

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie



Département de Génie des Procédés

Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER II

En Génie des Procédés

Option: Génie de l'environnement

Thème

« Contribution à l'électrosynthèse, à l'échelle nanométrique,
du dioxyde de manganèse et à la recherche de la
performance de la pile Zn/MnO_2 »

Etudiantes

M^{elle} RAMDANI Lynda

M^{elle} BOUCHENE Hayette

Dirigé par:

Encadrant: P^rMESSAOUDIBouزيد

Co-encadrant: M^r MOULAI Fatsah

Promotion 2013

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie-Corrosion et Valorisation Energétique (LECVE), de l'Université Abderrahmane MIRA, Béjaïa, sous la direction de Monsieur **Bouziđ MESSAOUDI** et **Fatsah MOULAĪ**.*

*Nous tenons à affirmer notre profonde gratitude à Monsieur **Bouziđ MESSAOUDI**, Professeur à l'Université de Béjaïa, pour nous avoir proposé ce sujet, pour sa disponibilité et avoir mis à notre disposition toute sa compétence et ses connaissances scientifiques.*

*Nous exprimons toute notre reconnaissance à notre co-encadrant Mr **Fatsah MOULAĪ** pour son aide durant la réalisation de notre mémoire, tout particulièrement pour les nombreux conseils scientifiques qu'il nous a prodigués. Merci aussi pour la bonne humeur qu'il nous a assurée tout au long de ce travail.*

*Egalement, nous tenons à remercier vivement tous les membres du jury, pour avoir accepté de juger ce travail, Mr **Laid MAKHLOUFI**, Professeur à l'Université de Béjaïa, Président de jury, Mr **Kamel BELHAMEL**, Professeur à l'Université de Béjaïa et M^{me} **Razika AITOUT**, maître de conférence classe A à l'Université de Béjaïa, pour avoir bien voulu être Examineurs de ce mémoire, pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail et pour leurs différentes remarques constructives.*

*La petite famille de l'équipe d'Electrochimie-Corrosion qui nous a bien accueilli et intégré pendant toute la durée de notre mémoire mérite bien de grands remerciements de notre part. Messieurs **Samir BELKACEMI**, **Yacine HAMMAM** et **Atmane DJERMOUNE**, M^{lles} **Nabila CHERCHOUR**, **Lynda BENHADDAD**, **Hassiba TIGHIDET** et M^{me} **Yakout IMLOUL** ont tous contribué à leur manière à la réalisation de ce mémoire. Nous leur témoignons toute notre gratitude pour tout l'aide qu'ils nous ont apporté.*

*Nous tenons à remercier les Techniciens et Ingénieurs : Messieurs **Yougorta YOUNSAOUI** (Technicien du laboratoire), et **BENIDIRI** (Analyse DRX) ainsi que M^{me} **BENAMOR** (Analyse BET) pour leur aide précieuse et leur gentillesse.*

*Nous ne pouvons oublier d'exprimer nos remerciements et toute notre reconnaissance à M^{lles} **Nabila CHERCHOUR** pour avoir bien voulu prendre en charge l'analyse de nos échantillons de MnO₂ en microscopie électronique à balayage au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE, UPR 15 du CNRS, Université Pierre et Marie CURIE, PARIS VI).*

Il va sans dire que les insuffisances et les erreurs que ce travail comporte nous sont entièrement dues.

« Ma vie extérieure et intérieure dépend du travail de mes contemporains et de celui de mes ancêtres et je dois m'efforcer de leur fournir la même proportion de ce que j'ai reçu et que je reçois encore. »

Albert EINSTEIN

Dédicace

A la mémoire de mon père que Dieu l'ait pitié

A ma très chère mère, source d'amour et d'affection

A mes frères Sofiane et Nassim

A mes amies Massicylia et Fatima

*A ma camarade avec laquelle j'ai travaillé sérieusement et
bonne humeur et à toute sa famille*

*A toutes les personnes qui m'ont soutenu et encouragé tout
au long de cette année*

Je dédie ce modeste travail

Lynda

Dédicace

Je dédie ce travail

A ma chère famille

Abdelouahab qui m'a soutenu énormément

A ma camarade avec laquelle j'ai passé des moments inoubliables

A toutes les personnes qui ont participé à la réalisation de ce travail.

Hayette

SOMMAIRE

Sommaire

<i>Introduction</i>	1
---------------------------	---

Chapitre I Revue Bibliographique

I.1. Généralités sur les nanomatériaux	3
I.1.1. Définition	3
I.1.2. Différents types de nanomatériaux	4
I.1.2.1. Matériaux nano-forcés ou nano-chargés	4
I.1.2.2. Matériaux nanostructurés en surface	4
I.1.2.3. Matériaux nanostructurés en volume	4
I.1.3. Propriétés des nanomatériaux	4
I.1.3.1. Propriétés mécaniques	4
I.1.3.2. Propriétés électriques	4
I.1.3.3. Propriétés optiques	5
I.1.3.4. Propriétés de transfert thermique	5
I.1.3.5. Propriétés de barrière	5
I.1.3.6. Inflammabilité	5
I.1.3.7. Propriétés catalytiques	5
I.1.4. Procédés de fabrication des nanomatériaux	5
I.1.4.1. Approche « bottom-up » et « top-down »	5
I.1.4.2. Procédés par voie physique	7
I.1.4.3. Procédés par voie chimique	7
I.1.4.3.1. Réactions en phase vapeur	7
I.1.4.3.2. Réactions en milieu liquide	7
I.1.4.3.3. Réactions en milieu solide	7
I.1.4.3.4. Techniques sol-gel	8
I.1.4.4. Procédés par voie mécanique	8

I.2. Généralités sur le dioxyde de manganèse	8
I.2.1. Le manganèse	8
I.2.2. Propriétés physico-chimique du dioxyde de manganèse	9
I.2.2.1. Propriétés physiques	9
I.2.2.2. Propriétés chimiques	10
I.2.2.3. Propriétés électrochimiques	10
I.2.3. Différentes familles des oxydes de manganèse	10
I.2.4. Différentes structures des oxydes de manganèse	11
I.2.4.1. Structure de type "TUNNEL"	11
I.2.4.2. Les phyllomanganates	14
I.2.4.3. Autres structures	15
I.2.5. Différentes sources de dioxyde de manganèse	17
I.2.5.1. Minerais naturels (NMD)	17
I.2.5.2. Dioxyde de manganèse activé (AMD)	17
I.2.5.3. Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique (CMD)	17
I.2.5.4. Dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique (EMD)	19
I.2.6. Domaines d'applications	21
I.2.6.1. Dépollution	21
I.2.6.2. Systèmes de stockage d'énergie	21
I.2.6.3. Capteurs pH	21
I.3. Généralités sur le Zinc	22
I.3.1. Propriétés physico-chimiques	22
I.3.2. Propriétés mécaniques	23
I.3.3. Utilisations de zinc	23
I.3.4. Diagramme d'équilibres tension-pH du système zinc-eau	24
I.4. Générateurs électrochimiques	25
I.4.1. Piles à base de dioxyde de manganèse Zn/MnO ₂	28
I.4.1.1. La masse cathodique (pôle positif)	28
a) Le dioxyde de manganèse	28
b) La formule chimique proposée pour le MnO ₂	28
c) La tension de l'électrode de MnO ₂	29
I.4.1.2. L'électrolyte	29
I.4.1.3. La masse anodique (pôle négatif)	30
I.4.1.4. Le séparateur	31

I.4.2. Caractéristiques d'une pile (performances)	31
I.4.2.1. Capacité	31
a) Capacité théorique	31
b) Capacité pratique	32
I.4.2.2. Tension et courbes caractéristiques	32
I.4.2.3. Puissance	32
I.4.2.4. Energie	33
I.4.2.5. Influence de la température	33
I.4.2.6. Conservation et autodécharge	33
I.4.2.7. Prix	34
I.4.3. Exemples de quelques piles à base de dioxyde de manganèse	34
I.4.3.1. Piles salines aux chlorures d'ammonium et chlorure de zinc	34
I.4.3.2. Piles alcalines au bioxyde de manganèse-zinc	35
I.4.3.3. Piles bouton au bioxyde de manganèse-Lithium	36

Chapitre II Techniques et conditions expérimentales

II.1. Principes généraux des méthodes expérimentales utilisées	37
II.1.1. Chronopotentiométrie	37
II.1.2. Tracés potentiodynamiques ou voltamétriques	37
II.1.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	38
II.1.3.1. Principe	38
II.1.4. Synthèse électrochimique de MnO ₂	42
II.1.5. Décharge de piles à intensité constante	42
II.2. Cellule électrochimique	42
II.2.1. Cellule de mesure	42
II.2.2. Electrodes	42
II.2.2.1. Electrode de référence et contre électrode	42
II.2.2.2. Electrode de travail	43
II.2.3. Réactifs et électrolytes	43
II.2.4. Dispositifs expérimentaux	43
II.3. Méthodes d'observation et d'analyse de surface	45
II.3.1. Microscopie Electronique de Balayage (MEB)	45
II.3.2. Mesure de la surface spécifique (BET)	45
II.3.3. Diffraction des rayons X	46

Chapitre III Comportement électrochimique de MnO₂ et du zinc et leur couplage en milieu acide NH₄Cl

III.1. Synthèse électrochimique de MnO ₂ par oxydation de sulfate de manganèse (électrodéposition sur acier inoxydable)	48
III.1.1. Influence de la concentration	48
III.1.2. Influence de la température	48
III.1.3. Influence de pH	49
III.1.4. Courbe de voltamétrie cyclique	50
III.2. Caractérisation électrochimique des poudres de MnO ₂ dans le milieu NH ₄ Cl	51
III.2.1. Chronopotentiométrie.....	51
III.2.2. Voltamétrie	52
III.2.3. Impédance électrochimique	53
III.2.4. Courbes de réduction de MnO ₂	55
III.3. Caractérisation physique des poudres de MnO ₂	57
III.3.1. Microscopie Electronique de Balayage (MEB) et EDX	57
III.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)	59
III.3.3. La détermination de la surface spécifique par le BET	60
III.4. Etude et Caractérisation de comportement anodique de zinc dans le milieu NH ₄ Cl	60
III.4.1. Comportement anodique de zinc	60
III.4.1.1. Chronopotentiométrie	60
III.4.1.2. Voltamétrie	62
III.4.1.3. Impédance électrochimique en milieu NH ₄ Cl	63
III.4.2. Caractérisation physique de zinc	64
III.5. Couplage de pile Zn/MnO ₂	66
III.5.1. Courbes de décharges de système Zn/NH ₄ Cl (0,1M)/MnO ₂	66
<i>Conclusion</i>	69

INTRODUCTION

Introduction

Les générateurs électrochimiques sont les sources les plus anciennes d'énergie électrique et cependant ils présentent un intérêt toujours grandissant si l'on considère les développements auxquels ils donnent lieu de nos jours aussi bien sur le plan des études fondamentales que sur celui des réalisations techniques. La recherche des générateurs performants, moins nuisibles, recyclables et économiques fait l'objet de plusieurs investigations. Ces dernières tendent à éliminer des substances nuisibles de la composition des piles et des accumulateurs (Free Mercury Batteries).

Les performances d'un générateur électrochimiques dépendent du fonctionnement convenable des deux interfaces anodique et cathodique. Malgré les importants progrès réalisés par la pile classique (saline ou alcaline) la plus vendue sur le marché, ses performances restent encore insuffisantes pour un certain nombre d'utilisations.

L'étude et l'utilisation de matériaux nanostructurés connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières comparativement à celles des matériaux usuels.

Dans ce travail qui fait suite aux recherches effectuées par F. Moulai et coll., notre intérêt est porté sur la synthèse électrochimique du dioxyde de manganèse de taille nanométrique dont l'une des applications serait de servir comme cathode dans l'industrie des piles et accumulateurs. Le but visé est d'apporter une contribution à l'amélioration de la réactivité de ce produit, c'est donc l'aboutissement dans le cadre de perspectives, à une meilleure performance de générateurs électrochimiques utilisant le MnO_2 .

Le zinc étant déjà utilisé comme matériau anodique notamment dans les piles de type Leclanché, nous nous sommes intéressés à l'étude électrochimique de ce métal dans le but d'apporter une contribution du point de vue corrosion spontanée et cinétique anodique.

A la fin de cette étude, nous avons réalisé une pile dans les conditions de Leclanché ; où le pôle positif (cathode) est le MnO_2 synthétisé, le pôle négatif (anode) est le zinc et pour l'électrolyte il s'agit d'une solution de NH_4Cl 0.1M.

La présentation rédactionnelle de notre travail repose sur une structuration qui comprend trois chapitres, à savoir :

- Chapitre I : Revue bibliographique ;
- Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales ;

- Chapitre III : Comportement électrochimique de MnO_2 et de zinc et leur couplage en milieu acide NH_4Cl .

Le contenu du mémoire se termine par une conclusion qui résume l'essentiel des résultats et fait ressortir quelques perspectives et enfin les références bibliographiques, la liste des figures et celle des tableaux.

CHAPITRE I

I.1. Généralités sur les nanomatériaux

De nos jours, la nanotechnologie présente un intérêt immense aussi bien d'un point de vue académique qu'industriel, elle fait de plus en plus l'objet d'une intense recherche dans divers domaines scientifiques et techniques.

I.1.1. Définition

Les nanomatériaux sont des matériaux composés de nano-objet et qui présentent des propriétés particulières à cause de leur structure nanométrique.

En effet, on parle donc ici de matériaux extrêmement petits de l'ordre du milliardième de mètre ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$). Cela est équivalent à 1/100 de la largeur d'une molécule d'ADN ou bien encore 1/50000 de l'épaisseur d'un cheveu humain [1].

Le tableau suivant présente les principaux secteurs d'activités dans lesquels on retrouve les nanomatériaux ainsi que quelques exemples d'utilisation actuelle.

Tableau I.1 : les principaux secteurs utilisant les nanomatériaux et exemple [1].

<i>Secteur d'activité</i>	<i>Exemples d'utilisation</i>
Automobile et aéronautique	<ul style="list-style-type: none"> • Matériaux renforcés et plus légers ; • Peintures anti-rayures/salissures/corrosion ; • Aditifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; • Pneumatique plus durable et recyclable.
Électronique et communication.	<ul style="list-style-type: none"> • Mémoires hautes densités ; • Processeurs miniaturisés ; • Ordinateurs rapides ; • Technologies sans fil ; • Écrans plats.
Chimie et matériaux	<ul style="list-style-type: none"> • Vitres autonettoyantes ; • Textiles antibactériens et ultra-résistants ; • Isolation thermique.
Environnement et écologie	<ul style="list-style-type: none"> • Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; • Production d'eau ultra-pure à partir d'eau de mer ; • Pesticides plus efficaces et moins dommageables.
Pharmacie, biomédicales et biotechnologie	<ul style="list-style-type: none"> • Médicaments sur mesures délivrés uniquement à des organes précis ; • Régénération des os et tissus.

[1] Pierre DAVOUST « Les nanomatériaux », département Hygiène Sécurité Environnement, Institut Universitaire de Technologie de Lorient (France), 2009/2010 ;

I.1.2. Différents types de nanomatériaux [1]

Les nano-objets sont utilisés pour élaborer de nouveaux matériaux nommés nanomatériaux et habituellement regroupés en trois catégories :

I.1.2.1. Matériaux nano-forcés ou nano-chargés

Ils sont élaborés par incorporation de nano-objets dans une matrice organique ou minérale afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques.

I.1.2.2. Matériaux nanostructurés en surface

Ils sont recouverts d'une ou plusieurs couches de nanoparticules qui forment un revêtement bien défini, permettant de doter la surface de propriétés (résistances à l'érosion, hydrophile, ...etc.) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté, aspect, ...etc.)

I.1.2.3. Matériaux nanostructurés en volume

Ils possèdent une structure intrinsèque nanométrique (microstructure, porosité, ...etc.) leur conférant ainsi des propriétés physiques particulières.

I.1.3. Propriétés des nanomatériaux

Les nanomatériaux présentent de nombreuses propriétés particulières dont les principales sont les suivantes :

I.1.3.1. Propriétés mécaniques [2]

L'effet de la nanostructure se traduit par un phénomène de superplasticité. Les nanomatériaux permettent d'améliorer la résistance des matériaux sans compromettre leur ductilité car la taille des nanoparticules limite les concentrations de contraintes.

I.1.3.2. Propriétés électriques [3]

L'introduction de nanoparticules et/ou de nanotubes peut modifier de façon drastique la conductivité électrique de matériaux réputés isolants. Par exemple, la conductivité électrique atteint 3345 S/m pour un ajout de 15 % de volume de nanotubes de carbone de type mono-feuille dans une matrice d'alumine, correspondant à une modification de 13 ordres de grandeur de la valeur initiale.

[1] Pierre DAVOUST « Les nanomatériaux », département Hygiène Sécurité Environnement, Institut Universitaire de Technologie de Lorient (France), 2009/2010 ;

[2] Afsset Rapport « Nanomatériaux et produits de consommation », Edition scientifique-Agents physiques-, Mars 2010 ;

[3] D. Clarc'h, Y. Hemery ; « Etude prospective sur les nanomatériaux », Digitip, Mai 2004 ;

I.1.3.3. Propriétés optiques [2]

Les nanoparticules ont des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380–780 nm), ce qui permet d'améliorer les propriétés optiques de certains matériaux (transparence).

I.1.3.4. Propriétés de transfert thermique [2]

L'ajout de nanoparticules peut permettre d'améliorer certaines propriétés de transfert thermique avec de faibles fractions volumiques.

Par exemple un ajout de 0,2 % en fraction volumique de nanoparticules de fer se traduit par une augmentation de plus de 10 % de la conductivité thermique.

I.1.3.5. Propriétés de barrière [2]

L'ajout de nanoparticules peut permettre d'améliorer certaines propriétés avec de faibles fractions volumiques. Par exemple, l'ajout de nanoparticules d'alumine ou d'oxyde de zinc peut modifier la conductivité thermique de fluides caloporteurs (nanofluides).

I.1.3.6. Inflammabilité [2]

L'introduction de lamelles d'argile de taille nanométrique dans une matrice polymère retarde sa dégradation et permet la formation d'une couche superficielle carbonisée qui ne se fracture pas mais forme une nanostructure multicouche de silicate améliorant les propriétés de barrière et de résistance, jouant le rôle d'un isolant et réduisant les émissions de produits volatils issus de la combustion.

I.1.3.7. Propriétés catalytiques [2]

La différence des propriétés catalytiques entre le matériel massif et le nano-matériel manufacturé correspondant est illustrée par l'exemple des nanoparticules d'or.

L'or massif n'a pas de propriétés catalytiques particulières. Haruta en 1987 a montré que les nanoparticules d'or dispersées sur un support possédaient des propriétés intéressantes pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (CO). Cette réaction est observée pour des nanoparticules d'or inférieures à 5 nm.

I.1.4. Procédés de fabrication des nanomatériaux [1]

I.1.4.1. Approche « bottom-up » et « top-down »

La base de fabrication des nanomatériaux sont les « nano-objets » dont on peut distinguer trois grandes familles :

[1] Pierre DAVOUST « Les nanomatériaux », département Hygiène Sécurité Environnement, 2009/2010 ;

[2] Afsset Rapport « Nanomatériaux et produits de consommation », Edition scientifique-Agents physiques-, Mars 2010 ;

1. Les nanoparticules ou particules ultrafines (PUF) dont aucune dimension n'est supérieure à 100 nanomètres.
2. Les nano-fibres, nanotubes, nano-filaments, et les nano-bâtonnets qui présentent une section de quelques dizaines de nanomètres et une longueur qui varie de 500 à 10 000 nanomètres.
3. Les nano-films, les nano-couches et les nano-revêtements, dont au moins deux de leurs dimensions sont supérieures à 100 nanomètres.

Pour fabriquer ces nano-objets deux méthodes existent :

➤ **Une méthode dite «bottom-up » (ou ascendante) :**

Cette méthode permet l'assemblage ou le positionnement d'atome ou de molécules de façon précise permettant ainsi la fabrication de matériaux dont la structure est parfaitement maîtrisée. Cette méthode fait appel à des procédés d'élaboration principalement physiques et chimiques.

➤ **Une méthode dite «top down» (ou descendante) :**

Cette méthode consiste à miniaturiser les systèmes actuels. Les structures sont ainsi graduellement sous dimensionnées jusqu'à atteindre des proportions nanométriques. Cette méthode fait appel à des procédés principalement mécaniques.

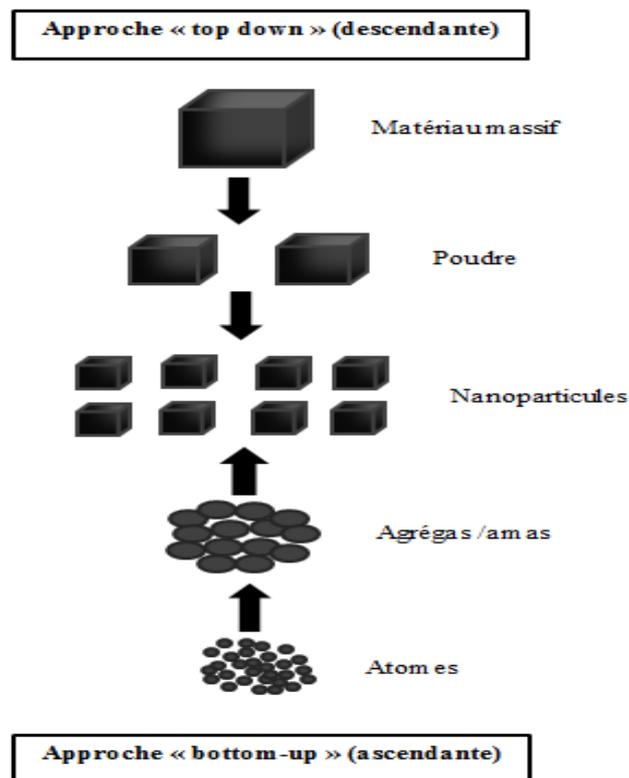


Figure I.1 : Les deux approches des nanomatériaux manufacturés.

I.1.4.2. Procédés par voie physique [4]

L'élaboration de nanoparticules peut être réalisée par l'action de micro-ondes ou à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset, pyrolyse laser) ou par bombardement.

L'ablation laser, la décharge plasma ou la décomposition catalytique sont des techniques plus spécifiquement utilisées dans la fabrication des nanotubes à carbone.

Enfin, des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent être réalisées par la PVD (Physical Vapor Deposition).

I.1.4.3. Procédés par voie chimique [4]

I.1.4.3.1. Réactions en phase vapeur

Le procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) repose sur une réaction chimique entre un composé volatil du matériau à déposer et la surface du substrat à recouvrir. Cette réaction peut être activée par un chauffage du substrat (CVD thermique) ou par l'action d'un plasma électrique (CVD assistée plasma). Le procédé est mis en œuvre dans une chambre de dépôt, généralement sous pression réduite (quelques mbar). Cette technique permet d'élaborer des couches minces, de l'ordre du micron à quelques dizaines de microns d'épaisseur, de matériaux de natures très diverses (carbures, nitrures, oxydes, alliages métalliques, ...etc.).

I.1.4.3.2. Réactions en milieu liquide

La synthèse en milieu liquide est réalisée à partir de la mise en solution de réactifs qui vont conduire à la formation des nanoparticules. Les nanoparticules peuvent aussi être obtenues par modification des conditions physico-chimiques du milieu (pH, température, concentration, ...etc.). C'est la voie la plus classique d'obtention de nanoparticules. Ainsi, la plupart des métaux peuvent être réduits à partir d'une solution aqueuse en augmentant le pH ou en augmentant la concentration en ions du métal que l'on veut produire sous forme de nanomatériaux.

I.1.4.3.3. Réactions en milieu solide

Ce procédé recouvre de nombreuses voies de synthèse qui ont pour but de contrôler la taille des nanoparticules. Nous citerons à titre d'exemple le contrôle de la taille des nanoparticules par la taille des produits initiaux, par la diffusion, par des sites réactionnels spécifiques ou par le volume réactionnel.

[4] Afsset – Les nanomatériaux : effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement – Juillet 2006 ;

I.1.4.3.4. Techniques sol-gel

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Les matériaux sont élaborés sous forme de monolithes, de nanopigments cristallisés ou de couches minces. Ce sont des techniques fondées sur des réactions de polymérisation inorganiques. On distingue trois types de procédés : sol-gel à base de silice, alkoxyde de métal et de type Pechini.

