

Elaboration d'un Nouveau Matériau Composite Carbone /Polymère/ MnO₂ Pour Générateur Electrochimique

F. Charef⁽¹⁾ ; N. Boudissa⁽¹⁾ ; A. Zouaoui⁽¹⁾ ; T. Melki⁽¹⁾ ; K. Nehaoua⁽¹⁾

Résumé Ce travail consiste à la réalisation et la synthèse électrochimique par une nouvelle technique de l'oxyde de manganèse de valence IV et à sa caractérisation par les méthodes physico-chimiques entre autres rayons x, infrarouge MEB...

La technique de synthèse de ce nouveau matériau est basée sur la complexation des cations de manganèse bivalent par un film de polymère conducteur en l'occurrence le poly (acide 4-pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque qui est préalablement déposé sur la surface de l'électrode puis son oxydation est réalisée en milieu aqueux.

Mots clés : *électrode modifiée, polymère conducteur, métaux de transition, oxydes de manganèse.*

1. Introduction :

Les électrodes modifiées sont tout matériaux d'électrode ayant subi un dépôt d'une substance à sa surface. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques (électrochimiques, catalytiques, photochimiques etc...) des espèces adsorbées ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée, dont le but de

La structure de l'interface électrolyte/électrode où s'effectue la réaction électrochimique à une grande importance dans l'orientation de la réaction qui se produit à l'électrode [3-5]. Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de cette interface permet d'améliorer la réactivité d'une électrochimique.

F. Charef, Laboratoire de Croissance et Caractérisation de Nouveau Semi Conducteurs, Faculté des sciences de l'ingénieur, Université Ferhat Abbas Sétif 19000 Algérie
E-mail: fima_charef@yahoo.fr

N. Boudissa, Laboratoire de Croissance et Caractérisation de Nouveau Semi Conducteurs, Faculté des sciences de l'ingénieur, Université Ferhat Abbas Sétif 19000 Algérie

A. Zouaoui, Laboratoire de Croissance et Caractérisation de Nouveau Semi Conducteurs, Faculté des sciences de l'ingénieur, Université Ferhat Abbas Sétif 19000 Algérie

T. Melki, Laboratoire de Croissance et Caractérisation de Nouveau Semi Conducteurs, Faculté des sciences de l'ingénieur, Université Ferhat Abbas Sétif 19000 Algérie

K. Nehaoua, Laboratoire de Croissance et Caractérisation de Nouveau Semi Conducteurs, Faculté des sciences de l'ingénieur, Université Ferhat Abbas Sétif 19000 Algérie

contrôler la réaction électrochimique qui se déroule à l'interface électrode-électrolyte [1-2].

Ceci est rendu possible grâce à la modification de la surface d'une électrode dont laquelle est fixée une espèce chimique [6-8].

2. Expérimentation

L'étude électrochimique du manganèse est réalisée en deux milieux. En milieu aqueux, le solvant utilisé est l'eau bi-distillée et l'électrolyte support est le sulfate de sodium.

En milieu organique, nous avons utilisé l'acétonitrile CH₃CN et l'électrolyte support est le perchlorate de lithium LiClO₄. Les réactifs utilisés sont le sulfate de manganèse mono hydraté MnSO₄, H₂O et le monomère acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque.

L'appareillage utilisé pour la voltampérométrie cyclique et la coulométrie est le Voltalab 40 (PGZ 301) piloté par un logiciel votamastère de marque Radiomètre.

L'électrode de travail est un disque de carbone vitreux de 0,07 cm² de surface. Elle est polie avec une préparation diamantée, puis elle est rincée avec l'eau distillée et séchée avec du papier Joseph, avant chaque manipulation.

L'électrode de référence pour le milieu organique est le système Ag/Ag⁺ (10⁻²M) constitué d'un fil d'argent plongé dans une solution de nitrate d'argent (10⁻²M) dans l'acétonitrile 0,1M en électrolyte support. En milieu aqueux, nous avons utilisé l'électrode au calomel saturée (ECS) pour les expériences. L'électrode auxiliaire est un fil de platine. Les expériences ont été effectuées dans une cellule de volume de 50ml pour le milieu aqueux et 5ml pour le milieu organique.

