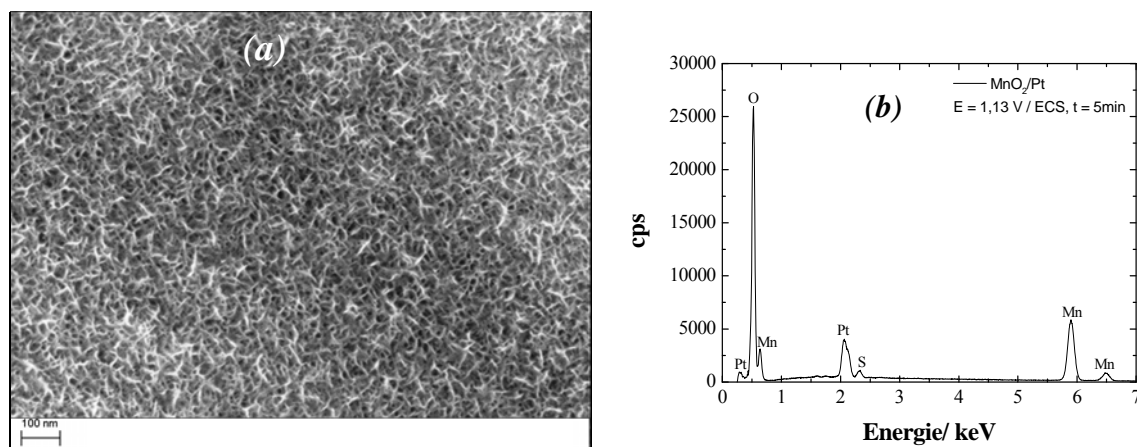


Figure IV.10 (a) : Image MEB-FEG et (b) : Analyse EDS du film de MnO_2 électrodéposé par chronoampérométrie sur une électrode de platine ($s = 0,76 \text{ cm}^2$). Même composition de la solution électrolytique que celle donnée dans la légende de la Figure IV.5. $E_{\text{appl.}} = 1,13 \text{ V} / \text{ECS}$, $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$ et temps de dépôt 300 s.

Le même aspect et la même morphologie sont également observés pour des films de MnO_2 synthétisés par voltampérométrie cyclique et par chronoampérométrie sur une électrode GC en imposant différents potentiels inférieurs et supérieurs à 695 mV / ESS pour un temps de dépôt de 60 s. Néanmoins, l'image MEB du dépôt obtenu à 625 mV / ESS (Figure IV.11

(a)) montre une morphologie différente en forme de pelotes de dimensions nanométriques (diamètre de 200 à 300 nm) réparties de manière homogène et constituées de fines aiguilles (de structure fibreuse). Ces structures peuvent résulter de la phase de nucléation des nanoparticules de dioxyde de manganèse pour ce potentiel imposé. Cette morphologie a déjà été observée sur des films minces et adhérents de MnO₂ de type γ - électrodéposé par coulométrie sur un substrat de carbone vitreux dans une solution aqueuse composée de MnSO₄ et H₂SO₄ de même concentration (0,5 M) à 90 °C. Toutefois la dimension des hémisphères formées est de l'ordre de 2 μ m de diamètre environ [110]. Par ailleurs, l'analyse EDS de ce dépôt (Figure IV.11 (b)) révèle la même composition chimique que les autres films analysés mais avec en plus un pic important dû au carbone en raison de la très faible épaisseur du film.

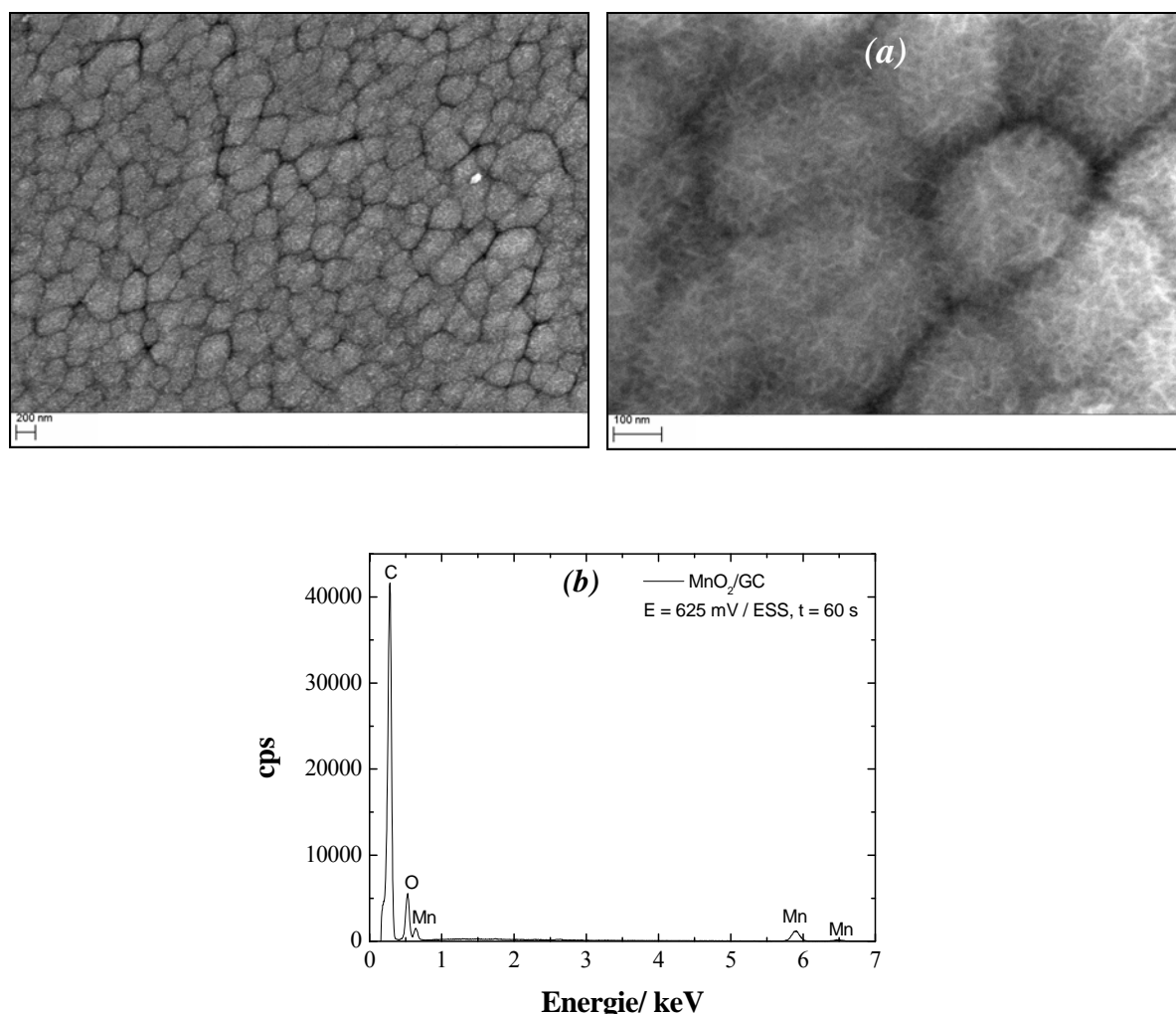


Figure IV.11 (a) : Image MEB-FEG et (b) : Analyse EDS du film de MnO₂ électrodéposé dans une solution électrolytique de même composition que celle donnée dans la légende de la Figure IV.5. $E_{appl.} = 625 \text{ mV} / \text{ESS}$. Temps de dépôt : 60 s.

IV.4.2 CS - AFM

L'analyse AFM en mode current-sensing (CS-AFM) d'un film de MnO_2 électrodéposé par chronoampérométrie sur une électrode de carbone vitreux a été réalisée sous atmosphère N_2 (taux d'humidité = 3,4 %) à l'aide d'une pointe Si/Ti/Pt. Dans un premier temps, plusieurs caractéristiques courant/tension ont été réalisées avec une vitesse de balayage de la tension de 20 V / s sur plusieurs endroits de l'échantillon étudié (Figure IV.12 (a)). Pour ce faire, la pointe AFM conductrice est amenée au contact de l'échantillon avec une force d'appui modeste telle que l'aire de contact pointe/échantillon de MnO_2 peut-être estimée à une dizaine de nanomètres carrés. Cette estimation est assez délicate compte-tenu de la structure poreuse de notre film d'oxyde. Les résultats montrent une variation faible mais évidente du courant en fonction du bias appliqué qui traduit une conductivité électronique de surface faible mais détectable sur toutes les zones testées. Dans un second temps, cette conductivité électronique a été cartographiée par CS-AFM en appliquant un bias de -5,0 V entre la pointe AFM conductrice et l'échantillon. L'image obtenue montre que la conductivité électronique, révélée par des zones sombres, est plutôt homogène à l'échelle nanométrique avec la présence de quelques grains moins conducteurs (voir Figure IV.12 (b)).

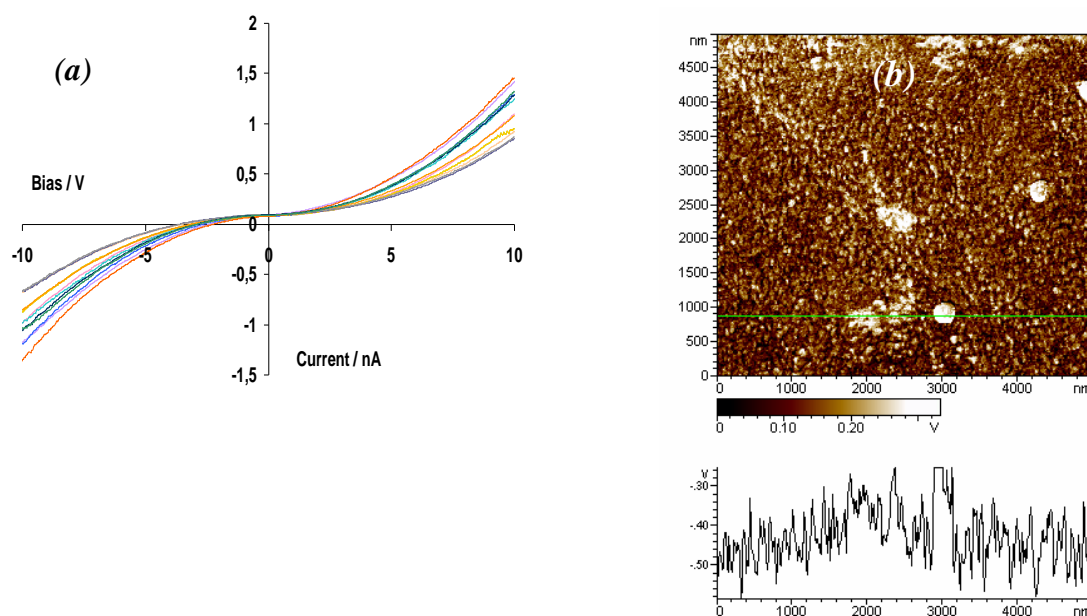


Figure IV.12 (a) : Courbes I-E à différentes positions et sous atmosphère N_2 . (b) : Image de conductivité obtenue par CS-AFM sur un film de MnO_2 électrodéposé par chronoampérométrie sur une électrode de carbone vitreux ($s = 0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution électrolytique contenant $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,3 M) et H_2SO_4 (pH = 1,8). $E_{\text{appl.}} = 695 \text{ mV} / \text{ESS}$, $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$ et temps de dépôt 30 s.

IV.4.3 Spectroscopie Raman

Le spectre Raman de la Figure IV.13 comprend quatre bandes Raman plutôt bien définies apparaissant respectivement à 510, 574, 649 et 731 cm⁻¹, ainsi qu'une cinquième plus large à 294 cm⁻¹. Les bandes à 574 et 649 cm⁻¹ dominant clairement le spectre. Ces valeurs de nombre d'onde nous ont permis d'écarter les variétés α - et β - du dioxyde de manganèse [210,224-226] ainsi que γ -MnOOH [210,225]. Elles correspondent plutôt à celles observés pour γ -MnO₂, une variété cristalline connue pour résulter d'une intercroissance aléatoire de couches de pyrolusite dans une matrice ramsdellite [1,195,210].

Il a été démontré que la bande à 294 cm⁻¹ apparaît uniquement dans le spectre Raman de la ramsdellite pure et non dans celui de γ -MnO₂. En parallèle, les bandes apparaissant à 649 cm⁻¹ dans notre spectre ne peuvent être attribuées qu'à γ -MnO₂ caractérisé par un taux assez élevé de l'intercroissance de la pyrolusite dans la structure de la ramsdellite (P_r). A ce stade, on ne peut que suggérer que nos films minces de MnO₂ peuvent être constitués de ramsdellite pure mélangée avec du γ -MnO₂. Néanmoins, une comparaison précise des nombres d'onde identifiés dans notre spectre avec ceux rapportés pour la birnessite (MnO_{1,86}·0,6H₂O) synthétisée par la méthode sol-gel (506, 575, 646) [196] et par réduction des ions MnO₄⁻ dans une solution aqueuse contenant du KMnO₄ et des nanotubes de carbone (MnO₂/CNT) (pics 500, 575 et 640) [214] révèle des similitudes frappantes, ce qui fait de la birnessite (δ -MnO₂) une autre variété possible pour nos films minces de dioxyde de manganèse.

En tout cas, une conclusion fondamentale est que le film mince obtenu par la technique utilisée est du dioxyde de manganèse et de préférence de la birnessite ou un mélange de γ -MnO₂ avec la ramsdellite.

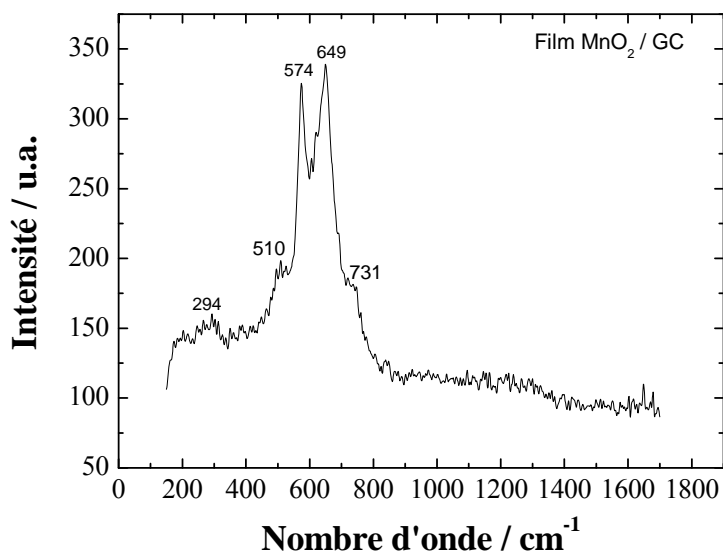


Figure IV.13 : Spectre Raman d'un film de MnO_2 électrodéposé par chronoampérométrie sur une électrode de GC ($s = 0,07 \text{ cm}^2$) dans une solution électrolytique contenant $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,3 M) et H_2SO_4 (pH = 1,8). $E_{\text{appl.}} = 695 \text{ mV} / \text{ESS}$. Temps de dépôt : 300 s. $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ces bandes Raman sont aussi observées sur des films de MnO_2 synthétisés soit par voltampérométrie cyclique soit par chronoampérométrie en imposant des potentiels supérieurs ou inférieurs à 695 mV / ESS ou encore en utilisant d'autres substrats comme l'or (Figure IV.14) ou le platine (Figure IV.15). Ces résultats montrent que la nature du substrat ne semble pas avoir une grande influence sur la structure des films de dioxyde de manganèse.

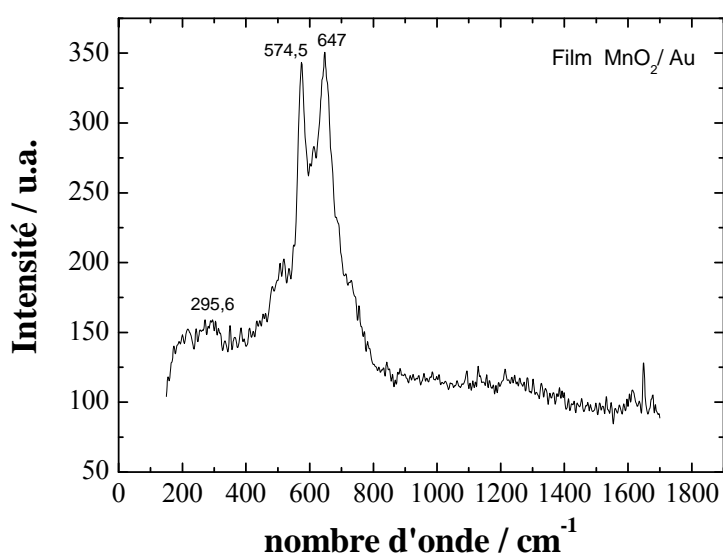


Figure IV.14 : Spectre Raman d'un film MnO_2 électrodéposé par chronoampérométrie sur une électrode d'or dans une solution électrolytique contenant $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,3 M) et H_2SO_4 (pH = 1,8). $E_{\text{appl.}} = 1,21 \text{ V} / \text{ECS}$. Temps de dépôt : 300 s. $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$.

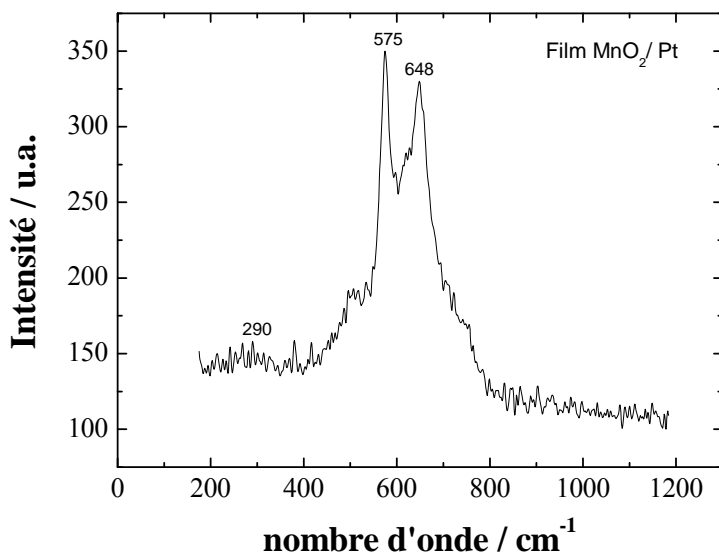


Figure IV.15 : Spectre Raman d'un film de MnO₂ électrodéposé par chronoampérométrie sur une électrode de platine dans une solution électrolytique contenant MnSO₄.H₂O (0,3 M) et H₂SO₄ (pH = 1,8). $E_{appl.} = 1,13 \text{ V/ECS}$. Temps de dépôt : 300 s. $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV.4.4 Diffraction des rayons X

Le spectre de diffraction des rayons X de la poudre MnO₂/GC représenté sur la Figure IV.16 (a) présente sept pics. Le pic le plus intense situé à $2\theta = 11,755^\circ$ semble être suffisant pour écarter la variété cristallographique γ - de MnO₂, même si les six autres pics observés sur cette figure pourraient raisonnablement être attribués à γ -MnO₂ (voir Tableau IV.1, ([110] et l'exemple 6 en annexe [1]. Ce pic intense ainsi que d'autres apparaissant dans notre spectre DRX suggèrent que nos films sont constitués plutôt d'un matériau de type birnessite (δ -MnO₂) [227-229]. Cependant, les pics de diffraction à $2\theta \approx 22, 37, 43, 56$ et $65-68^\circ$ peuvent aussi être attribués à la variété cristalline γ -MnO₂.

En conclusion des résultats de la spectroscopie Raman et des explications ci-dessus, nous suggérons que nos films sont constitués d'un mélange de deux composés : la birnessite δ -MnO₂ comme composé principal, en raison notamment de la présence de la raie à $11,755^\circ$ sur le spectre DRX, et peut-être le γ -MnO₂ comme composé secondaire.

Tableau IV.1 : Données de la DRX de γ - et δ -MnO₂

Echantillon	2θ (°)	d (Å)	h k l	Intensité des pics (%)	Référence
Film γ -MnO ₂ électrodéposé sur GC (issu de la littérature)	21,8 37,2 42,6 56,2 67,4	4,10 2,42 2,12 1,64 1,36	110 021 121 221 002	20 100 65 45 20	[110]
γ -MnO ₂ électrochimique- Tekkosha GH	22,233 37,230 42,629 56,379 67,257 75,377 79,382		- 100 101 102 110 103 200		[1]
δ -MnO ₂ chimique	11,5 24 35 37,5 43 52 65 67		- - 100 101 102 103 110 111		[228]

Des spectres DRX correspondants aux poudres obtenues sur des électrodes d'or et de platine (Figure IV.16 (b)) montrent des pics similaires en position et en intensité à ceux de la Figure IV.16 (a). Ces spectres indiquent que ces composés ont la même structure cristallographique. Ces résultats sont en accord avec les spectres Raman et montrent que le substrat ne semble pas jouer un rôle dans le mécanisme réactionnel.