Le procédé sol-gel consiste tout d'abord en l'élaboration d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Suite à des interactions entre les espèces en suspension et le solvant, ces « sols » vont se transformer en un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état de « gel ». Ces gels sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants dans leurs domaines gazeux ou supercritique (aérogel) [5] ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [6].

I.1.4.4. Méthodes mécaniques [4]

La mécano-synthèse consiste à broyer des poudres micrométriques (1 à 50 μm) de plusieurs alliages pour les mélanger.

La caractérisation essentielle de cette technique est de permettre l'obtention de nano-précipités dispersés de façon homogène au sein de la matrice. Elle est par ailleurs adoptée à la production de matériaux en quantité qui s'exprime en kilogramme, voir en tonne, contrairement aux autres techniques.

L'approche « ascendante » fait appel à des procédés d'élaboration chimique et physiques alors que l'approche « descendante » induit, principalement, l'utilisation de méthodes mécaniques.

I.2. Généralités sur le dioxyde de manganèse

I.2.1. Le manganèse

Le manganèse est un élément chimique réactif, à l'état ionique, il est présent majoritairement sous forme Mn^{2+} très mobile, il existe de nombreux degrés d'oxydation (II, III, IV, V, VI et VII). La teneur moyenne de l'écorce terrestre en manganèse est de 0.12% (en masse) [7].

[4] Afsset – Les nanomatériaux : effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement – Juillet 2006 ;

[5] Placin F., Desvergne J.P., Cansell F. Organic low molecular weight aerogel formed in supercritical fluids. *J Mat Chem* ; 10:2147-2149, 2000 ;

[6] Yim T.J., Kim S.Y., Yoo K.P. Fabrication and thermophysical characterization of nano-porous silica polyurethane hybrid aerogel by sol-gel processing and supercritical solvent drying technique. *Korean J. Chem. Eng.* 19(1):159-166, 2002 ;

[7] B. Messaoudi ; « Etude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques », thèse de doctorat d'état de l'université de Sétif, 2003 ;

Dans les minerais, il est souvent associé au fer. Ces deux éléments ayant une structure électronique très proche dans les géomatériaux (essentiellement divalent et trivalent), ils ont des propriétés chimiques similaires. Les oxydes de manganèse, composés stables, sont des minéraux noirs assez communs sur terre.

Le manganèse se présente sous différents minerais : sous forme d'oxydes ou hydroxydes (Pyrolusite MnO_2 , hausmannite Mn_3O_4 , manganite $MnOOH$, ...etc.), sous forme de carbonate (rhodocrosite $MnCO_3$) ou encore de silicate (rhodonite $MnSiO_3$, braunite Mn_7SiO_{12}). Tous ces minéraux ont une grande stabilité thermodynamique [7].

Les minerais dits métallurgiques, de teneurs dépassant les 35% de Mn, sont destinés à la fabrication d'alliages. Les minerais de manganèse sont directement utilisés en sidérurgie pour l'élaboration de produits réfractaires [8].

Le manganèse est tiré des oxydes naturels, métal très employé de nos jours, il est le 4^{ème} métal le plus utilisé dans le monde après le cuivre mais avant le Zinc. Il intervient dans le principal secteur d'activité dans le monde qui est la sidérurgie (90%), puis en chimie (10%). Le manganèse est également utilisé dans la métallurgie non ferreuse, pour les piles, les catalyseurs, dans les céramiques et dans la pharmacie [8]. Dans le domaine des piles on utilise le dioxyde de manganèse qui doit être actif électrochimiquement, c'est-à-dire constitué d'une structure α ou γ [7].

Notre intérêt est porté sur les oxydes de manganèse utilisés comme électrode positive dans les piles et accumulateurs, spécialement le dioxyde de manganèse de structure nanométrique : sa synthèse ainsi que sa caractérisation.

I.2.2. Propriétés du dioxyde de manganèse

I.2.2.1. Propriétés physiques [9]

- Le dioxyde de manganèse, de masse molaire 86,94g/mol, existe sous au moins 6 variétés allotropiques distinctes, avec des formes cristallines et des états d'hydratation différents ;
- La variété la plus courante (β), présente dans la pyrolusite naturelle, se caractérise par un haut degré de cristallinité (structure tétragonale), la composition la plus proche de la constitution stœchiométrique et une faible réactivité. Sa coloration est gris acier pour les produits massifs, noir pour les poudres. Sa densité est de 5,026 ;
- Les dioxydes de manganèse sont des semi-conducteurs, l'augmentation de la température fait croître la conductivité électrique ;

[7] B. Messaoudi ; « Etude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques », thèse de doctorat d'état de l'université de Sétif, 2003 ;

[8] E. Chalmin ; « Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur », thèse de doctorat de l'université de Marne-La-Vallée, Novembre 2003 ;

[9] INRS, Fiche Toxicologique N°52, édition 1997 ;

- Les dioxydes de manganèse sont des éléments paramagnétique à cause de l'existence de trois électrons célibataires sur la sous couche 3d de l'ion Mn^{4+} .

I.2.2.2. Propriétés chimiques [9]

- Le dioxyde de manganèse est insoluble dans l'eau et dans les acides nitrique et sulfurique;
- Il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique froid, avec dégagement de chlore ;
- Le dioxyde de manganèse se décompose vers 535 °C avec dégagement d'oxygène et formation de sesquioxyde de manganèse (Mn_2O_3) ;
- C'est un composé très réactif en raison de son pouvoir oxydant puissant ;
- Il peut réagir vivement à chaud sur de nombreuses substances réductrices notamment le soufre, le sulfure d'hydrogène, les sulfures, ...etc. Il joue également un rôle d'oxydant vis-à-vis de certains acides ;
- Les chlorates, le peroxyde d'hydrogène, l'acide permonosulfurique peuvent réagir de manière explosive avec le dioxyde de manganèse.

I.2.2.3. Propriétés électrochimiques [10]

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

I.2.3. Différentes familles des oxydes de manganèse [8]

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, vert, bleu, brun) 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 [11, 12]. 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

[8] E. Chalmin ; « Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur », thèse de doctorat de l'université de Marne-La-Vallée, Novembre 2003 ;

[9] INRS, Fiche Toxicologique N°52, édition 1997 ;

[10] N. Mimi ; « Les Nanomatériaux : Contribution à la Synthèse et à la Caractérisation du Bioxyde de Manganèse Nanostructuré », Mémoire de magister de l'université de Bejaïa, 2006 ;

[11] Reiche I., Vignaud C., Champagnon B., et al. From mastodon ivory to gemstone: The origin of turquoise color in odontolite. *American Mineralogist*, Vol.86, p.1519-1524, 2001;

[12] Allemant L., *La Recherche*, Vol.363, p.26-33, 2003.

caractérisation minutieuse de ces oxydes est donc primordiale afin de distinguer ces phases les unes des autres et de les identifier.

I.2.4. Différentes structures des oxydes de manganèse [8]

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

I.2.4.1. Structure de type "TUNNEL"

PYROLUSITE

Formule : $\beta\text{-MnO}_2$

Étymologie : du grec "pyros" = feu et "lusios" = qui lave. Ce minéral décolore les verres (savon des verriers) [10].

Structure : structure de type rutile, les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes parallèles à l'axe c. Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de section (1x1), un octaèdre ($2,2\text{Å}$) de côté (Figure I.2). Tous les octaèdres sont équivalents, la moyenne de la distance Mn-O est de $1,88\text{Å}$. Le paramètre de maille c ($2,87\text{Å}$) représente la distance interatomique Mn-Mn. La structure est basée sur un réseau hexagonal compact d'oxygènes.

Degré d'oxydation du Mn : IV.

Système cristallin : quadratique.

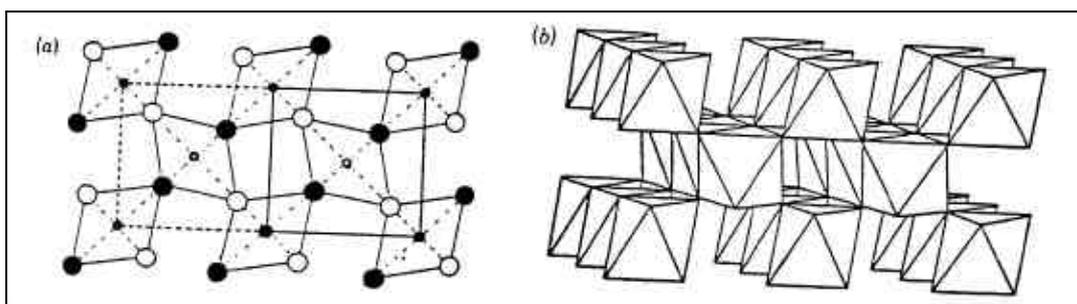


Figure I.2 : Structure de la pyrolusite.

La ramsdellite $\beta\text{-MnO}_2$ est un composé polymorphe de la pyrolusite, cet oxyde possède des tunnels de section (1x2) et une symétrie orthorhombique. Seules la ramsdellite et la pyrolusite sont des composés stœchiométriques, dits simples.

[8] E. Chalmin ; « Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur », thèse de doctorat de l'université de Marne-La-Vallée, Novembre 2003 ;

[10] N. Mimi ; « Les Nanomatériaux : Contribution à la Synthèse et à la Caractérisation du Bioxyde de Manganèse Nanostructuré », Mémoire de magister de l'université de Bejaïa, 2006 ;

La nsutite γ -MnO₂ est également un polymorphe constitué d'une intercroissance de pyrolusite et de ramsdellite. Les segments sont alternés selon une certaine périodicité.

Ces deux minéraux sont considérés comme rares mais peuvent se trouver en mélange avec la pyrolusite ou d'autres oxydes.

Manganite

Formule : γ -MnOOH, oxyhydroxyde.

Structure : structure de type pyrolusite. La moitié des anions O²⁻ est remplacée par des groupements OH⁻. La présence de ces liaisons hydrogène réduit la symétrie à une symétrie monoclinique. Les paramètres **a** et **c** sont le double de ceux de la pyrolusite.

Degré d'oxydation du Mn : III.

Système cristallin : monoclinique, pseudo-orthorhombique.

Il existe plusieurs polymorphes d'oxyhydroxydes à structure en tunnel. Parmi eux, le manganite est la plus abondante. Les deux autres, plus rares, sont la groutite α -MnOOH, isostructurale de la ramsdellite et la feitknechtite β -MnOOH de structure encore mal comprise.

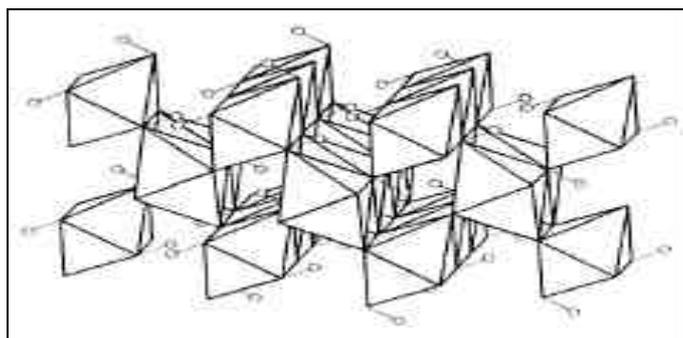


Figure I.3 : Structure en tunnel du manganite.

ROMANECHITE

Formule : Ba₂Mn₅O₁₀, xH₂O.

Étymologie : inspiré du nom de la localité d'origine, Romanèche-Thorins, Mâcon (Saône et Loire, France).

Structure : les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes doubles ou triples parallèles à l'axe b. Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de 2 par 3 octaèdres de côté, soit environ 7x4,4Å (Figure I.4). Les tunnels contiennent des cations de Ba et des molécules d'eau et dans quelques cas des traces de K, Na, Ca et Sr.

Degré d'oxydation du Mn : IV, et substitué par III et II pour compenser les charges apportées par les cations de Ba²⁺. D'autres cations de valence inférieure peuvent également venir substituer le Mn⁴⁺, tels que Fe³⁺, Al³⁺, Mg²⁺, ...etc.

Système cristallin : monoclinique.

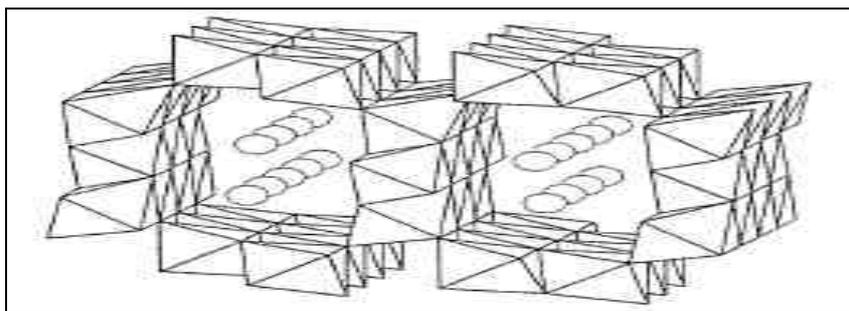


Figure I.4 : Structure de la romanéchine en tunnel de section (2x3) contenant des cations de Ba et des molécules d'eau.

HOLLANDITE ET SA SERIE ISOSTRUCTURALE

Formule : $A_{1-2}Mn_8O_{16}, xH_2O$. Avec : A= Ba pour la hollandite ;

A= Na, K pour la manjiroite ;

A= Pb pour la coronadite ;

A= K pour la cryptomélane.

Etymologie : dédié à T.H. Holland, directeur du Service Géologique de l'Inde.

Structure : Dans cette structure, les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes doubles ou triples parallèles à l'axe b. Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de section (2x2), soit 4,4Å de côté (Figure I.5).

Degré d'oxydation du Mn : IV, substitué par III et II pour compenser les charges dues aux cations et parfois substitué par d'autres cations de type Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , ...etc.

Système cristallin : monoclinique (hollandite, cryptomélane) ou quadratique.

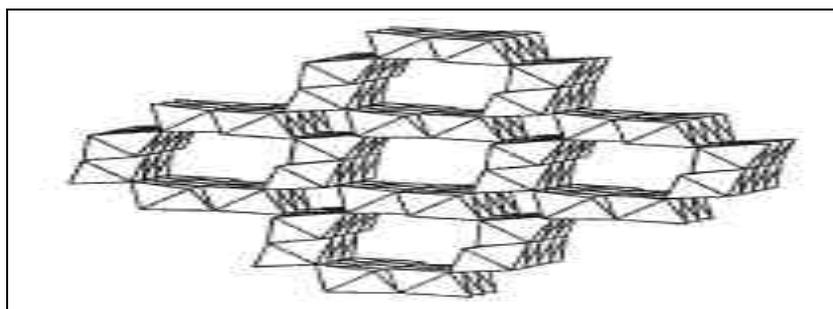


Figure I.5 : Structure de la hollandite et de sa série isostructurale en tunnel de section (2x2).

TODOROKITE

Formule : $(Ca, Na, K)(Mn, Mg^{2+})_6O_{12}, xH_2O$.

Etymologie : inspiré du nom de la localité d'origine Todoroki, Hokkaido, Japon.

Structure : Dans cette structure, les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes triples parallèles à l'axe b. Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour

former des tunnels de trois octaèdres de côté (Figure I.6). Les tunnels peuvent se remplir de cations de type Ca, K ou Na et de molécules d'eau.

Degré d'oxydation du Mn : IV, et substitué par III et II.

Système cristallin : monoclinique.

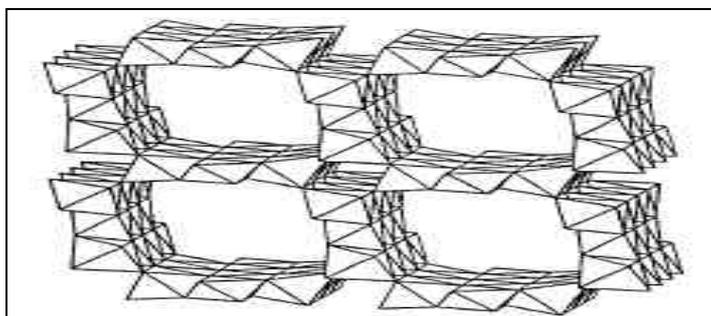


Figure I.6 : Structure de la todorokite montrant de larges tunnels de section (3x3).

I.2.4.2. Les phylломanganates

Les phylломanganates sont des oxydes mixtes également nommés δ -MnO₂ et sont constitués d'une alternance de couches d'octaèdres [MnO₆] bien structurées et de couches de nature variable selon le minéral mais plutôt désordonnées (Figure I.7). Les différences de formule chimique proviennent de la nature du cation intercouche, du nombre de molécules d'eau, du taux de lacunes de Mn intracouche et de la valence du Mn.

Composés non stœchiométriques, ils sont de composition très variable et le manganèse peut se trouver sous divers états de valence (IV, III, II) et souvent en mélange.

Dans le cas de la lithiophorite (Al₂LiMn⁴⁺₂Mn³⁺O₆(OH)₆), l'intercouche est constituée d'octaèdres de [(Al, Li)(OH)₆] ordonnés.

Dans la chalcophanite (ZnMn⁴⁺3O₇, 3H₂O) triclinique, les cations de Zn occupent les positions de part et d'autres des lacunes de la couche d'octaèdres de Mn et sont reliés à trois molécules d'eau dans l'intercouche et trois atomes d'oxygène dans la couche structurée.

Il existe aussi la ranciéite (vient de Rancié, en Ariège), hexagonale de formule (Ca,Mn)Mn₄O₉, 3H₂O, assez rare et de structure mal connue.

La vernadite, symbolisée δ -MnO₂, est un oxyde peu cristallin et naturellement finement divisé de structure non déterminée. Cette phase naturelle contient de petites quantités de K, Na, Mg, Ca, Ba et Fe et de 15 à 20% d'eau.

Le groupe birnessite représente la majeure partie des phylломanganates et apparaît dans une large variété d'environnement géologique. Les birnessites (monoclinique) sont souvent

faiblement cristallines ou possèdent des cristaux de très petite taille, ce qui rend leur détermination difficile. Leur composition chimique peut être très variable. Les couches d'octaèdres de Mn alternent avec des couches désordonnées contenant des cations de type Ca, K, Na, Mg, Co, ...etc. et des molécules d'eau (Figure I.7). Les paramètres de maille dépendent du type de cation présent dans les couches désordonnées.

Un certain nombre de ces phyllo-manganates est obtenu de manière synthétique et n'existe pas à l'état naturel. On peut citer, entre autres, différents types de birnessite : la buserite, dite birnessite au Na ou encore le manganate à 10Å et des phases telles que ϵ -MnO₂ ou λ -MnO₂.

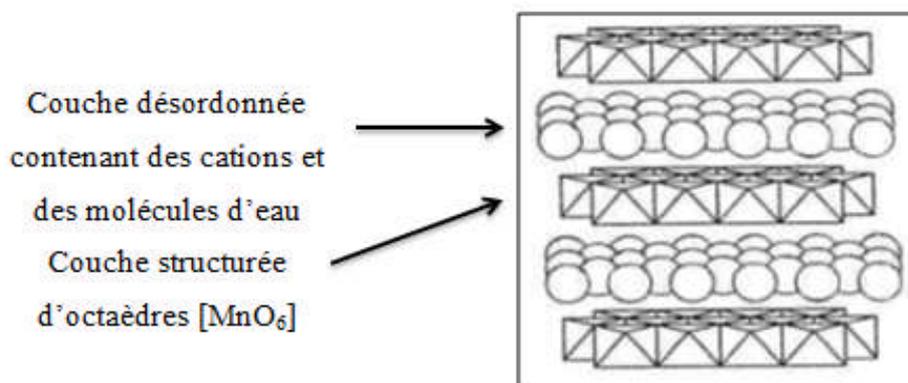


Figure I.7 : Structure de la birnessite en couches.

I.2.4.3. Autres structures

BIXBYITE

Formule : Mn₂O₃ ou (Fe, Mn)₂O₃.

Étymologie : dédié à Maynard Bixby, minéralogiste américain (dans les années 1890).

Structure : Deux types d'octaèdres de Mn³⁺ (distingués par la distance Mn-O) sont reliés par les sommets, pour former une structure complexe (Figure I.8). L'oxyde pur Mn₂O₃ est une phase synthétique pouvant être obtenue par traitement thermique du manganite et de la pyrolusite.

Degré d'oxydation du Mn : III.

Degré d'oxydation du Fe: III.

Système cristallin : orthorhombique ou cubique.

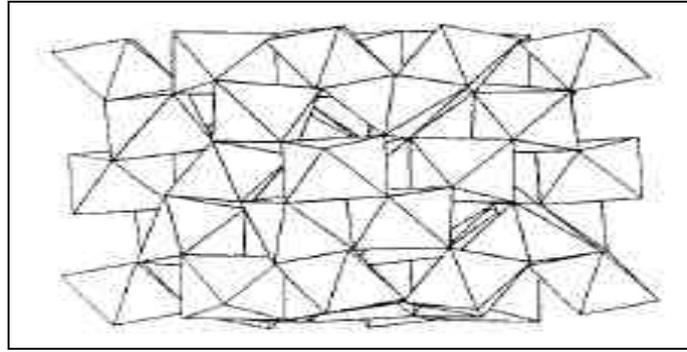


Figure I.8 : Structure de la bixbyite.

HAUSMANNITE

Formule : Mn_3O_4 .

Etymologie : dédié à Frédéric-Louis Hausmann, minéralogiste allemand (1782-1859).

Structure : Structure de type spinelle contenant des octaèdres de Mn^{3+} et des tétraèdres de Mn^{2+} . La distorsion des octaèdres Mn^{3+} entraîne une diminution de la symétrie cubique dans le cas idéal d'une structure spinelle en une symétrie quadratique (Figure I.9).

Degré d'oxydation du Mn : II et III.

Système cristallin : Quadratique.

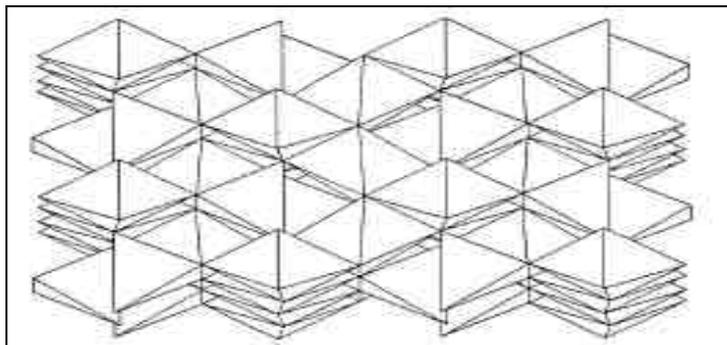


Figure I.9 : Structure de l'hausmannite.

JACOBSITE

Formule : $MnFe_2O_4$.

La jacobsite est un oxyde mixte Mn-Fe contenant un fort pourcentage de Fe et possédant une structure de type spinelle, d'où une symétrie cubique. Elle est formée par chauffage à haute température de nodules ferromanganifères ou en présence conjointe de pyrolusite et d'oxyde de fer. Ce n'est pas une phase très courante.

PYROCHROÏTE

Formule : $Mn(OH)_2$.

Cet hydroxyde de manganèse est rare dans la nature, il apparaît principalement dans les veines hydrothermales de basse température dans les gisements de manganèse. Sa structure

consiste en un empilement de monocouche d'octaèdres $[\text{Mn}^{2+}(\text{OH})]$ et est similaire de la brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Sa couleur (vert pâle, bleu, brun, ...etc.).

MANGANOSITE

Formule : MnO .

Structure : de type NaCl .

Il s'agit de l'oxyde le plus réduit (Mn^{2+}), qui est constitué de tétraèdres reliés entre eux, formant des cristaux octaédriques ou cubiques dans les gisements hydrothermaux de basse température. Ce monoxyde de couleur rose et translucide est considéré comme rare.

Ces trois derniers oxydes de manganèse ne rentreront dans aucun cas dans la composition de pigment noir préhistorique.

I.2.5. Différentes sources de dioxyde de manganèse [13]

I.2.5.1. Minerais naturels (NMD)

Les gisements de manganèse sont relativement importants, les principaux minerais caractérisés par une teneur en MnO_2 élevée existent en Ghana, au Caucase (ex-URSS), en Grèce (mine de SKALISTIRI), au Maroc (gisement d'Imini et BOURAFA), au Mexique (PiedraNegra) et au Gabon (Moanda jusqu'à 80% de γ - MnO_2).