3. Résultats et discussions :

3.1 Etude électrochimique du manganèse

Le comportement électrochimique du manganèse(II) a été étudié sur une électrode de carbone vitreux de 0.07 cm² de surface par voltampérométrie cyclique dans une solution aqueuse contenant 10⁻² M en MnSO₄ et 10⁻¹ M en Na₂SO₄.

La courbe (1a) obtenue sur une gamme de potentiel comprise entre [-1.6 et 1.6 V/ECS] est caractérisée par la présence de deux pics d'oxydations au voisinage de 0.3 V/ECS et 0.97V/ECS correspondant au Manganèse (III) et au Manganèse (IV) . Au balayage retour on observe deux pics au voisinage de 0.75 V/ECS et -0.01V/ECS correspondant à la réduction des espèces oxydées.

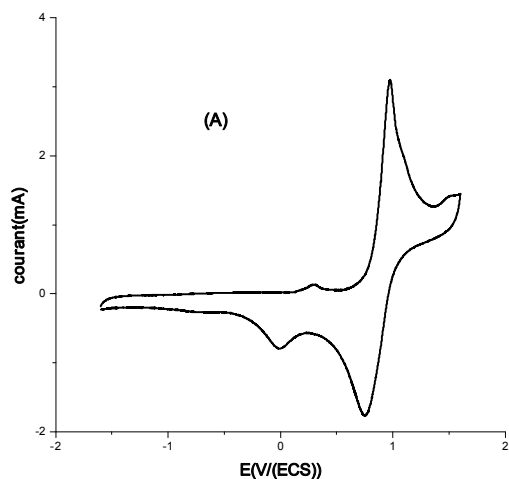


Figure 1 : Courbes de voltamétrie cyclique d'oxydo-réduction du Manganèse(II) tracées sur électrode de

carbone vitreux ($s=0.07 \text{ cm}^2$) dans une solution aqueuse 10^{-2} M en MnSO_4 et 10^{-1} M en Na_2SO_4 , à $v=100 \text{ mVs}^{-1}$;

3.2. Electropolymérisation de monomère acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque :

L'étude électrochimique de monomère acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque a été effectuée sur une électrode de carbone vitreux, en milieu acétonitrile (CH_3CN), 10^{-1} M en perchlorate de lithium LiClO_4 , et $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ en acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque.

La courbe voltamétrie cyclique est caractérisée par la présence d'un pic d'oxydation irréversible vers $1 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ correspondant à l'oxydation (polymérisation) et par conséquent à la formation du poly acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque déposé à la surface de l'électrode (Figure 2).

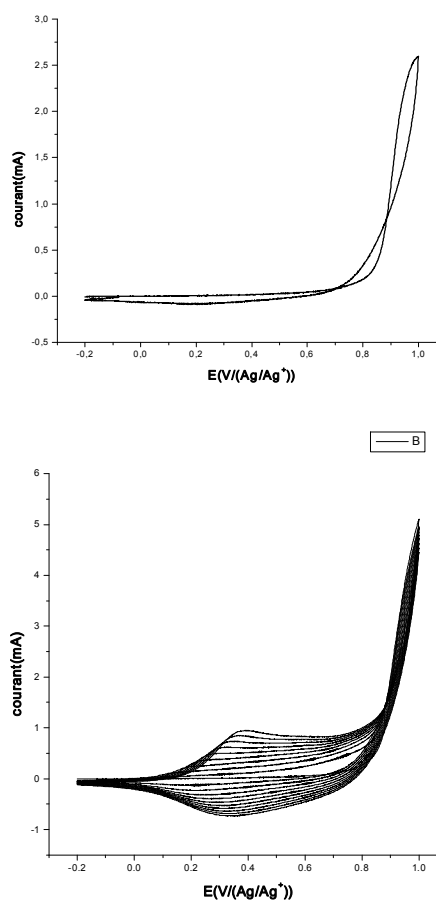


Figure 2 : a-Courbe de voltamétrie cyclique de monomère b-électropolymérisation de monomère par des balayages successifs sur électrode de carbone vitreux ($s=0.07 \text{ Cm}^2$) dans une solution d'acétonitrile contenant $0,1 \text{ M}$ en LiClO_4 et $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de l'acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque, à $v=100 \text{ mVs}^{-1}$