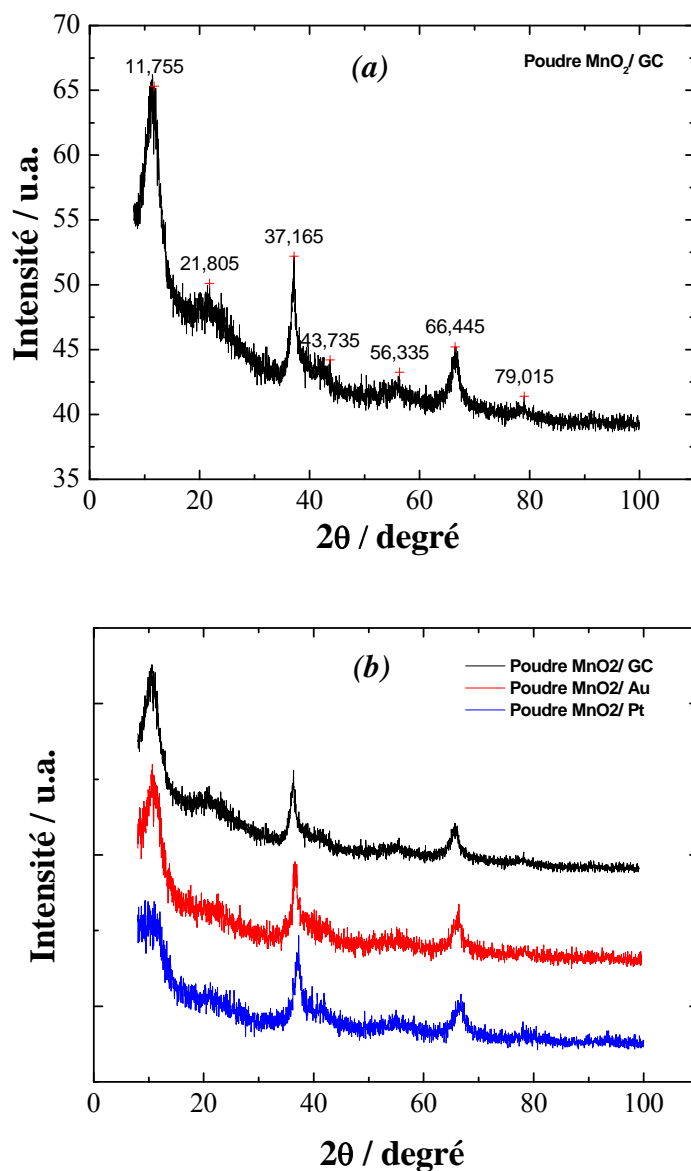


Figure IV.16 (a) : Spectre DRX d'une poudre de MnO₂ produite en grattant une électrode GC ($s = 0,07\text{cm}^2$) sur laquelle un film de MnO₂ avait été initialement électrodéposé en utilisant une solution aqueuse électrolytique contenant MnSO₄.H₂O (0,3 M) et H₂SO₄ (pH = 1,8). $T = 21\text{ }^\circ\text{C}$. (b) : Spectres DRX des poudres MnO₂/GC, MnO₂/Au et MnO₂/Pt produites dans les mêmes conditions.

Au cours de cette étude, nous avons observé que la caractérisation par DRX des films minces de MnO₂ maintenus sur les électrodes d'or et de platine a révélé des spectres caractéristiques du métal support or (spectre rouge sur Figure IV.17) et platine (spectre rouge sur Figure IV.18). Pour cette raison, nous avons synthétisé par grattage des films électrodéposés des quantités de poudres de dioxyde de manganèse suffisantes pour réaliser les caractérisations par DRX.

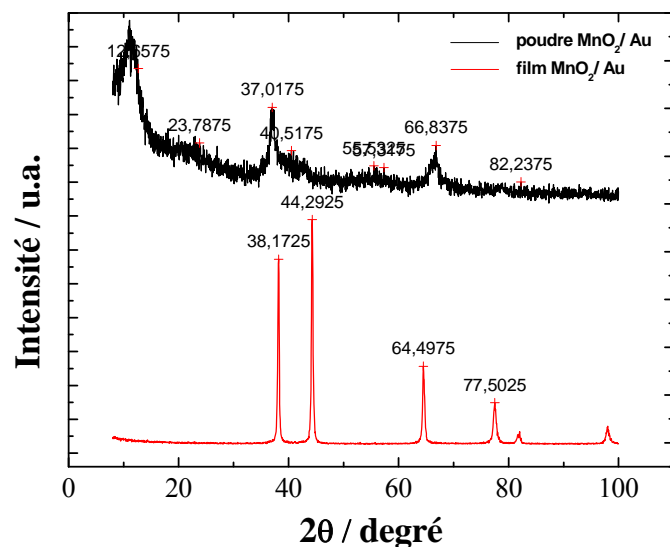


Figure IV.17 : Spectre DRX de MnO₂ électrodéposé sur une électrode d'or en utilisant une solution aqueuse électrolytique contenant MnSO₄.H₂O (0,3 M) et H₂SO₄ (pH = 1,8). T = 21 ° C.

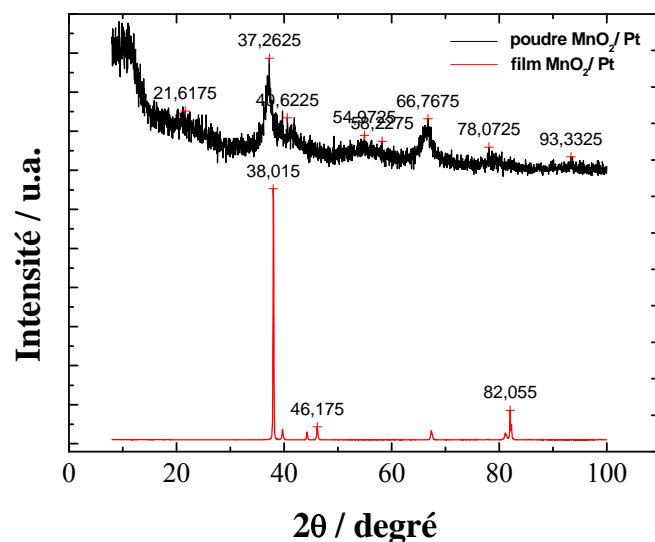


Figure IV.18 : Spectres DRX de MnO₂ électrodéposé sur une électrode de platine en utilisant une solution aqueuse électrolytique contenant MnSO₄.H₂O (0,3 M) et H₂SO₄ (pH = 1,8). T = 21 ° C.

IV.5 Réponse potentiométrique du capteur pH à base de MnO₂/GC

La réponse potentiométrique d'une électrode résultant du dépôt électrochimique d'un film mince de MnO₂ sur une électrode de GC est représentée en fonction du temps (Figures IV.19 (a), IV.19 (b), IV.20 (a), IV.21 (a), IV.22 (a), IV.23 (a), IV.24 (a), IV.25 (a) et du pH

(Figures IV.19 (c), IV.20 (b), IV.21 (b), IV.22 (b), IV.23 (b), IV.24 (b) IV.25 (b)) dans des conditions de circuit ouvert.

Les résultats obtenus dans la gamme de pH 1,5-12 sont représentés sur la Figure IV.19. Durant l'expérience (environ 25 000 s, ou un peu moins de 7 h), le pH de la solution est porté de 1,5 à 12 par des ajouts de NaOH à une solution aqueuse contenant initialement l'acide sulfurique seul (Figure IV.19 (a)), puis de 12 à 1,5 en utilisant des ajouts de petits volumes d'une solution aqueuse de H₂SO₄ à une solution contenant initialement NaOH (Figure IV.19 (b)). Le titrage dans le sens de l'augmentation du pH peut être considéré comme une seule variation linéaire du potentiel en fonction du pH (voir Figure IV.19 (c)), en dépit d'une déviation de la linéarité entre 6,5 et 9 indiquant un domaine d'instabilité de notre capteur dans cette gamme de pH, tandis que le titrage dans le sens inverse est clairement subdivisé en deux parties linéaires (voir Figure IV.19 (c)). Le premier cas montre en effet un comportement linéaire, mais non Nernstien avec une pente de -87,7 mV / unité de pH et un coefficient de corrélation de 0,998. Sur une série d'expériences identiques, il a été observé que la pente de la courbe E-pH correspondant au titrage de H₂SO₄ par NaOH varie entre -84 mV / unité de pH et -97 mV / unité de pH avec une valeur moyenne de $-92 \pm 5,2$ mV / unité de pH.

En ce qui concerne le comportement observé dans le cas du titrage inverse, les valeurs des deux pentes observées sont -57,7 mV / unité de pH pour des valeurs de pH variant entre 12 et 6 (coefficient de corrélation : 0,999), et -122,3 mV / unité de pH lorsque le pH varie de 6 à 1,5 (coefficient de corrélation : 0,999). Plus précisément, la pente liée à la droite observée sur la gamme de pH située entre 6 et 1,5 varie entre -122,3 et -143,2 mV / unité de pH, avec une valeur moyenne de $-134,3 \pm 6,3$ mV / unité de pH, tandis que celle observée entre 12 et 6 varie entre -57,7 et -73,5 mV / unité de pH, avec une valeur moyenne de $-67,7 \pm 3,8$ mV / unité de pH.

Il faut souligner ici que les données du titrage dans le sens de l'augmentation du pH (pH initial = 1,5) et dans le sens inverse (pH initial = 12) ont été obtenues en séries séparées chacune avec des films minces MnO₂ fraîchement préparés à partir de solutions fraîches.

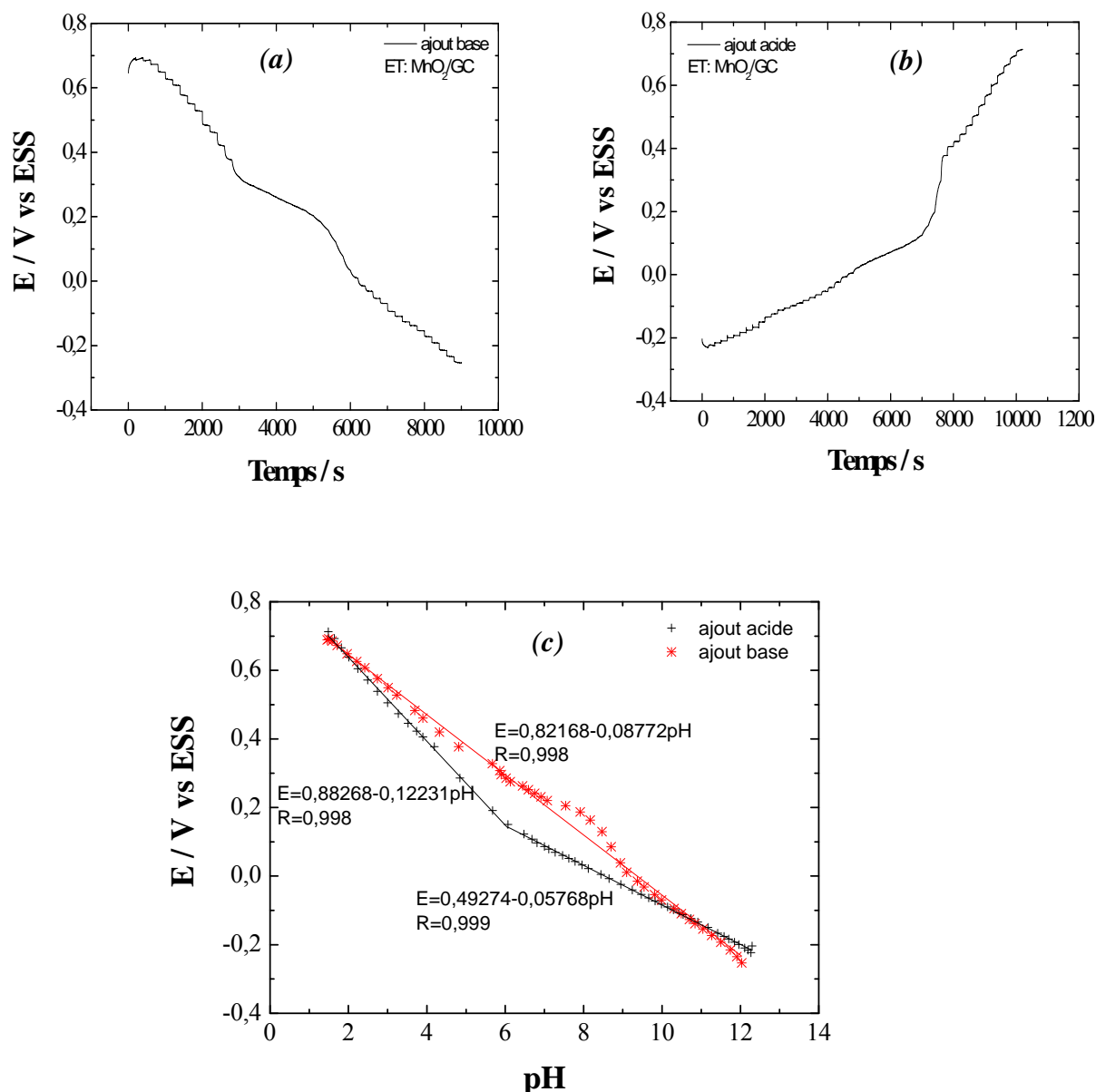


Figure IV.19 : Réponse potentiométrique en fonction du temps d'une électrode résultant de l'électrodépôt d'un film fin de MnO_2 sur une électrode de GC. Potentiel en circuit ouvert tracé en fonction (a) et (b) : du temps ((a) : titrage de la solution aqueuse contenant initialement H_2SO_4 avec une solution aqueuse de $NaOH$ de pH 1,5 à 12 en utilisant un film frais et (b) : titrage de la solution aqueuse contenant initialement $NaOH$ avec une solution aqueuse de H_2SO_4 de pH 12 à 1,5 en utilisant un film frais) et (c) : du pH en utilisant les données des figures (a) et (b).

Lors de ces mesures du pH utilisant une électrode MnO_2/GC , le dioxyde de manganèse peut produire $MnOOH$ selon la réaction (I.7). Dans ce cas, le potentiel d'équilibre (ou le potentiel en circuit ouvert) est $E_{MnO_2/MnOOH}$ et il peut être exprimé à l'aide de l'expression de Nernst pour ce couple rédox ($MnO_2/MnOOH$) :

Chapitre IV : Elaboration d'une électrode à base de film MnO₂/GC sensible au pH

$$E_{\text{MnO}_2/\text{MnOOH}} \text{ vs. ENH} = E_{\text{MnO}_2/\text{MnOOH}}^\circ \text{ vs. ENH} - 0,059 \text{ pH} \quad (\text{IV.3})$$

Selon le tableau des potentiels standard (donnée à 25 °C), $E_{\text{MnO}_2/\text{MnOOH}}^\circ = 1,16 \text{ V} / \text{ENH} = 0,505 \text{ V} / \text{ESS}$, ce qui conduit à l'équation (IV.3) à :

$$E_{\text{MnO}_2/\text{MnOOH}} / \text{ESS} = 0,505 - 0,059 \text{ pH} \quad (\text{IV.4})$$

MnO₂ peut également produire Mn²⁺ suivant la réaction (I.1). Le potentiel d'équilibre correspondant serait alors exprimé comme $E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}$:

$$E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} / \text{ENH} = E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^\circ / \text{ENH} - 0,118 \text{ pH} - 0,03 \log[\text{Mn}^{2+}] \quad (\text{IV.5})$$

avec $E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^\circ = 1,23 \text{ V} / \text{ENH} = 0,575 \text{ V} / \text{ESS}$.

En conséquence, l'équation (IV.5) devient:

$$E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} / \text{ESS} = 0,575 - 0,118 \text{ pH} - 0,03 \log[\text{Mn}^{2+}] \quad (\text{IV.6})$$

Par comparaison entre les équations (IV.4) et (IV.6) d'un côté, et les valeurs des pentes observées expérimentalement de l'autre côté, on peut conclure que ces dernières sont différentes de la pente de -118 mV / unité de pH attendue de la réaction (I.1) (voir l'expression IV.6), mais plutôt comparables à celles rapportées par Tari et Hirai [172-174]. Ces auteurs suggèrent que la différence entre les valeurs expérimentales et théoriques repose sur la quantité de cations Mn²⁺ dissous qui devrait augmenter à mesure que le pH diminue. Cela constitue une confirmation des résultats rapportés par Kozawa [230] où une pente de -90 mV / unité pH a été observée comme une conséquence de la libération de cations solubles Mn²⁺ produits par la réaction (I.1). Ces cations Mn²⁺ peuvent ensuite réagir avec MnO₂ à l'interface MnO₂/solution électrolytique selon la réaction (IV.7) [174], ce qui peut considérablement altérer la réponse potentiel-pH de notre capteur à base de MnO₂/GC.



En ce qui concerne le titrage de la solution alcaline avec de l'acide sulfurique, deux variations linéaires peuvent être clairement identifiées dans la Figure IV.19 (c). Les valeurs des pentes indiquées ci-dessus sont très proches des valeurs théoriques de -59 mV / unité de pH et de -118 mV / unité de pH apparaissant dans les équations (IV.4) et (IV.6),

respectivement, et correspondant respectivement aux réactions (I.7) et (I.1). Notons que le changement de pente apparaît à pH 6, qui est à l'intérieur de la gamme des valeurs habituellement proposées dans la littérature pour le point isoélectrique des dioxydes de manganèse [169]. Ces observations sont très similaires à celles rapportées dans la littérature [203,231-232], confirmant ainsi que le comportement de ce capteur pH à base de MnO₂ n'est pas le même dans les deux sens du titrage, et dépend ainsi de la façon dont la gamme de pH est parcourue. Cette observation a été encore renforcée par le fait que le comportement à trois pentes illustré dans la Figure IV.19 (c) a toujours été observé, que ce soit dans le cas de l'ajout de NaOH à la solution initiale de H₂SO₄ de pH 1,5 jusqu'à pH 12 suivi de l'ajout de H₂SO₄ à la même solution jusqu'à pH 1,5 en utilisant un seul film de MnO₂ (Figure IV.20, gamme de pH parcourue dans le sens 1,5-12-1,5), ou dans le cas de l'opération inverse consistant à ajouter de petits volumes de H₂SO₄ à la solution initiale de NaOH de pH 12 jusqu'à pH 1,5 suivi de l'ajout de NaOH à la même solution jusqu'à pH 12 en utilisant un seul film de MnO₂ (Figure IV.21, gamme de pH parcourue dans le sens 12-1,5-12). Ce même comportement est encore observé lorsqu'on utilise un seul film de MnO₂ pour l'ensemble des deux sens de parcours de la gamme de pH explorée mais en utilisant des solutions différentes dans les deux sens du titrage (Figure IV.22). Par ailleurs, les pentes mesurées pour les trois lois de variation linéaires ont toujours été jugées proches de celles rapportés ci-dessus au sein d'une gamme de ± 5 mV dans nos conditions expérimentales de mesures de PCO utilisant notre capteur pH à base de MnO₂/GC.

D'autres tests effectués dans des conditions expérimentales identiques présentent une reproductibilité très satisfaisante. Les relations de la Figure IV.19 entre le potentiel mesuré en circuit ouvert et le pH ont été systématiquement observées, que les expériences correspondant aux deux sens du titrage aient été réalisées avec un seul (Figures V.20, V.21, V.22) ou avec deux films différents de MnO₂ (Figures V.19), en utilisant soit une seule (Figure IV.20 et V.21) soit deux solutions aqueuses différentes (Figure IV.19 et V.22). Ce fait important suggère donc que la caractéristique observée pour $7 < \text{pH} < 9$ à la Figure IV.19 n'est ni une conséquence de la force ionique, ni de l'âge ou de la dissolution du film de MnO₂. De plus, les résultats de la Figure IV.9 ne sont modifiés ni par le sens de déroulement du titrage, réalisé soit dans le sens de l'augmentation du pH (Figure IV.19, V.20 et V.22), soit dans le sens inverse (Figure IV.21), ni par la provenance de l'électrode de carbone vitreux utilisé, soit de type Lorraine (Figures V.19, V.20, V.21 et V.22) soit de type Tokai (Figure IV.23).

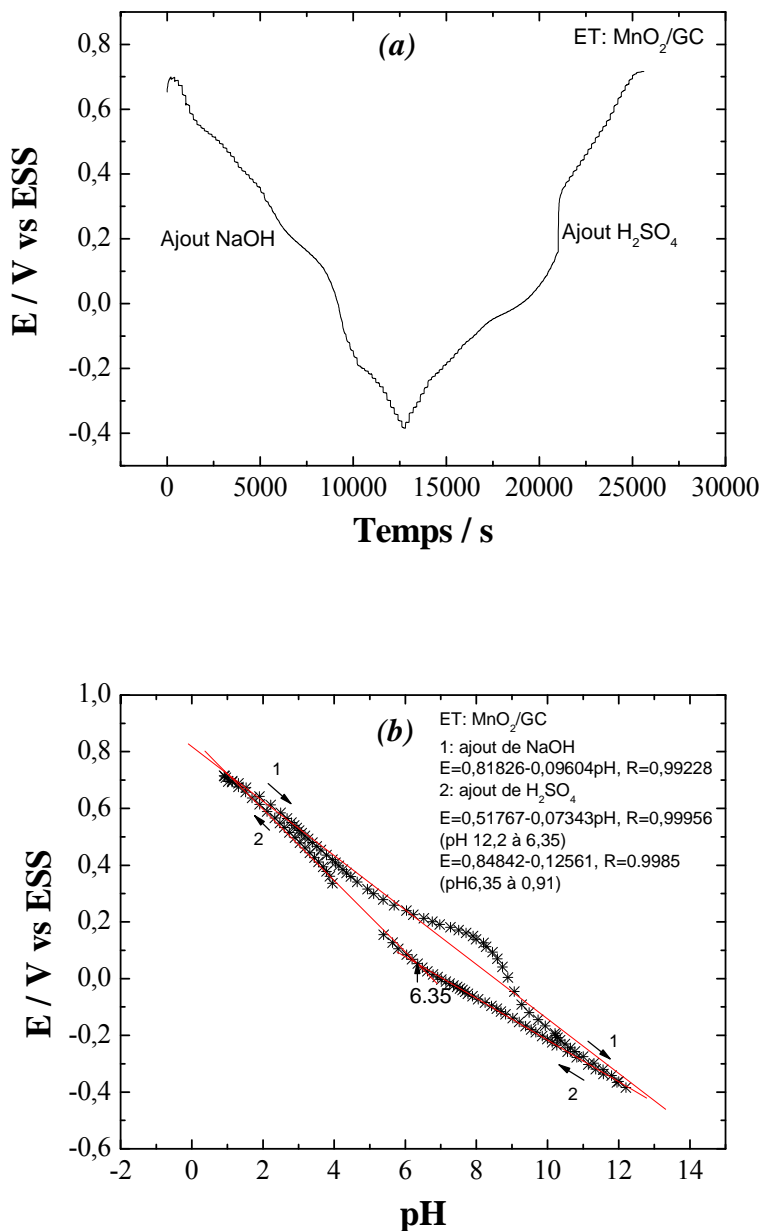


Figure IV.20 : Evolution du potentiel en circuit ouvert tracé en fonction (a) : du temps, après ajout de petits volumes de NaOH à la solution aqueuse contenant initialement H_2SO_4 de pH 1 et après ajout de H_2SO_4 à la même solution de pH 12 en utilisant le même film de MnO_2 et (b) : du pH dans le sens 1 : titrage de H_2SO_4 par NaOH de pH 1 à 12 et dans le sens 2 titrage inverse par H_2SO_4 de pH 12 à 1.