I.2.5.2. Dioxyde de manganèse activé (AMD)

Si la teneur en Mn^{4+} du minerai est insuffisante, le composé subit une réduction par traitement chimique entre 600°C et 800°C en présence ou non d'agent réducteur.

Les oxydes obtenus Mn_2O_3 et Mn_3O_4 , sont ensuite solubilisés dans l'acide sulfurique ou perchlorique chaud, la dismutation de solutions aqueuses obtenues entraîne la formation d'un dioxyde électrochimiquement actif et d'un sel manganéux en solution dans l'acide utilisé, cette réaction peut s'écrire :



I.2.5.3. Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique (CMD)

Un très grand nombre d'auteurs a synthétisé des oxydes de manganèse par différentes réactions chimiques, les procédés les plus adoptés sont :

a) Dismutation des oxydes Mn_2O_3 et Mn_3O_4 :

La dismutation des oxydes Mn_2O_3 et Mn_3O_4 , dont le principe est utilisé pour l'activation des minerais naturels, est également une méthode de synthèse chimique ;Giovanoli et ses

[13] F. Moulai ; « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO_2 massif et nanostructuré, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques et de type commercial », Mémoire de magister de l'université de Sétif, 2010 ;

collaborateurs, ont synthétisé des oxydes par dismutation de solution de Mn^{3+} dans un excès d'acide nitrique.

b) Oxydation thermique du nitrate de manganèse $Mn(NO_3)_2$:

La synthèse d'un oxyde stœchiométrique par oxydation du nitrate de manganèse est connue depuis fort longtemps. La méthode générale consiste à chauffer du $Mn(NO_3)_2$ dans un four à $180^\circ C$ pendant 48 heures.

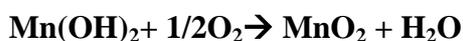
Du γ - MnO_2 a été synthétisé par décomposition $Mn(NO_3)_2$ dans un courant d'air à une température située entre $150^\circ C$ et $300^\circ C$.

Le MnO_2 dopé par des cations tels que Li^+ , Cr^{3+} , V^{5+} , ...etc. peut être obtenu par la décomposition thermique des nitrates de : Li, Cr, V, Mo.

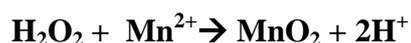
c) Oxydation de l'hydroxyde de manganèse $Mn(OH)_2$:

Plusieurs chercheurs ont synthétisé du MnO_2 par l'oxydation du $Mn(OH)_2$ dans l'air en l'absence de Cl_2 ou l'oxygène gazeux. La méthode adoptée est un bullage du gaz oxydant à travers l'hydroxyde en suspension aqueuse.

Le bilan suivant correspond à l'oxydation de l'hydroxyde manganéux par l'oxygène en milieu basique :



En 1987, Charton a également utilisé l'oxydation de l'hydroxyde par l'eau oxygénée, réaction peut s'écrire :



d) Oxydation des sels manganéux :

L'oxydation des sels manganéux en solution aqueuse par divers agents oxydants a été utilisée par de nombreux auteurs pour synthétiser différents dioxydes. Elle est généralement réalisée en milieu acide avec pour agents oxydants des chlorates, des borates, des sulfates.

Un procédé de synthèse chimique est basé sur la décomposition thermique du carbonate de manganèse $MnCO_3$. La réaction est réalisée à l'air à des températures voisines de $300^\circ C$.

e) Réduction des permanganates :

Un grand nombre de réduction agit sur les permanganates pour former des dioxydes. Des sels manganéux, le peroxyde d'hydrogène et le HCl sont utilisés comme agents réducteurs.

Le MnO₂ actif peut aussi être synthétisé par réduction de manganates de potassium avec le tétrahydroborates de sodium (NaBH₄) en milieu alcalin. Sachant que chaque méthode de synthèse conduit à un dioxyde de manganèse « légèrement différent ». Un très grand nombre de CMD est donc disponible, leurs caractéristiques tant structurales que physico-chimiques sont différentes, rendant leur classification très ardue.

I.2.5.4. Dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique (EMD)

La méthode de synthèse électrochimique a fait l'objet de plusieurs travaux. Le MnO₂ peut être obtenu par une oxydation anodique des sels de manganèse en milieu acide (H₂SO₄, HCl et HNO₃).

Les sulfates de manganèse MnSO₄ sont d'abord préparés à partir d'un minerai de MnCO₃. Le minerai subit une opération de broyage et de séchage. Par la suite, le contenu est dissous dans l'acide sulfurique selon la réaction suivante :



Les conditions de dissolution sont :

a) Concentration d'électrolyte :

- Acide sulfurique : 100-150 g/l ;
- MnSO₄ : 0.1-1.2 mol/l.

Une augmentation de la concentration de l'acide (sulfurique, nitrique et perchlorique) utilisé entraîne une augmentation de la teneur en Mn³⁺ du dioxyde de manganèse.

b) Température de l'électrolyte :

- Comprise entre 80°C et 98°C.

Ce facteur influe sur les propriétés du dépôt anodique, une diminution de la température conduit à un dioxyde de teneur en eau plus élevée et a un écart à la stœchiométrie plus important.

c) Le pH de l'électrolyte :

- Ajusté entre 4 et 6 à l'aide d'un agent de neutralisation Ca(OH)₂ ou Ca CO₃ ;
- Les ions se précipitent sous forme de Fe(OH)₃ ;
- Les autres impuretés telle que (Pb²⁺, Ni²⁺, Co²⁺) sont aussi précipités avec Fe(OH)₃ et SiO₂.

d) Nature de l'électrode :

Les anodes utilisées sont, le graphite, le titane, l'or, le platine et le plomb et ses alliages. Le choix de la nature de l'anode est une affaire de compromis, il faut en effet concilier des impératifs de résistances des matériaux aux chocs reçu lors du retrait du dépôt, de résistance à

la corrosion et à la passivation. Cette anode doit également permettre une bonne adhésion du dépôt, assurer un bon contact électrique et être réutilisable plusieurs fois sans pollution du dioxyde.

e) Densité de courant anodique :

Est de l'ordre de 0.7 à 1.2 A/dm², ce paramètre est d'une grande importance car il conditionne en partie la durée de vie de l'anode et influence très fortement sur les propriétés électrochimique des dépôts obtenus. L'écart à la stœchiométrie est plus important lorsque la densité de courant utilisée plus élevés.

❖ **Réaction anodique :**



❖ **Réaction cathodique :**



❖ **Réaction globale :**



En fait, la réaction anodique est bien plus complexe que celle énoncé ci-dessus, Fleischmann et coll. ont montré que la réaction d'oxydation conduit seulement à Mn³⁺ et c'est la dismutation de cet ion qui conduit à la précipitation de MnO₂ selon :



Ceci peut contribuer à expliquer l'existence des ions Mn³⁺, déterminés par analyse chimique dans les variétés réputées des valences IV.

L'écriture MnO₂, désignant évidemment le produit finale contenant des ions Mn³⁺, des hydroxydes et des molécules d'eau.

Le MnO₂ obtenu par voie électrochimique (EMD) possède une haute activité chimique et électrochimique, il reste le plus important et le plus utilisé dans l'industrie des piles.

I.2.6. Domaine d'application [14]

Le MnO₂ 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.

[14] N. Cherchour ; « Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications au stockage d'énergie et comme capteur pH », Thèse de doctorat de l'université de Bejaïa et Paris, Septembre 2012 ;

I.2.6.1. Dépollution

Il a été reporté 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), l'oxydation du phénol (nanofils de $\beta\text{-MnO}_2$ hydrothermal), dégradation des colorants phénoliques (phénothiazines) contenus dans les eaux résiduaires ($\delta\text{-MnO}_2$ électrochimique et hydrothermal).

- **Métaux lourds** : traitement des eaux chargées en métaux lourds et déchets radioactifs ($\delta\text{-MnO}_2$ hydrothermal).

- Le dioxyde de manganèse est également utilisé pour la décomposition de H_2O_2 (nanotiges de $\beta\text{-MnO}_2$ produites par décomposition thermique), ou encore la réduction de l'oxygène (MnO_2 chimique) et comme filtre pour l'élimination des polluants atmosphériques (CO , NO_2 , ozone) (poudre MnO_2 chimique et film MnO_2 électrochimique).

I.2.6.2. Systèmes de stockage d'énergie

L'utilisation principale du dioxyde de manganèse reste celle destinée à l'industrie des piles. Le dioxyde de manganèse (Li-MnO_2) est 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.

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 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. 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.

I.2.6.3. 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 l'élaboration des 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

I.3. Généralités sur le Zinc [15]

L'utilisation du Zinc débuta bien longtemps avant que la production du métal ne soit réellement maîtrisée. En effet dès l'âge de bronze, l'homme produit des alliages de cuivre et de zinc par réduction simultanée des minerais oxydés de ces deux métaux. Ces productions, dont certaines ont pu atteindre la pureté du laiton moderne, se sont développées dans le nord-est de l'Europe. Elles étaient utilisées pour la fabrication d'objets décoratifs, de pièces de monnaie, ...etc.

Le zinc, à l'état métal, est connu en Europe comme une variété précieuse d'étain depuis XVI^e siècle ; il provenait de la Chine et de l'Inde (d'où son nom Etain des Indes), la première élaboration du métal par distillation date de 1740 dans un atelier monté à Bristol. Cependant, il fallait attendre le début du XIX^e siècle pour voir se développer le premier procédé industriel, mis par le liégeois Dony, traitant des calamines régionales. Depuis cette époque, la production mondiale a augmenté, comme celle des autres métaux de base, au rythme de la progression de l'industrialisation et de l'équipement des pays.

On le trouve dans la nature sous deux formes :

- A l'état de sulfure dans la blende (sulfure de zinc) ;
- A l'état de carbonate dans la calamine (carbonate de zinc).

I.3.1. Propriétés physico-chimiques [15]

Le tableau I.2 suivant expose les propriétés physico-chimiques de zinc :

Numéro atomique	30
Masse atomique	65,38g/mol
Masse volumique	7,11 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	420 °C
Température d'ébullition	907 °C
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Comportement à l'air	Il est peu altérable de façon général mais exposé à l'air il forme une mince couche d'oxyde imperméable parfois appelée rouille blanche.
Densité	7,14
Energie de deuxième ionisation	1723 kJ.mol ⁻¹ .
Potentiel standard	- 0,763 V.

[15] L. Ikhenache ; « Contribution à l'étude du comportement électrochimique du zinc métallique dans un milieu salin type pile Leclanché », Mémoire d'ingénieur d'état de l'université de Bejaïa, 2011 ;

Découverte :	Connu dès l'antiquité.
Couleur	Blanc et légèrement bleuâtre et brillons.
Propriétés	Il est conducteur de la chaleur et l'électricité.

I.3.2. Propriétés mécaniques [15]

- **Ductilité** : faible ;
- **Malléabilité** : si $T < 150^{\circ}\text{C}$, faible
si $150^{\circ}\text{C} < T < 180^{\circ}\text{C}$, assez élevée ;
- **Ténacité** : médiocre ;
- **Dureté** : faible.

I.3.3. Utilisations de zinc [15]

Le zinc est le 5^{ème} métal le plus utilisé dans le monde. Il est utilisé principalement pour la galvanisation.

Il entre dans la composition de nombreux alliages, utilisés dans les équipements automobiles (pneumatiques), dans les bâtiments (sous formes de larges tôles pour recouvrir les toitures ou pour les gouttières).

Le zinc est utilisé dans de nombreux secteurs que l'on peut classer de la façon suivante :

- Protection de l'acier contre la corrosion, cette fonction universellement connue, est liée à deux caractéristiques essentielles du zinc :
 1. Sa position dans l'échelle d'électronégativité par rapport au fer ;
 2. Son autoprotection, conséquence de l'effet barrière de ses produits de corrosion.
- Sa mise en œuvre utilise différents procédés tel que le Zingage électrolytique, la métallisation et le plus connu, la galvanisation, qui se développe dès que le métal est devenu disponible ;
- La famille des piles à l'anode en zinc couvre un assez large domaine d'utilisation. Si les piles salines (Zn/MnO_2) sont les mieux adaptées aux applications intermittentes nécessitent peu de puissance, les piles alcalines (Zn/MnO_2) alimentent des petits moteurs. Les piles zinc-oxyde d'argent, qui permettent des régimes de décharge élevés, seront réservées, en raison de coût de l'argent, à la réalisation de piles haute performance. Les piles zinc-oxyde de mercure, souvent remplacées par les piles à l'argent moins polluante pour l'environnement conservent un intérêt particulier dans les applications et les stockages à température élevée (température tropicale). Les piles zinc-air, qui ont les coûts d'usage le plus bas, sont réservées aux applications demandant de longues durées de décharge à régime plutôt faible.

[15] L. Ikhenache ; « Contribution à l'étude du comportement électrochimique du zinc métallique dans un milieu salin type pile Leclanché », Mémoire d'ingénieur d'état de l'université de Bejaïa, 2011 ;

Généralement, les perfectionnements apportés aux procédés ont nécessité la mise au point du zinc allié ou d'alliage spécifique à cet usage.

I.3.4. Diagramme d'équilibres tension-pH du système zinc-eau

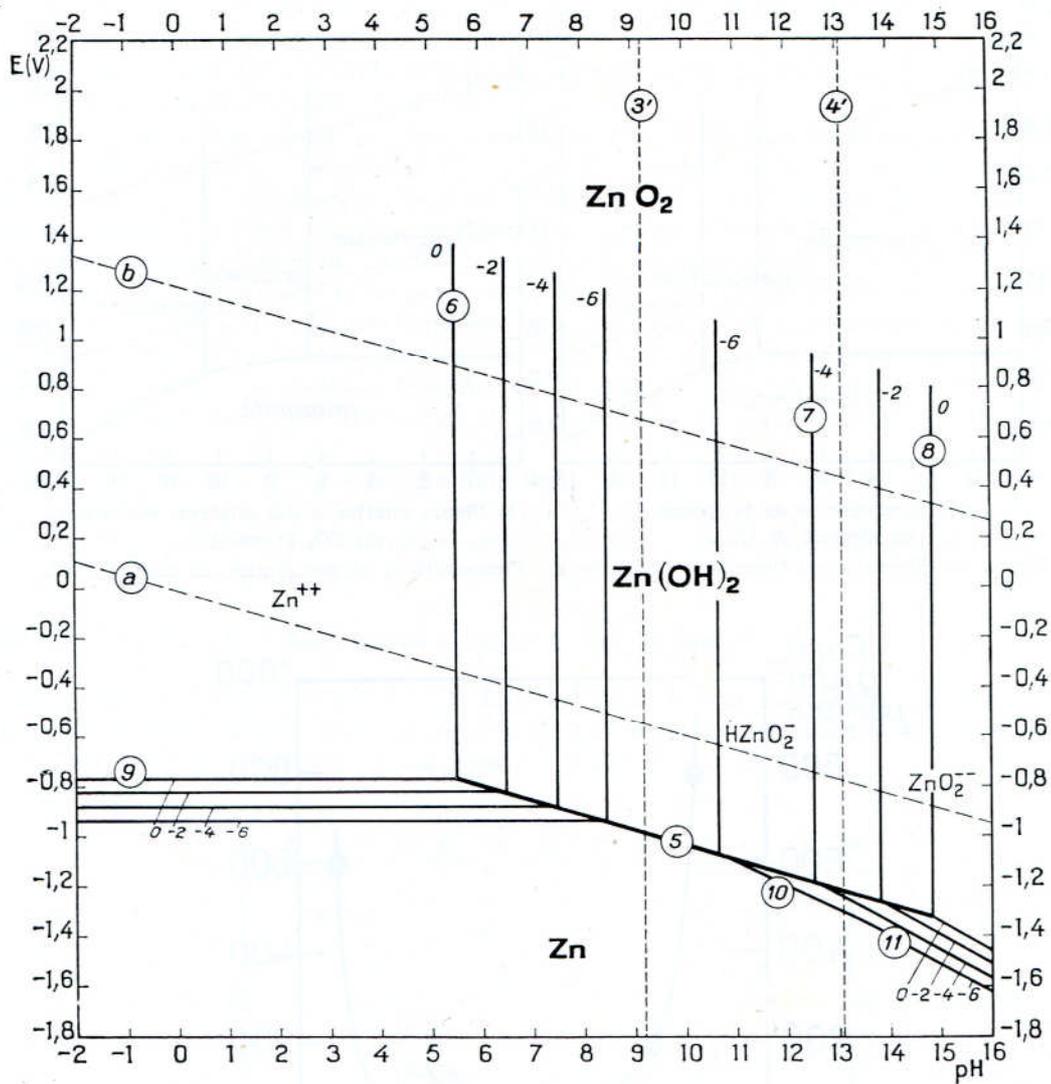


Figure I.10 : Diagramme d'équilibres tension-pH du système zinc-eau, à 25°C.

I.4. Générateurs électrochimiques

Un générateur électrique est un dispositif capable de transformer une forme d'énergie (lumière, chaleur, énergie mécanique ou chimique, ...etc.) en électricité ou comme circulation d'électrons.

Si l'énergie est d'origine chimique, c'est un générateur électrochimique. Donc un générateur électrochimique est une source d'énergie électrique obtenue par transformation directe d'énergie chimique [16]. Il est constitué d'un système ou cellule de conversion d'énergie chimique en énergie électrique.

Un générateur électrochimique est composé de deux électrodes reliées à un circuit électrique extérieur et plongeant dans un compartiment rempli d'électrolyte ou dans deux compartiments séparés par une membrane perméable aux ions [16].

L'électrode est l'endroit où ont lieu les réactions chimiques produisant (ou absorbant) les électrons qui circule dans le circuit électrique extérieur au générateur. Toute réaction qui implique l'échange d'électrons peut être utilisée dans un générateur électrochimique.

Une électrode qui est le siège d'une oxydation (production d'électrons à l'interface électrode/solution) est appelée anode. Sa tension E sous courant est alors supérieure à la tension d'abandon $E_{I=0}$ de cette électrode [17]. Le composé direct qui absorbe des électrons se réduit ou subit une réduction.

Une électrode qui est le siège d'une réduction (consommation d'électrons à l'interface) est appelée cathode et sa tension E sous courant est inférieure à la tension d'abandon $E_{I=0}$ [17].

Quand une électrode métallique (conducteur électronique) est plongée dans un électrolyte (conducteur ionique), il apparaît à la surface du métal une répartition de charge électrique assimilable en première approximation à un condensateur. C'est « *la double couche électrochimique* » [18].

Dans une solution électrolytique parcourue par un courant, le champ électrique est toujours orienté de l'anode vers la cathode (fonctionnement en générateur). L'anode est donc également l'électrode vers laquelle migrent les anions (chargés négativement) sous l'effet du champ électrique et la cathode l'électrode vers laquelle migrent les cations (chargés positivement) [16].

Il ne peut y avoir d'oxydation d'une substance sans réaction de réduction d'une autre substance et vice versa, c'est pour quoi on parle d'oxydoréduction, on abrégé Redox. Les

[16] Pierre Mayé ; « GÉNÉRATEURS ÉLECTROCHIMIQUES ; Piles, accumulateurs et piles à combustibles », Dunod Paris, Edition 2010 ;

[17] G. Barral, B. Le Gorrec, C. Montella ; « Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques », documents d'Electrochimie, Département des sciences et génie des matériaux, 2003 ;

[18] J. BESSON et J. GUITTON ; « Manipulations d'électrochimie, introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique », Edition 1972 ;

notions d'oxydation et de réduction qui s'appliquaient initialement au gain ou à la perte d'oxygène ont été progressivement généralisées aux réactions avec échange d'électron(s) [13].

Les électrons ne peuvent pas accumuler les charges électriques, il faut donc que le circuit soit « bouclé » et que l'électricité circule aussi à l'intérieur du générateur cela s'effectue au travers d'un composé, le plus souvent liquide, appelé électrolyte qui permet le transfert des ions en quantité équivalente au courant du circuit extérieur. Si les électrodes entraient en contacte l'une avec l'autre à l'intérieur du générateur les électrons pourraient circuler sans passer par le circuit extérieur et le générateur serait en court-circuit. On empêche cela en utilisant un séparateur qui ne conduit pas les électrons (isolant) mais permet le passage des ions par des trous (pores) dans sa structure. Le séparateur des générateurs à électrolyte liquide est un matériau poreux (papier, plastique finement perforé, fibre de verre, ...etc.) [13].

En résumé, un générateur électrochimique élémentaire comprend au minimum :

- Un récipient ;
- Deux électrodes ;
- Un électrolyte ;
- Un séparateur.

On distingue trois grandes catégories de générateurs électrochimiques : les piles, les accumulateurs et les piles à combustibles [16].

Une pile est un générateur électrochimique qui n'est pas conçu pour être rechargé. Elle fournit l'électricité provenant de son potentiel chimique par construction (il n'y a pas de première charge à établir à la fabrication). Quand l'un des réactifs est épuisé, la pile est usée et il faut la jeter et la remplacer [16].

Un accumulateur est un générateur électrochimique conçu pour être rechargé. Il peut servir à stocker de l'énergie. L'énergie électrique provient de l'énergie chimique des réactifs, mais lorsque la quantité de réactifs atteint un certain seuil, il faut recharger l'accumulateur, c'est-à-dire le brancher sur une source de tension continue pour inverser le sens de la transformation chimique et reconstituer les réactifs de départ [16].

Une pile à combustible est un générateur électrochimique qui transforme l'énergie chimique en énergie électrique à partir de réactifs renouvelés continuellement [16].

[13] F. Moulai ; « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO₂ massif et nanostructuré, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques et de type commercial », Mémoire de magister de l'université de Sétif, 2010 ;

[16] Pierre Mayé ; « GÉNÉRATEURS ÉLECTROCHIMIQUES ; Piles, accumulateurs et piles à combustibles », Dunod Paris, Edition 2010 ;

Remarque 1[16]:

Dans le langage courant, l'appellation pile rechargeable est souvent employée improprement pour désigner un petit accumulateur de même format qu'une pile.

Remarque 2 [16]:

Il est important de noter que les termes anode et cathode ne correspondent pas aux polarités des électrodes. Pour une pile, qui ne fonctionne qu'en générateur, le pôle négatif est l'anode et le pôle positif est la cathode. En revanche, pour un accumulateur, le pôle négatif est l'anode et le pôle positif la cathode lors de sa décharge (fonctionnement en générateur), mais le pôle négatif est la cathode et le pôle positif l'anode lors de sa charge (fonctionnement en récepteur).

Une batterie est formée de plusieurs éléments d'accumulateur associés. Par exemple, dans une voiture, la batterie 12 V est constituée de six éléments d'accumulateur au plomb de 2 V chacun, branchés en série[16].

Remarque 3 [16]:

Le terme batterie est parfois utilisé de façon impropre à la place de pile ou accumulateur. Ceci est dû aux traductions approximatives des notices de certains appareils. En effet, en anglais, le mot battery est utilisé aussi bien pour désigner les piles que les accumulateurs (on précise primary battery pour une pile et secondary battery pour un accumulateur). C'est d'ailleurs aussi un glissement de sens pour la langue anglaise car, à l'origine, le terme battery correspondait bien à batterie en français.

Les générateurs électrochimiques constituent l'un des principaux domaines d'application industrielle de l'électrochimie. Les principaux types de générateurs en service correspondent aux différents types d'application. Ce sont :

- Les générateurs « boutons » qui alimentent les dispositifs électroniques ;
- Les générateurs « cylindriques » notamment les piles usuelles, qui alimentent les appareils portables ;
- Les batteries de démarrage par exemple pour l'automobile ;
- Les batteries industrielles et les générateurs spéciaux ;
- Enfin, les « piles à combustible » constituent une classe à part.

En matière d'utilisation du bioxyde de manganèse dans les générateurs électrochimiques en service, on peut citer les systèmes suivants :

[16] Pierre Mayé ; « GÉNÉRATEURS ÉLECTROCHIMIQUES ; Piles, accumulateurs et piles à combustibles », Dunod Paris, Edition 2010 ;

- Pile « Leclanché » ou pile saline (Zn/MnO₂/NH₄Cl) ;
- Pile alcaline (Zn/MnO₂/KOH) ;
- Pile Al ou Mg/MnO₂ ;
- Générateurs spéciaux : piles et accumulateurs au Lithium (Li/MnO₂).