La figure (2b) représente l'enregistrement successif de la voltampérométrie du même monomère dans les mêmes conditions précédentes avec une vitesse de balayage de 100 mV/s . On voit l'apparition de deux vagues sur la courbe, l'une cathodique correspondante à la réduction du polymère précédemment obtenu et l'autre anodique correspondante à son oxydation. L'augmentation continue de l'intensité des vagues d'oxydation et de réduction s'explique par la croissance du film de polymère déposé à la surface de l'électrode.

Le dépôt du film de polymère a été obtenu aussi à potentiel imposé à $(0,860 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{Ag}^+))$ par le passage d'une quantité de charge égale à 5 mC . La réponse électrochimique de l'électrode ainsi modifiée, dans une solution de CH_3CN et 0.1 M en LiClO_4 montre la présence d'une vague réversible entre $-0,2$ et $0.75 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$, caractéristique du film de poly

acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque déposé à la surface de l'électrode(Figure3).

Le dépôt du film de polymère peut également être obtenu à potentiel imposé à (+0,860V/ECS), qui correspond au passage de quantité de charge égale à 5mC peut également être déposée à la surface de l'électrode, la réponse électrochimique de l'électrode ainsi modifiée dans une solution de CNCH3 et 0.1M en LiClO4 montre la présence d'une vague réversible caractéristique d'un film de polyacide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque déposé à la surface de l'électrode.

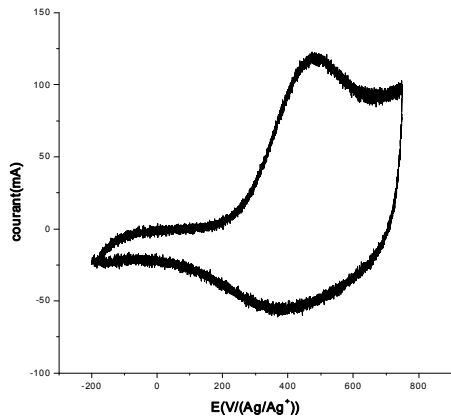


Figure 3 : Courbes de voltampérométrie cyclique de l'électrode modifiée après dépôt

d'un film de polymère à potentiel imposé ($E=0.900V$) $v=10\text{ mVs}^{-1}$.

3.3. Complexation du Manganèse(II) dans le film du polymère :

Dans le but d'étudier la complexation du Manganèse(II), nous avons déposé un film de poly(acide-4 pyrrol-1yl) benzoïque à la surface d'une électrode de carbone vitreux. L'électrode ainsi modifiée est trempée dans une solution de 10-1 M en Na2SO4 et 10-2 M en MnSO4 pendant 5 minutes pour permettre la complexation du Mn(II) par le film de polymère.

Le site complexant de l'acide carboxylique permet d'interchanger les protons H+ par les ions Mn+2. Ensuite, l'électrode est rincée à l'eau distillée pour l'élimination de l'excès du Manganèse(II) non associés au polymère. Une voltampérométrie cyclique a été effectuée dans une solution de 10-1 M en Na2SO4 dans la gamme de potentiel comprise entre -0.3 et 1.6 V/ECS.

La courbe obtenue présente un pic d'intense correspondant à l'oxydation du Mn(II) complexé en Mn+4 à la surface de l'électrode modifiée à un potentiel 0.87V/ECS.

L'absence du pic de réduction de Mn+4 observé à 0.74 V/ECS lors de l'étude sur une électrode de carbone vitreux est peut être dû à la dispersion du MnO2 dans la solution Figure (4).