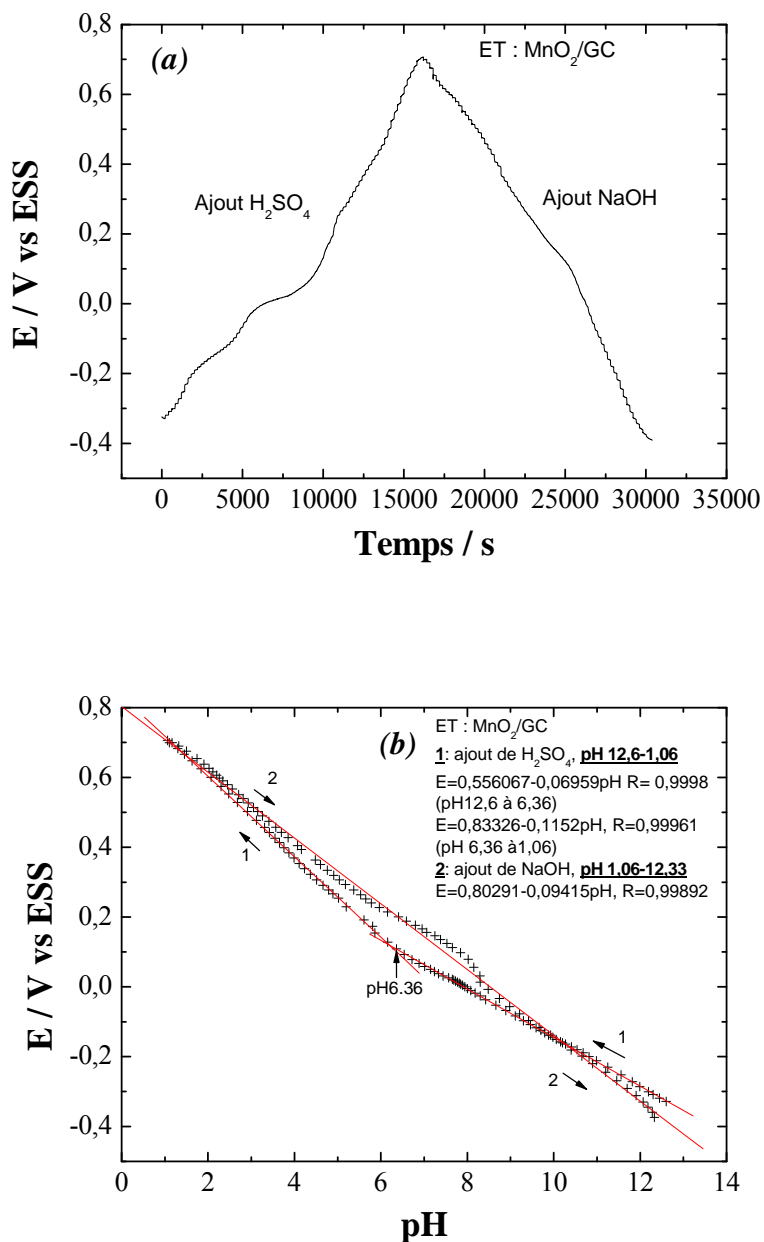


Figure IV.21 : Evolution du potentiel en circuit ouvert tracé en fonction : **(a)** du temps, après ajout de petits volumes de H_2SO_4 à la solution aqueuse contenant initialement NaOH de pH 12 et après ajout de NaOH à la même solution de pH 1 en utilisant le même film de MnO_2 et **(b)** du pH dans le sens 1 : titrage de NaOH par H_2SO_4 de pH 12 à 1 et dans le sens 2 titrage par NaOH de pH 1 à 12.

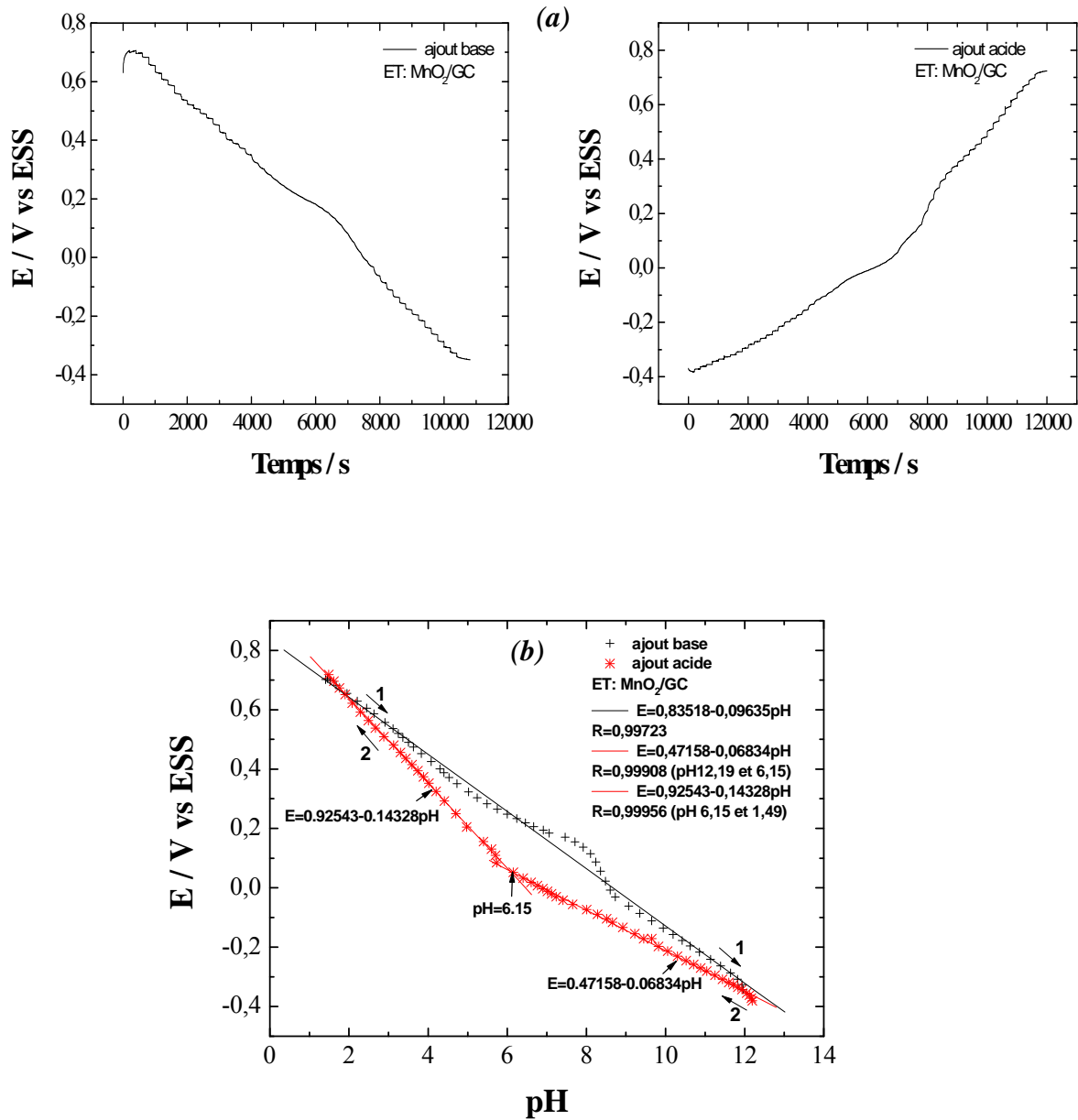


Figure IV.22 : Evolution du potentiel en circuit ouvert tracé en fonction : (a) du temps par ajout de petits volumes de NaOH à la solution aqueuse contenant initialement H_2SO_4 de pH 1,5 et après ajout de H_2SO_4 à une solution aqueuse contenant initialement NaOH de pH 12 en utilisant le même film de MnO_2 et (b) du pH dans le sens 1 : titrage de H_2SO_4 par NaOH de pH 1,5 à 12 et dans le sens 2, titrage inverse par H_2SO_4 de pH 12 à 1,5.

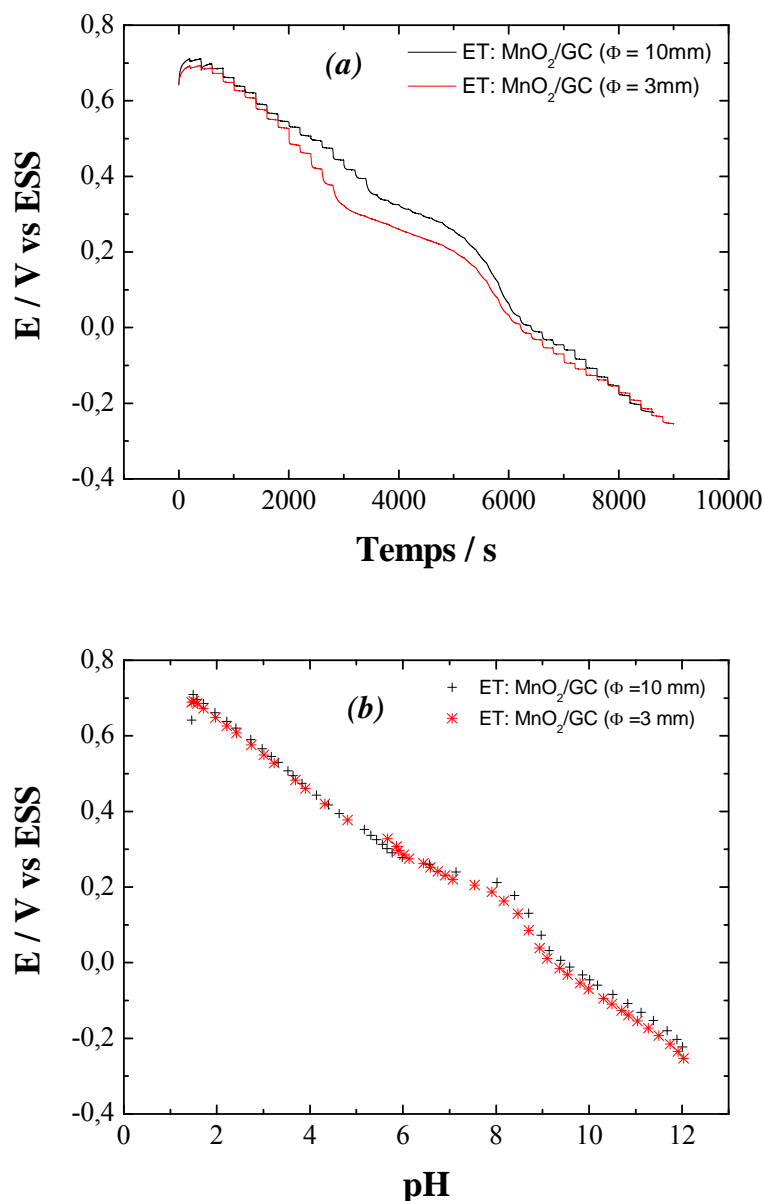


Figure IV.23 : Evolution du potentiel en circuit ouvert tracé en fonction (a) : du temps, après ajout de petits volumes de NaOH à la solution aqueuse contenant initialement H_2SO_4 de pH 1,5 en utilisant des films de MnO_2 électrodéposés sur deux types d'électrodes de carbone vitreux (Lorraine $\Phi = 3\text{ mm}$ et Tokai $\Phi = 10\text{ mm}$) et (b) : du pH en utilisant les données de la figure (a).

D'autres expériences ont été réalisées dans des gammes de pH plus réduites de 1,04 à 6 et de 12,54 à 6. La Figure IV.24 (a) dont la durée de l'expérience est d'environ 11000 s, ou un peu plus de trois heures, montre que le pH de la solution varie initialement de 1,04 à 6 lors de l'ajout de petits volumes d'une solution aqueuse de NaOH à une solution aqueuse contenant seulement de l'acide sulfurique, puis de 6 à 1,04 à l'aide d'autres ajouts de petits volumes d'une solution aqueuse solution de H_2SO_4 . Les titrages dans les deux sens montrés dans la

Chapitre IV : Elaboration d'une électrode à base de film MnO_2/GC sensible au pH

Figure IV.24 (b) indiquent tous deux une relation linéaire entre le potentiel et le pH dans la gamme de pH étudiée. La sensibilité du capteur MnO_2/GC est approximativement la même dans les deux cas, comme indiqué par les deux pentes ($-97,7 \text{ mV / unité de pH}$ lors du titrage de H_2SO_4 par NaOH et de $-101,5 \text{ mV / unité de pH}$ dans le cas du titrage inverse) mesurées respectivement sur les données de la Figure IV.24 (a), en dépit d'un décalage de 20 mV existant entre les deux droites statistiques correspondantes.

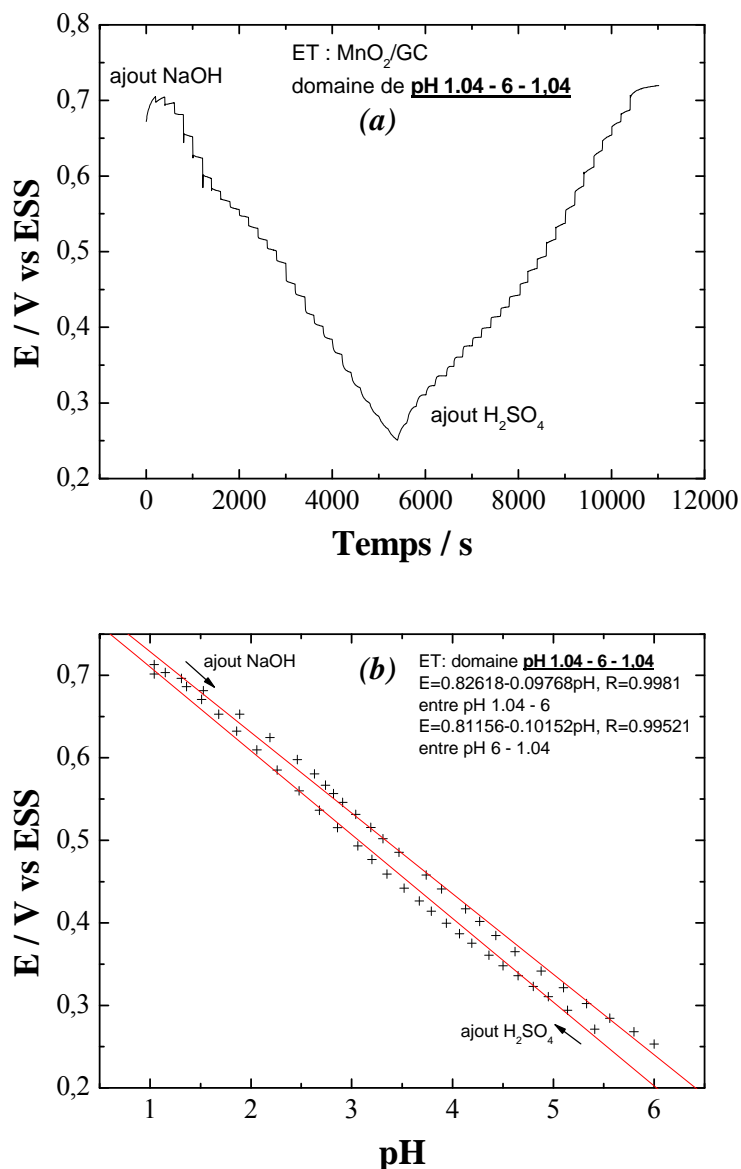


Figure IV.24 : Potentiel en circuit ouvert tracé en fonction (a) : du temps, après ajout de petits volumes de NaOH à la solution aqueuse contenant initialement H_2SO_4 de pH 1,04 et après ajout de H_2SO_4 à la même solution de pH 6 jusqu'à 1,04 en utilisant le même film de MnO_2 et (b) : du pH en utilisant les données de la figure (a).

Ces observations sont sensiblement différentes lorsque le titrage est réalisé dans la gamme de pH 12,54 – 6,02 (Figure IV.25). Le pH de la solution passe de 12,54 à 6,02 par des ajouts de H_2SO_4 à une solution aqueuse contenant initialement NaOH seul, puis de 6,02 à 12,35 par des ajouts de NaOH à la solution. Une réponse linéaire est observée dans les deux sens mais la sensibilité du capteur MnO_2/GC est différente dans les deux sens. Des valeurs de $-67,89 \text{ mV} / \text{unité de pH}$ et de $-83,55 \text{ mV} / \text{unité de pH}$ sont obtenues dans le premier et le second cas respectivement en plus d'une zone d'instabilité entre les pH 6,02 et 8,5.

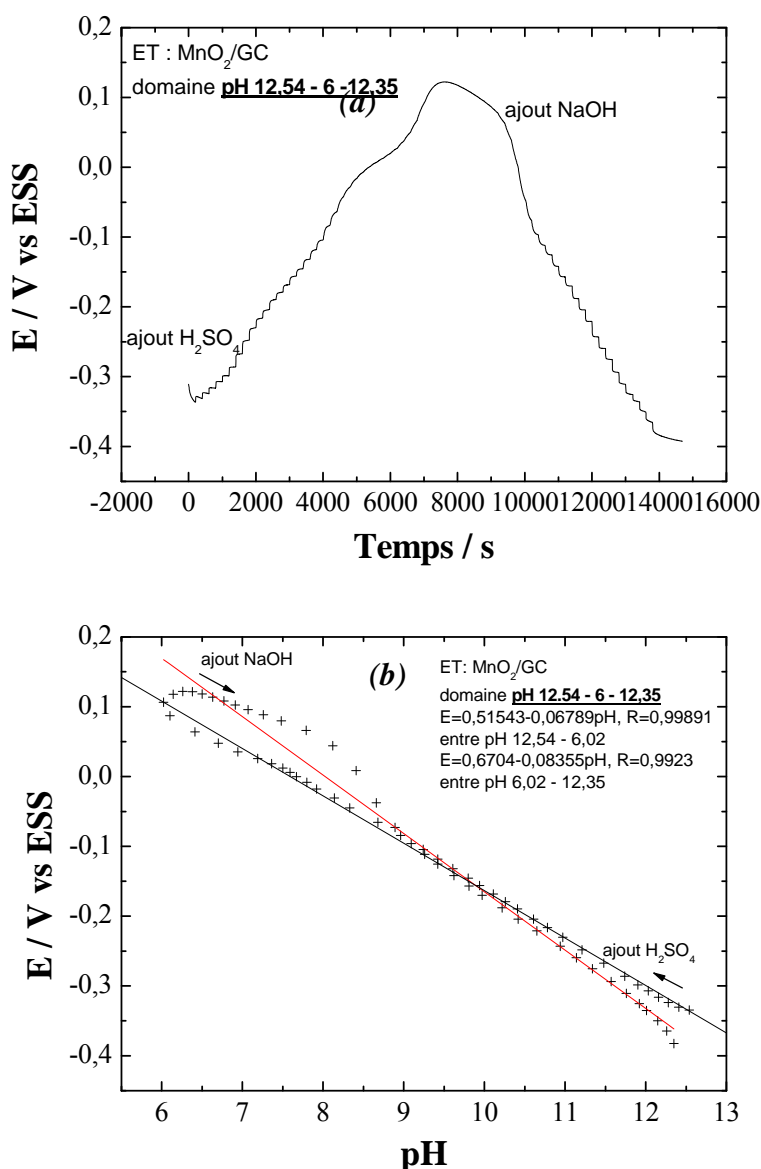


Figure IV.25 : Potentiel en circuit ouvert tracé en fonction (a) : du temps, après ajout de petits volumes de H_2SO_4 à la solution aqueuse contenant initialement NaOH pH 12,54 et après ajout de NaOH à la même solution de pH 6 jusqu'à 12,35 en utilisant le même film de MnO_2 et (b) : du pH en utilisant les données de la figure (a).

Fait intéressant, selon la gamme de pH étudiée, les mesures consécutives du pH peuvent prendre jusqu'à 25000 s (un peu moins de 7 h) pour être effectuées. Il est donc établi à partir de cette étude que notre film de MnO₂ peut être utilisé pour des mesures consécutives du pH pendant plus de sept heures, sans aucune altération ni de sa réponse ni de sa composition chimique. En conséquence, notre capteur pH à base de MnO₂ n'est pas sujet au vieillissement sur cette durée. En effet, la spectroscopie Raman réalisée sur les deux films de la Figure IV.19 a révélé la présence des raies caractéristiques de MnO₂ et du carbone au-delà de 1200 cm⁻¹ (Figure IV.26). Ces dernières dépendent fortement de l'épaisseur du film et ne sont plus visibles pour un temps de dépôt de 300 s comme le montre la Figure IV.13. On peut rappeler aussi que ce capteur peut être facilement renouvelé par un dépôt électrolytique rapide de MnO₂ par chronoampérométrie.

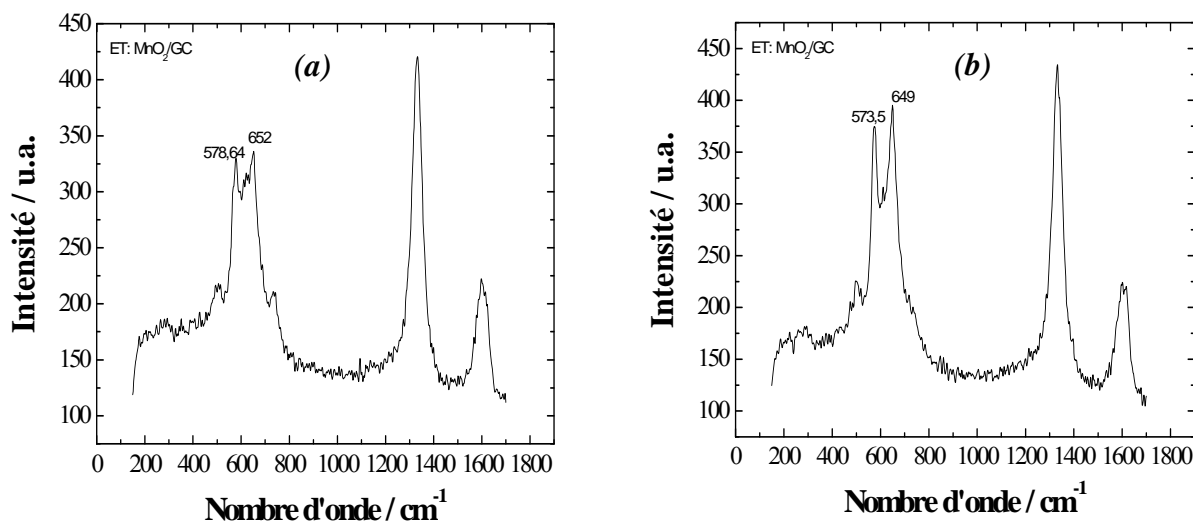


Figure IV.26 : Spectres Raman des films MnO₂/GC utilisés dans (a) : la Figure IV.19 (a) et (b) : la Figure IV.19 (b).