I.4.1. Piles à base de dioxyde de manganèse Zn/MnO₂ [13]

Piles salines : Leclanché, piles sèches ou zinc/carbone ;

Piles alcalines Zn/MnO₂ ;

La chaîne électrochimique peut être schématiquement représenté par :

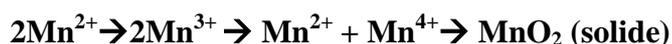
(-) Zn(s)/électrolyte/MnO₂, C (+).

I.4.1.1. La masse cathodique (pôle positif)

La masse cathodique est constituée de dioxyde de manganèse lié à un crayon en carbone graphite pour assurer une bonne conductivité à la masse active.

a) Le dioxyde de manganèse

A l'origine et dans certains pays d'Afrique encore actuellement, on utilise la Nsutite le dioxyde naturel actif comme cathode en batterie, mais dans l'ensemble des dioxydes actifs en batterie sont des matériaux synthétiques désordonnés dans l'activité électrochimique est liée à la présence de défaut chimique associé aux défauts structuraux créés par les conditions de synthèse. Une des méthodes de synthèse utilisées consiste à oxyder à chaud par voie chimique (CMD) ou électrochimique (EMD) un sel de Mn²⁺ en MnO₂. La première étape des réactions passe par l'oxydation de Mn²⁺ et Mn⁴⁺ ; Mn²⁺ reste en solution tandis que Mn⁴⁺ donne naissance aux dépôts de MnO₂ qui emprisonne des traces de Mn³⁺.



Le dépôt de dioxyde intervient à une valeur de potentiel voisin de celui d'oxydation de l'eau, qui génère un dégagement gazeux. En se déposant, le MnO₂ emprisonne des ions Mn³⁺ en même temps que se produit le dégagement d'oxygène dû à l'oxydation de l'eau qui génère des lacunes de manganèse dans le dépôt.

b) La formule chimique proposée pour le MnO₂

BRENET et Coll. présentent la formule suivante :



[13] F. Moulai ; « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO₂ massif et nanostructuré, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques et de type commercial », Mémoire de magister de l'université de Sétif, 2010 ;

n : est le degré d'oxydation du manganèse. Cette formule fait distinction entre les $2Z(OH)$ acide et molécules d'eau neutre. Les résultats expérimentaux indiquent que pour $\gamma\text{-MnO}_2$ $Z=2$ et la formule est :



c) La tension de l'électrode de MnO_2

Lors de la décharge, la réduction cathodique fait passer le manganèse de degré d'oxydation IV, au degré d'oxydation III, selon la réaction suivante :



Ce qui provoque une évolution progressive de réseau cristallin vers une autre phase solide, et la tension de cette électrode à pour expression :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Mn}^{4+}]}{[\text{Mn}^{3+}]}$$

H. Kahil a montré que l'étape limitante de la réduction cathodique de l'électrode est la diffusion du proton dans le dioxyde de manganèse. Alors ce matériau peut être considéré comme conducteur protonique et la réaction d'insertion du proton est :



Où : $\langle \text{H} \rangle$ représente les sites occupés ;

$\langle \rangle$ représente les sites libres.

L'expression de E peut être écrite donc de la façon suivante :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\langle \rangle]}{[\langle \text{H} \rangle]}$$

La valeur du coefficient de diffusion de H^+ dans MnO_2 a été estimée à $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{S}^{-1}$.

I.4.1.2. L'électrolyte [13]

L'électrolyte est de deux types :

a) Pour les piles salines il s'agit d'une solution très concentrée de chlorures du zinc et d'ammonium ou d'une solution de ZnCl_2 pure. Avec l'électrolyte Leclanché, les mécanismes mis en jeu sont complexes tant de côté cathodique qui dépendent dans les piles zinc/carbone des proportions d'ions Zn^{2+} et NH_4^+ dans l'électrolyte donnant des complexes zinc-ammonium.

[13] F. Moulai ; « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO₂ massif et nanostructuré, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques et de type commercial », Mémoire de magister de l'université de Sétif, 2010 ;

En électrolyte $ZnCl_2$ pur, il se produit du côté anodique un composé $ZnCl_2, 4Zn(OH)_2, H_2O$ qui permet une moindre alcalinisation de cathode, ce qui améliore la capacité.

L'électrolyte était mélangé naguère avec un produit amylicé pour donner un gel, afin d'immobiliser l'électrolyte pour éviter les fuites. Dans la technique *paperlinder*, l'électrolyte imprègne un papier poreux revêtu d'une légère couche amylicée. Ce papier sert également de séparateur, sa faible épaisseur (0,2 mm) permet de réaliser des cathodes de plus grand diamètre dans un même volume et d'augmenter ainsi considérablement la capacité de la pile (l'anode étant surcapacitaire par rapport à la cathode).

b) Pour les piles alcalines, on a une solution concentrée de potasse en général KOH 9M qui produit du côté cathodique une mise en solution des espèces Mn^{3+} et conduit à la formation d'oxyhydroxyde $Mn^{III}Mn^{II}$. Une quantité variable de ZnO est ajoutée aux solutions concentrées de KOH en fonction des caractéristiques du système demandé. L'électrolyte est immobilisé par formation d'un gel avec la carboxyl méthyl cellulose.

I.4.1.3. La masse anodique (pôle négatif)

L'anode ou le pôle négatif est constituée par du zinc dont les caractéristiques peuvent varier d'une pile à l'autre [19].

Dans les piles Leclanché ou salines, le zinc, utilisé pour constituer les anodes, comporte différents additifs afin de lui conférer de bonnes propriétés mécaniques, d'une part, réalisation des godets du zinc ou de l'électrode du zinc par déformation mécanique ou emboutissage et de déplacer le potentiel de dégagement de l'hydrogène sur le zinc afin de réduire la corrosion, d'autre part. Les additifs utilisés ont été le cadmium, le mercure et le plomb en faible quantité (0,01 à 0,06% en masse); cependant, ces piles sont quasiment ou même totalement sans mercure maintenant [19].

Les études effectuées pour remplacer les métaux lourds utilisés et réputés toxiques ont permis d'identifier de nouveaux additifs ne présentant pas le caractère polluant de ces métaux lourds que sont le plomb, le cadmium ou le mercure ; ces additifs permettent de conserver une surtension de dégagement d'hydrogène sur le zinc, qui soit aussi bonne qu'auparavant. Cependant, la suppression du mercure dans le zinc implique l'utilisation d'un zinc plus pur. Notamment, le zinc ne doit pas comporter d'impureté métallique pouvant provoquer sa corrosion [19].

Pour les piles alcalines, l'anode est une dispersion de gains du zinc dans l'électrolyte gélifié. L'anode ou le compartiment anodique est séparée physiquement du compartiment

[19] Electrochimie et applications – Piles électriques, cours d'électrochimie ;

cathodique par un séparateur (en général un papier imprégné de méthyl cellulose) perméable à l'électrolyte [13].

I.4.1.4. Le séparateur [13]

Joue un double rôle :

a) Il empêche le contact direct entre les masses actives négatives et positives et évite la réaction d'autodécharge :



b) Il assure le passage du courant électrique à l'intérieur de la pile par conduction ionique exclusivement (sous peine d'autodécharge). Pour cela il contient un électrolyte.

Exemple : Dans la pile Leclanché, le séparateur peut être un papier imprégné d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium (NH_4^+Cl^-), gélifiée pour empêcher que l'électrolyte ne coule à l'extérieur de la pile (pile sèche).

I.4.2. Caractéristiques d'une pile (performances)

Outre ses caractéristiques géométriques et son poids, une pile est caractérisée par sa capacité, sa tension, sa décharge, sa puissance, son comportement vis-à-vis de la température, son aptitude au stockage et bien sûr son prix.

I.4.2.1. Capacité

On appelle capacité d'un générateur la quantité totale d'électricité qu'il peut débiter pendant sa durée de fonctionnement. Celle-ci est toujours exprimée en ampère-heure ($1\text{Ah}=3600\text{C}$) [13]. Cette capacité caractérise, d'une certaine façon, la taille de la pile ou de l'accumulateur [19].

La capacité et l'énergie fournies dépendent des masses des constituants de la pile et surtout du régime de décharge (intensité du courant débité et durée de la décharge) [9].

a) Capacité théorique [13]

On définit la capacité théorique d'un générateur comme étant la quantité totale d'électricité (exprimée en Ampère.heure Ah) stockée dans le système. Elle est donnée par :

$$Q_{th} = x.n.F$$

Où : x : représente le nombre de mole de la substance électroactive dans le pôle limitatif ;

n : nombre d'électrons échangés dans la réaction principale ;

F : constante de Faraday ($26,8\text{Ah/mole}$).

[13] F. Moulai ; « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO₂ massif et nanostructuré, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques et de type commercial », Mémoire de magister de l'université de Sétif, 2010 ;

[19] Electrochimie et applications – Piles électriques, cours d'électrochimie ;

Rapportée à l'unité de masse ou à l'unité de volume de l'espèce électroactive, cette quantité définit la capacité théorique massique ou volumique. Pratiquement, on n'exploite de cette capacité qu'une fraction située dans le domaine d'utilité du générateur (quantité d'électricité transférée jusqu'à la tension limite d'utilisation).

b) Capacité pratique [13]

La capacité pratique exprimée par le nombre d'ampère-heure mis en jeu, est donné par :

$$Q_p = \int_0^{t_f} I \cdot dt$$

Où : t_f désigne l'instant de coupure.

Si le générateur fonction en régime intensio-statique ($i=Cste$) :

$$Q_p = I \cdot \Delta t$$

Δt : est la durée de décharge.

Aussi, on appelle capacité pratique massique ou volumique le rapport Q_p à la masse, au volume respectivement de l'espèce électroactive.

En pratique, la capacité est calculée à partir des courbes de décharge représentant l'évolution de la tension U aux bornes de la pile en fonction de la décharge.

I.4.2.2. Tension et courbes caractéristiques [13]

En fonctionnement, la force électromotrice E dépend du courant et de l'histoire antérieure de la pile (de 1,0 à 1,2 Volt pour une pile Leclanché). Les piles sont caractérisées par leurs *courbes de polarisations* : $E=f(I)$ d'une pile (neuve en générale) et leurs *courbe de décharge* : $E=f^*(\text{capacité de décharge})$.

I.4.2.3. Puissance [13]

Elle se mesure en Watt. C'est le produit de la tension aux bornes E par le courant I . Elle est faible à courant faible (I tend vers 0) et à courant fort (E tend vers 0). Elle passe par un maximum au voisinage de la moitié de la tension nominale à ce moment la moitié de l'énergie est transformée en chaleur dans la pile. Il ne convient donc pas de faire fonctionner en continu une pile à plus de quart de sa puissance maximum, qui peut être obtenue sans danger de façon intermittente et impulsionnelle.

[13] F. Moulai ; « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO₂ massif et nanostructuré, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques et de type commercial », Mémoire de magister de l'université de Sétif, 2010 ;

I.4.2.4. Energie [13]

L'énergie fournie par une pile est l'intégral par rapport au temps de la puissance ($E \cdot I$) fourni à l'extérieur $W = \int E \cdot I \cdot dt$

Elle est maximum à faible puissance (E élevé) quand la décharge est complète. L'énergie maximum pratique et obtenue pour un régime de fonctionnement normal (200heure pour une pile Leclanché, 20heure pour une pile alcaline Zn/MnO₂, ...etc.). On utilise souvent les énergies massiques Wh/kg et énergie volumique Wh/dm³ (1 Watt-heure = 3600 Joules) pour caractériser les types de piles. Elles varient de 50Wh/kg (environ) pour les piles Leclanché à plus de 500Wh/kg pour les piles Li/SOCl₂, et de 100Wh/dm³ à 1200Wh/dm³. Pour les petites piles (piles boutons) c'est l'énergie volumique qui compte (230 Wh/dm³ pour Zn/MnO₂ alcaline à 950 Wh/dm³ pour Zn-air.

I.4.2.5. Influence de la température [13]

Une augmentation de la température accroît la conductivité de l'électrolyte et la vitesse de diffusion des réactifs et produits. La puissance maximum croît donc fortement avec la température (et inversement diminue rapidement à froid). Il en est de même, à un moindre degré, de la capacité. Le fonctionnement d'une pile peut être bloqué en dessous d'une température limite par la précipitation des sels de l'électrolyte (-20°C pour une pile Leclanché). Pour les applications militaires, une pile doit présenter des performances minimales de -40°C à +70°C. Le comportement des piles peut devenir dangereux au-delà d'une température maximum.

I.4.2.6. Conservation et autodécharge [13]

Une pile est un système hors d'équilibre thermodynamique qui doit être réactif à la demande. Il est donc normal qu'il existe une certaine autodécharge dont l'importance dépend beaucoup de la qualité de séparateur. En général, un séparateur efficace est également résistant. C'est une loi assez générale que puissance et autodécharge faible sont des qualités antagonistes pour un type de pile. Une cause très fréquente d'autodécharge est la corrosion de l'anode qui doit donc être passiver pendant les périodes de repos et activer pendant les périodes de fonctionnement. Le Zinc peut être passiver par le mercure (amalgame) et reste électrochimiquement actif, cette passivation n'est cependant pas absolue. L'hydrogène formé diffuse en partie vers la masse positive qu'il déduit.

[13] F. Moulai ; « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO₂ massif et nanostructuré, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques et de type commercial », Mémoire de magister de l'université de Sétif, 2010 ;

L'autodécharge est plus rapide à chaud. La capacité d'une pile à anode de Zinc dépend donc de la durée et de la température de stockage.

I.4.2.7. Prix [13]

Les piles électriques ne sont jamais un moyen économique de produire de l'électricité. Leurs coût dépend essentiellement de la technologie de montage et un peu des matériaux, mais il est peut être faible devant le service rendu et comparer au prix de l'appareil alimenté.

I.4.3. Exemples de quelques piles à base de dioxyde de manganèse [13]

I.4.3.1. Piles salines aux chlorures d'ammonium et chlorure de zinc

Type 1 :

Electrode positive : bioxyde de manganèse et noir de carbone ;

Electrode négative : bac en zinc (sert aussi de récipient pour la pile) ;

Electrolytique : solution de chlorure de zinc saturé en chlorure d'ammonium ;

Séparateur : papier ;

Réaction chimique globale :



Application typiques : utilisation intermittentes (radios, lampes de poches, ...etc.) ou à faible courant pendant de longues périodes.

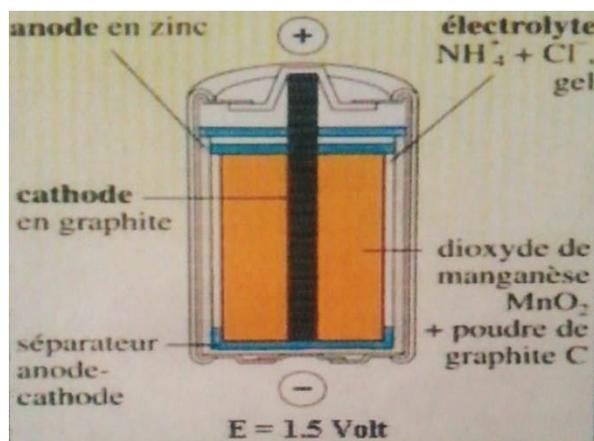


Figure I.11 : Schéma d'une pile saline au chlorure d'ammonium.

Type 2 :

Electrode positive : bioxyde de manganèse et noir de carbone ;

Electrode négative : bac en zinc (sert aussi de récipient pour la pile) ;

[13] F. Moulai ; « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO₂ massif et nanostructuré, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques et de type commercial », Mémoire de magister de l'université de Sétif, 2010 ;

Electrolytique : solution de chlorure de zinc contenant un peu de chlorure d'ammonium ;

Séparateur : papier ;

Réaction chimique globale :



Application typiques : décharges à courants moyens (lampes de poches de puissances moyenne, radios cassettes, jouets, ...etc.).

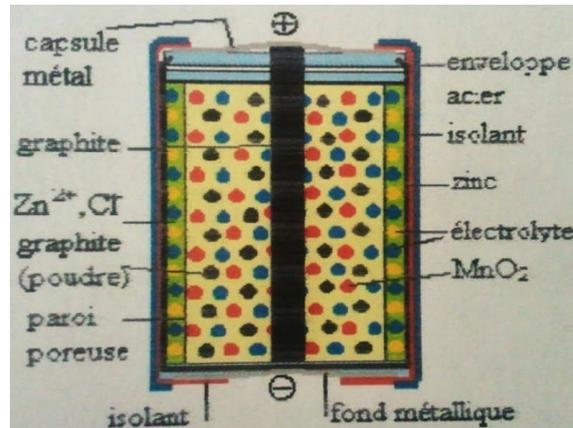


Figure I.12 : Schéma d'une pile saline chlorure de zinc.

I.4.3.2. Piles alcalines au bioxyde de manganèse-zinc

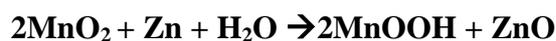
Electrode positive : bioxyde de manganèse et graphite, en contact avec un bec en acier ;

Electrode négative : zinc en poudre en contact avec une tige en laiton ;

Electrolytique : solution de potasse (KOH) ;

Séparateur : matériau non tissé synthétique ;

Réaction chimique globale :



Application typiques : appareil demandant des courants importants (baladeurs, flash photographiques, jouets, calculatrices, ...etc.).

Ces piles existent en format cylindrique ou en piles boutons.

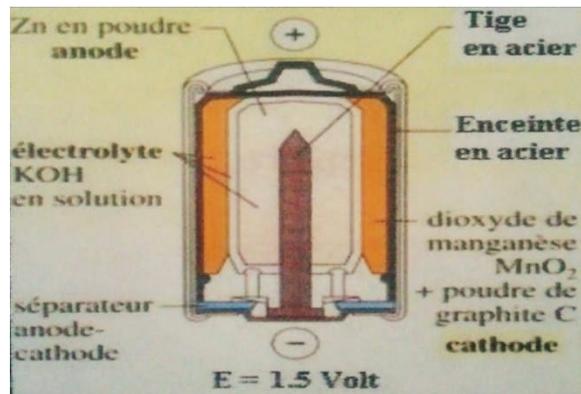


Figure I.13 : Schéma d'une pile alcaline au bioxyde de manganèse-zinc.

I.4.3.3. Piles boutons au bioxyde de manganèse-Lithium

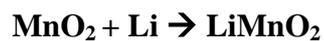
Electrode positive : bioxyde de manganèse et graphite, en contact avec un bec en acier ;

Electrode négative : feuille de lithium en contact avec un couvercle en acier ;

Electrolytique : liquide organique contenant un sel de lithium (exemple LiClO_4) ;

Séparateur : plastique microporeux ;

Réaction chimique globale :



Application typiques : petites appareils avec une longue autonomie (montres, appareils de mesure, ...etc.).

CHAPITRE II

II.1. Principes généraux des méthodes expérimentales utilisées

II.1.1. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un courant à l'électrode et enregistrer la variation du potentiel en fonction du temps. Lorsque le courant global imposé est nul, la courbe obtenue représente l'évolution du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps. Le potentiel comporte, dans ce cas, plusieurs dénominations selon les auteurs : potentiel de corrosion « E_{corr} » (dans le cas d'une électrode métallique oxydable [14]), potentiel d'abandon « E_{ab} » (dans le cas où $E_{\text{mesuré}} = E_{\text{Nernst}}$ [20]) ou encore potentiel en circuit ouvert « OCP » [21].

Les courbes obtenues sont caractérisées par des paliers correspondant aux transformations électrochimiques des composés électro-actifs présents dans l'électrode. La fin de la transformation est décelée par une brusque variation du potentiel de l'électrode due au changement de la nature du système électrochimique en réaction [22].

II.1.2. Tracés potentiodynamiques ou voltamétriques [15]

La voltamétrie est une méthode potentiodynamique ou potentiocinétique, le principe consiste à tracer des courbes courant-potentiel avec variation continue du potentiel d'électrode selon une vitesse de balayage en potentiel constant et un domaine de potentiel à explorer programmé, allant d'une valeur de départ à une valeur finale de potentiel. On peut distinguer trois modes opératoires suivant le programme de variation imposé au potentiel :

- La voltamétrie linéaire qui correspond à un balayage « aller » ;
- La voltamétrie triangulaire simple qui correspond à un balayage « aller » suivi d'un balayage « retour »
- Voltamétrie triangulaire cyclique qui correspond à plusieurs balayages « aller » et « retour » (balayage multiple).

Une électrode est dans un état ou régime stationnaire quand le courant et le potentiel sont constants dans le temps, à savoir que les concentrations des espèces qui participent à la réaction d'électrode, les conditions de convection de la solution, la température au sein de la cellule électrochimique et la surface active de l'électrode sont invariantes.

[14] N. Cherchour ; « Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications au stockage d'énergie et comme capteur pH », Thèse de doctorat de l'université de Bejaïa et Paris, Septembre 2012 ;

[15] L. Ikhenache ; « Contribution à l'étude du comportement électrochimique du zinc métallique dans un milieu salin type pile Leclanché », Mémoire d'ingénieur d'état de l'université de Bejaïa, 2011 ;

[20] B. Messaoudi ; cours d'Electrochimie-Corrosion de Master I, 2011 ;

[21] J. Muller ; « Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate », Thèse de doctorat de l'université de Paris, 2010 ;

[22] M. Fall ; « Contribution à l'énergétiques de de la tetra-bromo-benzoquinone dans un élément de générateur électrochimique secondaire », Thèse de doctorat de l'université de Dakar, 1992 ;

La voltamétrie permet surtout d'identifier les différentes espèces adsorbées et les produits intermédiaires, autrement dit, elle peut être intéressante pour détecter la présence de composés superficiels en faible quantité. Aux grandes vitesses de balayage en potentiel, les espèces formées lors du balayage « aller » resteront en surface et subiront une transformation inverse lors du tracé « retour ». Il en résulte l'apparition de pics de courant situés à des potentiels bien déterminés. L'identification de différentes espèces présentes à la surface de l'électrode est importante pour élaborer le processus réactionnel, le nombre d'électrons impliqués pouvant être en rapport avec l'oxyde formé.

La voltamétrie cyclique est sans doute la plus universelle des méthodes électrochimiques, pouvant servir à la fois comme méthode d'élucidation des mécanismes de réactions ou comme technique analytique. Un des défauts majeurs de la voltamétrie cyclique est qu'une chute de potentiel (chute ohmique) mal compensée apparaît comme la signature d'une cinétique quasi-réversible.

II.1.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) [10, 14]

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 salines et alcalines. Les mesures d'impédances électrochimiques effectuées sur MnO_2 sous forme de poudre en milieu salin et alcalin ou de films préparés par dépôt électrochimique sur électrode en milieu de synthèse ont fourni des informations sur les paramètres caractéristiques et la cinétique de décharge de ce matériau afin d'améliorer ses performances.

II.1.3.1. Principe de la technique [10, 14]

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.1). Il est aussi possible d'utiliser le mode « galvano ». Dans ce cas, c'est

[10] N. Mimi ; « Les Nanomatériaux : Contribution à la Synthèse et à la Caractérisation du Bioxyde de Manganèse Nanostructuré », Mémoire de magister de l'université de Béjaïa, 2006 ;

[14] N. Cherchour ; « Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications au stockage d'énergie et comme capteur pH », Thèse de doctorat de l'université de Béjaïa et Paris, Septembre 2012 ;

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.1). 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.

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 $E(t)$.

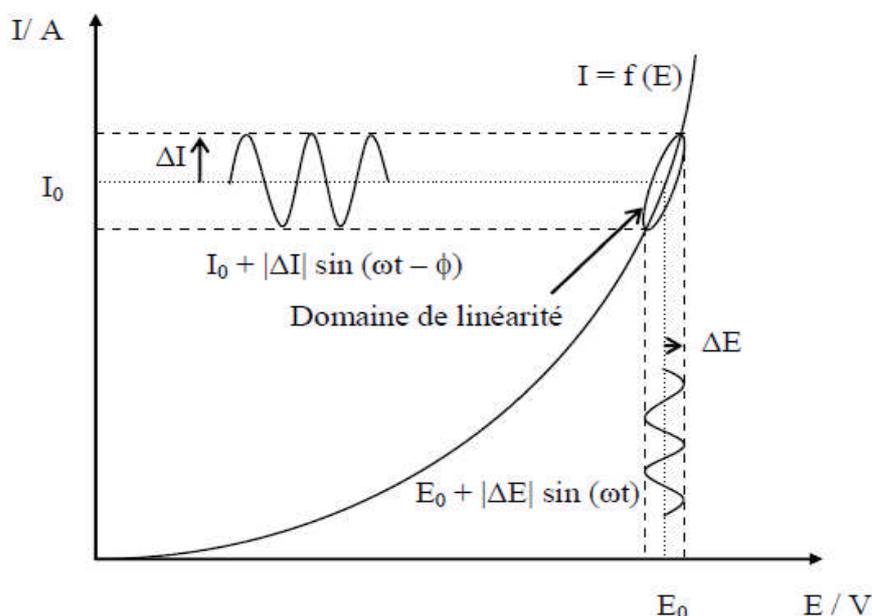


Figure II.1 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale.