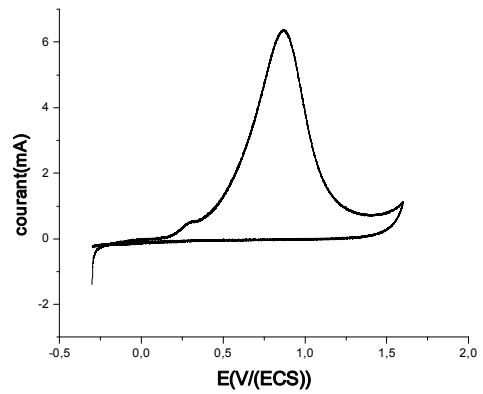


Figure 4 : Courbe de voltampérométrie cyclique du Manganèse(II) sur électrode de carbone vitreux modifiée par un film de polymère dans une solution aqueuse 10⁻¹ M en Na₂SO₄ après immersion pendant 5 minutes dans une solution de 10⁻²M en MnSO₄ à $v=10\text{mV/s}$.

3.4. Effet de la concentration sur la quantité du Manganèse incorporée :

Une électrode de carbone vitreux modifiée par un film de poly (acide-4 pyrrol-1yl) benzoïque a été émergée dans des solutions de MnSO4 de différentes concentrations pendant 30 minutes pour complexer le Manganèse(II) dans le film polymérique, puis oxydé dans Na2SO4 10-1M.

L'évolution de la quantité du Mn incorporée en fonction de la concentration de la solution est représentée sur la figure5). On remarque que la quantité maximale a été obtenue pour une concentration de 10-2M (figure5D).

La figure montre également que le film de polymère possède des propriétés complexantes importantes même à des concentrations faibles (figure5A).

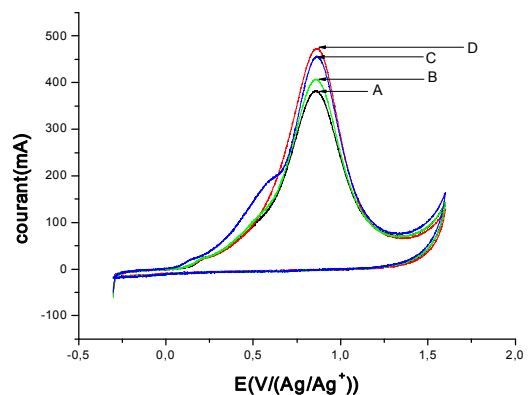


Figure 5 : Courbes d'oxydation anodique du Manganèse(II) déposé à 0.9V sur électrode de carbone vitreux dans Na₂SO₄ 0,1 M après immersion pendant 30 minutes dans une solution de MnSO₄ 10⁻² M (pH = 4.2) à différentes concentrations :

(A) 10⁻³; (B) 510⁻²; (C) 10⁻²; (D) 10⁻¹; $v=10\text{ mVs}^{-1}$.

3.5. Effet de l'épaisseur du film de poly(acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque sur la quantité du Manganèse incorporée :

On modifie une électrode de carbone vitreux par dépôt de film de poly(acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque de différentes épaisseurs. Puis on la plonge pendant 30 minutes dans une solution de $10^{-2}M$ en $MnSO_4$, pour permettre l'incorporation du Manganèse(II) dans le film polymérique par complexation, ensuite on fait l'oxydation dans une solution contenant $10^{-1}M$ en Na_2SO_4 par voltampérométrie cyclique.

D'après la courbe on observe une augmentation de $Mn(II)$ incorporé avec l'augmentation de l'épaisseur du film (figure 6).

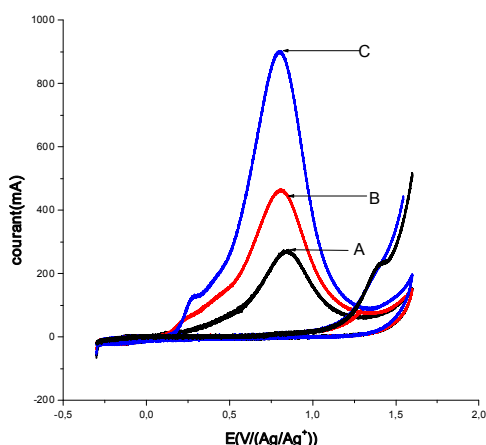


Figure 6 : Courbes d'oxydation anodique du Manganèse(II) incorporée dans le film de polymère dans Na_2SO_4 $0,1 M$; après immersion de l'électrode modifiée pendant 30 minutes dans une $MnSO_4$ $10^{-2} M$, à différentes charge de courant (A) $Q=2$; (B) $Q=5$; (C) $Q= 10$, $v=10 m Vs^{-1}$.