IV.6 Comparaison des réponses potentiel-pH des électrodes MnO₂/GC et GC

Les réponses potentiel-pH d'électrodes MnO₂/GC et GC ont été obtenues à l'aide de solutions aqueuses contenant initialement H₂SO₄ (pH 1,5) dont le pH a été progressivement augmenté à l'aide d'ajouts de NaOH. La comparaison de ces réponses montre une différence de sensibilité au pH pour ces deux types de matériaux en milieu aqueux (Figure IV.28). En effet, une très bonne linéarité de la réponse potentiel-pH est observée sur une électrode de carbone vitreux nue non prétraitée avec une sensibilité de -51,39 mV / unité de pH qui est proche de la valeur théorique -59 mV / unité de pH (Figure IV.27), ainsi qu'une meilleure

stabilité pour $7 < \text{pH} < 9$. D'après la littérature, la sensibilité au pH des électrodes de carbone vitreux varie de -20 à -72 mV / unité de pH lors des titrages acido-basiques [220,223,233-237] et elle dépend fortement du prétraitement de surface de ces électrodes de GC nues.

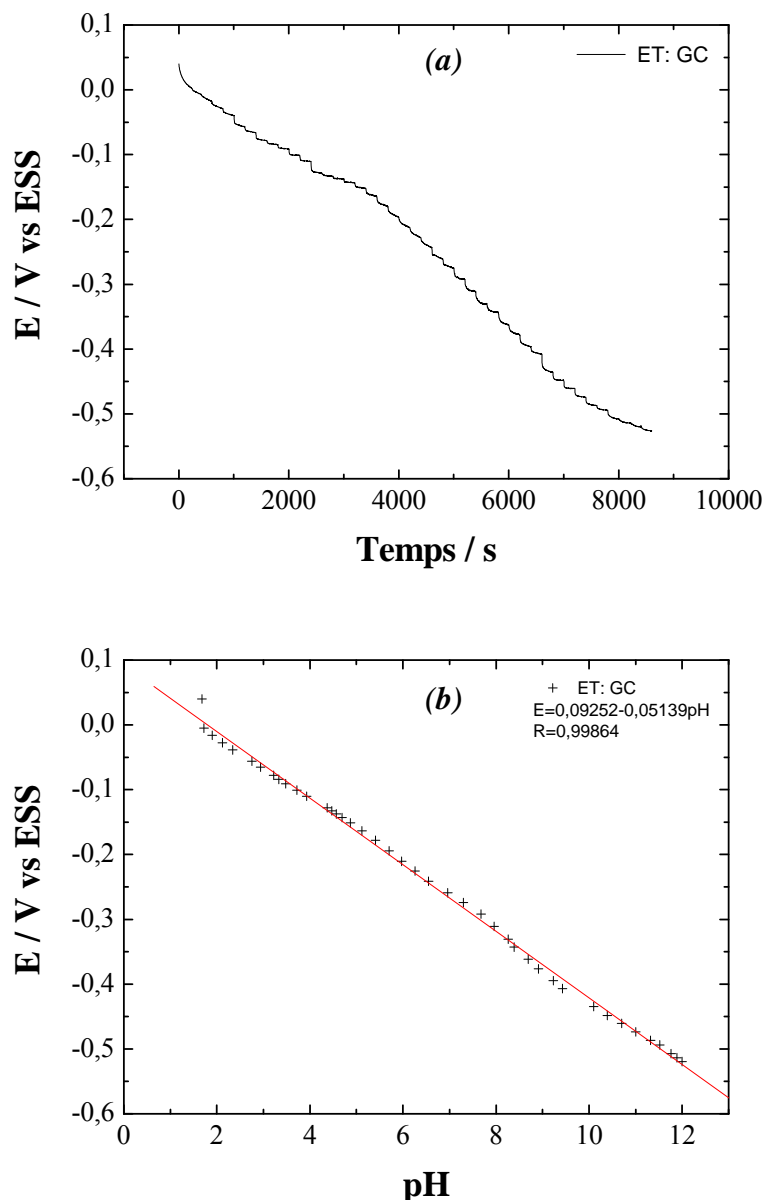


Figure IV.27 : Réponse potentiométrique en fonction du temps d'une électrode de GC nue. Potentiel en circuit ouvert tracé en fonction (a) : du temps et (b) : du pH, en utilisant les données de la figure (a).

L'étude présentée jusqu'ici sur ces capteurs en milieu aqueux par titrage acido-basique est complétée ci-après par des mesures de chronopotentiométrie à courant nul destinées à définir le temps de stabilisation de la réponse de notre capteur pH MnO₂/GC dans des solutions aqueuses à différents pH allant de 1,5 à 12. Les résultats de ces mesures représentés

sur la Figure IV.29 confirment que la réponse de notre capteur à base de MnO₂/GC se stabilise rapidement en fonction du temps (une à quatre minutes selon la valeur du pH), sauf pour des valeurs de pH comprises entre 8 et 10 (voir Figure V.29 (a)). Ainsi, à pH 10, la réponse subit une forte évolution pendant près d'une heure.

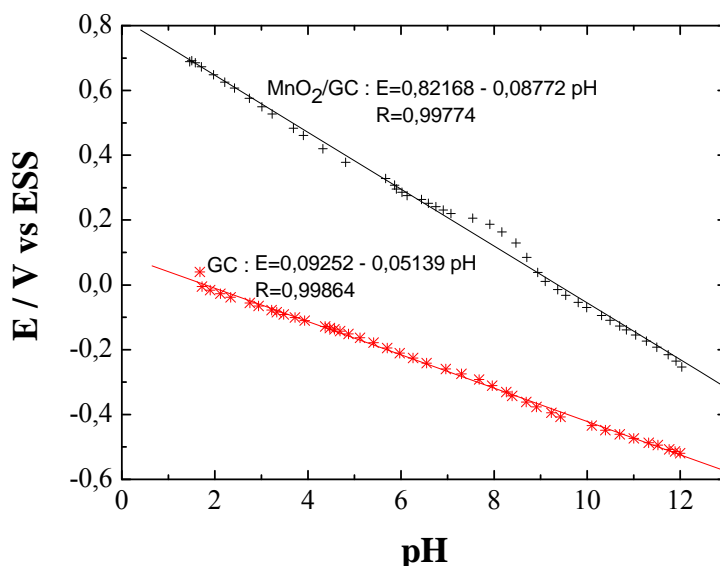


Figure IV.28 : Potentiel en circuit ouvert tracé en fonction du pH. Données extraites des Figures IV.19 (a) correspondant à l'électrode MnO₂/GC et IV.27(b) correspondant à l'électrode GC nue.

En revanche, on peut observer que la durée de stabilisation de la réponse de l'électrode de carbone vitreux nue est de une à quatre minutes quelle que soit la valeur du pH dans la gamme 1,5-12.

A ce stade, les potentiels mesurés au bout de 3600 s par chronopotentiométrie à courant nul sont tracés en fonction du pH des différentes solutions dans lesquelles ils ont été mesurés (voir Figure IV.29) puis confrontés aux réponses linéaires E-pH obtenues par titrage de l'acide H₂SO₄ par la base NaOH de la Figure IV.28 correspondant aux équations $E = 0,82 - 0,088 \text{ pH}$ pour l'électrode MnO₂/GC et $E = 0,093 - 0,051 \text{ pH}$ pour l'électrode GC.

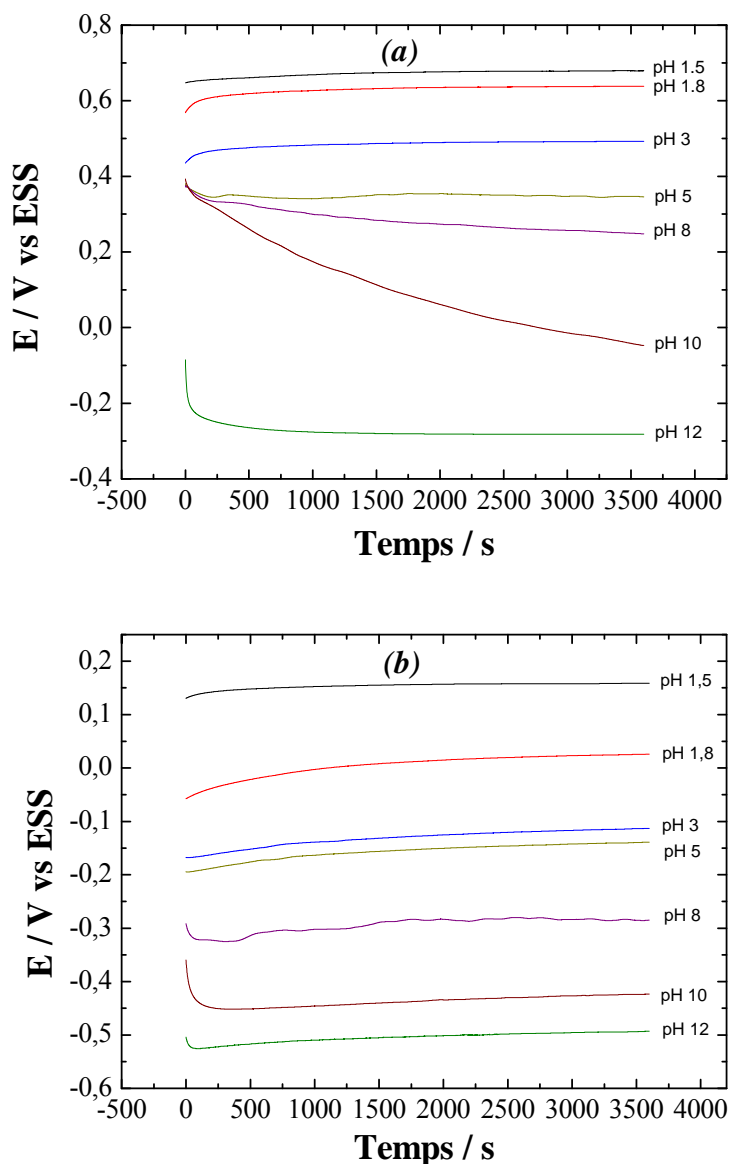


Figure IV.29 : Courbes de chronopotentiométrie à courant nul dans des solutions aqueuses (H_2SO_4 et NaOH) à différents pH. (a) : électrode MnO_2/GC . (b) : électrode GC.

Que ce soit le capteur à base MnO_2/GC (Figure IV.30 (a)) ou de GC (Figure IV.30 (b)), les réponses potentiométriques obtenues par chronopotentiométrie à courant nul dans différentes solutions de pH donné sont similaires aux réponses linéaires obtenues par titrage de l'acide H_2SO_4 par la base NaOH . Ces résultats montrent d'une part que les techniques de mesure utilisées n'altèrent pas les mesures potentiel-pH de ces capteurs et d'autre part, que ces deux matériaux produisent des réponses stables sur toute la gamme de pH étudiée.

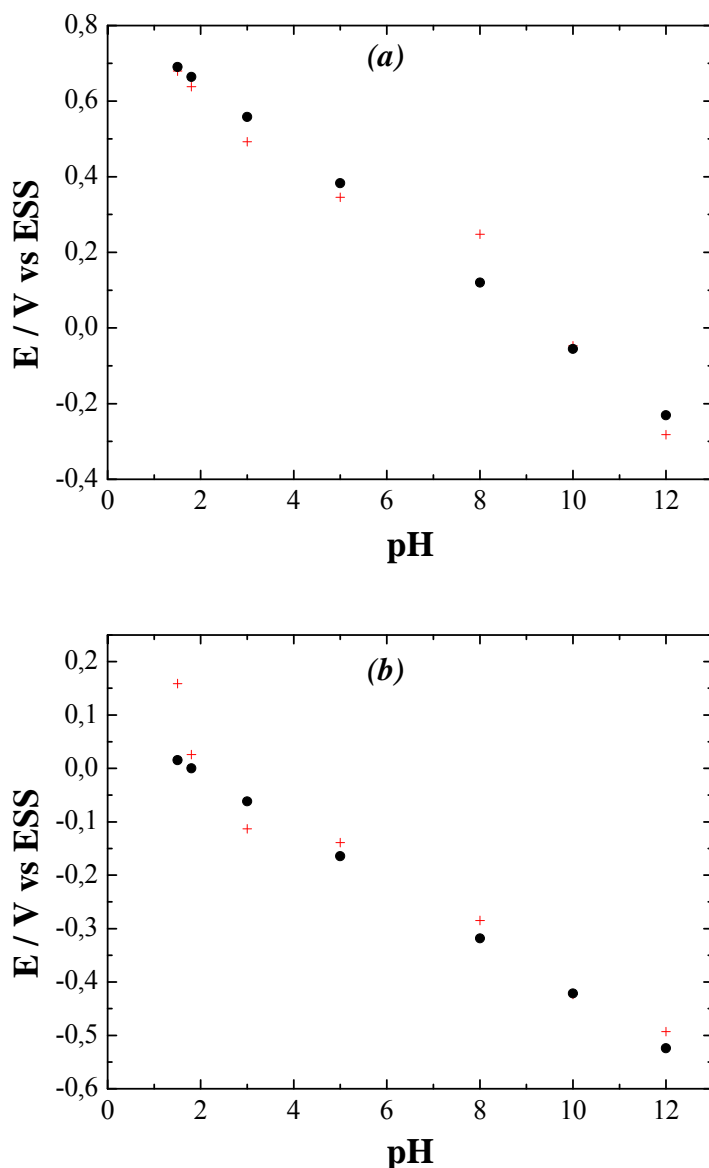


Figure IV.30 : Courbes E -pH établies par (+) : chronopotentiométrie à courant nul dans des solutions aqueuses (H_2SO_4 et $NaOH$) à différents pH et (•) : mesures de PCO lors du titrage de l'acide H_2SO_4 par la base $NaOH$. (a) : capteur à base de MnO_2/GC . (b) : capteur à base de GC .

IV.7 Spectroscopie d'impédance électrochimique à circuit ouvert (SIE)

Afin de développer une meilleure compréhension des processus régissant le mécanisme complexe de la sensibilité de notre capteur pH MnO_2/GC , des expériences de SIE ont été réalisées dans des conditions de circuit ouvert sur les électrodes de GC nue et MnO_2/GC dans une solution aqueuse acide (pH = 1,8), correspondant aux conditions de synthèse de MnO_2 sur l'électrode GC . Les spectres obtenus sont présentés dans la Figure IV.31.

Chapitre IV : Elaboration d'une électrode à base de film MnO₂/GC sensible au pH

Le spectre relatif à l'électrode de GC nue (Figure IV.31 (a)) montre deux domaines linéaires dans les hautes fréquences (HF) et moyennes fréquences (MF). La pente est plus faible dans la gamme HF (environ 55 °). Bien que ce comportement ressemble à celui affiché par une électrode poreuse idéalisée comme un ensemble de pores cylindriques adjacents, la pente plutôt supérieure à 45 ° observée en HF nous a incité à considérer une configuration intermédiaire entre une géométrie plate (pente de 90 ° pour des raisons purement capacitives) et un ensemble de pores adjacents (pente de 45 ° pour des raisons purement capacitives).

Le spectre de SIE sur électrode MnO₂/GC montre un demi-cercle aplati dans la gamme HF suivie d'un domaine linéaire dans la gamme MF dont la pente est d'environ 35 °. Pour les deux électrodes (GC et MnO₂/GC), la gamme basses fréquences (BF) indique un comportement type capacitif, mais plutôt caractérisé par un élément de phase constante (CPE) avec un angle limite inférieur à 90 °.

Les deux électrodes se comportent donc comme des électrodes idéalement polarisables, sans courant faradique. Dans le cas de l'électrode MnO₂/GC, l'aspect des gammes HF et MF nous a conduit à attribuer la dépendance en fréquence à un processus d'insertion. Comme la solution ne contient pas d'espèces du manganèse, le seul transfert d'électrons transitoire survenant à l'interface MnO₂/GC est attribué à la réaction (I.7). Il est équilibré par l'insertion/désinsertion des protons à l'interface film - solution donnée par la même réaction (schéma de la Figure IV.32).

Par conséquent, les diagrammes d'impédance des deux électrodes ont été analysés à l'aide du modèle d'impédance correspondant à une électrode avec des pores non adjacents représenté dans le schéma de la Figure IV.33 (a), le film de MnO₂ semble être suffisamment mince pour que la porosité originale du substrat soit conservée dans le cas de l'électrode MnO₂/GC. Selon ce schéma, la surface est répartie entre les pores (n pores de rayon r par unité de surface), et la portion plane complémentaire d'aire (1 - nπr²).

A l'intérieur du pore, il a été établi dans la littérature [238-239] qu'en l'absence de distribution de concentration d'espèces électroactives, l'impédance correspondant à la ligne de transmission représentée dans la Figure IV.33 (a) est donnée par:

$$Z_{p1} = \sqrt{R_{01}Z_{01}} \coth \left\{ \ell \sqrt{\frac{R_{01}}{Z_{01}}} \right\} \quad (\text{IV.8})$$

Chapitre IV : Elaboration d'une électrode à base de film MnO₂/GC sensible au pH

Où ℓ est la profondeur du pore, R_{01} est la chute ohmique au sein d'un pore de longueur unité (1 cm), Z_{01} est l'impédance interfaciale à l'interface oxyde-solution qui correspond à l'aire latérale d'un pore de longueur unité.

$$R_{01} = \frac{\rho}{\pi r^2} \quad (\text{IV.9})$$

où ρ est la résistivité de la solution ($\Omega \cdot \text{cm}$).

Si Z représente l'impédance interfaciale par unité de surface, on a :

$$Z_{01} = \frac{Z}{2\pi r} \quad (\text{IV.10})$$

Dans le cas des pores non adjacents, l'impédance expérimentale est définie comme :

$$Z_e = R_e + \frac{1}{\frac{n}{Z_{p1}} + \frac{1 - n\pi r^2}{Z}} \quad (\text{IV.11})$$

R_e est la chute ohmique de l'électrolyte et la limite haute fréquence (HF) du diagramme. R_e est un paramètre ajusté. Pour une électrode EDT, sa valeur est liée à la résistivité de la solution en accord avec l'équation de Newman [240] selon l'équation :

$$R_e = \frac{\rho}{4R} \quad (\text{IV.12})$$

Où R est le rayon de l'électrode disque. Le substrat utilisé est une tige de carbone vitreux ($R = 0,15$ cm). Comme R_{01} et R_e sont parmi les paramètres ajustés, on peut définir le rayon des pores r comme :

$$r = \sqrt{\frac{0,6R_e}{\pi R_{01}}} \quad (\text{IV.13})$$

L'impédance interfaciale peut ainsi être calculée :

(i) Dans le cas le plus simple pour une électrode bloquante, Z_{01} est une capacité de double couche. C'est le cas du carbone vitreux nu. Dans notre cas, Z_{01} est considérée comme un CPE (Figure IV.33 (b)).

(ii) Comme mentionné plus haut, le cas de l'électrode MnO₂/GC est considérée analogue à un processus d'insertion. Un tel processus d'insertion a été précédemment représenté par le circuit électrique équivalent affiché dans la Figure IV.33 (c) et proposé pour le processus de dopage d'un polymère conducteur [241]. Dans ce circuit équivalent, $R_{MnO_2/GC}$ est la résistance de transfert de charge correspondant à l'échange d'électrons à l'interface métal-oxyde; $C_{MnO_2/GC}$ est la capacité de charge d'espace associée. $R_{MnO_2/sol}$ est la résistance de transfert de charge correspondant à l'échange de l'ion (H⁺) à l'interface oxyde-solution et $C_{MnO_2/sol}$ la capacité de charge d'espace associée. W est l'impédance de la diffusion linéaire restreinte (DLR) correspondant au fait que le flux de protons présente une valeur nulle à l'interface métal-oxyde [242].

$$W = R_d \frac{\coth(j\omega\tau)^{1/2}}{(j\omega\tau)^{1/2}} \quad (IV.14)$$

$\omega/2\pi$ est la fréquence (Hz) et τ est la constante de temps associée à la diffusion de H⁺ dans l'oxyde. R_d est la résistance de diffusion. Dans la gamme BF, quand il n'y a pas de courant faradique, le comportement est purement capacitif et donné par ce terme de diffusion spécifique caractérisant l'insertion. Considérant également que le comportement à basse fréquence n'est jamais purement capacitif, mais montre plutôt un comportement CPE, l'impédance Warburg est mieux exprimée comme une DLR "modifiée" :

$$W = R_d \frac{\coth(j\omega\tau)^{\alpha/2}}{(j\omega\tau)^{\alpha/2}} \quad (IV.15)$$

Où α est un exposant CPE, avec $0 < \alpha < 1$, mais en général proche de 1.