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 :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$

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

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

$$\mathbf{Z}(\omega) = |\mathbf{Z}(\omega)| e^{j\phi(\omega)} \text{ ou } \mathbf{Z}(\omega) = \mathbf{Z}_r(\omega) + j\mathbf{Z}_j(\omega) ; \text{ avec : } j = \sqrt{-1}$$

- $|\mathbf{Z}(\omega)|$ est le module de l'impédance ;
- ϕ le déphasage ;
- Z_r la partie réelle ;
- Z_j la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|\mathbf{Z}(\omega)|^2 = \mathbf{Z}_r^2 + \mathbf{Z}_j^2 \text{ et } \phi = \tan^{-1}(\mathbf{Z}_j / \mathbf{Z}_r) \text{ ou } \mathbf{Z}_r = |\mathbf{Z}| \cos\phi \text{ et } \mathbf{Z}_j = |\mathbf{Z}| \sin\phi$$

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique :

- 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.

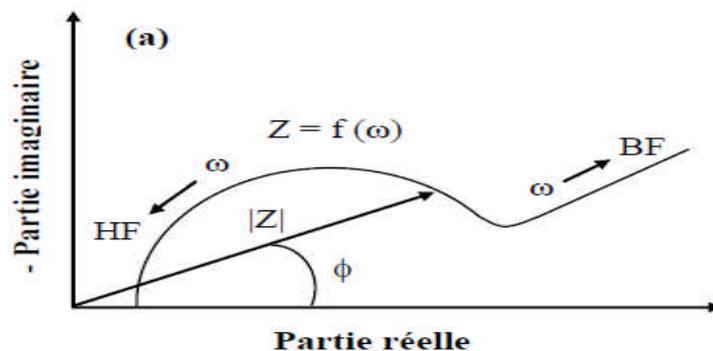


Figure II.2 : Diagramme de Nyquist.

- 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 ($\log(f)$).

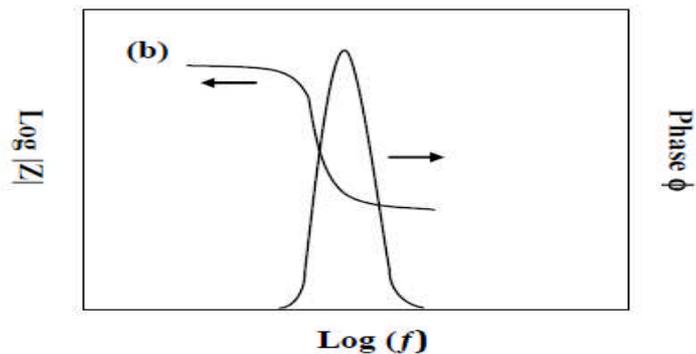


Figure II.3 : Diagramme de Bode.

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.

La figure II.4 présente un exemple de diagramme d'impédance présentant un système électrochimique dans lequel le processus de diffusion détermine la vitesse globale de la réaction (modèle de Randles).

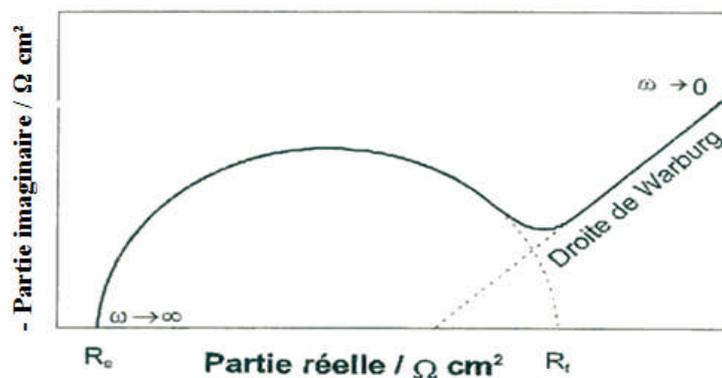


Figure II.4 : Modèle de Randles.

- ✓ Aux fréquences élevées, le phénomène de transfert de charge en parallèle avec la capacité de double couche est représenté par un demi-cercle dont le diamètre correspond à la valeur de la résistance de transfert de charge R_t .
- ✓ Aux moyennes et basses fréquences, une droite de pente 45° , appelée droite Warburg, caractérise le processus de transfert de matière (épaisseur de la diffusion infinie).

La limite aux hautes fréquences en grandeur réelle permet de définir la résistance d'électrolyte R_e . La limite aux basses fréquences donne accès à la résistance de polarisation R_p .

II.1.4. Synthèse électrochimique de MnO₂

La méthode utilisée est la synthèse par électrodéposition sur électrode en acier inoxydable, elle consiste à la synthèse par oxydation des ions Mn²⁺ présents dans une solution de sulfates de manganèse.

Mode opératoire :

Nous avons préparé une solution de MnSO₄ à 0,3M, le pH a été ajusté à 2 en ajoutant quelques gouttes de H₂SO₄ 1M. La solution d'électrolyte a été portée à une température de 80°C. Les courbes de voltamétrie correspondantes ont été enregistrées. Les dépôts issus de la réaction d'oxydation des ions Mn²⁺ présents dans MnSO₄ en Mn⁴⁺ pour former le MnO₂ ont été obtenus sur une plaque d'acier inoxydable d'une surface active de 8,4 cm². Les courbes de voltamétrie cyclique obtenues en cours de synthèse sont présentées plus loin (chapitre III).

II.1.5. Décharge de piles à intensité constante [13]

Cette méthode consiste à imposer un courant entre l'anode et la cathode de la pile et suivre la variation du potentiel en cours de décharge. Le courant était imposé à l'aide d'un montage intensiostatique piloté par un micro-ordinateur alors que la différence du potentiel aux bornes de la pile était suivie par un micro-ordinateur aussi. Les courbes obtenues permettent de se rendre compte de la durée de vie des piles dans lesquelles on a utilisé le MnO₂ (synthétisé et commercial) comme pôle positif.

II.2. Cellule électrochimique

II.2.1. Cellule de mesure

Nous avons utilisé deux types de cellules classiques en verre. La première est une cellule à double paroi permet la circulation d'eau thermo-staée. La seconde cellule est un petit cristalliseur.

II.2.2. Electrodes

II.2.2.1. Electrode de référence et contre électrode :

- ✓ Nous avons utilisé une électrode de référence au sulfate mercurieux, saturée en sulfate de potassium (ESS) de type *Radiometer* de potentiel égal à 0,655 V/ENH.
- ✓ La contre-électrode utilisée aussi appelée électrode auxiliaire est une plaque de platine de surface égale à 2.35 cm². Son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule (montage à trois électrodes).

[13] F. Moulai ; « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO₂ massif et nanostructuré, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques et de type commercial », Mémoire de magister de l'université de Sétif, 2010 ;

II.2.2.2. Electrode de travail :

Plusieurs types d'électrodes de travail (ET) ont été utilisées en fonction des mesures électrochimiques appliquées.

- ✓ Pour l'électrosynthèse du MnO_2 , nous avons utilisé des plaques en acier inoxydable possédant une surface de : $S=16 \text{ cm}^2$ (la surface électro-active est de $8,4 \text{ cm}^2$).
- ✓ Pour les expériences de caractérisations des poudres du zinc et du MnO_2 , nous avons utilisé une électrode spéciale, on a introduit les poudres dans une enceinte en Téflon de forme cylindrique, dont l'une des extrémités fait ressortir un crayon de graphite et l'autre est renfermée par du coton (comme l'illustre la figure II.5).



Figure II.5 : Electrode de travail.

- ✓ Pour les expériences de couplage du zinc métallique et du MnO_2 , nous avons utilisé un godet de zinc ramené de l'entreprise de fabrication des piles.

II.2.3. Réactifs et électrolytes

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

$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Biochem), H_2SO_4 (Biochem), NH_4Cl (Biochem), HCl (Cheminova), MnO_2 (EMD de l'usine de fabrication de pile), Zn (analytique Prolabo et commercial).

II.2.4. Dispositifs expérimentaux

Nous avons utilisé trois dispositifs expérimentaux, le premier pour les mesures de voltamétrie, la chronopotentiométrie, le second pour les mesures d'impédance électrochimique et le troisième pour les décharges de pile.

Le premier dispositif, présenté sur la figure II.6, comporte un potentiostat (P), Galvanostat (G) «P/G » de type PGP 201 *Radiometer*, permettant d'imposer selon la fonction qui lui est assignée une intensité, un potentiel ou encore un balayage de tension en fonction du temps.

Les électrodes de travail (ET), référence (ER) et contre électrode (CE) sont reliées au potentiostat/galvanostat. Le tout est piloté par un micro-ordinateur, grâce à un logiciel d'application « Voltmaster 4 » développé sous Windows. Ce logiciel contient plusieurs fonctions et permet de retraiter les courbes expérimentales obtenues.

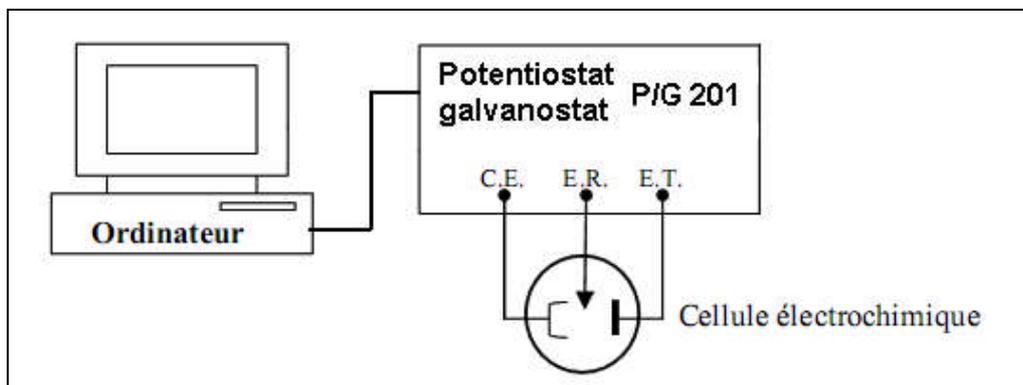


Figure II.6 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques.

Le second dispositif pour mesurer l'impédance électrochimique, indiqué sur la figure II.7, comporte une unité électronique Autolab combinée avec un logiciel et contrôlé par un micro-ordinateur. Ce dernier permet l'acquisition et le stockage des données (données expérimentales et signal de mesure). Les données sont ensuite traitées au moyen d'un logiciel de mesure d'impédance (FRA) avec le traitement d'impédance en temps différé.

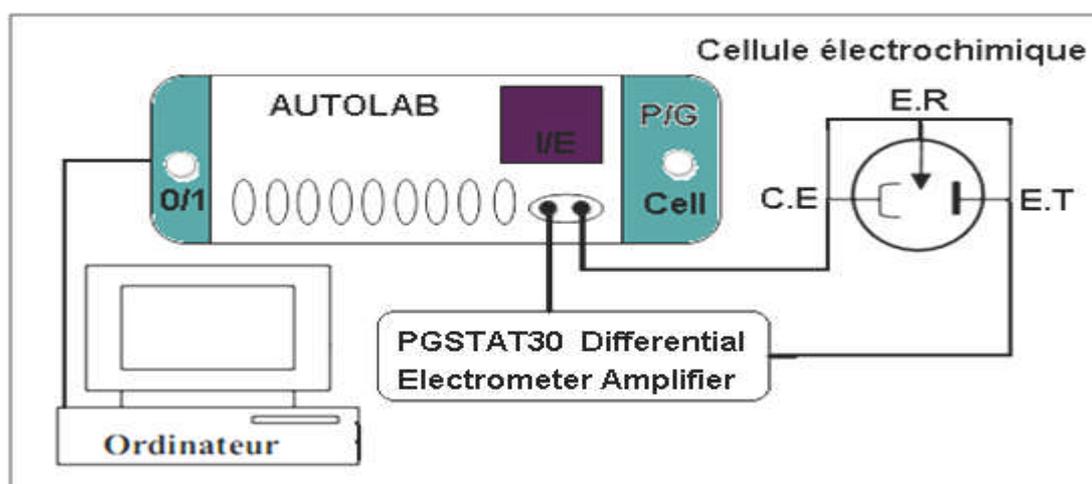


Figure II.7 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des mesures d'impédance électrochimique.

Le troisième dispositif, présenté sur la figure II.8, est le même que le premier dispositif. Dans ce dispositif, l'électrode de travail et la contre électrode sont reliées en court-circuit comme cathode et l'électrode de référence comme anode, le tout est reliés à un potentiostatgalvanostat et piloté par un micro-ordinateur.

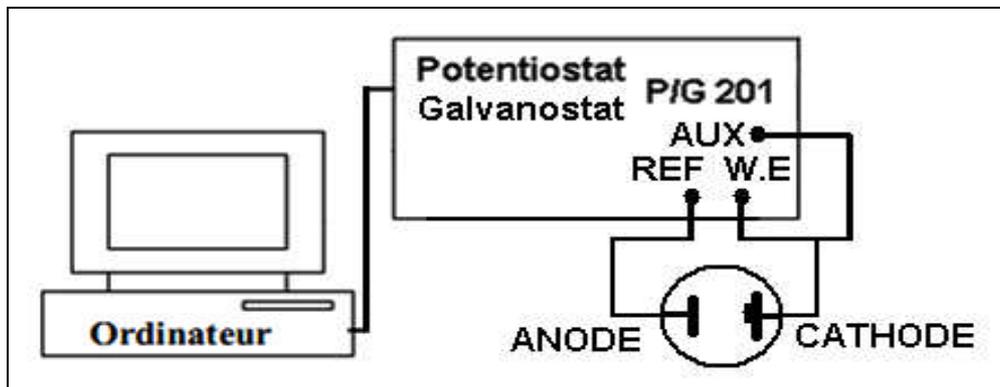


Figure II.8 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des décharges de piles.

II.3. Méthodes d'observation et d'analyse de surface

II.3.1. Microscopie Electronique de Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) constitue une étape essentielle pour la caractérisation d'un échantillon minéralogique ou archéologique [8]. Cette technique d'imagerie n'est pas destructrice et permet d'atteindre des résolutions spatiales de l'ordre de 40 Å [14]. Son fonctionnement est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière, permettant l'observation de la surface et de l'hétérogénéité d'un solide et son analyse chimique. En effet, les interactions des électrons avec les atomes présents dans le petit volume irradié (quelques μm^3) entraînent la rétrodiffusion d'une partie des électrons et l'émission d'électrons secondaires et une émission X utilisable pour l'imagerie et l'analyse élémentaire [8].

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 [14].

II.3.2. Mesure de la surface spécifique (BET)

La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une mono-couche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon. Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz qui a été développée par Braunauer Emmett et Teller en 1938 [23].

[8] E. Chalmin ; « Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur », thèse de doctorat de l'université de Marne-La-Vallée, Novembre 2003 ;

[14] N. Cherchour ; « Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications au stockage d'énergie et comme capteur pH », Thèse de doctorat de l'université de Bejaïa et Paris, Septembre 2012 ;

[23] JOUENNE C. A.; Traité de céramiques et matériaux minéraux ; Ed. Septima, (1990) ;

La quantité adsorbée est calculée par différence entre le flux du gaz entrant et celui sortant à une température donnée en fonction de la concentration initiale du gaz. La mesure est réalisée avec un appareil de marque NOVA 2000e. Avant chaque essai les poudres subissent un dégazage à 200°C [23] afin d'éliminer les molécules d'eau susceptibles d'être présentes à la surface des particules [24].

II.3.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) sur des poudres de nanocristaux est de plus en plus utilisée depuis une dizaine d'années. Elle permet de déterminer la structure cristallographique d'un composé dans le cas d'échantillons purs [14]. Elle peut aussi donner des informations sur la taille, les défauts, la taille de petits domaines au sein même des nanocristaux et la forme [10].

Cette méthode de caractérisation structurale est basée sur l'observation d'interférence constructive 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 :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

D'où :

- d_{hkl} : est la distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- θ : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- n : ordre de réflexion (nombre entier) ;
- λ : longueur d'onde des rayons X [14].

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller « hkl », on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

Les méthodes diffractométriques exploitent les informations fournies par la diffusion cohérente du rayonnement incident dans les matériaux cristallisés ; les renseignements obtenus sont d'ordre géométrique :

[10] N. Mimi ; « Les Nanomatériaux : Contribution à la Synthèse et à la Caractérisation du Bioxyde de Manganèse Nanostructuré », Mémoire de magister de l'université de Bejaïa, 2006 ;

[14] N. Cherhour ; « Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications au stockage d'énergie et comme capteur pH », Thèse de doctorat de l'université de Béjaïa et Paris, Septembre 2012 ;

[23] JOUENNE C. A.; Traité de céramiques et matériaux minéraux ; Ed. Septima, 1990 ;

[24] C. Mansour ; « Spéciation des espèces soufrées dans les générateurs de vapeur des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression », Thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie, Paris 2007 ;

- Structure de la matière, c'est-à-dire paramètre du réseau cristallin et distribution des atomes dans la maille.
- Propriétés morphologiques invisibles à l'œil et au microscope optique.

C'est l'aspect ondulatoire des rayonnements qui prévaut dans ces méthodes [10].

La méthode de diffraction des rayons X peut nous donner une idée sur la taille des particules.

La taille des particules est évaluée à partir de la formule de Scherrer [13] :

$$L = \frac{f \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos(\theta)}$$

Avec:

- L : taille moyenne des cristallites (monocristaux) dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl) ;
- f : facteur de forme (empiriquement estimé à 0.9) ;
- λ : longueur d'onde de la radiation émise par l'anticathode du diffractomètre ($\lambda_{Cu} = 1.540598$ nm) ;
- 2θ : la position du pic de diffraction (ou angle de Bragg au sommet de raies) ;
- $\Delta(2\theta)$: la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction FWHM (Full Width at Half Maximum) en radians [rad].

La notion de taille de cristallite est distincte de celle granulométrie : un grain de poudre peut être composé de plusieurs cristallites. Il peut exister des particules polycristallines.

Pour ne pas sur-interpréter les résultats obtenus, il faut garder à l'esprit que la méthode de Scherrer suppose que :

- Les imperfections du réseau (déformations, contraintes, dislocations, défauts, ...etc.) sont en quantité négligeable pour ne pas contribuer à l'élargissement ce qui n'est pas toujours le cas ;
- La distribution des tailles n'est pas trop large ou trop hétérogène (la formule de Scherrer donne alors un poids prépondérant aux grandes tailles) [13].

[10] N. Mimi ; « Les Nanomatériaux : Contribution à la Synthèse et à la Caractérisation du Bioxyde de Manganèse Nanostructuré », Mémoire de magister de l'université de Bejaïa, 2006 ;

[13] F. Moulai ; « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO₂ massif et nanostructuré, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques et de type commercial », Mémoire de magister de l'université de Sétif, 2010 ;

CHAPITRE III

III.1. Synthèse électrochimique de MnO_2 par oxydation de sulfate de manganèse (électrodéposition sur acier inoxydable)

Nous avons procédé à l'électrosynthèse du MnO_2 nanostructuré par l'oxydation des ions Mn^{2+} d'une solution de sulfate du manganèse sur une plaque d'acier inoxydable par voltamétrie cyclique avec une vitesse de balayage de 10 mV/sec à différentes concentrations, pH et températures.

III.1.1. Influence de la concentration

Nous avons effectué l'oxydoréduction des ions Mn^{2+} d'une solution de MnSO_4 à différentes concentrations et à une température égale à 80°C , pour vérifier l'influence de la concentration sur le dépôt et la réduction du MnO_2 . Les courbes correspondantes sont présentées sur la figure III.1.

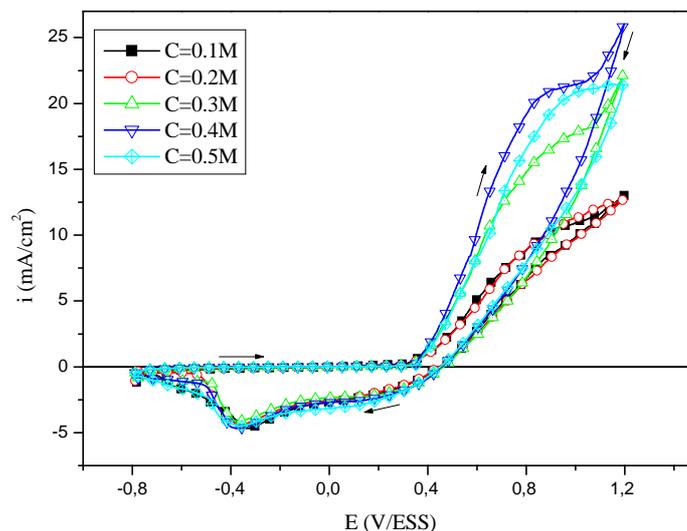


Figure III.1: Courbes de voltamétrie cyclique de l'électrodéposition du MnO_2 sur l'acier inoxydable à différentes concentrations : 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, et 0.5M, $v_b=10$ mV/sec.

→ La densité du courant est plus importante pour la concentration 0.4M. Le pic anodique correspondant à la formation de MnO_2 est à 0.8 V/ESS. Les pics de réduction de MnO_2 en MnOOH sont plus ou moins proche de $E = -0,35$ V/ESS.

III.1.2. Influence de la température

L'effet de la température sur le dépôt de MnO_2 est représenté sur la figure III.2.

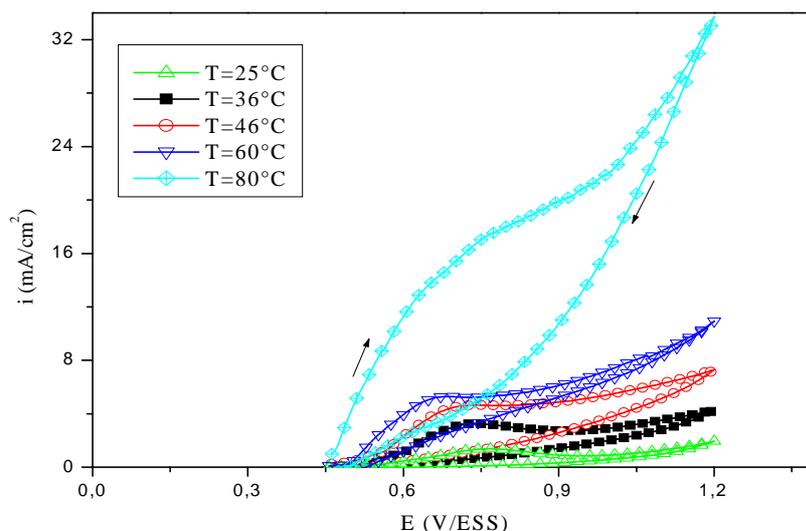


Figure III.2 : Courbes de voltamétrie cyclique de l'électrodéposition du MnO_2 sur l'acier inoxydable à différentes températures : 25, 36, 46, 60, et 80°C, $v_b=10$ mV/sec, $pH=2$, $[Mn^{2+}]=0.3M$.

→D'après les voltamogrammes enregistrés à différentes températures, nous observons que la densité de courant anodique i_a croît en fonction de la température en favorisant ainsi un dépôt plus important. Les pics de courant d'oxydation présentent des écarts de i de plus en plus grands avec l'élévation de la température. Le pic d'oxydation obtenu à 80°C égal à 0.9V/ESS, à cette température, le dépôt se détache au moment de son contact avec l'air. Donc, la récupération du dépôt est plus facile.

III.1.3. Influence de pH

Les courbes $I=f(E)$ présentées dans la figure III.3 montrent l'influence du pH (1 et 2).