3.6. Effet de la durée de trempage des électrodes modifiées par poly (acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque sur l'incorporation du Manganèse(II):

On fait plonger une électrode de carbone vitreux modifiée par le poly (acide 4-(pyrrol-1-yl méthyle) benzoïque) dans une solution de $10^{-2}M$ en $MnSO_4$ pendant différentes durée de trempage. Les courbes voltampérométriques de l'oxydation du Manganèse (II) dans le film de polymère montrent bien que les pics d'oxydations augmentent avec l'augmentation de la durée de trempage de l'électrode dans la solution de $MnSO_4$. La quantité de $Mn(II)$ incorporée est proportionnelle à la durée de trempage (figure 7 A, B, C) puis elle chute pour une durée de une heure (figure 7D) cela peut s'expliquer par l'expulsion des cations en solution. (figure 7).

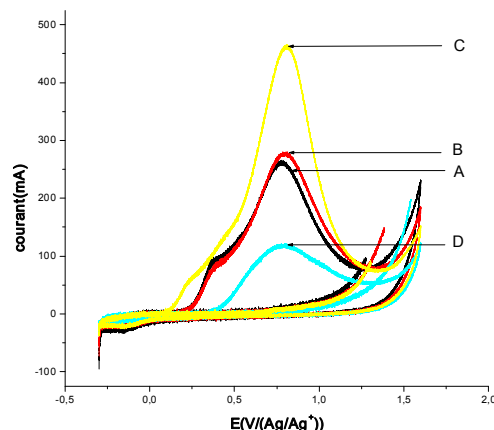


Figure 7 : Courbes d'oxydation anodique du Manganèse(II) incorporée dans le film de polymère à ($Q=5mC$), dans Na_2SO_4 $0,1 M$, après immersion des électrodes modifiées pendant différentes durées de trempage dans $MnSO_4$ $10^{-2} M$; (A) 5 minutes; (B) 15 minutes; (C) 30 minutes; (D) 1heure., $v=10mV/s$

4. Conclusion

La complexation du manganèse dans le film de polymère est effectuée par trempage de l'électrode modifiée dans une solution de sulfate de manganèse ($MnSO_4$). la présence du manganèse complexé est confirmée par la présence d'un pic d'oxydation au cours de l'étude par voltammétrie cyclique. L'oxydation du manganèse complexé nous permet de synthétiser et de précipiter le bioxyde de manganèse électrolytique dans le film de polymère. Une influence très importante sur la complexation du manganèse dans le film de polymère est due essentiellement au pH du milieu, à la concentration de la solution de complexation, l'épaisseur du film de polymère ainsi que la durée de trempage.

Références :

- [1] -R.W.Marry, electroanalytical chemistry, Vol 13, A.J.Bard, ed, Marcel DeKKer, New York (1984).
- [2] -L. L.Faulkner, Chem.ing.News, 62, 28(1984).
- [3] - R. F. LANE et A. T. HUBBARD ; *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 1411.
- [4] - B. F. WATKINS, J. R. BEHLING, E. KARIV et L. L. MILLER ; *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3549.
- [5] - R. MOSES, L. WIER et R. W. MURRAY ; *Anal. Chem.*, 47 (1975) 1882.
- [6] - A. Zouaoui, O. Stéphan, M. Carrier, J.-C. Moutet, *J. Electroanal. Chem.* **474** (1999) 113.
- [7] - A. Zouaoui, J.-C. Moutet, *Electrochim. Acta*, **46** (2001) 4035.
- [8] - A. DERONZIER et J. C. MOUTET ; *ACC. Chem. Rev.*, 22 (1989) 249.