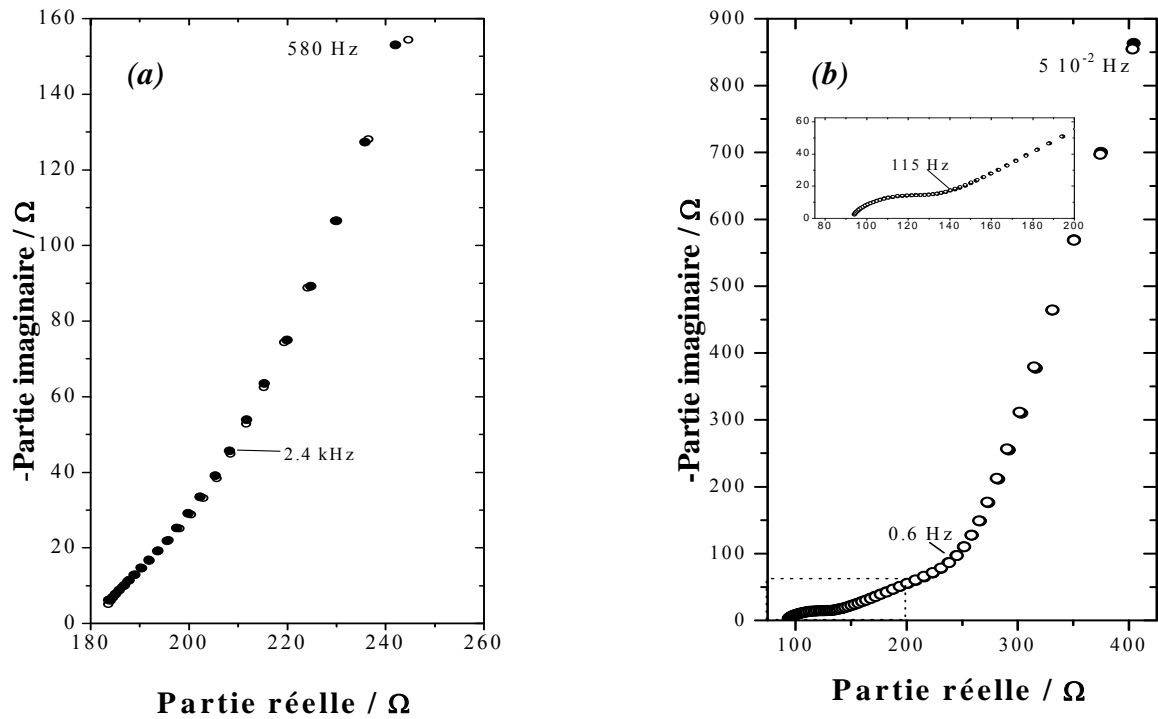


Figure IV.31 : Diagrammes SIE obtenus sur (a) : l'électrode GC, (b) : l'électrode MnO_2/GC .

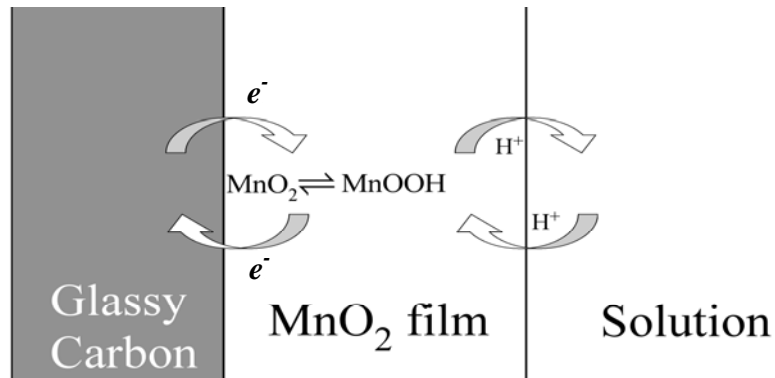


Figure IV.32 : Schéma du film d'oxyde sur l'électrode GC utilisé comme capteur.

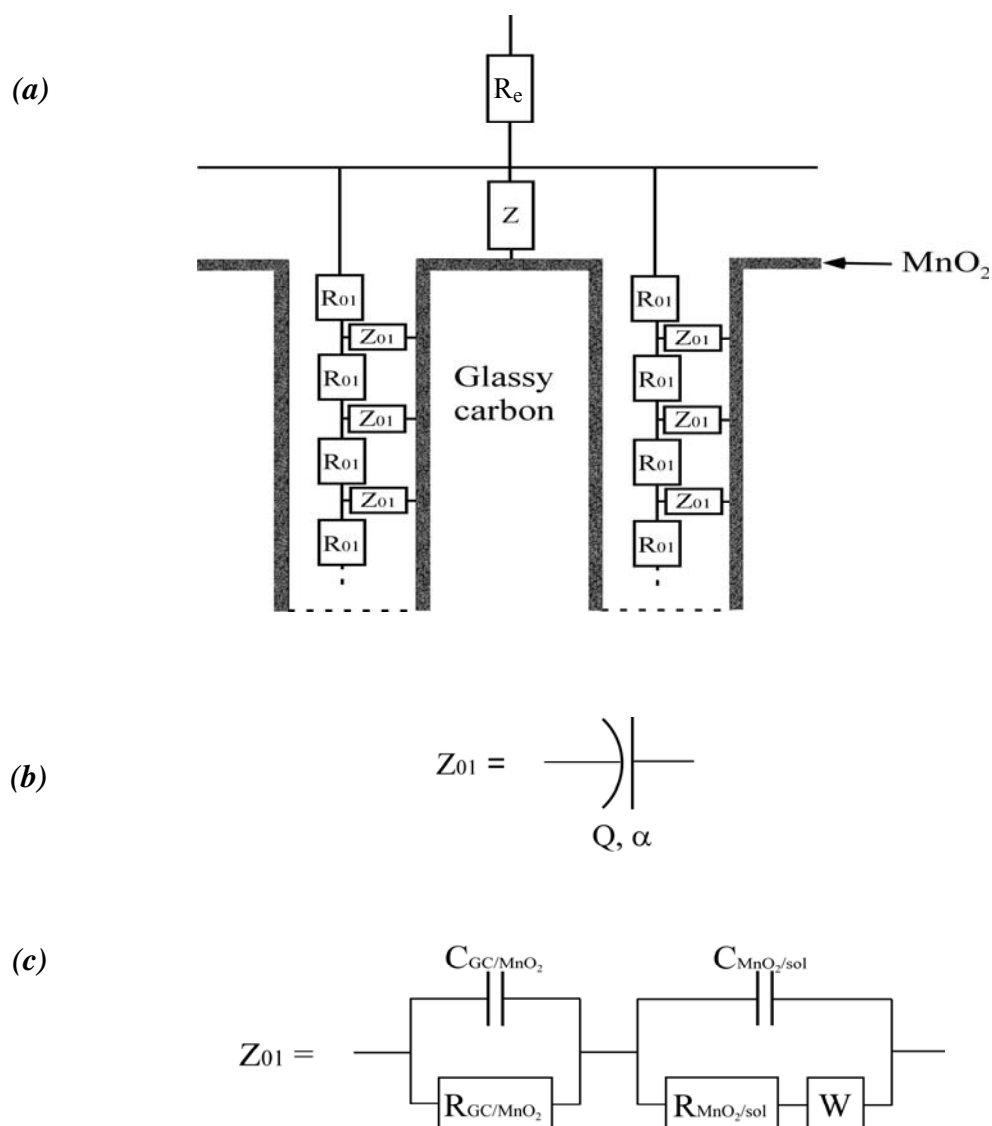


Figure IV.33 (a) : modèle et circuit équivalent d'une électrode poreuse avec des pores non adjacents et (b,c) : impédance Z_{01} pour l'électrode (b) : GC et (c) : MnO₂/GC.

L'utilisation de ce modèle d'impédance basé sur les phénomènes d'insertion se produisant dans un film de dioxyde de manganèse supposé dense et électrodéposé sur une électrode de carbone vitreux présentant des pores non adjacents permet un ajustement très convaincant des spectres SIE montrés sur la Figure IV.31. L'ensemble des paramètres ajustés est rapporté dans le Tableau IV.2 ci-après.

D'autres expériences ont été menées pour confirmer ce modèle dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats obtenus sont reproductibles. On peut suggérer par conséquent que le mécanisme de la sensibilité du capteur MnO₂/GC dans le cas de solutions

Chapitre IV : Elaboration d'une électrode à base de film MnO₂/GC sensible au pH

très acides est basé sur un mécanisme d'insertion de protons dans la matrice de dioxyde de manganèse.

Tableau IV.2 : Valeurs des paramètres ajustés correspondant aux éléments de la Figure V.31

	R _e (Ω)	Rayon pore (nm)	Nombre de pores (cm ⁻²)	τ (s)	α	R _{MnO₂/GC} (Ω cm ²)	R _{MnO₂/sol} (Ω cm ²)	C _{MnO₂/GC} (μF cm ⁻²)	C _{MnO₂/sol} (μF cm ⁻²)	R _d (Ω cm ²)
GC	181	274	2,1×10 ⁶							
MnO ₂ /GC	93,5	267	2,4×10 ⁶	1	0,44	12,7	65,5	1,1	1,05	2320

IV.8 Conclusion

L'étude menée dans ce chapitre nous a permis d'élaborer une électrode à base de film mince de dioxyde de manganèse nanostructuré sensible au pH. Ce film peut être électrodéposé sur une électrode de carbone vitreux d'une manière hautement reproductible et rapide en employant la chronoampérométrie en appliquant un potentiel de 695 mV / ESS durant 30 s dans une solution aqueuse contenant du sulfate de manganèse (0,3 M), et de l'acide sulfurique (pH = 1,8) à 21 °C. La caractérisation par spectroscopie Raman et DRX a révélé la présence de MnO₂ vraisemblablement de type birnessite. La présence de γ-MnO₂ est discutée.

L'électrode modifiée obtenue s'est révélée être un capteur pH potentiométrique sur la gamme de pH située entre 1 et 12, même si sa réponse se trouve être dépendante du sens de variation du pH. Ce capteur a en effet montré une pente linéaire unique (pente de -87,7 mV / unité de pH) avec un comportement non Nernstien sur toute la gamme de pH allant de 1,5 à 12 alors qu'un comportement Nernstien à deux pentes linéaires (-57,7 mV / unité de pH entre le pH 12 et 6 et -122,3 mV / unité de pH entre le pH 6 et 1,5) est observé lorsque le pH est passé de 12 à 1,5. Ce comportement particulier a été observé lorsque le titrage aller et le titrage inverse ont été obtenus :

- ensemble ou individuellement avec un film unique de dioxyde de manganèse mince.

Chapitre IV : Elaboration d'une électrode à base de film MnO₂/GC sensible au pH

- avec une seule ou différentes solution(s) aqueuse(s) ayant le pH adéquat et quel que soit le pH du point de départ (1,5 ou 12).
- dans des intervalles de pH plus restreints compris entre 1 et 6 ou 6 et 12.
- en utilisant des électrodes de carbone vitreux de différentes origines (type Tokai ou Lorraine).

Les expériences de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) réalisées à un pH de 1,8 semblent révéler un mécanisme de sensibilité basé sur le processus d'insertion de protons dans le cas de solutions aqueuses de pH très acide.

Chapitre V

Interférents et stabilité du capteur pH

MnO₂/GC

V.1 Introduction

Cette dernière section de résultats traite, dans une première partie, de l'influence des ions interférents sur i) le potentiel en circuit ouvert, et ii) la réponse en spectroscopie d'impédance électrochimique acquise aux valeurs de potentiel en circuit ouvert, tous mesurés dans une solution aqueuse acide (pH = 1,8) à l'aide du capteur pH MnO₂/GC développé dans le chapitre IV. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous nous intéresserons à la stabilité de notre capteur. Nous présenterons les résultats de cette étude par des mesures quotidiennes du potentiel en circuit ouvert dans des solutions tampons (pH 4, 7 et 10) effectuées sur une dizaine de jours, puis nous comparerons les courbes obtenues par un capteur conservé à l'air ambiant à celles obtenues avec un capteur conservé dans l'eau distillée afin d'optimiser les conditions de stockage permettant une utilisation efficace et prolongée de ce capteur.

V.2 Etude des ions interférents sur le potentiel de MnO₂/GC et les diagrammes de SIE

Les mesures d'interférences sont réalisées suivant la méthode proposée dans la référence [203]. Cette méthode consiste à faire des ajouts de petits volumes d'une solution contenant l'ion interférent à la solution aqueuse initialement composée d'un mélange de H₂SO₄ à 0,1 M et quelques gouttes d'une solution de NaOH très concentrée pour ajuster le pH. Les mesures de potentiel et de pH sont effectuées à température ambiante et sous agitation de la solution. Dans notre étude, nous avons testé plusieurs espèces étudiées dans la littérature incluant FeSO₄, K₂SO₄, CaSO₄, NaCl, LiOH et LiCl. Les résultats sont présentés sur des courbes à double échelle verticale correspondant aux valeurs de pH de la solution mesuré par le pH-mètre (échelle de droite) et au potentiel mesuré par l'électrode MnO₂/GC (échelle de gauche) en fonction du temps. Les mesures de potentiel sont suivies des spectres de SIE tracés pour des valeurs mesurées du potentiel en circuit ouvert sur le même film MnO₂/GC et dans la même solution électrolytique.

V.2.1 Ions Fe²⁺ (FeSO₄)

Les Figures V.1 et V.2 montrent l'influence des ions Fe²⁺ dans une solution acide contenant un mélange de H₂SO₄ et de NaOH aux pH 1,8 et 3 respectivement. D'après ces

figures, la sensibilité du capteur MnO₂/GC au pH dépend fortement de la concentration de Fe²⁺ en solution. Le potentiel mesuré par le capteur diminue d'abord progressivement avec l'ajout d'ions Fe²⁺ puis chute brusquement pour atteindre des potentiels négatifs lorsque la concentration de ces ions atteint 5.10⁻³ M dans une solution de pH initial 1,8 (Figure V.1 (a)) et 2.10⁻³ M dans une solution de pH 3 (Figure V.2 (a)), avec une augmentation du pH de 1,81 à 1,94 et de 3 à 3,07 respectivement. Cette faible augmentation du pH peut être causée par la présence de l'anion sulfate dans la solution. Au-delà de ces concentrations critiques, le potentiel se stabilise en fonction de la concentration des ions ferreux et du temps. Les résultats de SIE obtenus après les mesures potentiométriques sont représentés sur les Figures V.1 (b) et V.2 (b). Les diagrammes tracés présentent la même allure que celle de l'électrode de GC nue en milieu acide sans ions interférents (voir Figure IV.31 (a)).

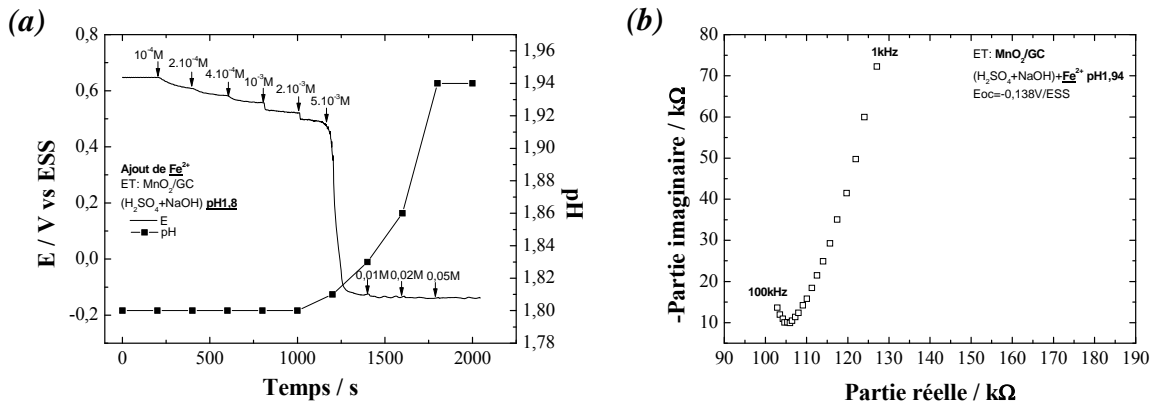


Figure V.1 : Influence des ions Fe²⁺ en milieu acide pH 1,8 sur : (a) les mesures du potentiel et du pH en fonction du temps, (b) le diagramme de SIE, dans la même solution électrolytique.

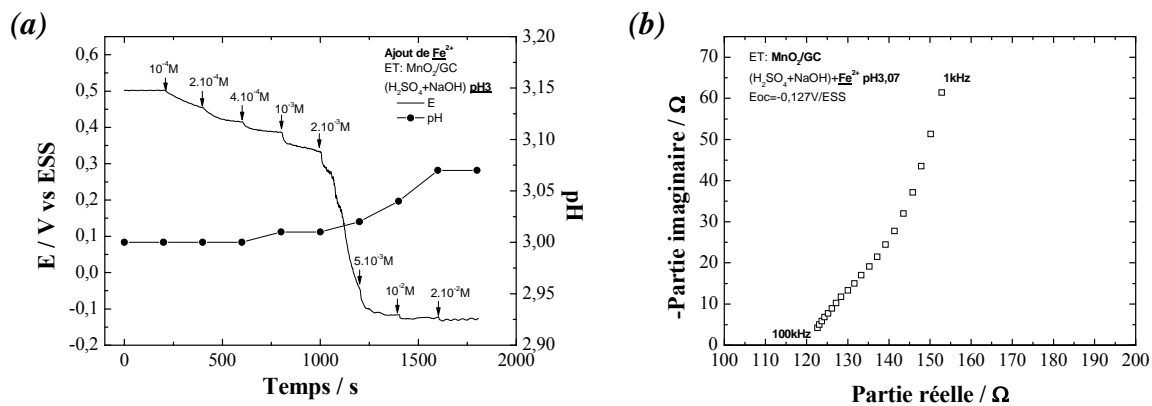


Figure V.2 : Influence des ions Fe²⁺ en milieu acide pH 3 sur : (a) les mesures du potentiel et du pH en fonction du temps, (b) le diagramme de SIE, dans la même solution électrolytique.

V.2.2 Ions K⁺ (K₂SO₄)

L'ajout des ions K⁺ n'a pas une grande influence ni sur le potentiel enregistré qui varie d'environ 10 mV, ni sur le pH qui varie de 0,07 unité de pH lorsque la concentration de K⁺ passe de 2.10⁻⁵ à 3.10⁻² M (Figure V.3 (a)). Chaque ajout provoque un pic alors que l'ajout des ions Fe²⁺ provoque des marches. L'allure du spectre de SIE représenté sur la Figure V.3 (b) est similaire à celle de la Figure IV. 31 (b) qui correspond au capteur MnO₂/GC en milieu acide en absence d'ions interférents dont le mécanisme de sensibilité au pH est basée sur le processus d'insertion de protons.

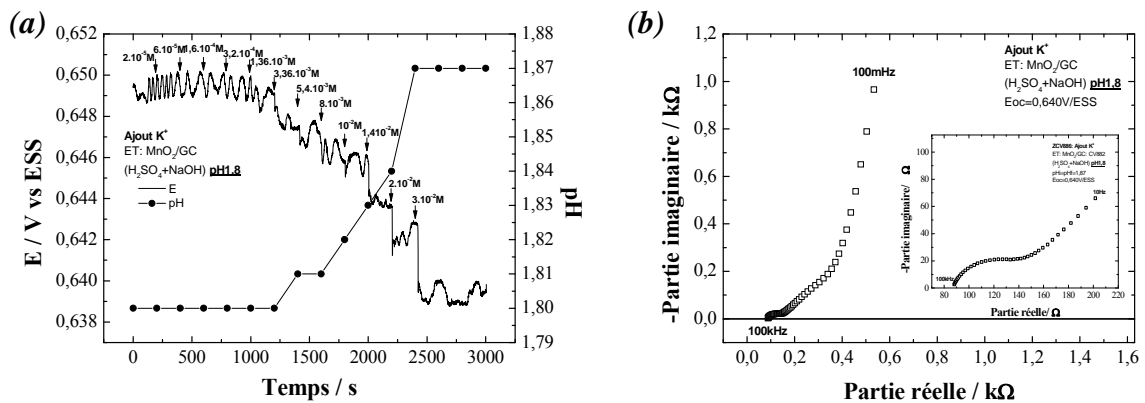


Figure V.3 : Influence des ions K⁺ en milieu acide pH 1,8 sur : (a) les mesures du potentiel et du pH en fonction du temps, (b) le diagramme de SIE dans la même solution électrolytique.

V.2.3 Ions Ca²⁺ (CaSO₄)

La Figure V.4 (a) montre que l'ajout des ions Ca²⁺ de 5.10⁻⁶ à 2,5.10⁻³ M fait varier le potentiel en circuit ouvert d'environ ΔE = 12 mV et le pH d'environ 0,1 unité pH. Le film reste visible après ces mesures et le spectre SIE représenté sur la Figure V.5 (b) présente la même allure que celle de la Figure V.4 (a). Par conséquent, les ions Ca²⁺ n'interfèrent pas dans le mécanisme d'insertion de proton.

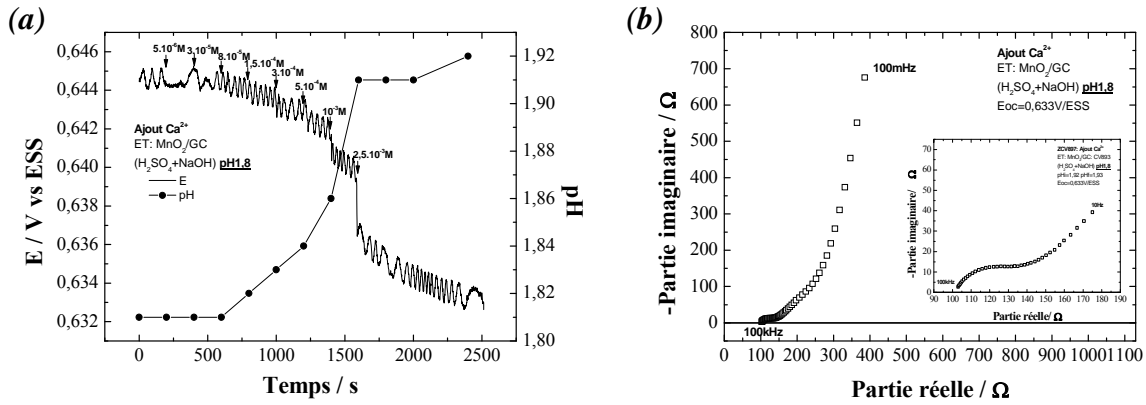


Figure V.4 : Influence des ions Ca²⁺ en milieu acide pH 1,8 sur : (a) les mesures du potentiel et du pH en fonction du temps (b) sur le diagramme de SIE, dans la même solution électrolytique.

V.2.4 Ions Cl⁻ (NaCl)

La sensibilité au pH du capteur n'est pas altérée par l'ion Cl⁻. Le potentiel mesuré est relativement stable avec une faible diminution du potentiel ($\Delta E = 3$ mV) pour des concentrations en solution des ions Cl⁻ allant de 10⁻⁵ à 10⁻² M avec un légère diminution du pH de la solution (près de 0,1 unité de pH) (voir Figure V.5 (a)). Le diagramme d'impédance représenté sur la Figure V.5 (b) est celui de l'électrode MnO₂/GC en milieu acide.