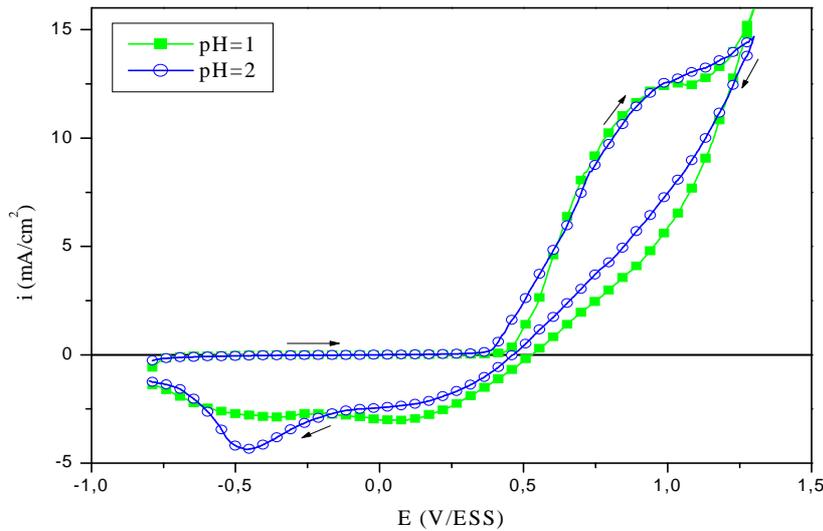


Figure III.3.: Courbes de voltamétrie cyclique de l'électrodéposition du MnO_2 sur l'acier inoxydable, à différents pH, $v_b=10$ mV/sec, $T=80^\circ C$, $[Mn^{2+}]=0.3M$.

→ Nous relevons que la densité de courant anodique correspondante à la formation de MnO_2 est pratiquement non identique aux pH=1 et 2. Le courant du pic anodique se situe à 1.07V/ESS à pH=2, ce dernier correspond à un meilleur rendement de dépôt de MnO_2 .

→ Les pics de réductions à pH=2 sont plus marqués (i plus cathodique) que ceux obtenus à pH=1.

III.1.4. Courbe de voltamétrie cyclique

La figure III.4 représente l'allure de voltamétrie cyclique d'une solution $MnSO_4$ à 0.3M dans la gamme de potentiel de -0.8 à 1.2 V/ESS en balayage du potentiel « aller-retour » sur l'acier inoxydable, en fixant la température à $80^\circ C$ et le pH à 2.

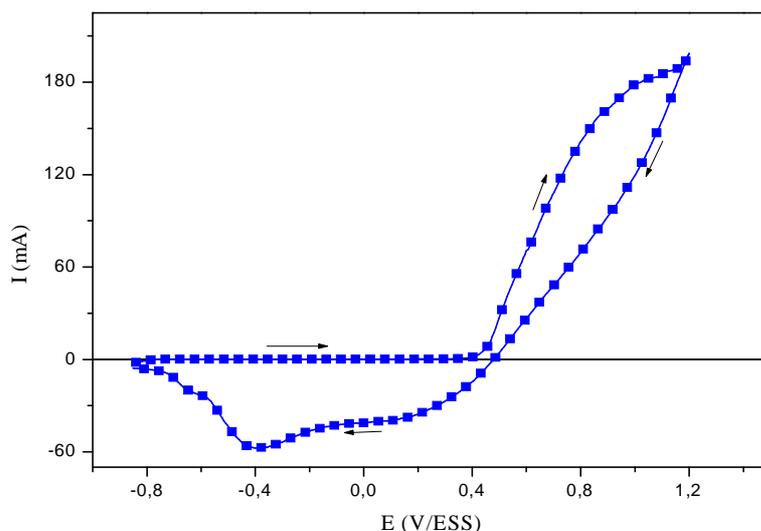


Figure III.4 : Courbe de voltamétrie cyclique obtenue en cours de synthèse du MnO_2 sur l'acier inoxydable de surface de $8.4cm^2$ dans une solution de $MnSO_4$ 0.3M, $T=80^\circ C$ et $pH=2$.

→ Le courant du pic anodique se situe à $1.07V/ESS$, ce pic correspond à l'oxydation des ions Mn^{2+} de la solution de $MnSO_4$ en Mn^{4+} pour former le MnO_2 . Au côté cathodique, on remarque l'apparition de deux pics, le premier se situe à $-0.403V/ESS$ correspond à la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} pour former le $MnOOH$ et le deuxième aux alentours de $-0.623V/ESS$ correspond à la réduction de Mn^{3+} en Mn^{2+} pour former du $Mn(OH)_2$ [8].

III.2. Caractérisation électrochimique des poudres de MnO_2 dans le milieu NH_4Cl

Pour mieux comprendre le comportement cathodique du dioxyde de manganèse des méthodes classiques ont été mises en œuvre à savoir : la chronopotentiométrie, la voltamétrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

III.2.1. Chronopotentiométrie

Afin de déterminer le potentiel d'abandon de MnO_2 dans NH_4Cl , des tracés de $E=f(t)$ (potentiel à circuit ouvert) ont été effectués. Ces tracés sont présentés dans la figure III.5.

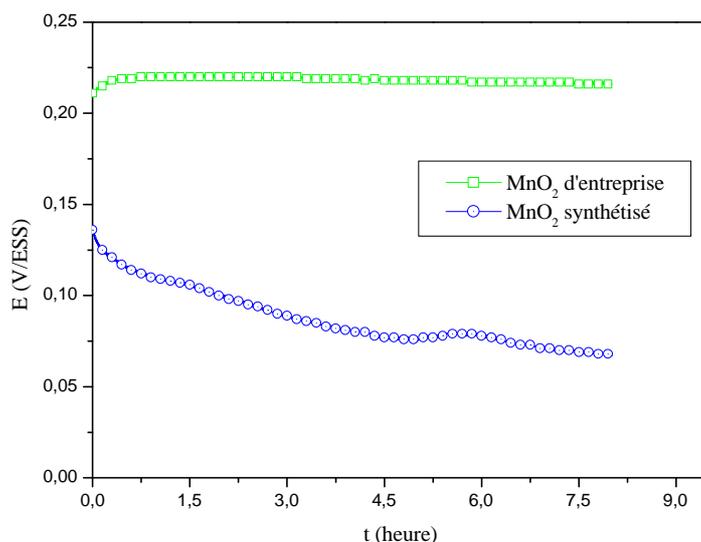


Figure III.5 : Tracés de potentiel d'abandon à circuit ouvert des poudres du MnO_2 (synthétisé et d'entreprise) dans NH_4Cl 0.1M.

→ Nous notons que le potentiel d'abandon du MnO_2 d'entreprise et celui synthétisé est complètement différent, où il augmente puis il se stabilise à une valeur égale à 0.22V/ESS pour celui de l'entreprise, et diminue puis se stabilise à 0.068 V/ESS pour le synthétisé.

III.2.2. Voltamétrie

La figure III.6 présente les courbes de $I=f(E)$ en balayage cathodique du MnO_2 obtenu par électrodéposition, sur une plaque d'acier inoxydable à $T=80^\circ C$ et à $pH=2$, et celui d'entreprise dans la solution de NH_4Cl à 0.1M.

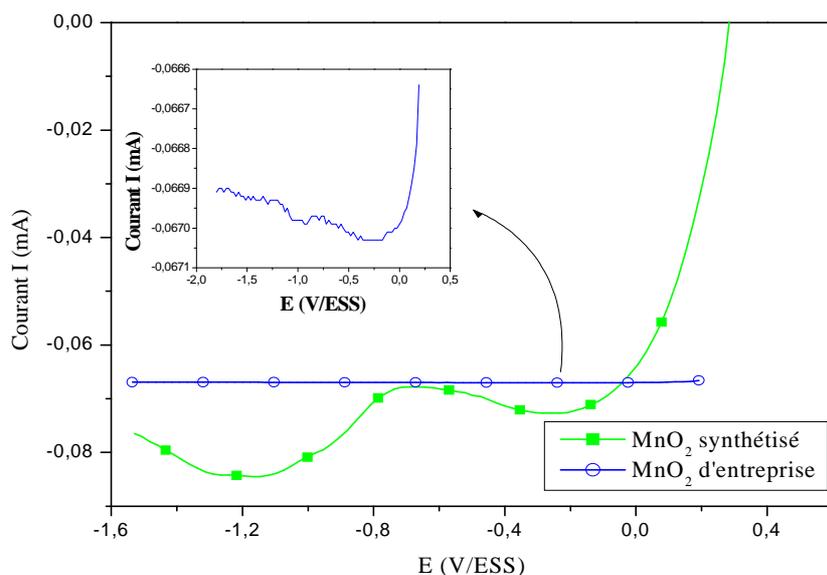


Figure III.6 : Comportement cathodique des poudres du MnO_2 synthétisé et celui d'entreprise dans NH_4Cl 0.1M ($m=30$ mg).

→Le tracé des courbes nous a permis de situer le domaine et le pic de réduction des ions Mn^{4+} des différentes poudres du MnO_2 en Mn^{3+} dans le milieu acide.

→Les courbes de réduction obtenues montrent l'existence d'un pic cathodique aux alentours de - 0.21 V/ESS pour le MnO_2 synthétisé et celui de l'entreprise.

III.2.3. Impédance électrochimique

Nous avons effectué la caractérisation électrochimique par le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique aux potentiels d'abandons (potentiel à circuit ouvert) et aux potentiels du pics de réduction cathodique des ions Mn^{4+} des poudres de MnO_2 (synthétisé et ramenée de l'entreprise), dans l'intervalle de fréquence entre 100KHz et 0.01Hz.

La figure III.7 présente les diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel d'abandon de la poudre MnO_2 (synthétisée et ramenée de l'entreprise)

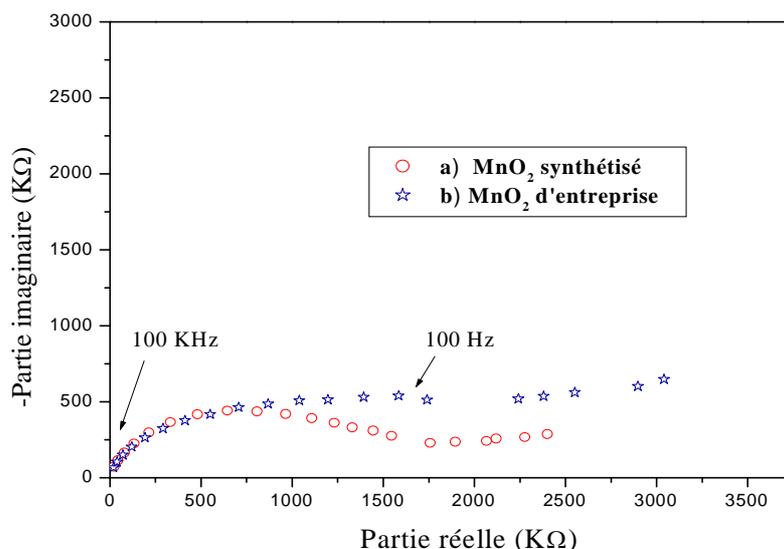


Figure III.7 : Diagramme d'impédance aux potentiels d'abandons (potentiel à circuit ouvert) du MnO_2 dans NH_4Cl 0.1M, a) MnO_2 électrodéposé sur l'acier inoxydable à $T=80^\circ C$, b) MnO_2 d'entreprise.

→ Les diagrammes dans la figure III.7 traduisent la prédominance de deux processus. Aux fréquences élevées, on observe une boucle capacitive ou demi-cercle qui peut être attribué à la résistance de transfert de charge et à la capacité de double couche ; il s'agit donc d'un processus régi par le transfert de charge. Ce demi-cercle capacitif est suivi d'une branche ascendante caractéristique d'un processus diffusionnel. On observe que le diamètre de la boucle Haute Fréquence représentée sur la courbe de MnO_2 synthétisé est inférieur à celui ramené de l'entreprise, ce qui reflète qu'à l'abandon la poudre de MnO_2 synthétisé présente une résistance au transfert de charge relativement minimale par rapport à la poudre ramené d'entreprise.

La figure III.8 présente les diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de pic de réduction de la poudre MnO_2 (synthétisée et ramené de l'entreprise)

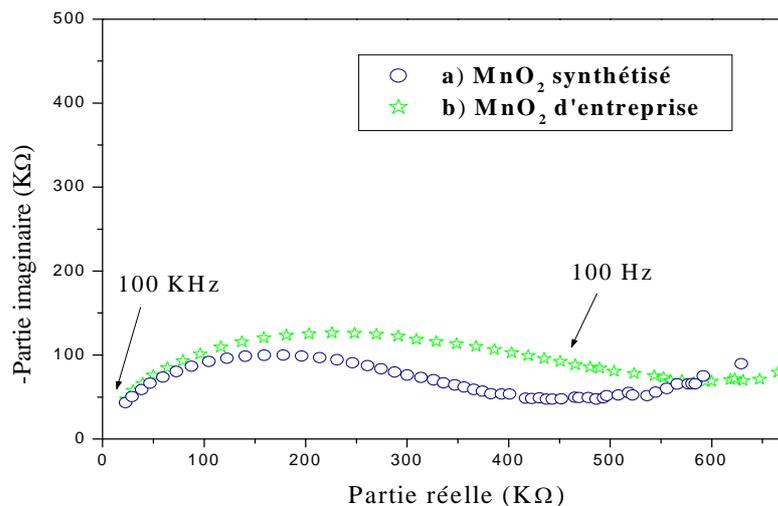


Figure III.8 : Diagramme d'impédance au potentiel de pic de réduction des ions Mn^{4+} de la poudre du MnO_2 dans NH_4Cl 0.1M, a) MnO_2 électrodéposé sur l'acier inoxydable à $T=80^\circ C$, b) MnO_2 d'entreprise.

→ Les diagrammes dans la figure III.8 traduisent la prédominance de deux processus. Aux fréquences élevées, on observe une boucle capacitive ou demi-cercle qui peut être attribué à la résistance de transfert de charge et à la capacité de double couche ; il s'agit donc d'un processus régi par le transfert de charge. Ce demi-cercle capacitif est suivi d'une branche ascendante caractéristique d'un processus diffusionnel.

Ces résultats sont en conformité avec la littérature sur le mécanisme de réduction de MnO_2 en milieu acide [25].

L'électrodéposition du MnO_2 sur l'acier inoxydable à $80^\circ C$, $pH=2$ et à 0,3M améliore nettement la réactivité de la poudre. En effet, le diamètre de la boucle Haute Fréquence représentée sur la courbe de MnO_2 synthétisé se réduit par rapport à celui ramené de l'entreprise, ce qui reflète l'augmentation de transfert de charge sur les sites actifs de la poudre MnO_2 .

III.2.4. Courbes de réduction de MnO_2

Nous avons regroupé les courbes de réduction de MnO_2 dans NH_4Cl à intensité constante ($I=-0,5mA$ et $I=-1mA$) relatives à chaque type de MnO_2 dans les figures III.9 et III.10.

[25] G.Farnia, M.Maja, G.Sandona; « Sur le mécanisme de réduction du MnO_2 en milieu acide », Article du Forum sur les impédances électrochimiques, pp 87-95 (1995).

➤ **A intensité de courant $I=-0.5mA$**

Pour le MnO_2 synthétisé, le potentiel initial est de -2 V/ESS, il est de -0,5 V/ESS pour le MnO_2 de l'entreprise.

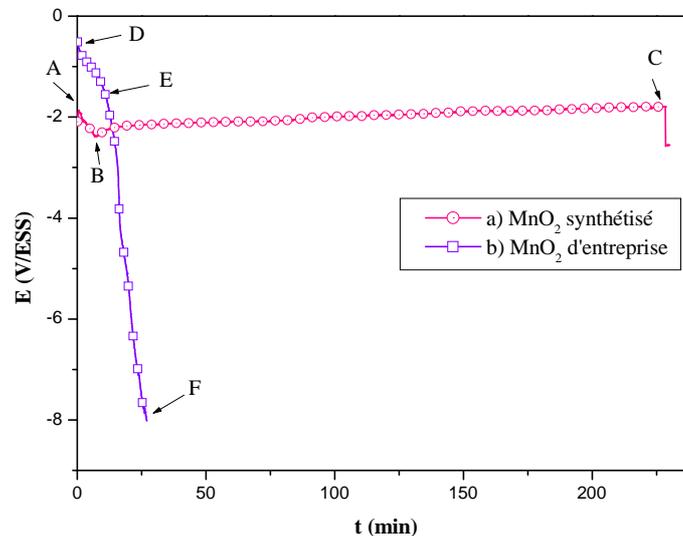


Figure III.9 : Réduction du MnO_2 à intensité constante -0.5 mA dans NH_4Cl (a) MnO_2 synthétisé, (b) MnO_2 d'entreprise et $m=30$ mg.

Le MnO_2 synthétisé :

- ❖ **Zone A-B** : le potentiel diminue et atteint une valeur de -2.35V/ESS ;
- ❖ **Zone B-C** : le potentiel augmente très lentement et se stabilise à une valeur de -1,8V/ESS ;

✓ **Le MnO_2 d'entreprise :**

- ❖ **Zone D-E** : le potentiel diminue lentement et atteint une valeur de -1,44V/ESS ;
- ❖ **Zone E-F** : le potentiel chute rapidement et s'arrête à $t=27$ min. C'est la décharge complète.

➤ **A intensité de courant $I=-1mA$**

Le potentiel initial de MnO_2 synthétisé est de 0.289 V/ESS, il est de -1.35V/ESS pour le MnO_2 de l'entreprise.

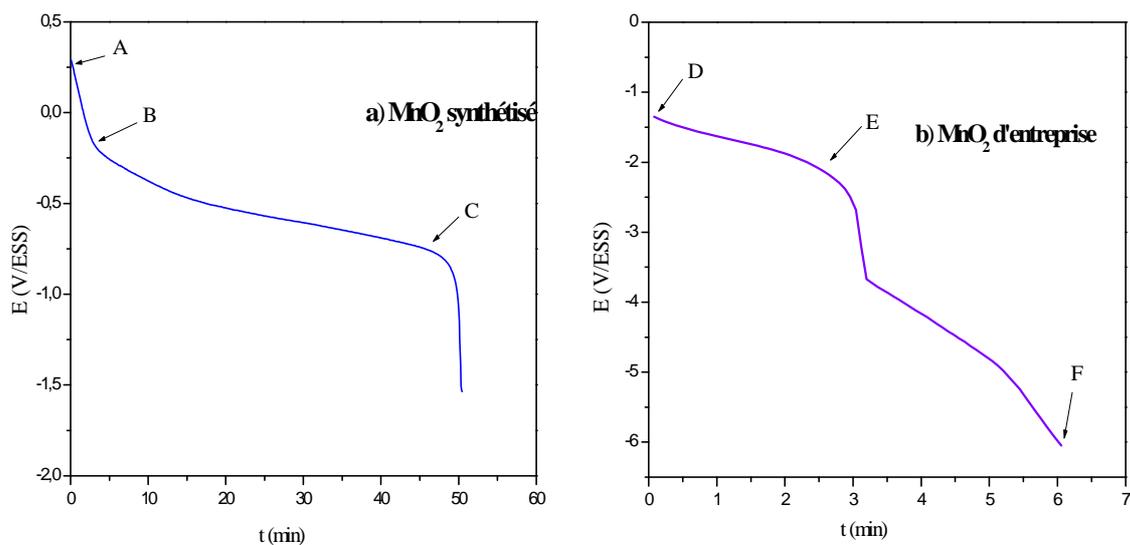


Figure III.10 : Réduction du MnO_2 à intensité constante -1 mA dans NH_4Cl , (a) MnO_2 synthétisé, (b) MnO_2 d'entreprise et $m=30\text{ mg}$.

✓ **Le MnO_2 synthétisé :**

- ❖ **Zone A-B :** le potentiel diminue et atteint une valeur de 0.173 V/ESS ;
- ❖ **Zone B-C :** le potentiel se stabilise à une valeur proche de -0.6 V/ESS .

✓ **Le MnO_2 d'entreprise :**

- ❖ **Zone D-E :** le potentiel diminue et atteint une valeur de -2.23 V/ESS ;
- ❖ **Zone E-F :** le potentiel chute rapidement et s'arrête à $t=6\text{ min}$. C'est la décharge complète.

III.3. Caractérisation physique des poudres de MnO_2

III.3.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et EDX

Une caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) et par l'analyse élémentaire EDX a été effectuée sur les poudres de MnO_2 (synthétisée et commerciale).

Les images MEB et les spectres EDX obtenues sur les poudres de MnO_2 sont présentées dans la figure III.11.

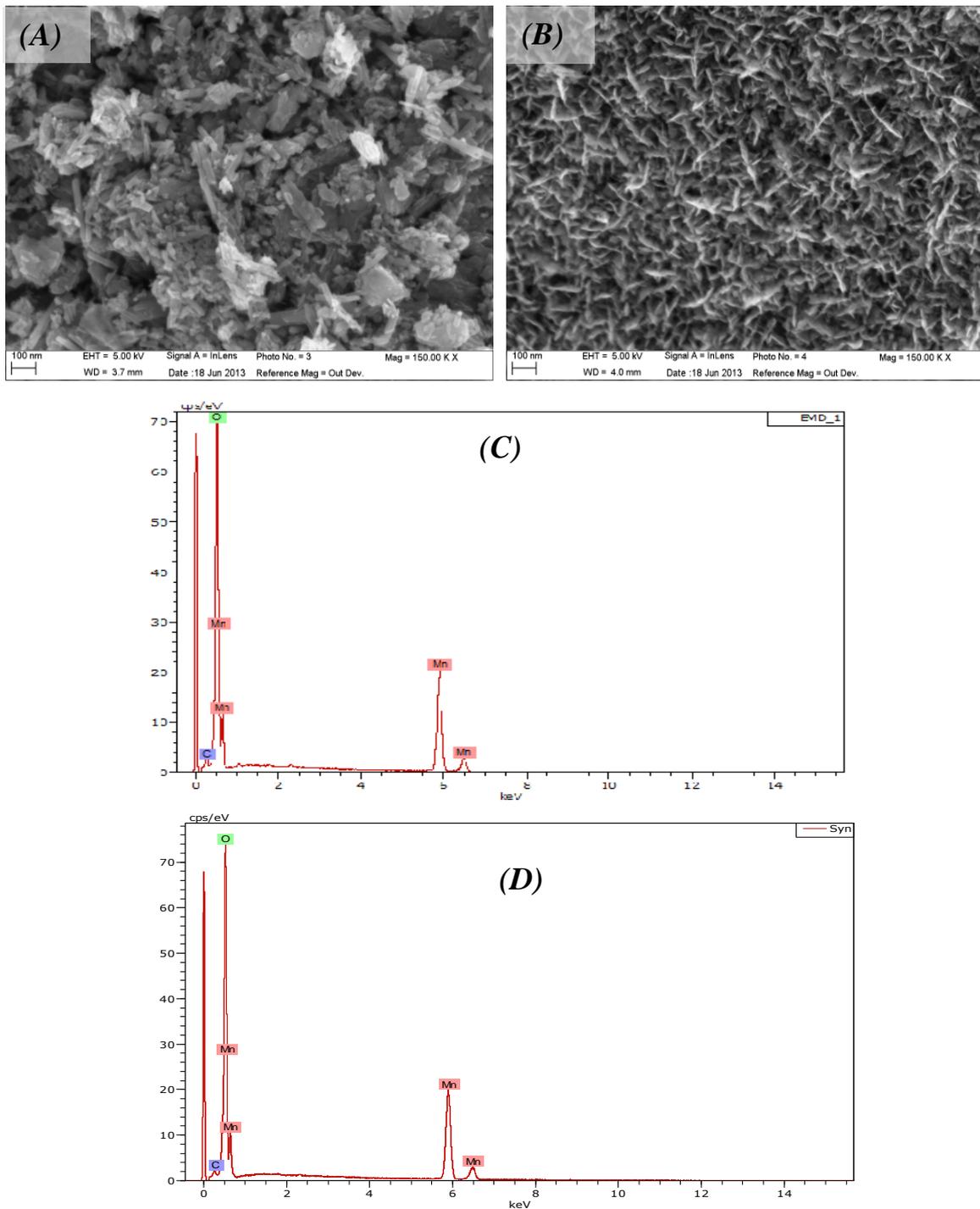


Figure III.11 : Image MEB des poudres du MnO_2 : (A) Image MEB MnO_2 d'entreprise, (B) Image MEB MnO_2 Synthétisé, (C) Spectre ED MnO_2 d'entreprise, (D) Spectres EDX du MnO_2 Synthétisé.