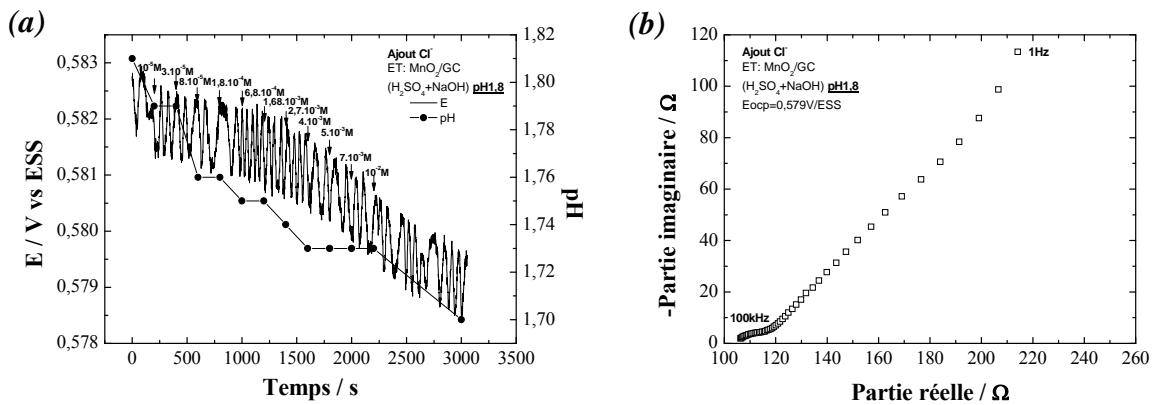


Figure V.5 : Influence des ions Cl⁻ en milieu acide pH 1,8 sur : (a) les mesures du potentiel et du pH en fonction du temps, (b) sur le diagramme de SIE, dans la même solution électrolytique.

V.2.5 Ions Li⁺ (LiOH et LiCl)

Dans le cas de l'ajout des ions Li⁺ (LiOH) à la solution aqueuse de pH 1,8 (Figure V.6 (a)), une variation d'environ 4 mV correspondant à une variation de 0,1 unité de pH est observée dans l'intervalle de concentration de Li⁺ compris entre 10⁻⁵ et 10⁻² M. Durant l'expérience, le potentiel augmente légèrement jusqu'à atteindre un maximum avec un ΔE = 4 mV avant de diminuer et atteindre une variation ΔE = 8 mV par rapport au potentiel maximal.

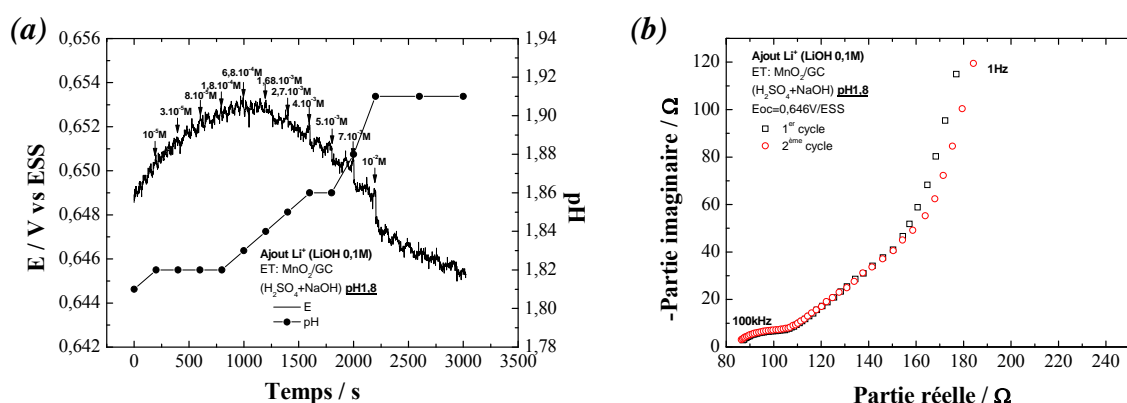


Figure V.6 : Influence des ions Li⁺ (LiOH) en milieu acide pH 1,8 sur (a) les mesures du potentiel et du pH en fonction du temps, (b) le diagramme de SIE, dans la même solution électrolytique.

Cette évolution est aussi constatée avec Li⁺ (LiCl) illustrée sur la Figure V.7 (a) mais, avec une très faible variation d'environ 1 mV par rapport au potentiel initial et une variation de pH de 0,05 unité par rapport au pH initial. Les Figures V.6 (b) et V.7 (b) présentent des diagrammes d'impédance similaires à celui obtenu sans ions interférents. L'ion Li⁺ n'a pas une grande influence sur la sensibilité au pH de notre capteur MnO₂/GC.

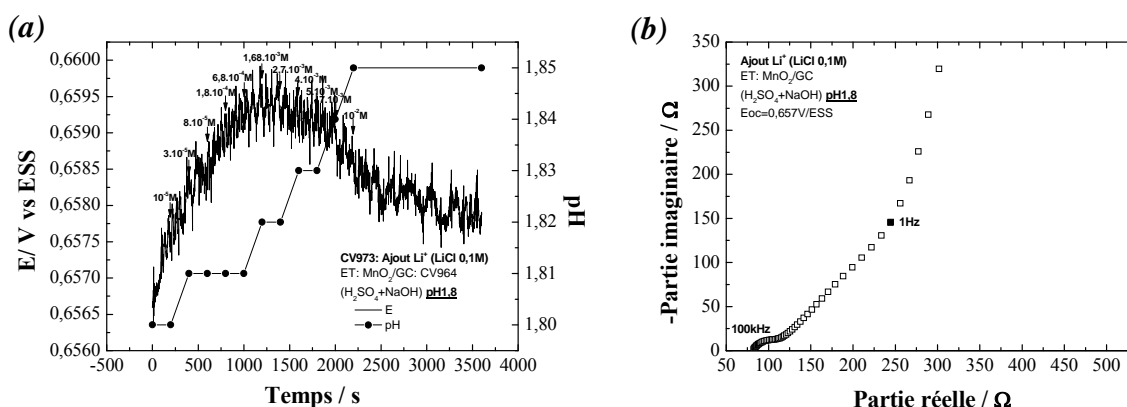
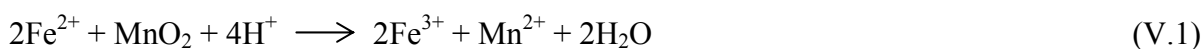


Figure V.7 : Influence des ions Li⁺ (LiCl) en milieu acide pH 1,8 sur (a) les mesures du potentiel et du pH en fonction du temps, (b) le diagramme de SIE, dans la même solution électrolytique.

V.2.6 Discussion

L'effet de la présence des ions testés Fe²⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻ et Li⁺ en milieu acide sur les mesures du potentiel et du pH est présenté dans le tableau V.1 ci-dessous. Les réponses potentiométriques du capteur pH à base de MnO₂/GC ne sont pas influencées par ces ions à l'exception des ions Fe²⁺ qui apportent une diminution importante de près de 400 mV par rapport potentiel initial mesuré par le capteur et qui provoquent la dissolution du film de MnO₂.

L'interférence des ions Fe²⁺ dépend de leur concentration. Ce résultat est également observé par Cachet-Vivier *et al.* [203] et Ugo *et al.* [243]. Une concentration de 10⁻³ M de Fe²⁺ en solution aqueuse de pH 3 entraîne une variation de potentiel égale à 1,6 % (~ 15 mV). D'autres ajouts provoquent une diminution progressive du potentiel avec une variation de 2,7 % correspondant à une variation de 0,3 unité de pH [203]. Dans notre étude, l'absence du film de MnO₂ observée avant d'appliquer la SIE expliquerait les valeurs négatives du potentiel mentionné ci-dessus et qui correspondraient au potentiel mesuré par l'électrode de carbone vitreux nue. Ce résultat est confirmé par les diagrammes d'impédance tracés en milieu acide dont l'allure est similaire à celle de l'électrode de carbone vitreux sans film de MnO₂ (Figure IV.31 (a)). Par conséquent, nous suggérons que la disparition du film en milieu acide est causée par la présence d'ions ferreux en empêchant les protons H⁺ de réagir avec MnO₂ à l'interface MnO₂/solution pour former MnOOH suivant la réaction (I.7). Par conséquent, les réactions qui se déroulent à l'interface peuvent être [111] :



ou



Il a été montré que la présence des ions Fe²⁺ a un effet sur le processus de dépôt anodique du dioxyde de manganèse. La réaction d'oxydation de Fe²⁺ contrôlée par le transport de ces ions à l'interface, est suffisamment rapide pour causer la dissolution de MnO₂ et de MnOOH. Cet effet est très marqué avec l'agitation de la solution électrolytique [111].

La présence des autres ions K⁺, Ca²⁺, Cl⁻ ou Li⁺ en solution n'a pas d'effet significatif ni sur les mesures de potentiel dont la variation est comprise entre 1 et 18 % selon l'espèce ajoutée et sa concentration, ni sur celles du pH qui varient de 2,7 à 5,5 % . Les spectres SIE tracés en présence de ces ions présentent la même allure que celle obtenue en leur absence. Par conséquent, en milieu acide ces ions n'interfèrent pas sur le mécanisme de sensibilité au pH de notre capteur qui est basé sur le processus d'insertion de protons dans la matrice du dioxyde de manganèse.

Tableau V.1 : Effet des ions interférents testés sur les mesures du potentiel en circuit ouvert et du pH d'un capteur MnO₂/GC en milieu acide.

Espèce	Concentration / M	ΔE / mV	ΔE / E	ΔpH	ΔpH / pH
Fe₂SO₄	10 ⁻⁴ – 5.10 ⁻²	~ 400	0,618	0,13	0,072 (pH 1,8)
	10 ⁻⁴ – 2.10 ⁻²	~ 600	1,207	0,07	0,023 (pH 3)
K₂SO₄	2.10 ⁻⁵ – 3.10 ⁻²	10	0,015	0,07	0,038
CaSO₄	5.10 ⁻⁶ – 2.10 ⁻³	12	0,018	0,1	0,055
NaCl	10 ⁻⁵ – 10 ⁻²	3	0,005	0,1	0,055
LiOH	10 ⁻⁵ – 10 ⁻²	4	0,006	0,1	0,055
LiCl	10 ⁻⁵ – 10 ⁻²	1	0,001	0,05	0,027

D'autres travaux portant sur les mesures d'interférents d'une électrode de MnO₂ synthétisée par voie chimique ont été réalisés suivant la méthode reportée dans la référence [7]. Cette méthode consiste à faire des mesures de potentiel et de pH par titrage dans des solutions tampons (composées de H₃PO₄, H₃BO₃, CH₃COOH et KNO₃ et dont le pH est ajusté par ajout de solutions concentrées de KOH et HNO₃) dans la gamme de pH 2 – 12 contenant initialement une concentration bien déterminée de l'ion interférent. Parmi les espèces testées, l'électrode MnO₂ a montré une faible sensibilité dans des solutions contenant K⁺, Ca²⁺, Na⁺ et Li⁺, et ce même pour des concentrations élevées. Ce n'est pas le cas de l'ion I⁻ et de quelques agents réducteurs comme K₄Fe(CN)₆ et H₂O₂ pour lesquels les effets d'interférents dépendent de leur concentration : ils entraînent une diminution du potentiel de l'électrode dans la solution tampon à pH fixe [10].

Chapitre V : Interférents et stabilité du capteur pH MnO₂/GC

Le potentiel de l'électrode à base de λ -MnO₂ synthétisé par décomposition thermique (composée de 30 % de λ -MnO₂, 15 % graphite et 50 % de résine époxy) [244] est stable dans les solutions tampons (Na₂B₄O₇.10H₂O et H₃BO₃ dont le pH est ajusté par ajout de solutions concentrées de HCl et NaOH) contenant des concentrations supérieures à 10⁻⁵ M de Li⁺ dans la zone de pH 4 – 10. Les ions Na⁺, K⁺ et Ca²⁺ ont une faible influence sur les valeurs de potentiel de cette électrode.

Les mesures d'interférences ont été réalisées sur d'autres électrodes à base d'oxydes métalliques : PtO₂, TiO₂, Ta₂O₅, OsO₂, SnO₂, IrO₂ [7], RuO₂ [7,161-163], RuO₂-TiO₂ [164], PbO₂ [166], Co₃O₄ [8]. Aucune de ces électrodes testées n'a montré subir d'interférence dans les solutions contenant Li⁺, Na⁺ ou K⁺ [7,8,161-164,166]. Les ions Cl⁻ et Ca²⁺ exercent un effet négligeable sur les potentiels des électrodes Co₃O₄ [8] et RuO₂ [163]. Cependant l'ion Cl⁻ apporte une faible augmentation du potentiel avec une variation de 27 mV dans le cas de l'électrode RuO₂-verres composites [162]. Un grand nombre de ces matériaux d'électrode sont réduits et/ou complexés à la surface par les ions I⁻ et tous ces oxydes sont sensibles aux agents oxydants et réducteurs comme le ferricyanure K₃Fe(CN)₆, le ferrocyanure K₄Fe(CN)₆ ou H₂O₂. Dans tous les cas, les potentiels sont affectés par ces espèces, à l'exception de l'électrode de RuO₂ qui présente des réponses Nernstienne dans toute la gamme de pH 2 – 12, [7]. L'électrode à base d'oxyde de molybdène Na_{0,9}Mo₆O₁₂ a montré une sensibilité significative dans les solutions tampons contenant K⁺, Na⁺ et Li⁺ et I⁻ [245].

V.3 Etude de la Stabilité du potentiel du capteur pH MnO₂/GC

La stabilité de notre capteur pH à base de MnO₂/GC est étudiée dans des solutions tampons de pH 4, 7 et 10. Deux séries d'expériences sont réalisées. Dans la première série, trois capteurs sont plongés chacun dans une solution tampon de pH différent à température ambiante et pour chaque électrode une série de 10 mesures réparties sur 15 jours est réalisée et le potentiel est mesuré dans les conditions de circuit ouvert pendant au minimum 30 min. Après chaque mesure de potentiel, les capteurs pH sont rincés plusieurs fois avec l'eau distillée puis conservés à l'air ambiant. La deuxième série d'expériences est identique à la première mais dans ce cas les capteurs pH sont conservés dans l'eau distillée.

V.3.1 Stockage du capteur à l'air

Les mesures de potentiels de l'électrode MnO₂/GC dans la solution tampon pH 4 en fonction du temps sont représentées sur la Figure V.8. Les potentiels mesurés sont stables en fonction du temps mais diminuent progressivement d'une mesure à l'autre et atteignent une variation de 44 mV après la 10^{ème} mesure. Par ailleurs, le film de MnO₂ est toujours présent sur le substrat après avoir plongé l'électrode dans la solution tampon acide au minimum 1 h par mesure et l'avoir conservée à l'air ambiant après chaque mesure pendant les 15 jours d'essais.

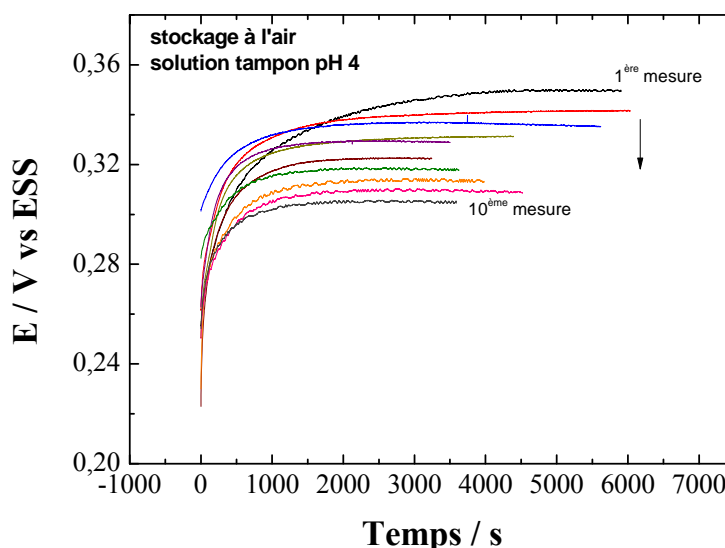


Figure V.8 : Mesures du potentiel du capteur MnO₂/GC en fonction du temps dans une solution tampon de pH 4. Electrode stockée à l'air ambiant.

La Figure V.9 présente les mesures effectuées dans la solution tampon pH 7. Les potentiels mesurés sont relativement stables en fonction du temps et une très faible variation de 6,4 mV est observée après la 10^{ème} mesure. Le film de MnO₂/GC n'est pas altéré ni par la solution tampon dans laquelle il est plongé pendant la durée de chaque mesure (2 h), ni par le nombre de mesures réalisées durant la période d'essai. La Figure V.10 montre que le potentiel du capteur dans la solution tampon pH 10 est stable en fonction du temps avec des mesures qui durent au minimum 30 min. Après la première mesure, une variation importante du potentiel est observée et atteint 41 mV à la fin des tests. Le stockage à l'air ambiant de l'électrode MnO₂/GC après l'avoir plongée dans une solution basique n'a pas un effet significatif sur la présence du film du dioxyde de manganèse sur le substrat.

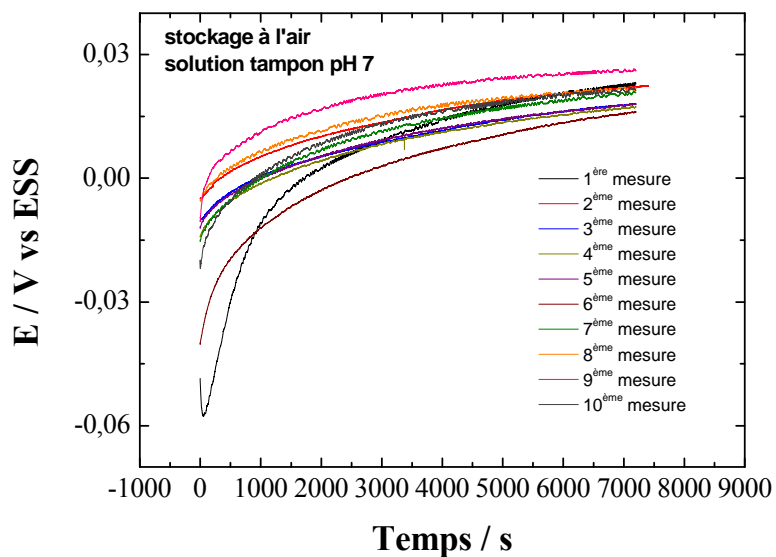


Figure V.9 : Mesures du potentiel du capteur MnO_2/GC en fonction du temps dans une solution tampon de pH 7. Electrode stockée à l'air ambiant.

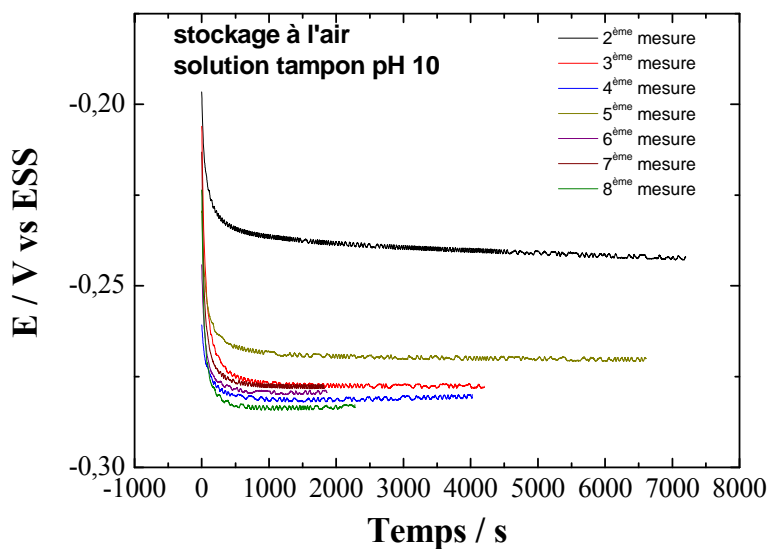


Figure V.10 : Mesures du potentiel du capteur MnO_2/GC en fonction du temps dans une solution tampon de pH 10. Electrode stockée à l'air ambiant.

V.3.2 Stockage du capteur dans l'eau distillée

L'étude de la stabilité du potentiel du capteur est effectuée par la même procédure développée dans le paragraphe ci-dessus mais l'électrode est conservée dans l'eau distillée après chaque test. Les mesures des potentiels pour les trois capteurs dans les solutions tampons de pH 4, 7 et 10 sont représentées sur les Figures V.11, V12 et V13 respectivement et le résumé des deux séries d'expériences est représenté dans le tableau V.2. Nous avons remarqué que le film de MnO₂ ne se détachait pas du substrat après toutes les mesures réalisées durant les 15 jours d'essais dans les solutions tampons testées. Une grande stabilité du potentiel de l'électrode en fonction du temps (mesure qui dure ~1 h) est observée dans la solution tampon pH 4 avec une légère diminution de 2 mV du potentiel mesuré après la dernière mesure. Ce résultat montre que le stockage de l'électrode de MnO₂/GC dans l'eau distillée stabilise nettement plus le potentiel de l'électrode en solution acide que son stockage à l'air ambiant.

A pH 7, nous avons remarqué une diminution du potentiel de 6 mV, ce qui représente pratiquement la même variation que celle obtenue dans le cas du stockage de l'électrode à l'air ambiant mais le potentiel de l'électrode se stabilise plus rapidement en fonction du temps dans cette série de mesures.

La conservation de l'électrode dans l'eau distillée améliore la stabilité de son potentiel dans la solution tampon pH 10 en fonction du temps par rapport à sa conservation à l'air ambiant avec une diminution du potentiel de 37 mV observée après la dernière mesure.

Tableau V.2 : Comparaison de la variation du potentiel par rapport aux conditions de stockage du capteur MnO₂/GC.

Stockage de l'électrode	ΔE / mV à pH 4	ΔE / mV à pH 7	ΔE / mV à pH 10
A l'air ambiant	44	6,4	41
Dans l'eau distillée	2	6	37

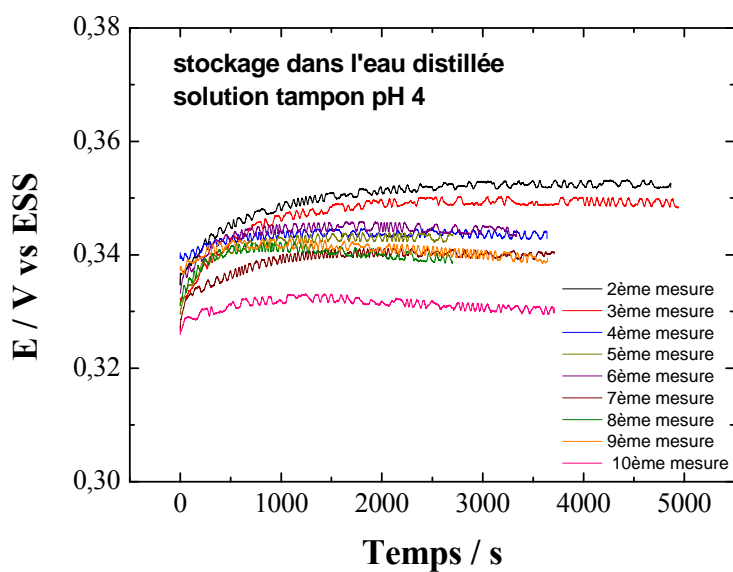


Figure V.11 : Mesures du potentiel du capteur MnO_2/GC en fonction du temps dans une solution tampon de pH 4. Electrode stockée dans l'eau distillée.

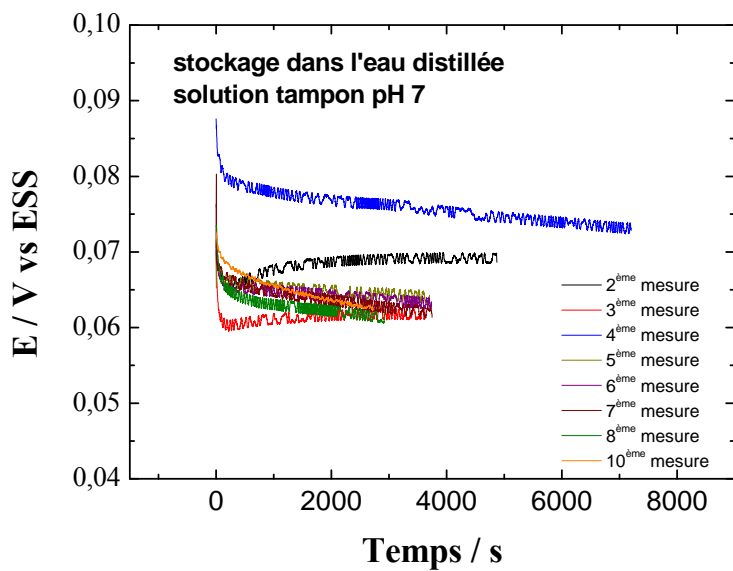


Figure V.12 : Mesures du potentiel du capteur MnO_2/GC en fonction du temps dans une solution tampon de pH 7. Electrode stockée dans l'eau distillée.

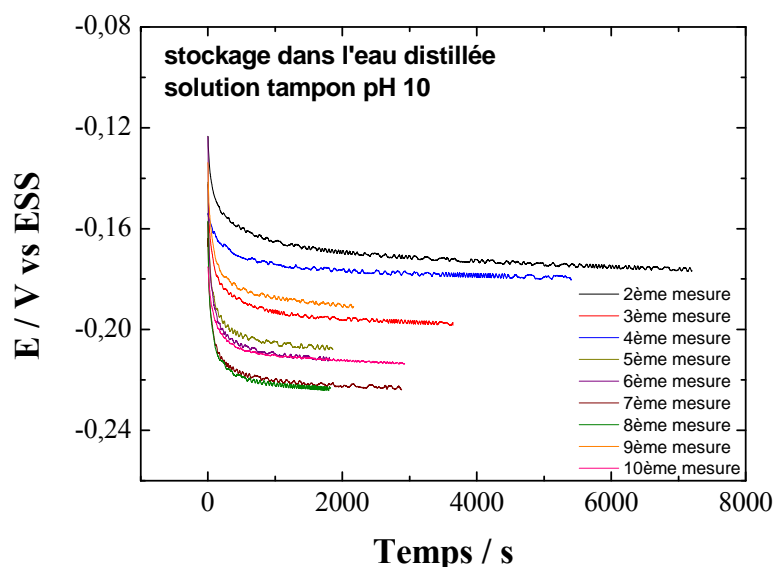


Figure V.13 : Mesures du potentiel du capteur MnO₂/GC en fonction du temps dans une solution tampon de pH 10. Electrode stockée dans l'eau distillée.

V.4 Conclusion

Les résultats des tests d'interférents ont montré que le potentiel du capteur à base de MnO₂ est pratiquement stable dans les solutions aqueuses acides testées (pH 1,8) contenant les ions K⁺, Ca²⁺, Cl⁻ et Li⁺ dans l'intervalle de concentrations étudié. Les diagrammes d'impédance obtenus confirment que le mécanisme de sensibilité au pH n'est pas altéré par la présence de ces ions qui reste donc basé sur le processus d'insertion de protons dans la matrice du dioxyde de manganèse en milieu acide. Cependant, un effet plus marqué est observé dans le cas des ions Fe²⁺ où le potentiel diminue fortement avec la concentration de ces ions impliquant la dissolution du film de MnO₂. Ce résultat est confirmé par l'absence du film observée après l'ajout de cet ion et par le spectre d'impédance correspondant au mécanisme de sensibilité au pH de l'électrode de carbone vitreux nue.

Les potentiels de l'électrode à base de MnO₂/GC dans les solutions tampons de pH 4, 7 et 10 ont montré une grande stabilité dans les milieux acide et neutre pour des mesures qui peuvent durer jusqu'à 2 h et qui ont été répétées plusieurs fois dans la période d'essais de 15 jours. La conservation du capteur dans l'eau distillée réduit considérablement la variation de

Chapitre V : Interférents et stabilité du capteur pH MnO₂/GC

potentiel des mesures effectuées par rapport au capteur conservé à l'air ambiant et peut donc augmenter sa durée de vie. Par conséquent il est recommandé de conserver ce capteur dans l'eau distillée après utilisation.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail a porté sur la synthèse, la caractérisation morphologique, structurale et électrochimique du dioxyde de manganèse nanométrique dans l'optique de son utilisation d'une part comme matériau d'électrode positive dans les piles alcalines et d'autre part comme matériau sensible au pH.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude de la synthèse électrochimique du dioxyde de manganèse. Les conditions de synthèse utilisées dans ce travail ont permis d'obtenir du MnO_2 à l'échelle nanométrique. La même texture et la même morphologie ont été obtenues sur des films et poudres de dioxyde de manganèse synthétisés par voltampérométrie cyclique et chropotentiométrie, sur différents substrats (titane, or, platine et carbone vitreux) en milieu acide à la température de 80 °C. La caractérisation structurale de ces poudres de dioxyde de manganèse a révélé la présence de la variété cristallographique ϵ - MnO_2 .

La réactivité électrochimique des poudres MnO_2 est étudiée par SIE avant et après vieillissement de ces poudres par voltampérométrie cyclique en milieu alcalin KOH (1 M). D'après les résultats obtenus, la décharge de la poudre MnO_2/Ti dans ce milieu obéit à un mécanisme d'insertion proton-électron. L'absence de l'oxygène dissous a montré une amélioration de ses performances. Par conséquent, la réduction de MnO_2 dans KOH (1 M) en milieu aéré se déroule en parallèle avec la réduction de l'oxygène dissous. Cette réactivité est influencée par le vieillissement de ces poudres par immersion de celles-ci dans KOH (1 M) en fonction du temps. L'ajout du noir d'acétylène à 10 % massique à la poudre MnO_2/Ti améliore légèrement ses performances dans KOH (1 M) en augmentant la conductivité électronique entre ses grains.

La caractérisation électrochimique réalisée par les mêmes techniques électrochimiques sur d'autres poudres de MnO_2 obtenues par voie électrochimique en variant les conditions expérimentales a révélé que ces poudres ont le même comportement électrochimique dans

Conclusion générale

KOH (1 M) quelles que soient la méthode de synthèse, la durée de synthèse et l'électrode de travail utilisée (titane ou carbone vitreux).

Dans ce travail de thèse, nous avons choisi de ne pas poursuivre nos investigations sur l'application du dioxyde de manganèse comme matériau d'électrode dans les piles alcalines en raison de la quantité de dioxyde de manganèse produite qui est très petite. En effet, les substrats utilisés au cours de la phase de dépôt ont de petites surfaces, ce qui nécessite énormément de temps pour produire les quantités nécessaires à i) l'étude de leur comportement électrochimique, ii) l'analyse structurale et iii) la constitution de cathodes de MnO_2 pour un couplage dans le cas d'une pile en vue du suivi de la force électromotrice à l'abandon et en cours de décharge. Cependant, nos résultats apportent une complémentarité certaine aux travaux entrepris par notre équipe dans cet axe et aussi à la bibliographie, étant donné les différences observées au niveau des conditions et techniques expérimentales de synthèse. Au sein de notre équipe Electrochimie-Corrosion (Laboratoire LTMGP), nous poursuivons néanmoins nos investigations dans le domaine des générateurs électrochimiques utilisant le dioxyde de manganèse.

La complexité de MnO_2 , due à ses variétés non-stoechiométriques, aux différentes combinaisons existant entre ses variétés cristallographiques et la longue liste des propriétés correspondantes nous ont conduit à envisager une autre application de ce matériau, à savoir l'application capteur pH qui a fait l'objet de la deuxième partie de ce travail.

Les résultats de cette deuxième partie ont montré que l'application du dioxyde de manganèse nanostructuré synthétisé par la procédure proposée comme matériau sensible au pH présente une bonne alternative pour le développement des capteurs pH. En effet, cette étude nous a permis d'élaborer une électrode à base de films minces de dioxyde de manganèse nanostructuré de type birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$) sensible au pH. Ce film peut être déposé par voie électrochimique sur une électrode de carbone vitreux d'une manière fortement reproductible et rapide en employant la chronoampérométrie, i.e. en appliquant un potentiel de 695 mV / ESS durant 30 s, dans une solution aqueuse contenant du sulfate de manganèse (0,3 M) et de l'acide sulfurique (pH = 1,8) à 21 °C.

Les réponses potentiel-pH de cette électrode modifiée enregistrées lors du titrage de H_2SO_4 par NaOH ou titrage inverse ont montré que cette électrode est un capteur pH potentiométrique sur la gamme de pH située entre 1 et 12, même si sa réponse se trouve être

dépendante du sens de variation du pH. Ce capteur a en effet montré un comportement non Nernstien à pente unique sur toute la gamme de pH allant de 1,5 à 12 alors qu'un comportement Nernstien à deux pentes est observé lorsque le pH varie de 12 à 1,5. Les expériences de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) réalisées à un pH de 1,8 ont montré un mécanisme de sensibilité basé sur le processus d'insertion du proton dans le cas de solutions aqueuses de pH très acide.

La dernière partie de ce travail avait pour objectif l'étude des ions interférents et la stabilité du capteur MnO_2/GC . Les résultats des mesures d'inférences ont montré que le potentiel du capteur à base de MnO_2 est pratiquement stable dans les solutions aqueuses acides testées (pH 1,8) contenant les ions K^+ , Ca^{2+} , Cl^- et Li^+ dans l'intervalle de concentrations étudié. Les diagrammes d'impédance obtenus confirment que le mécanisme de sensibilité au pH basé sur le processus d'insertion du proton dans la matrice du dioxyde de manganèse n'est pas altéré par la présence de ces ions. Cependant, un effet plus marqué est observé dans le cas des ions Fe^{2+} où le potentiel diminue fortement avec la concentration des ces ions en conséquence de la dissolution du film de MnO_2 . Ce résultat est confirmé par la disparition du film observé après l'ajout de cet ion et par le spectre d'impédance obtenu qui correspond à l'électrode de carbone vitreux nue.

Les potentiels de l'électrode à base de MnO_2/GC dans les solutions tampons de pH 4, 7 et 10 ont montré une grande stabilité dans les milieux acide et neutre pour des mesures qui peuvent durer 2 h et qui ont été répétées plusieurs fois dans la période d'essais de 15 jours. Par conséquent, l'électrode à base de films de MnO_2 nanostructuré, synthétisé par la procédure proposée, peut être exploitée comme capteur pH durant plusieurs jours voire quelques semaines s'il est soigneusement conservé dans l'eau distillée après utilisation.

En perspectives, il serait intéressant de poursuivre cette étude par :

- La caractérisation électrochimique de ce capteur à base de MnO_2/GC dans des solutions aqueuses de pH acide (supérieur à 1,8), neutre et basique.
- Des mesures potentiel-pH dans d'autres solutions aqueuses.
- L'utilisation des films nanométriques de MnO_2/GC pour des applications dans la dépollution des eaux chargées en polluants organiques.

Conclusion générale

- La recherche de conditions de synthèse de MnO_2 qui soient optimales sur les plans de la quantité et de la performance de la réactivité dans des systèmes électrochimiques de conversion d'énergie. En effet, la recherche dans ce domaine demeure intense et d'actualité, étant donné les préoccupations sur le plan des connaissances fondamentales, de la performance, du coût peu élevé et de la pérennité d'approvisionnement du dioxyde de manganèse.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Y. Chabre, J. Pannetier, *Prog. Solid State Chem.* 23 (1995) 1.
- [2] C-H. Kim, Z. Akase, L. Zhang, A.H. Heuer, A.E. Newman, P. Hughes, J. *Solid State Chem.* 179 (2006) 753.
- [3] D. Das, P.K. Sen, K. Das, *Electrochim. Acta* 54 (2008) 289.
- [4] W. Zhang, H. Wang, Z. Yang, F. Wang, *Colloids Surf. A* 304 (2007) 60.
- [5] Y. Dong, H.X. Yang, K. He, S. Song, A. Zhang, *Appl. Catal. B* 85 (2009) 155.
- [6] B. Klapste, J. Vondrak, J. Velicka, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2365.
- [7] A. Fog, R.P. Buck, *Sens. Actuators B* 5 (1984) 137.
- [8] Qingwen, L. Guoan, S. Youqin, *Anal. Chim. Acta* 109 (2000) 137.
- [9] A. Kozawa, J.F. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* 112 (10) (1965) 959.
- [10] L. Qingwen, W. Yiming, L. Guoan, *Sens. Actuators B* 59 (1999) 42.
- [11] R.S. Johnson, W.C. Vosburgh, *J. Electrochem. Soc.* 99 (1952) 317.
- [12] A. Kozawa, *J. Electrochem. Soc.* 106 (7) (1959) 552.
- [13] B. Messaoudi, thèse de Docteur 3^{ème} cycle, Strasbourg 1978.
- [14] B. Messaoudi, thèse de Doctorat en Sciences, Université Ferhat Abbas, Sétif (Algérie) 2003.
- [15] B. Messaoudi, S. Joiret, M. Kedaam, H. Takenouti, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2487.
- [16] K. H. Wedepohl, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (7) (1995) 1217.
- [17] M. Atanasov, H. Adamsky, D. Reinen, *Chem. Phys.* 202 (1) (1996) 155.
- [18] J.D. Kingsley, J.S. Prener, B. Segall, *Phys. Rev.* 137 (1A) (1965) A189.
- [19] M.A. Noginov, G.B. Loutts, M. Warren, *J. Opt. Soc. Am. B* 16 (3) (1999) 475.
- [20] M. Ikeya, N. Itoh, *Solid State Commun.* 7 (2) (1969) 355.
- [21] G.J. Palenik, *Inorg. Chem.* 6 (3) (1967) 503.
- [22] J.E. Post, *Geol. Mineral. Hum. Wel.* (7) (1999) 3447.
- [23] Charlot, « Les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions », 7^{ème} édition, Masson, Paris (1983).
- [24] I. Reiche, C. Vignaud, B. Champagnon, *Am. Mineral.* 2001, 86 (2001) 1519.
- [25] A.C. Gaillot, thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (2002).
- [26] Y.F. Shen, R.P. Zenger, R.N. De Guzman, S.L. Suib, L. Mc Curdy, D. Petter, C.L. O'Young, *Science* 5170 (1993) 260.
- [27] S. Grangeon, thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (2008).
- [28] H.N. Wang, D. Qian, *Mater. Chem. Phys.* 109 (2008) 399.
- [29] W.H. Kao, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 13.

Références bibliographiques

- [30] M. M. Thackeray, M. Rossouw, R. Gummow, D. Liles, K. Pearce, A. De Kock, W. David, S. Hull, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1259.
- [31] J. Hunter, *J. Solid State Chem.* 39 (1981) 142.
- [32] D. Larcher, P. Courjal, R. Herrera Urbina, B. Gérard, A. Blyr, A. du Pasquier, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3392.
- [33] S. Hirano, R. Narita, S. Naka, *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 1229.
- [34] S. Pistoia, G. Antonini, D. Zana, M. Pasquali, *J. Power Sources* 56 (1995) 37.
- [35] Y. Xia, H. Noguchi, M. Yoshio, *J. Solid State Chem.* 119 (1995) 216.
- [36] K.H. Abou-El-Sherbini, *J. Solid State Chem.* 166 (2002) 375.
- [37] L.H. Hill, A. Verbaere, D. Guyomard, *J. Power Sources* 119-121 (2003) 226.
- [38] N.Kijima, Y. Takahashi, J. akimoto, J. Awaka, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2741.
- [39] I.Y. Kim, H.W. Ha, T.W. Kim, Y. Paik, J.H. Choy, S.J. Hwang, *J. Phys. Chem. C* 113 (51) (2009) 21274.
- [40] S.T. Wong, S. Cheng, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 1165.
- [41] C.S. Liu, L.J. Zhang, C.H. Feng, C.A. Wu, F.B. Li, X.Z. Li, *Environ. Chem.* 6 (2009) 83.
- [42] W. Xiao, D. Wang, X.W. Lou, *J. Phys. Chem. C* 114 (3) (2010) 1694.
- [43] Q. Feng, H. Kanoh, K. Ooi, *J. Mater. Chem.* 9 (2) (1999) 319.
- [44] J.E., Post, P.J. Heaney, C.L. Cahill, L.W. Finger, *Am. Mineral.* 88 (11-12) (2003) 1697.
- [45] W. Feitknecht, W. Marti, *Helvetica Chimia Acta* 28 (1) (1945) 149-156.
- [46] K. Kuma, A. Usui, W. Paplawsky, B. Gedulín, G. Arrhenius, *Mineral. Mag.* 58 (3) (1994) 425.
- [47] S.L Suib, *Solid State Mater. Sci.* 3 (1) (1998) 63.
- [48] J. E. Post, D. E. Appleman, *Am. Mineral.* 73 (11-12) (1988) 1401.
- [49] X.H. Feng, F. Liu, W.F. Tan, X.W. Liu, *Clays Clay Miner.* 52 (2004) 240.
- [50] M. Ndjeri, S. Peulon, S. Bach, A. Chaussé, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 8564.
- [51] X.H. Feng, L.M. Zhai, W.F. Tan, F. Liu, J.Z. He, *Environ. Pollut.* 147 (2) (2007) 366.
- [52] Larabi-Gruet, S. Peulon, A. Lacroix, A. Chaussé, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7281.
- [53] M.J. Scott, J.J. Morgan, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 1990.
- [54] A. Manceau, L. Charlet, *J. Colloid Interface Sci.* 148 (1992) 425.
- [55] E.J. Silvester, L. Charlet, A. Manceau, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16662.
- [56] C. Tournassat, L. Charlet, D. Bosbach, A. Manceau, *Environ. Sci. Technol.* 36 (3) (2002) 493.
- [57] H. Yin, F. Liu, X. Feng, M. Liu, W. Tan, G. Qiu, *J. Hazard. Mater.* 19 (2011) 318.
- [58] A. Manceau, V.A. Drits, E.J. Silvester, C. Bartoli, B. Lanson, *Am. Mineral.* 82 (11-12) (1997) 1150.

- [59] J.E. Post, D.E. Appleman, *Am. Mineral.* 79 (3-4) (1994) 370.
- [60] Q. Feng, C. Honbu, K. Yanagisawa, N. Yamasaki, *Chem. Lett.* 8 (1998) 757.
- [61] F.V. Chukhrov, A.I. Gorshkov, E.S. Rudnitskaya, V.V. Beresovskaya, A.V. Sivtsov, *Clays Clay Miner.* 28 (5) (1980) 346.
- [62] R. Giovanoli, *Chimia* 23 (1969) 470.
- [63] C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *Physica* 99 B (1980) 81.
- [64] S.A. Kim, W.M. Im, J.K. Hong, S.M. Oh, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2) (2000) 413.
- [65] J. Millet, M. Guillou, S. Palous, *Electrochim. Acta* 13 (1968) 1425.
- [66] E. Preisler, *J. Appl. Electrochem.* 6 (1976) 311.
- [67] W.C. Maskell, *J. Electroanal. Chem.* 198 (1985) 127.
- [68] J.P. Chevillot, J. Brenet, *Schweizer Arch. Angew. Wissenschaft Techn.* 26 (1960) 10.
- [69] F. Tedjar, thèse de Doctorat, Grenoble (1983).
- [70] P. Ruetschi, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 2737.
- [71] P. Ruetschi, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 2657.
- [72] P. Ruetschi, R. Giovanoli, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1984) 2763.
- [73] D. Qu, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1675.
- [74] J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. montella, C. Poinsignon, 10^{ème} Forum sur les impédances électrochimiques, Paris (1996) 109.
- [75] S. Allard, thèse de Doctorat, Université de Poitiers (2009).
- [76] I. Haihal, J. Belkouch, B. Taouk, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Paris (2005) 92.
- [77] K.M. Parida, S.B. Kanungo, B.R. Sant, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 435.
- [78] Q.Feng, E.H. Sun, K. Yanagisawa, N. Yamasaki, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 105 (7) (1997) 564.
- [79] J. Luo, Q. Zhang, A. Huang, O. Giraldo, S. Suib, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 6106.
- [80] Y.Ma, J. Luo, S. Suib, *Chem. Mater.* 11 (8) (1999) 1972.
- [81] N. Mimi, B. Messaoudi, H. Takenouti, F. Pillier, *Annales de Chimie – Sciences des Matériaux* 34 (3) (2009) 187.
- [82] L. Benhaddad, L. Makhloufi, B. Messaoudi, K. Rahmouni, H. Takenouti, *Matériaux & Techniques* 95 (2007) 405.
- [83] L. Benhaddad, L. Makhloufi, B. Messaoudi, K. Rahmouni, H. Takenouti, *Publications de l'Université de Saint-Etienne* 2009.
- [84] L. Benhaddad, L. Makhloufi, B. Messaoudi, K. Rahmouni, H. Takenouti, *Am. Chem. Soc.* 1 (2009) 424.
- [85] L. Benhaddad, L. Makhloufi, B. Messaoudi, K. Rahmouni, H. Takenouti, *J. Mater. Sci. Technol.* 27 (2011) 585.