→ Les images MEB du MnO_2 montrent que les poudres ont des morphologies différentes.

- ❖ **Image (A)** : présente une structure cristalline sous forme des baguettes de différentes longueurs.
- ❖ **Image (B)** : présente des regroupements de particules en forme d'aiguilles de l'ordre de quelques nanomètres de longueur (aiguille-rose des sables)[14, 26].

Tableau III.1 : Pourcentages massiques (Wt) et atomiques (At) donnés par EDX des poudres du MnO_2 : (A) MnO_2 d'entreprise, (B) MnO_2 synthétisé

(A)				(B)			
Elément	Séries	[Wt.%]	[At.%]	Elément	Séries	[Wt.%]	[At.%]
oxygène	K-séries	39.01	68.71	oxygène	K-séries	38.79	68.52
manganèse	K-séries	60.99	31.29	manganèse	K-séries	61.21	31.48
	Total	100.00	100.00		Total	100.00	100.0

→ L'analyse EDX de ces poudres 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.

III.3.2. La diffraction des rayons X (DRX)

Les dioxydes de manganèse (synthétisé et d'entreprise) ont été analysés par diffraction des rayons X. Les spectres des différentes poudres MnO_2 sont représentés sur la figure III.12.

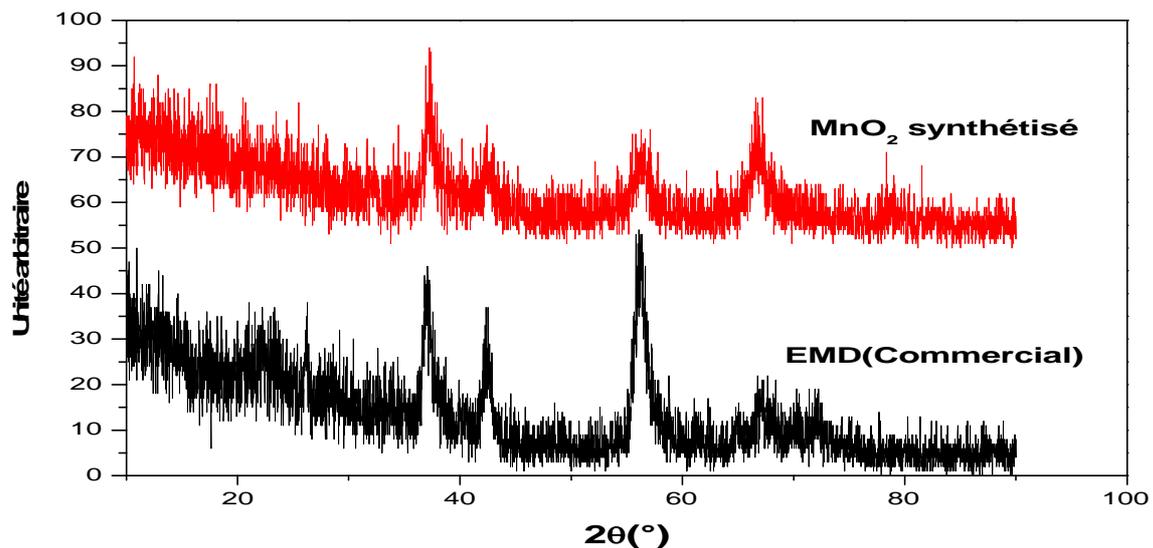


Figure III.12 : Spectres de diffraction des rayons X du MnO_2 obtenu sur l'acier inoxydable à $T=80^\circ C$ et $pH=2$.

[14] N. Cherchour ; « Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications au stockage d'énergie et comme capteur pH », Thèse de doctorat de l'université de Bejaïa et Paris, Septembre 2012 ;
 [26] Szu-Jung P., Yi-Ju S., Jhen-Rong C., Jeng-Kuei C., Wen-Ta T. (2009). Selective micro-etching of duplex stainless steel for preparing manganese oxide supercapacitor electrode; 187:261-267.

→ On remarque que les pics dans le diffractogramme de MnO_2 synthétisé sont plus larges et moins intenses par rapport aux pics de l'EMD (commercial), ce qui explique que ce dernier est plus cristallin et d'après les positions des pics, les deux types de MnO_2 sont de même variété cristallographique (γ - MnO_2).

→ On peut expliquer cela par le fait que les grains des deux poudres ne possèdent pas la même taille. Nous avons exploité la formule de Scherrer développée sous le logiciel *X'PertHighScore* pour déterminer la taille approximative de la poudre de MnO_2 synthétisé. La taille moyenne des cristallites (monocristal) est égale à 11,35 nm.

III.3.3. La détermination de la surface spécifique par le BET

Nous avons procédé à l'analyse des deux types de poudres MnO_2 par le BET (Braunauer Emmett et Teller) afin de déterminer leurs surfaces spécifiques. Ces dernières sont présentées dans le tableau II.2.

Tableau II.2. La surface spécifique (BET) de la poudre du MnO_2
(synthétisé et commercial)

MnO_2 synthétisé	MnO_2 commercial (EMD)
139.587 m ² /g	46.602m ² /g

→ La surface spécifique du MnO_2 synthétisé est relativement 3 fois plus grande que celle du MnO_2 d'entreprise. Si tous les grains du MnO_2 synthétisé sont électrochimiquement actifs, ils vont présenter une réactivité plus importante que le MnO_2 d'entreprise.

III.4. Etude et caractérisation de comportement anodique de zinc dans le milieu NH_4Cl

III.4.1. Comportement anodique de zinc

Nous avons développé davantage les résultats obtenus par la chronopotentiométrie (potentiel à circuit ouvert), voltamétrie et l'impédance électrochimique pour étudier le comportement anodique de zinc à l'état métallique et en poudre.

III.4.1.1. Chronopotentiométrie

Les courbes de la figure III.13 montrent la variation du potentiel d'abandon à circuit ouvert (OCP) de l'électrode de Zn métal et poudre à différentes granulométries dans une solution de NH_4Cl 0.1M.

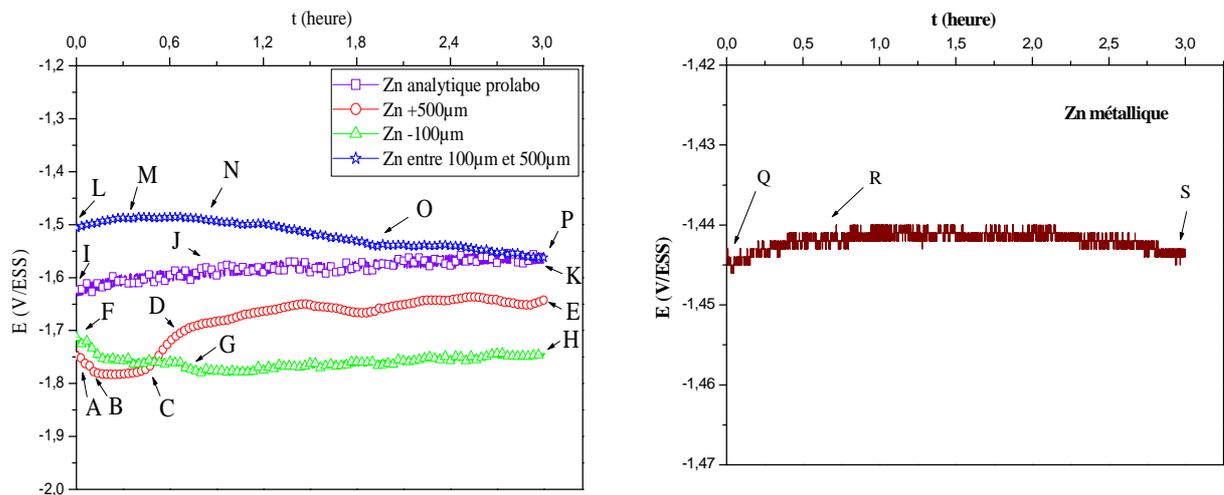


Figure III.13 : La variation du potentiel d'abandon du zinc (métal et poudre) dans NH_4Cl .

En exploitant le diagramme de POURBAIX à $25^\circ C$, Nous pouvons justifier le comportement à l'abandon du zinc (métal et poudre)

➤ Pour les poudres de zinc :

- ✓ Zn poudre $> 500\mu m$: les délimitations portées sur sa courbe correspondent à :
 - ❖ **Zone A-B** : évolution lente du potentiel vers des valeurs plus cathodiques ; ceci peut être expliqué par la dissolution du zinc ;
 - ❖ **Zone B-C** : état stationnaire ; à cause de la passivation ;
 - ❖ **Zone C-D** : évolution rapide du potentiel vers des valeurs plus anodiques ; formation d'une couche (corrosion) ;
 - ❖ **Zone D-E** : état stationnaire ; passivation.
- ✓ Zn poudre $< 100\mu m$: on distingue deux zones :
 - ❖ **Zone F-G** : évolution lente de potentiel vers des valeurs plus cathodiques ; dissolution du zinc ;
 - ❖ **Zone G-H** : état stationnaire ; à cause de la passivation.
- ✓ Zn poudre analytique : deux domaines bien distincts apparaissent :
 - ❖ **Zone I-J** : évolution lente de potentiel vers des valeurs plus anodiques ; formation d'une couche (corrosion) ;
 - ❖ **Zone J-K** : état stationnaire ; passivation.
- ✓ Zn entre 100 et $500\mu m$: les délimitations portées sur sa courbe correspondent à :
 - ❖ **Zone L-M** : évolution lente de potentiel vers des valeurs plus anodiques ; formation d'une couche (corrosion) ;
 - **Zone M-N** : état stationnaire ; passivation ;

- **Zone N-O** : évolution lente de potentiel vers des valeurs plus cathodiques ; dissolution du zinc ;
- **Zone O-P** : état stationnaire ; passivation.
- Pour le zinc métallique :
 - ❖ **Zone Q-R** : évolution lente de potentiel vers des valeurs plus anodiques ; formation d'une couche (corrosion) ;
 - **Zone R-S** : état stationnaire ; passivation ;

III.4.1.2. Voltamétrie

Nous reproduisons sur la figure III.14, les courbes de polarisation anodique obtenues pour le système Zn (métal et poudre)/ NH_4Cl 0.1M et à pH initial.

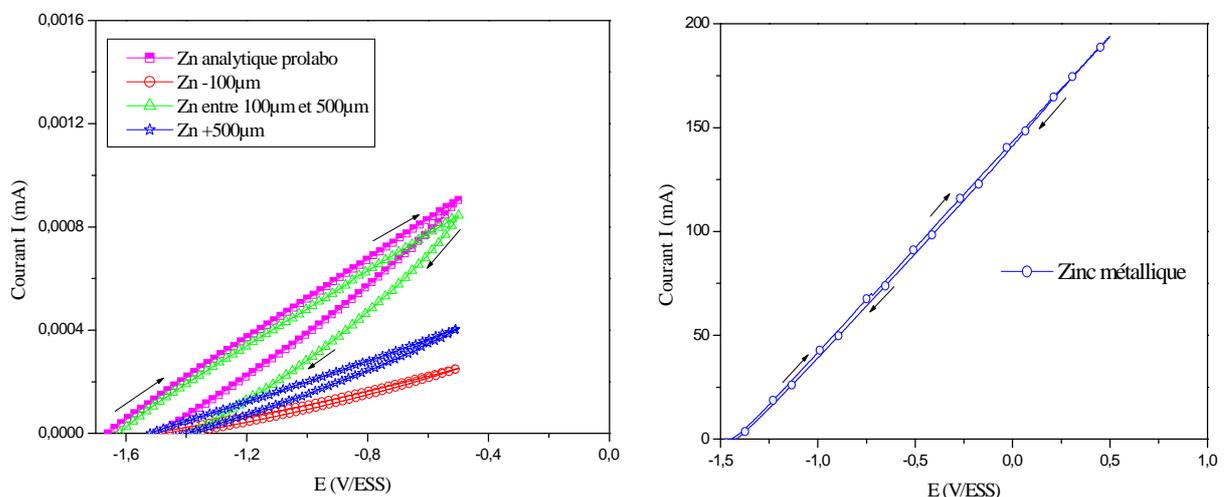


Figure III.14 : Courbe de polarisation anodique du zinc (métal et poudre) dans NH_4Cl .

→ On remarque d'après les tracés de $I=f(E)$ qu'au moment où le potentiel imposé s'éloigne quelque peu du potentiel d'abandon, c'est-à-dire pour des surtensions pas très fortes, les densités de courant augmentent. Donc on peut dire que la réaction de dissolution de Zn est rapide.

→ Selon les allures présentées, le zinc ne présente pas de palier; on ne peut pas déduire d'effets de passivation ou de diffusion dominants sans toutefois les exclure totalement.

Ces tracés présentent des branches « retour » décrivant un chemin un peu différent des branches « aller ». Les densités de courant de retour sont légèrement plus faibles que celles de l'aller, ceci peut être expliqué par l'effet passif de l'état de surface de l'électrode entraînant ainsi un effet de ralentissement de la dissolution.

D'après les explications qui précèdent sur l'allure de courbes anodiques « aller-retour » de Zn poudre, la dissolution de zinc est plus favorable pour la poudre analytique.

III.4.1.3. Impédance électrochimique

Nous avons effectué la caractérisation électrochimique par le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique du zinc (métal et poudres à différentes granulométries) dans NH_4Cl à 0.1M.

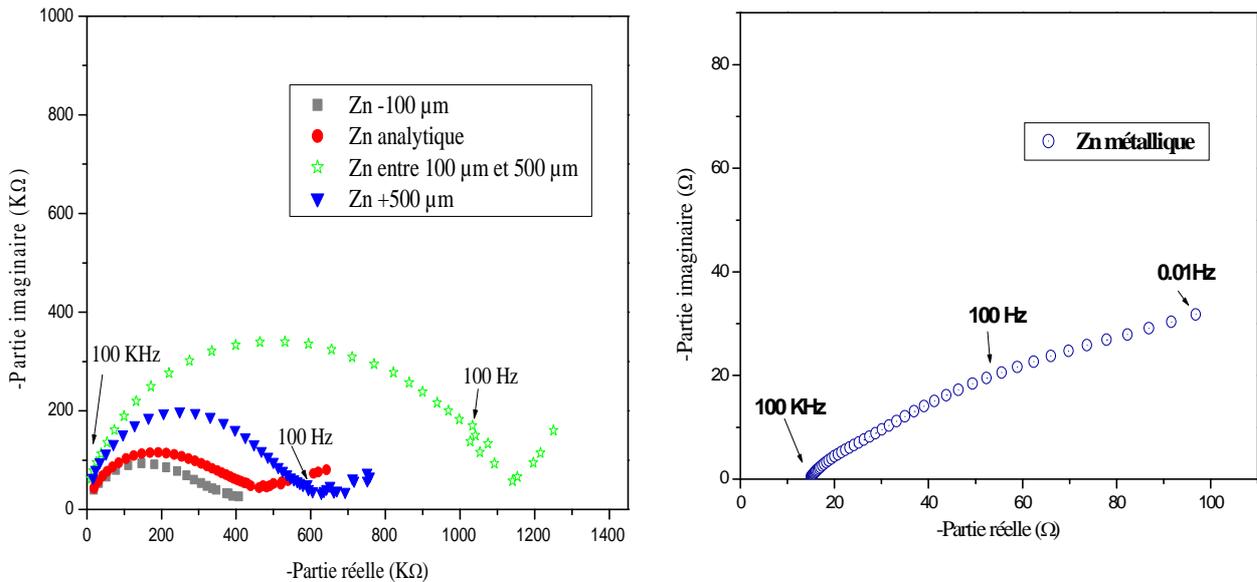


Figure III.15 : Diagramme d'impédance au potentiel d'abandon du Zn (métal et poudre) dans NH_4Cl .

→ Les spectres d'impédances de poudre de zinc à granulométrie $>500\mu m$, entre 100 et $500\mu m$ et analytique traduisent la prédominance de deux processus. Aux fréquences élevées, on observe une boucle capacitive ou demi-cercle qui peut être attribué à la résistance de transfert de charge et à la capacité de double couche ; il s'agit donc d'un processus régi par le transfert de charge. Ce demi-cercle capacitif est suivi d'une branche ascendante caractéristique d'un processus diffusionnel. Par contre dans la courbe de poudre de zinc $<100\mu m$, on n'observe que le processus de transfert de charge. Ces résultats confirment que la granulométrie améliore nettement la réactivité de la poudre. En effet, le diamètre de la boucle Haute Fréquence représentée sur la courbe de la poudre $<100\mu m$ diminue par rapport aux autres granulométries, ce qui reflète l'augmentation de transfert de charge sur les sites actifs de la poudre de zinc.

→ Pour le zinc métallique, le diagramme obtenu présente un spectre ascendant, c'est l'allure caractéristique d'un processus d'électrode bloquant.

III.4.2. Caractérisation physique de zinc

Une caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) et par l'analyse élémentaire EDX a été effectuée sur le zinc (métal et poudres).

Les images MEB et les spectres EDX obtenues pour le zinc métallique sont présentées dans la figure III.16.

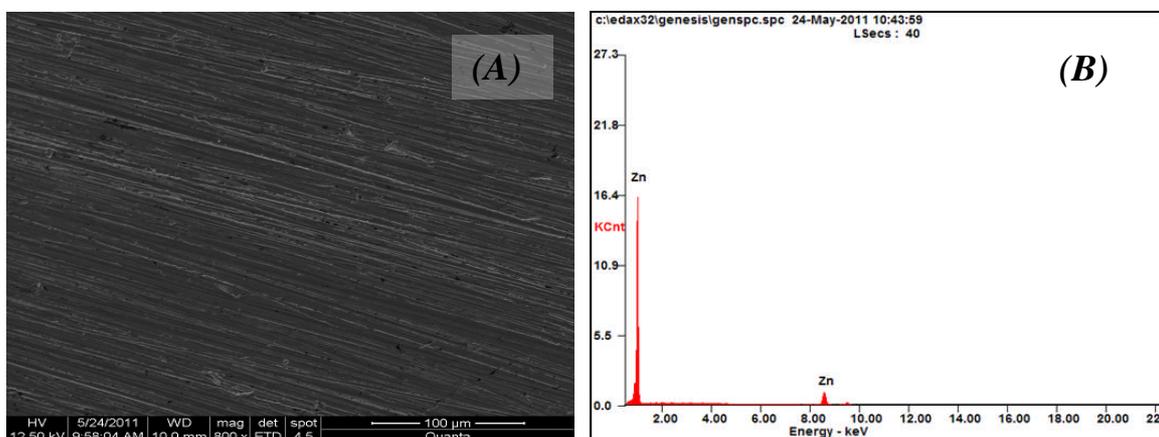


Figure III.16 : Image MEB du zinc : (a) métal, (b) Analyse EDX.

→ L'image MEB(a), montre une surface lisse avec des traits due au polissage à sec.

Tableau III.3 : Pourcentages massique (Wt) et atomique (At) donnés par EDX d'une électrode de zinc métallique.

Élément	Wt %	At%
ZnK	100.00	100.00

→ Le spectre EDX présenté dans la figure (b) et le tableau III.3 de pourcentages massique et atomique font ressortir que la surface de l'électrode est de zinc pur.

Les images MEB et les spectres EDX obtenues sur les poudres de zinc sont présentées dans la figure III.17.

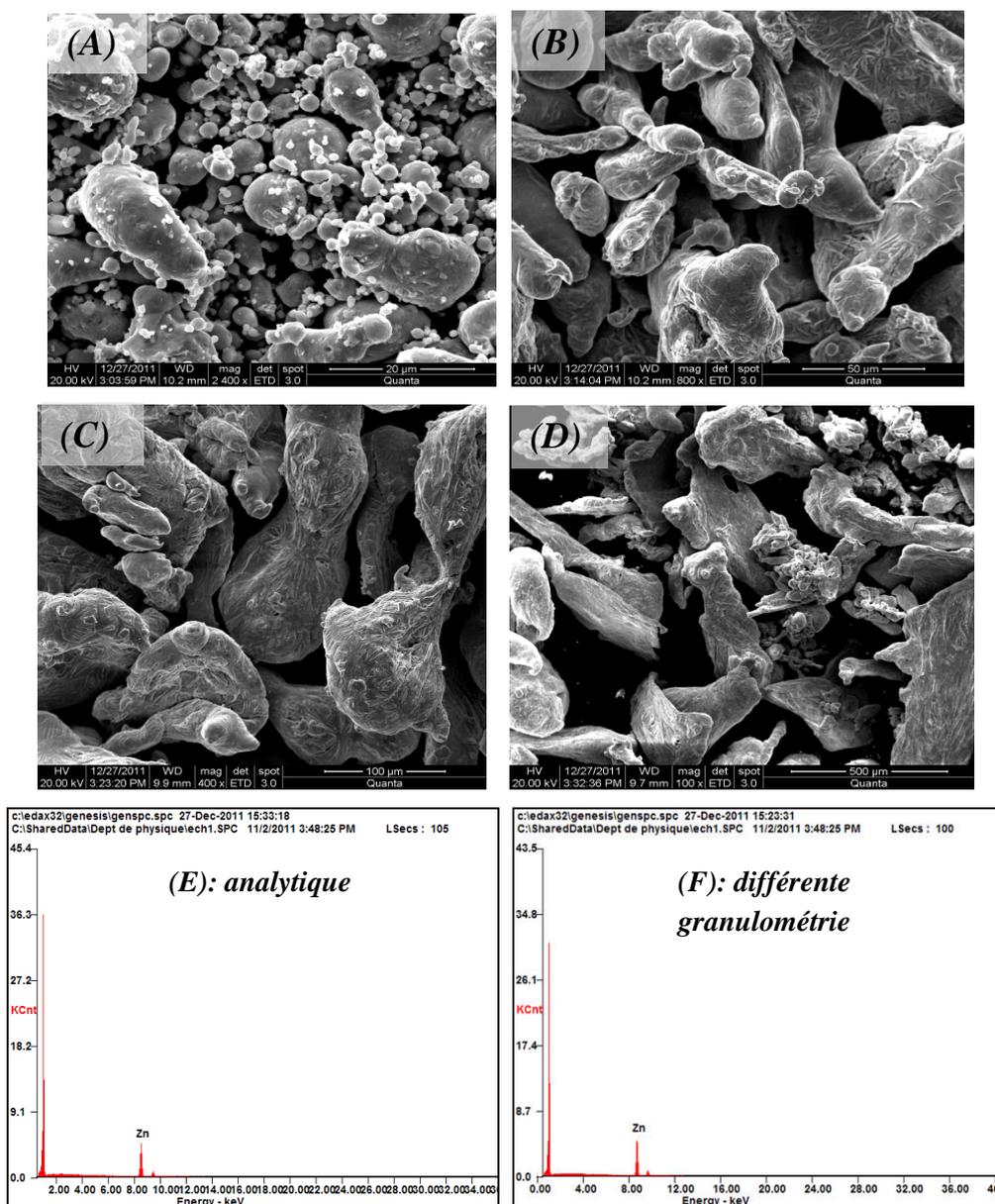


Figure III.17 : Images MEB des poudres du zinc : (A) analytique, (B) $<100\mu m$, (C) entre 100 et $500\mu m$ (D) $>500\mu m$ et (E, F) Spectre EDX.

→ La Figure III.17 regroupe les images MEB des échantillons de poudre de zinc. D'après ces images, on remarque que les poudres ne possèdent pas une morphologie similaire.

- ✓ **Image (A)** : Présence des grains de structures aléatoires de tailles différentes, la taille des grains est inférieure à $20\mu m$;
- ✓ **Image (B)** : Présence des formes aléatoires de taille inférieure à $100\mu m$;
- ✓ **Image (C)** : Présence des formes aléatoires de taille supérieure à $100\mu m$;
- ✓ **Image (D)** : Présence des formes aléatoires de taille supérieure à $500\mu m$

Tableau III.4 : Pourcentages massique (Wt) et atomique (At) des éléments identifiés par les spectres d'analyse EDX des poudres de zinc.

Elément	Wt %	At%
ZnK	100.00	100.00

→Le spectre d'analyse EDX présenté dans la figure (E) et le tableau III.4 des pourcentages (massique et atomique) font ressortir que les poudres sont de zinc pur.

III.5. Couplage de pile Zn/ MnO_2

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à des applications de couplages Zn/ MnO_2 dans le milieu salin NH_4Cl 0.1M.