Références bibliographiques

- [86] A.C. Gaillot, V.A. Drits, A. Planc, on, B. Lanson, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1890.
- [87] S. Ching, D.J. Petrovay, M.L. Jorgensen, S.L. Suib, *Inorg. Chem.* 36 (5) (1997) 883.
- [88] S. Franger, S. Bach, J. Farcy, J.-P. Pereira-Ramos, N. Baffier, *J. Power Sources* 109 (2002) 262.
- [89] L.-X. Yang, Y.-J. Zhu, G.-F. Cheng, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 159.
- [90] P.M. De Wolff, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 341.
- [91] P.M. De Wolff, J.W. Visser, R. Giovanoli, R. Briltsch, *Chimia* 32 (1978) 257.
- [92] D. Balachandran, D. Morgan, G. Ceder, A. van de Walle, *J. Solid State Chem.* 173 (2003) 462.
- [93] M. Nakayama, S. Konishi, A. Tanaka, K. Ogura, *Chem. Lett.* 33 (2004) 670.
- [94] Y.K. Zhou, M. Toupin, D. Belanger, T. Brousse, F. Favier, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1351.
- [95] M. Zaied, S. Peulon, N. Bellakhal, B. Desmazières, A. Chaussé, *Appl. Catal. B*, 101 (2011) 441.
- [96] S. Peulon, Q. Baraize, A. Chaussé, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7681.
- [97] M. Ndjeri, S. Peulon, M.L. Schlegel, A. Chaussé, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 491.
- [98] J.Ph. Petitpierre, Ch. Comninellis, E. Plattner, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 281.
- [99] S. Bordoardo, J. Brenet, M. Maja, S. Spinelli, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1999.
- [100] S. Nijjer, J. Thonstad, G.M. Haarberg, *Electrochim. Acta* 46 (2000) 395.
- [101] S. Rodrigues, N. Munichandraiah, A. Shukla, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 1235.
- [102] H.Y. Lin, Y.P. Sun, B.J. Weng, C.T. Yang, N.T. Suen, K.H. Liao, Y.C. Huang, J.Y. Ho, N.S. Chong, H.Y. Tang, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6548.
- [103] Z. Rogulski, H. Siwek, I. Paleska, A. Czerwinski, *J. Electroanal. Chem.* 543 (2003) 175.
- [104] S. Nijjer, J. Thonstad, G.M. Haarberg, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3503.
- [105] E. Preisler, *J. Appl. Electrochem.* 19 (1989) 559.
- [106] S.L. Chou, J.Z. Wang, S.Y. Chew, H.K. Liu, S.X. Dou, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1724.
- [107] J. Di, F. Zhang, *Talanta* 60 (2003) 31.
- [108] Z. Rogulski, A. Czerwinski, *J. Power Sources* 114 (2003) 176.
- [109] A. Manivel, N. Ilayaraja, D. Velayutham, M. Noel, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7841.
- [110] J.A. Lee, W.C. Maskell, F.L. Tye, *J. Electroanal. Chem.* 79 (1977) 79.
- [111] A.S. Pilla, M.M.E. Duate, C.E. Mayer, *J. Electroanal. Chem.* 569 (2004) 7.
- [112] T.Khanh, thèse de Doctorat de l'Université de Strasbourg (1967).
- [113] H. Adelhani, *J. Electrochem. Soc.* 156 (10) (2009) A791.

- [114] A. Kozawa, in "Batteries Vol.1 Manganese Dioxide" edited by K.V. Kordesch, Marcel Dekker, New York, 1974.
- [115] R.L. Paul, A. Cartwright, *J. Electroanal. Chem.* 201 (1986) 113.
- [116] J.Y. Welsh, *Electrochem. Technol.*, 5 (1967) 504.
- [117] J.A. Lee, W.C. Maskell, F.L. Tye, *J. Electroanal. Chem.* 110 (1980) 145.
- [118] C.H.Wu, C.L. Chang, *J. Hazard. Mater.* 128 (2006) 265.
- [119] L. Zhang, Y. Nie, C. Hu, X. Hu, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 780.
- [120] L. Al-Attar, A. Dyer, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1381.
- [121] J.P. Viricelle, A. Pauly, L. Mazet, J. Brunet, M. Bouvet, C. Varenne, C. Pijolat, *Mater. Sci. Eng. C* 26 (2006) 186.
- [122] Ghodbane, J.L. Pascal, F. Favier, *Appl. Mater. Surf.* 1 (2009) 1130.
- [123] V. Subramanian, H. Zhu, B. Wei, *J. Power Sources* 159 (2006) 361.
- [124] D. Portehault, S. Cassaignon, E. Baudrinc, J.-Pe Jolivet, *Chem. Commun.* (6) (2009) 674.
- [125] D.W. Liu, G.Z. Cao, Y. Wang, *Encyclopedia Electrochem. Power Sources* 2009, 337.
- [126] C.S. Johnson, N. Li, C. Lefief, M.M. Thackeray, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 787.
- [127] A. Kozawa, J.F. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 959.
- [128] A. Kozawa, T. Kalnoki-Kis, J.F. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 405.
- [129] A. Kozawa, R.A. Powers, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 870.
- [130] A. Kozawa, R.A. Powers, *Electrochem. Technol.* 5 (1967) 535.
- [131] A. Kozawa, R.A. Powers, *J. Electrochem. Soc.* 115 (1968) 122.
- [132] A. Kozawa, J.F. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* 115 (1968) 1003.
- [133] McBreen, *J. Power Sources* 5 (1975) 525.
- [134] McBreen, *Electrochim. Acta* 20 (1975) 221.
- [135] D. Qu, L. Bai, C.G. Castledine, B.E. Conway, W.A. Adams, *J. Electroanal. Chem.* 365 (1994) 247.
- [136] D. Qu, B.E. Conway, L. Bai, Z.H. Zhou, W.A. Adams, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 693.
- [137] W.C. Maskell, J.E.A. Shaw, F.L. Tye, *J. Appl. Electrochem.* 12 (1982) 101.
- [138] W.C. Maskell, J.E.A. Shaw, F.L. Tye, *Electrochimica Acta* 26 (1981) 1403.
- [139] W.C. Maskell, J.E.A. Shaw, F.L. Tye, *Electrochimica Acta* 27 (1982) 425.
- [140] W.C. Maskell, J.E.A. Shaw, F.L. Tye, *J. Power Sources* 8 (1982) 113.
- [141] W.C. Maskell, J.E.A. Shaw, F.L. Tye, *Electrochimica Acta* 28 (1983) 225.
- [142] W.C. Maskell, J.E.A. Shaw, F.L. Tye, *Electrochimica Acta* 28 (1983) 231.
- [143] F.L. Tye, *Electrochim. Acta* 30 (1985) 17.

Références bibliographiques

- [144] F.L. Tye, S.W. Tye, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 425.
- [145] S.W. Donne, G.A. Lawrance, D.A.J. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2949.
- [146] S.W. Donne, G.A. Lawrance, D.A.J. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2954.
- [147] S.W. Donne, G.A. Lawrance, D.A.J. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2961.
- [148] S.W. Donne, J. Kennedy, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 477.
- [149] A.P Malloy, G.J. Browning, S.W. Donne, *J. Colloid Interface Sci.* 285 (2005) 653.
- [150] J.B. Arnott, G.J. Browning, S.W. Donne, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) 1332.
- [151] A.P Malloy, S.W. Donne, *J. Power Sources* 179 (2008) 371.
- [152] D.A.J. Swinkels, K.E. Anthony, P.M. Fredericks, P.R. Osborn, *J. Electroanal. Chem.* 168 (1984) 433.
- [153] Q.N. Pham, thèse de Doctorat, Université du Maine (2006).
- [154] S.P.L. Sørensen, *Biochem. Z* 21 (1909) 201.
- [155] M. Yuqing, C. Jianrong, F. Keming, *J. Biochem. Biophys. Methods* 63 (2005) 1.
- [156] L. Zerroual, L. Telli, *Sens. Actuators B* 24-25 (1995) 741.
- [157] L. Telli, B. Brahimi, A. Hammouche, *Solid state Ionics* 128 (2000) 255.
- [158] B. Lakard, G. Herlem, S. Lakard, R. Gyetant, B. Fahys, *Polymer* 46 (2005) 12233.
- [159] R. Bashir, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 3091.
- [160] J. Hendrikse, W. Olthuis, P. Bergveld, *Sens. Actuators B* 53 (1998) 97.
- [161] Y. H. Liao, J.C. Chou, *Sens. Actuators B* 128 (2008) 603.
- [162] H.N. McMurray, P. Douglas, D. Abbot, *Sens. Actuators B* 28 (1995) 9.
- [163] B. Xu, W. Zhang, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 2859.
- [164] L.A. Pocrifka, C. Gonçalves, P. Grossi, P.C Colpa, E.C. Pereira, *Sens. Actuators B* 113 (2006) 1012.
- [165] S. Ardizzone, M. Radaelli, *J. Electroanal. Chem.* 269 (1989) 461.
- [166] A. Elfakhari, *Sens. Actuators B* 88 (2003) 234.
- [167] R. Garavaglia, C.M. Mari, S. Trasatti, *Surface Technol.* 23 (1984) 41.
- [168] S. Ardizzone, S. Trasatti, *Adv. Colloid Interface Sci.* 64 (1996) 173.
- [169] B. C. Poinsignon, F. Thomas, E. Schouller, F. Villiéras *J. Colloid Interface Sci.* 257 (2003) 77.
- [170] M.J. Gray, M.A. Malati, M.W. Rophael, *J. Electroanal. Chem.* 89 (1978) 135.
- [171] S.B. Kanungo, D.M. Mahapatra, *J. Colloid Interface Sci.* 131 (1989) 103.
- [172] I. Tari, T. Hirai, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 1657.
- [173] I. Tari, T. Hirai, *Electrochim. Acta* 27 (1982) 149.
- [174] I. Tari, T. Hirai, *Electrochim. Acta* 27 (1982) 235.

- [175] M.F. de S. Teixeira, F.C. Moraes, O. Fatibello-Filho, L.C. Ferracin, R. Rocha-Filho, N. Bocchi, *Sens. Actuators B* 56 (1999) 169.
- [176] F. Huaxue, *Chin. J. Anal. Chem.* 5 (2000) 657.
- [177] H. Girault, *Electrochimie physique et analytique*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2001).
- [178] F. Bedioui, *Techniques de l'Ingénieur P2* 126.
- [179] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Ed. Masson, Paris 1983.
- [180] S.J. Bao, B.L. He, Y.Y. Liang, W.J. Zhou, H.L. Li, *Mater. Sci. Eng. A* 397 (2005) 305.
- [181] H.H. Girault, Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2001).
- [182] S. Atlung, T. Jacobsen, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 575.
- [183] S.A.G.R. Karunathilaka, N.A. Hampson, M. Hugues, W.G. Marshall, R. Leek, T.J. Sinclair, *J. Appl. Electrochem.* 13 (1983) 577.
- [184] S.W. Donne, J.H. Kennedy, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 159.
- [185] S.W. Donne, J.H. Kennedy, *J. Appl. Electrochem.*, 34 (2004) 477.
- [186] J.B. Arnott, G.J. Browning, S.W. Donne, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) 1332.
- [187] L. M. Gassa, H. T. Mishima, B. A. Lopez de Mishimab, J. R. Vilche, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 1717.
- [188] C. Gabrielli, *Techniques de l'Ingénieur, PE2* 210.
- [189] F. Huet, C. Gabrielli, *Cours Master 2 de Chimie de Paris Centre, UPMC 2009-2010*.
- [190] G J. Brug, A. L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 176 (1-2) (1984) 275.
- [191] P. Zoltowski, *J. Electroanal. Chem.* 443(1) (1998) 149.
- [192] M. Sluyters-Rehbach, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 11831.
- [193] Z. Stoyanov et D. Vladikova : *Differential impedance analysis*. Marin Drinov Academic Publishing House 2005.
- [194] A.-T. Tran, F. Huet, K. Ngo, P. Rousseau, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1645.
- [195] C. Julien, M. Massot, S. Rangan, M. Lemal, D. Guyomard, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 223.
- [196] C. Julien, M. Massot, R. Baddour-Hadjean, S. Franger, S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, *Solid State Ionics* 159 (2003) 345.
- [197] F. Le Cras, *thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble* (1996).
- [198] D. Qu, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 657.
- [199] J.M. Kim, H.T. Chung, (2003), *J. Power Sources* 115(1) (2003) 125.
- [200] K. Benhamel, *Thèse de Magister, Université de Sétif* (1994).
- [201] V. Vivier, C. Cachet-Vivier, B.L. Wu, C.S. Cha, J.-Y. Nedelec, L.T. Yu, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2 (1999) 385.

Références bibliographiques

- [202] V. Vivier, C. Cachet-Vivier, C.S. Cha, J.-Y. Nedelec, L.T. Yu, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 180.
- [203] Cachet-Vivier, B. Tribollet, V. Vivier, *Talanta* 82 (2010) 555.
- [204] A. Le Gal La Salle, S. Sarciaux, A. Verbaere, Y. Piffard, D. Guyomard, J. *Electrochem. Soc.* 147 (3) (2000) 945.
- [205] E. Yeager, *J. Mol. Catal.* 38 (1986) 5.
- [206] F. Buciuman, F. Patcas, R. Craciun, D.R.T. Zahn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 185.
- [207] B.R. Strohmeier, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4923.
- [208] F. Kapteijn, A.D. van Langeveld, J.A. Moulijn, A. Andreini, M.A. Vuurman, A.M. Turek, J.M. Jehng, I.E. Washs, *J. Catal.* 150 (1994) 94.
- [209] D. Gosztola, M.J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* 271 (1989) 141.
- [210] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, B.V. Thi, S. Cordoba de Torresi, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 3065.
- [211] Q. Tang, X. Huang, C. Wu, P. Zhao, Y. Chen, Y. Yang, *J. Mol. Catal. A* 306 (2009) 48.
- [212] T. Gao, H. Fjellvåg, P. Norby, *Anal. Chim. Acta* 648 (2009) 235.
- [213] E. Widjaja, J.T. Sampanthar, *Anal. Chim. Acta* 585 (2007) 241.
- [214] S.B. Ma, K.Y. Ahn, E.S. Lee, K.H. Oh, K.B. Kim, *Carbon* 45 (2007) 375.
- [215] Y.L. Cao, H.X. Yang, X.P. Ai, L.F. Xiao, *J. Electroanal. Chem.* 557 (2003) 127
- [216] J.K. Klewicki, J.J. Morgan, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2916.
- [217] W.H. Kao, V.J. Weibel, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 21.
- [218] Toxicological sheet N°52, INRS 1997.
- [219] H. Zhang, L.A. Coury, *J. Anal. Chemistry* 65 (1993) 1552.
- [220] J.H. Marsh, S.W. Orchard, *Carbon* 30 (1992) 895.
- [221] R.C. Engstrom, V.A. Strasser, *Anal. Chem.* 56 (1984) 136.
- [222] M.L. Bowers, C.N. Durfor, B.A. Yenser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 8 (1987) 580.
- [223] T.R.L.C. Paixao, L. Kosminsky, M. Bertotti, *Sens. Actuators B* 87 (2002) 41.
- [224] Q. Tang, X. Huang, C. Wu, P. Zhao, Y. Chen, Y. Yang, *J. Mol. Catal. A* 306 (2009) 48.
- [225] T. Gao, H. Fjellvåg, P. Norby, *Anal. Chim. Acta* 648 (2009) 235.
- [226] E. Widjaja, J.T. Sampanthar, *Anal. Chim. Acta* 585 (2007) 241.
- [227] D. Portehault, S. Cassaignon, E. Baudrin, J.-P. Jolivet, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 2407.
- [228] V.A. Drits, E. Silvester, A.I. Gorshkov, A. Manceau, *Am. Mineral.* 82 (1997) 946.
- [229] S. Devaraj, N. Munichandraiah, *Jouranl of Solid State Lett.* 8 (2005) A373.
- [230] A. Kozawa, *Extended Abstract, Vol. 75-2, p.24, U. S. Electrochem. Soc.* (1975).

- [231] H.F. McMurdie, D.N. Craig, G.W. Vinal, *Trans. J. Electrochem. Soc.* 90 (1946) 449.
- [232] C. Drotschmann, *Metall* 37 (1948).
- [233] J. Dolezal, K. Stulik, *J. Electroanal. Chem.* 17 (1968) 87.
- [234] V. Majer, J. Vesely, K. Stulik, *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 45 (1973) 113.
- [235] A. Dodson, V.J. Jennings, *Anal. Chim. Acta* 72 (1974) 205.
- [236] H. Gunasingham, B. Fleet, *Analyst* 180 (1983) 316.
- [237] K.K. Shiu, F. Song, H.P. Dai, *Electroanalysis* 12 (1996) 1160.
- [238] R. de Levie, in "Advances in Electrochem. Electrochem. Eng.." (Ed. By P. Delahay), Vol. VI, p. 329, Interscience, John Wiley and Son, New York (1967).
- [239] J.P. Candy, P. Fouilloux, M. Keddou, H. Takenouti, *Electrochim. Acta*, 26 (1981) 1029.
- [240] J.S. Newman, *Electrochem. Systems*; Prentice Hall : Englewood Cliffs, New Jersey, USA 1991.
- [241] H. Nguyen Thi Le, B. Garcia, Q. Le Xuan, C. Deslouis, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 4259.
- [242] J.S. Chen, J.-P. Diard, R. Durand, C. Montella, *J. Electroanal. Chem.* 406 (1996) 1.
- [243] P. Ugo, F. Cavaliere, D. Rudello, L.M. Moretto, E. Argese, *Sensors* 1 (2001) 102.
- [244] M.F.S. Teixeira, O. Fatibello-Filho, L.C. Ferracin, R.C. Rocha-Filho, N. Bocchi, *Sens. Actuators B* 67 (2000) 96.
- [245] P. Shuk, K.V. Ramanujachary, M. Greeblatt, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 1115.

Résumé

Deux méthodes de synthèse électrochimique de MnO_2 ont été approfondies et exploitées en vue de son application comme matériau de cathode dans les piles alcalines et comme matériau sensible au pH. En premier lieu, la synthèse de poudres de MnO_2 a été réalisée par chronopotentiométrie à 80°C sur une électrode de titane dans une solution aqueuse contenant MnSO_4 et H_2SO_4 . Les poudres obtenues sont nanostructurées et leur caractérisation structurale a révélé la présence de $\epsilon\text{-MnO}_2$. Le comportement électrochimique de ces poudres de MnO_2 en milieu alcalin KOH (1 M) a été étudié par SIE après vieillissement par voltampérométrie cyclique en utilisant une MEC. Les résultats ont montré i) que la réduction de MnO_2 dans ce milieu se déroule en parallèle avec la réduction de l'oxygène dissous et ii) que sa réactivité est influencée par le processus de vieillissement produit par voltampérométrie cyclique ou fonction du temps d'immersion. Dans une seconde partie, un procédé d'électrosynthèse par chronoampérométrie a été utilisé pour développer une méthode d'élaboration hautement reproductible et rapide de films minces de dioxyde de manganèse adhérents sur une électrode de carbone vitreux à partir de solutions aqueuses contenant MnSO_4 et H_2SO_4 . Les films obtenus ont un caractère nanostructuré résultant plutôt de la birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$) que de $\gamma\text{-MnO}_2$, comme suggéré par leurs spectres Raman et DRX. Ils conduisent à des électrodes modifiées qui, utilisées en circuit ouvert, présentent une réponse potentiométrique dépendante du pH de façon évidente mais complexe. Le capteur pH ainsi produit a en effet montré un comportement non-Nernstien à une seule pente sur toute la gamme de pH 1,5-12 parcourue dans le sens croissant du pH ("trace"). En revanche, un comportement Nernstien à deux pentes a été observé pour une gamme de pH parcourue dans le sens décroissant ("re-trace"). Des expériences de SIE effectuées à une valeur de pH de 1,8 semblent révéler un mécanisme de sensibilité basé sur l'insertion de protons au moins aux valeurs de pH fortement acides. Ce mécanisme n'est pas altéré par la présence des interférents étudiés (K^+ , Ca^{2+} , Cl^- et Li^+) à l'exception de Fe^{2+} .

Mots clés : *MnO_2 , électrosynthèse, piles alcalines, capteur pH, insertion, interférents.*

Abstract

Two methods for the electrochemical synthesis of MnO_2 have been developed in view of its application as a cathode material in alkaline batteries and as a pH sensitive material. In a first part, the synthesis of MnO_2 powders was carried out by chronopotentiometry at 80°C on a titanium electrode in an aqueous solution containing MnSO_4 and H_2SO_4 . The powders obtained are nanostructured, and their structural characterization revealed the presence of $\epsilon\text{-MnO}_2$. The electrochemical behavior of such MnO_2 powders in alkaline KOH (1 M) was investigated by EIS after aging of these powders by cyclic voltamperometry and EIS using the CME. The results showed that i) the reduction of MnO_2 in this medium occurs in parallel with the reduction of dissolved oxygen and ii) that its reactivity is influenced by the aging of these powders produced by cyclic voltamperometry or function of immersion time. In a second part, an electrodeposition method based on chronoamperometry was used to develop a highly reproducible and fast elaboration method of adherent manganese dioxide thin films on a glassy carbon electrode from aqueous solutions containing MnSO_4 and H_2SO_4 . The resulting films were found to have a nanostructured character presumably due rather to birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$) than to $\gamma\text{-MnO}_2$, as suggested by their Raman and XRD signatures. They lead to modified electrodes that present an obvious although complex pH dependent potentiometric response when used in open circuit conditions. This sensor indeed showed a single slope non-Nernstian behaviour over the 1.5-12 pH range for increasing pH direction ("trace") whereas a two slope Nernstian behaviour was observed for decreasing pH direction ("re-trace"). EIS experiments carried out at a pH value of 1.8 seem to reveal a sensitivity mechanism based on a proton insertion process at least at highly acidic pH values. This mechanism is not altered by the presence of the studied interferents (K^+ , Ca^{2+} , Cl^- and Li^+) with the exception of Fe^{2+} .

Keywords : *MnO_2 , electrodeposition, alkaline batteries, pH sensor, interferents.*