III.5.1. Courbes de décharges de système Zn/ NH_4Cl (0,1M)/ MnO_2

Nous avons regroupé les courbes de décharge à intensité constante de 1mA relatives à chaque type de MnO_2 (nanostructuré et commercial) et différents types de zinc (métal et poudre) dans les figure III.18, III.19 et III.20.

La première courbe (figure III.18) présente la décharge d'une pile en utilisant le zinc métallique comme anode et les poudres de MnO_2 comme cathode dans une solution de NH_4Cl 0.1M.

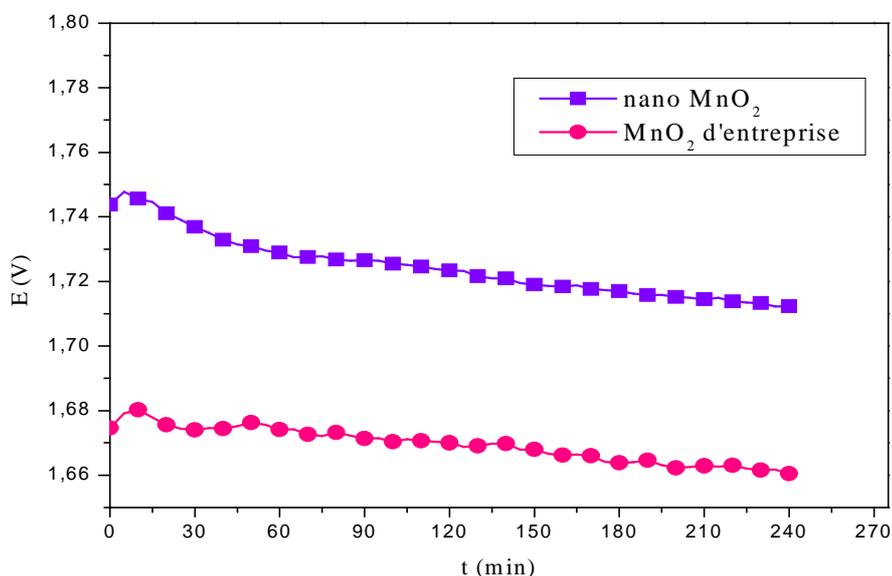


Figure III.18 : Décharge d'une pile Zn/ NH_4Cl (0.1M)/ MnO_2 à intensité constante 1mA pour les différents types du MnO_2 (30 mg), avec le zinc métallique.

→ Nous constatons que dans le cas du MnO_2 nanostructuré, la tension de débit est plus élevée pendant toute la durée de décharge, où le potentiel initial est de 1,743V pour le nano MnO_2 et de 1.674V pour le MnO_2 ramené de l'entreprise.

Au bout de 4 heures, les tensions de décharge sont :

- La tension de débit MnO_2 nanostructuré est égale à 1.712V ;
- Pour celui ramené de l'entreprise, elle est de 1.660V.

Donc, les piles Zn/ NH_4Cl (0.1M)/ MnO_2 à cathode de MnO_2 nanostructuré présentent une meilleure performance selon la tension de débit en comparaison avec celles de MnO_2 d'entreprise (massif).

La figure III.19 représente les décharges d'une pile en utilisant la poudre de Zn < 100 μm et les deux types de MnO_2 dans NH_4Cl 0.1M.

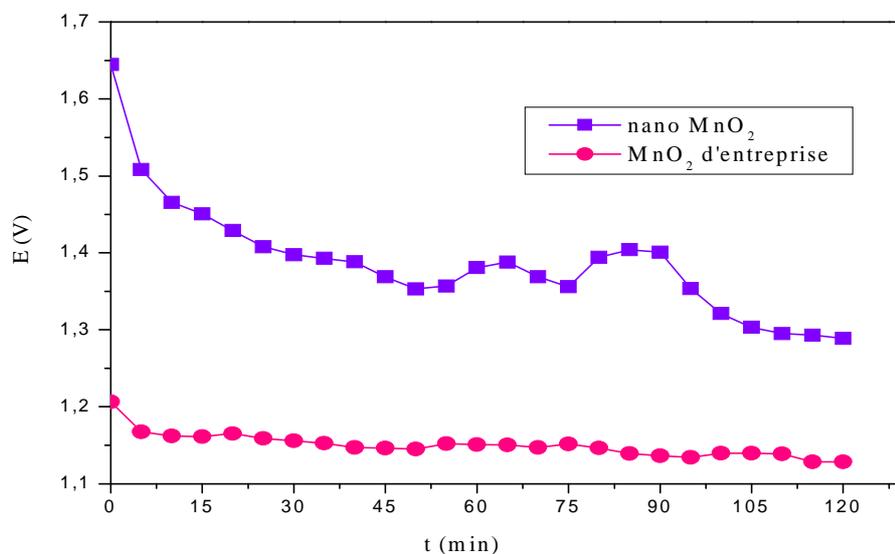


Figure III.19 : Décharge d'une pile Zn/ NH_4Cl (0.1M)/ MnO_2 à intensité constante 1mA pour les différents types du MnO_2 (30 mg), avec la poudre de zinc <100 μm (50mg).

→ Nous constatons que le MnO_2 nanostructuré a une tension de débit plus élevée pendant toute la durée de décharge, où son potentiel initial est de 1.645V et il est de 1.206V pour le MnO_2 d'entreprise.

La figure III.20 représente les décharges d'une pile en utilisant la poudre de zinc analytique et les deux types de MnO_2 dans NH_4Cl 0.1M.

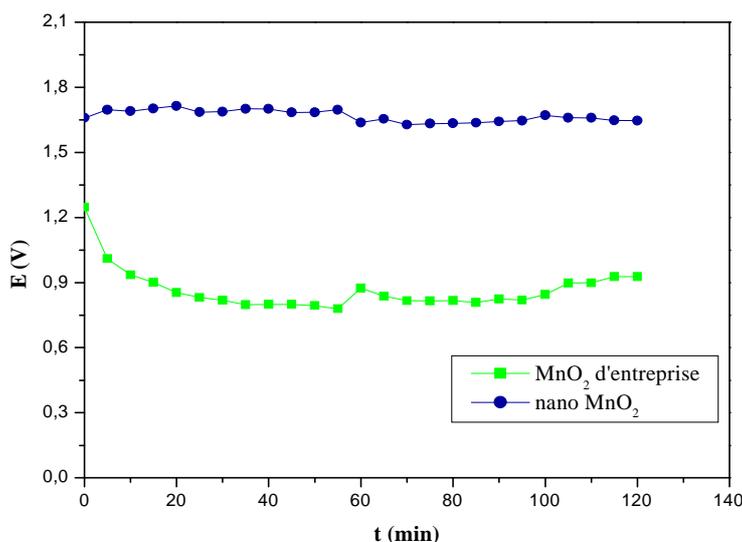


Figure III.20 : Décharge d'une pile $\text{Zn}/\text{NH}_4\text{Cl}$ (0.1M)/ MnO_2 à intensité constante 1mA pour les différents types du MnO_2 (30 mg), avec la poudre du zinc analytique (50mg).

→ Nous constatons que le MnO_2 nanostructuré a une tension de débit plus élevée et plus stable pendant toute la durée de décharge, où son potentiel initial est de 1.658V et il est de 1.247V pour le MnO_2 d'entreprise.

Le MnO_2 nanostructuré (synthétisé à $T=80^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2$ et à 0.3M) donne une meilleure décharge. Ces valeurs de température, pH et de concentration peuvent être considérées comme optimales pour l'électrosynthèse d'un MnO_2 plus approprié pour une meilleure décharge de pile.

CONCLUSION

Conclusion

Ce travail a porté à la fois, sur l'électrodéposition de MnO_2 nanostructuré sur l'acier inoxydable à partir du sulfate de manganèse $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, l'étude du comportement anodique du zinc (métal et poudre) en milieu salin (chlorure d'ammonium NH_4Cl), ainsi que sur le couplage en tant que générateur électrochimique primaire (pile) de Zn (métal et poudre)/ MnO_2 (nanostructuré et celui ramené de l'entreprise).

Nous avons procédé à la synthèse de MnO_2 nanostructuré par voie électrochimique et l'influence de plusieurs facteurs a été examinée.

Nous avons utilisé une électrode en acier inoxydable pour obtenir les dépôts électrolytiques de MnO_2 . Pour caractériser les conditions de synthèse appliquées, des courbes de voltamétrie cyclique ont été enregistrées en cours d'électrodéposition de MnO_2 .

Nous avons utilisé différentes méthodes physiques d'analyse telles que la Diffraction des rayons X (DRX), la mesure de la surface spécifique (BET), et la microscopie électronique à balayage MEB couplé avec l'EDX pour identifier la morphologie, la taille et l'analyse élémentaire de MnO_2 .

L'étude de l'influence de la température, de la concentration et du pH sur l'électrodéposition de MnO_2 fait ressortir l'obtention d'un meilleur rendement de dépôt aux valeurs : $\text{pH}=2$; $[\text{Mn}^{2+}]=0.4\text{M}$ et $T=80^\circ\text{C}$.

Des tracés voltamétriques de réduction cathodique ont été réalisés pour du MnO_2 (EMD massif) ramené d'une usine de piles et accumulateurs et du MnO_2 nanostructuré (électrodéposé sur l'acier inoxydable).

Les résultats de la voltamétrie mettent en évidence une cinétique plus rapide dans le cas du MnO_2 nanostructuré.

Les résultats d'impédance électrochimiques mettent en évidence la prédominance d'un comportement capacitif aux fréquences élevées et d'un comportement diffusionnel aux basses fréquences avec une résistance au transfert de charge relativement minimale pour le MnO_2 synthétisé par rapport à la poudre ramenée d'entreprise.

Les courbes de décharges du MnO_2 nanostructuré à intensité constante présentent des durées de décharge pratiquement plus élevées par rapport au MnO_2 ramené de l'entreprise.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) nous a permis d'identifier que le MnO_2 synthétisé est de la variété γ et de calculer, par le biais de la formule de Scherrer, la taille moyenne des cristallites (monocristal). Cette dernière est de l'ordre de 10 à 15nm.

Les résultats obtenus par le BET montrent que la surface spécifique du MnO_2 synthétisé est relativement 3 fois plus grande que celle du MnO_2 ramené de l'entreprise, ce qui lui approprie une meilleure réactivité.

L'analyse par microscopie électronique à balayage MEB a permis de mettre en évidence la structure nanométrique du MnO_2 synthétisé (des regroupements de particules en forme d'aiguilles de l'ordre de quelques nanomètres de longueur (aiguille-rose des sables), par contre l'EMD présente une structure cristalline sous forme des baguettes de différentes longueurs.

L'analyse EDX de ces poudres 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 MnO_2 .

Le comportement anodique du zinc en milieu acide NH_4Cl a été examiné moyennant les techniques électrochimiques. L'investigation consistait en : la chronopotentiométrie (potentiel à circuit ouvert), voltamétrie et l'impédance électrochimique. L'observation au microscope électronique à balayage a été nécessaire pour compléter l'étude.

Le suivi du potentiel à l'abandon des poudres de zinc à différentes granulométries, nous a permis de conclure que l'effet de corrosion croît en fonction de l'augmentation de la granulométrie.

Les spectres d'impédance électrochimiques mettent en évidence la prédominance d'un comportement capacitif aux fréquences élevées et d'un comportement diffusionnel aux basses fréquences avec une résistance au transfert de charge relativement minimale pour le zinc $< 100\mu\text{m}$ avec absence d'effet diffusionnel pour ce dernier. Pour le zinc métallique, un processus d'électrode bloquant apparaît.

Les images MEB font bien ressortir la morphologie du zinc (métal et poudre). Les spectres d'analyse EDX effectués sur les poudres et la surface du zinc montrent la présence du zinc pur.

Enfin, nous avons procédé à une illustration pratique de couplage Zn (métal et poudre)/ NH_4Cl 0.1M/ MnO_2 (nanostructuré et celui de l'entreprise), l'électrolyte étant le même et de même concentration que celui de la pile saline Leclanché.

Les piles à cathode de MnO_2 synthétisé, de structure nanométrique, présentent une meilleure performance, tension de débit plus élevée pendant la même durée de décharge en comparaison avec celles à cathode au MnO_2 massif (d'entreprise de piles). La taille nanométrique contribue donc mieux à l'amélioration de la performance.

Les piles à anode du zinc métallique présentent une meilleure performance, tension de débit plus élevées pendant la même durée de décharge en comparaison avec celles à anode au zinc en poudre.

Nous soulignons que pour mener les résultats de nos expériences, répondre au souci du critère de la reproductibilité, il nous a fallu faire preuve constamment de rigueur dans l'application des conditions expérimentales.

L'investigation menée a permis l'application de nombreuses méthodes expérimentales dont certaines n'ont pas été traitées dans nos cursus d'enseignements. Donc, ce travail a été très enrichissant sur le plan complémentaire de formation ; il nous a permis une initiation appréciable à la recherche.

Il est certain que ce travail demande des développements et approfondissements, dans le cadre de perspectives, aux fins d'optimisation des procédés et interprétations relatifs à la synthèse, à l'analyse et à la caractérisation, ceci d'une part, et d'autre part de contribuer davantage à l'élaboration de mécanismes réactionnels voire de modèles, ainsi qu'à l'amélioration des applications industrielles.

Par ailleurs, à côté des aspects performance énergétique et économique ou financier, on se doit d'ajouter l'aspect écologique ou environnemental. L'impact écologique est de toute première importance aussi. En effet, les générateurs électrochimiques qu'ils soient rechargeables ou pas constituent des déchets dangereux. Les batteries primaires ou secondaires non biodégradables peuvent libérer dans l'environnement de nombreux composés dangereux (liquides, métaux). Certains métaux lourds, persistants dans le temps, sont très toxiques pour l'environnement mais aussi pour notre santé. Malgré les résultats positifs obtenus dans ce contexte de respect de l'environnement, des efforts considérables demeurent à faire tant sur le plan de la recherche que du point de vue applications et gestion quotidiennes. A titre d'exemple élémentaire, des points de collectes des piles usagées sont nécessaires, en vue de traitements et recyclage.

BIBLIOGRAPHIE

Références Bibliographiques

- [1] Pierre DAVOUST « Les nanomatériaux », département Hygiène Sécurité Environnement, Institut Universitaire de Technologie de Lorient (France), 2009/2010 ;
- [2] Afsset Rapport « Nanomatériaux et produits de consommation », Edition scientifique-Agents physiques-, Mars 2010 ;
- [3] D. Clarc'h, Y. Hemery ; « etude prospective sur les nanomatériaux », Digitip, Mai 2004 ;
- [4] Afsset – Les nanomatériaux : effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement – Juillet 2006 ;
- [5] Placin F., Desvergne J.P., Cansell F. Organic low molecular weight aerogel formed in supercritical fluids. J Mat Chem ; 10:2147-2149, 2000;
- [6] Yim T.J., Kim S.Y., Yoo K.P. (2002). Fabrication and thermophysical characterization of nano-porous silica-polyurethane hybrid aerogel by sol-gel processing and supercritical solvent drying technique. Korean J. Chem. Eng. 19(1):159-166 ;
- [7] B. Messaoudi ; « Etude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques », thèse de doctorat d'état de l'université de Sétif, 2003 ;
- [8] E. Chalmin ; « Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur », thèse de doctorat de l'université de Marne-La-Vallée, Novembre 2003 ;
- [9] INRS, Fiche Toxicologique N°52, Edition 1997 ;
- [10] N. Mimi ; « Les Nanomatériaux : Contribution à la Synthèse et à la Caractérisation du Bioxyde de Manganèse Nanostructuré », Mémoire de magister de l'université de Bejaïa, 2006;
- [11] Reiche I., Vignaud C., Champagnon B. et al. From mastodon ivory to gemstone: The origin of turquoise color in odontolite. American Mineralogist, Vol.86, p.1519-1524, 2001;
- [12] Allemand L., La Recherche, Vol.363, p.26-33, 2003 ;

- [13] F. Moulai ; « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO₂ massif et nanostructuré, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques et de type commercial », Mémoire de magister de l'université de Sétif, 2010 ;
- [14] N. Cherchour ; « Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications au stockage d'énergie et comme capteur pH », Thèse de doctorat de l'université de Bejaïa et Paris, Septembre 2012 ;
- [15] L. Ikhenache ; « Contribution à l'étude du comportement électrochimique du zinc métallique dans un milieu salin type pile Leclanché », Mémoire d'ingénieur d'état de l'université de Bejaïa, 2011 ;
- [16] Pierre Mayé ; « GÉNÉRATEURS ÉLECTROCHIMIQUES ; Piles, accumulateurs et piles à combustibles », Dunod Paris, Edition 2010 ;
- [17] G. Barral, B. Le Gorrec, C Montella ; « Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques », documents d'Electrochimie, Département des sciences et génie des matériaux, 2003 ;
- [18] J. BESSON et J. GUITTON ; « Manipulations d'électrochimie, introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique », Edition 1972 ;
- [19] Electrochimie et applications – Piles électriques, cours d'électrochimie ;
- [20] B. Messaoudi ; cours d'Electrochimie-Corrosion de Master I, 2011 ;
- [21] J. Muller ; « Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate », Thèse de doctorat de l'université de Paris, 2010 ;
- [22] M. Fall ; « Contribution à l'énergétiques de de la tetra-bromo-benzoquinone dans un élément de générateur électrochimique secondaire », Thèse de doctorat de l'université de Dakar, 1992 ;
- [23] JOUENNE C. A.; Traité de céramiques et matériaux minéraux ; Ed. Septima, (1990) ;
- [24] C. Mansour ; « Spéciation des espèces soufrées dans les générateurs de vapeur des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression », Thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie, Paris 2007 ;

[25] G.Farnia, M.Maja, G.Sandona; « Sur le mécanisme de réduction du MnO_2 en milieu acide », Article du Forum sur les impédances électrochimiques, pp 87-95, 1995;

[26] Szu-Jung P., Yi-Ju S., Jhen-Rong C., Jeng-Kuei C., Wen-Ta T. « Selective micro-etching of duplex stainless steel for preparing manganese oxide supercapacitor electrode »; 187:261-267, 2009.

LISTE
DES
FIGURES

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1 : Les deux approches des nanomatériaux manufacturés	6
Figure I.2 : Structure de la pyrolusite	11
Figure I.3 : Structure en tunnel du manganite	12
Figure I.4 : Structure de la romanéchite en tunnel de section (2x3) contenant des cations de Ba et des molécules d'eau	13
Figure I.5 : Structure de la hollandite et de sa série isostructurale en tunnel de section (2x2)	13
Figure I.6 : Structure de la todorokite montrant de larges tunnels de section (3x3)	14
Figure I.7 : Structure de la birnessite en couches.....	15
Figure I.8 : Structure de la bixbyite.....	16
Figure I.9 : Structure de l'hausmannite.....	16
Figure I.10 : Diagramme d'équilibres tension-pH du système zinc-eau, à 25°C	24
Figure I.11 : Schéma d'une pile saline aux chlorures d'ammonium	34
Figure I.12 : Schéma d'une pile saline chlorure de zinc.....	35
Figure I.13 : Schéma d'une pile alcaline au bioxyde de manganèse-zinc.....	36

Chapitre II

Figure II.1 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale	38
Figure II.2 : Diagramme de Nyquist.....	40
Figure II.3 : Diagramme de Bode	41
Figure II.4 : Modèle de Randles	41
Figure II.5 : Electrode de travail	43

Figure II.6 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques	44
Figure II.7 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des mesures d'impédance électrochimique	44
Figure II.8 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des décharges de piles	45

Chapitre III

Figure III.1 : Courbes de voltamétrie cyclique de l'électrodéposition du MnO ₂ sur l'acier inoxydable à différentes concentrations : 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, et 0.5M, v _b =10 mV/sec	48
Figure III.2 : Courbes de voltamétrie cyclique de l'électrodéposition du MnO ₂ 0.3M sur l'acier inoxydable à différentes températures : 25, 36, 46, 60, et 80°C, v _b =10 mV/sec, pH=2 et [Mn ²⁺]=0.3M	49
Figure III.3 : Courbes de voltamétrie cyclique de l'électrodéposition de MnO ₂ sur l'acier inoxydable à différents pH, v _b =10 mV/sec, T= 80°C et [Mn ²⁺]=0.3M	50
Figure III.4 : Courbe de voltamétrie cyclique obtenue en cours de synthèse du MnO ₂ sur l'acier inoxydable de surface de 8.4cm ² dans une solution de MnSO ₄ 0.3M, T=80°C et pH=2	51
Figure III.5 : Tracé de potentiel d'abandon à circuit ouvert des poudres du MnO ₂ (synthétisé et d'entreprise) dans NH ₄ Cl 0.1M	52
Figure III.6 : Comportement cathodique des poudres du MnO ₂ obtenus par oxydation électrochimique à pH=2 et celui d'entreprise dans le milieu NH ₄ Cl 0.1M, et m=30 mg ...	53
Figure III.7 : Diagramme d'impédance aux potentiels d'abandons (potentiel à circuit ouvert) du MnO ₂ dans NH ₄ Cl 0.1M, a) MnO ₂ électrodéposé sur l'acier inoxydable à T=80°C, b) MnO ₂ d'entreprise.....	54
Figure III.8 : Diagramme d'impédance au potentiel de pic de réduction du MnO ₂ dans NH ₄ Cl 0.1M, a) MnO ₂ électrodéposé sur l'acier inoxydable à T=80°C, b) MnO ₂ d'entreprise.....	55
Figure III.9 : Réduction du MnO ₂ à intensité constante -0.5 mA, (a) MnO ₂ synthétisé, (b) MnO ₂ d'entreprise et m=30 mg	56
Figure III.10 : Réduction du MnO ₂ à intensité constante -1 mA, (a) MnO ₂ synthétisé, (b) MnO ₂ d'entreprise et m=30 mg	57
Figure III.11 : Image MEB des poudres du MnO ₂ : (A) Image MEB MnO ₂ Commercial, (B) Image MEB MnO ₂ Synthétisé, (C) Spectre EDX MnO ₂ Commercial, (D) Spectre EDX MnO ₂ Synthétisé	58

Figure III.12 : Spectres de diffraction des rayons X de MnO ₂ obtenu sur l'acier inoxydable à T=80°C et pH=2	59
Figure III.13 : La variation du potentiel d'abandon du zinc (métal et poudre) dans NH ₄ Cl.....	61
Figure III.14 : Courbe de polarisation anodique du zinc (métal et poudre) dans NH ₄ Cl..	62
Figure III.15 : Diagramme d'impédance au potentiel d'abandon du Zn (métal et poudre) dans NH ₄ Cl	63
Figure III.16 : Image MEB du zinc : (a) métal, (b) Analyse EDX	64
Figure III.17 : Image MEB des poudres du zinc : (A) analytique, (B) <100µm, (C) entre 100 et 500µm, (D) >500µm et (E, F) Spectre EDX	65
Figure III.18 : Décharge d'une pile Zn/NH ₄ Cl (0.1M)/MnO ₂ à intensité constante 1mA pour les différents types du MnO ₂ (30 mg) avec le zinc métallique	66
Figure III.19 : Décharge d'une pile Zn/NH ₄ Cl (0.1M)/MnO ₂ à intensité constante 1mA pour les différents types du MnO ₂ (30 mg) avec la poudre du zinc de -100µm (50mg)	67
Figure III.20 : Décharge d'une pile Zn/NH ₄ Cl (0.1M)/MnO ₂ à intensité constante 1mA pour les différents types du MnO ₂ (30 mg) avec la poudre du zinc analytique (50mg).....	68

LISTE
DES
TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1 : les principaux secteurs utilisant les nanomatériaux et exemple	3
Tableau I.2 : les propriétés physico-chimiques de zinc.....	22

Chapitre III

Tableau III.1 : Pourcentages massiques (Wt) et atomiques (At) donnés par EDX des poudres du MnO ₂ : (A) MnO ₂ d'entreprise, (B) MnO ₂ synthétisé	59
Tableau III.2 : la surface spécifique (BET) de la poudre MnO ₂ (synthétisé et commercial)	60
Tableau III.3 : Pourcentages massique (Wt) et atomique (At) donnés par EDX d'une électrode du zinc métallique	64
Tableau III.4 : Pourcentages massique (Wt) et atomique (At) des éléments identifiés par les spectres d'analyse EDX des poudres du zinc	66