

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° :



DOMAINE: SCIENCE DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention
du diplôme de : MASTER

Par : BENSLIMANE TOUFIK
BENKAIHOUL MOHAMED

Intitulé

**ETUDE DE MnO_2 EN MILEU LECLANCHE : EFFET D'UN
TENSIOACTIF A BASE DE PHOSPHATE**

Soutenu devant le jury composé de :

Professeur TELLI LAID

Université M'SILA

président

Professeur BAHLOUL AHMED

Université M'SILA

Examineur

Encadré par le professeur ZERROUAL LARBI

Année universitaire: 2022 /2023

REMERCIEMENTS ET DEDICACES

Je remercie en premier lieu, Dieu de m'avoir aidé pour atteindre ce but et de défier tous les obstacles afin d'accomplir ce modeste mémoire de fin d'étude.

Ce travail a été réalisé au niveau de laboratoire de chimie des matériaux de l'université de Mohamed Boudiaf m'silla.

J'adresse tout d'abord mes remerciements au professeur : ZERROUAL LARBI qui a dirigé ce travail et pour ces conseils et ces encouragements avec beaucoup de patience et de gentillesse, et pour ces orientations tout au long de ce travail.

Je remercie chaleureusement Dr : SAOUDI OUARDA qui a dirigé ce travail.

Je remercie vivement les professeurs : TELLI LAID, CHEIKH MOKRANI et Dr BELAMRI KENZA.

Je tiens à exprimer ma gratitude et mon profond respect à l'ensemble des membres de jury Examinatrice. A pour avoir accepté d'évaluer ce modeste travail.

Je remercie tous les enseignants du département de chimie.

Je remercie l'ingénieure de laboratoire Mme HAMLIA IMANE et tous membres du laboratoire.

A tous ceux qui nous ont aidé de loin ou de proche pour la réalisation de ce travail.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes familles ...

Ce mémoire est dédié à beaucoup des gens, dans ma tentative de tous me les rappeler, je peux en citer quelques-uns. Que les autres m'en excusent :

À la lumière de ma vie, ma très chère mère que Dieu me la garde.

Et mon père que Dieu me le garde.

À ma sœur : Nawal.

À mes frères : Abdelkader et Yassine

À mes très proches amis : Saïd, Boubaker Youcef, el hadj.

À toute ma famille surtout mes enfants TAMIM, AYHEM et DJAOUAD.

*À Toutes personnes qui me connais. ...**

SOMMAIRE

Table des matières

Introduction générale	(8)
-----------------------------	-----

Chapitre I :

Bibliographie sur les bioxydes de manganèse

I. Bioxyde de manganèse	(11)
I-1. Production	(11)
I-2. Sources et origines de MnO ₂	(12)
I-3. Les Différentes structures du bioxyde de manganèse	(14)
I-3.1. La Ramsdellite	(14)
I-3.2. La pyrolusite	(14)
I-3.3. La Nsutite	(15)
I-3.4. Phyllomanganate	(15)
I-3.5. αMnO ₂	(16)
I-3.6. λMnO ₂	(16)
I-4. Procédés de synthèse des dioxydes de Manganèse	(16)
I-4.1. Dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique (EMD)	(16)
a) Concentration d'électrolyte	(17)
b) Température de l'électrolyte	(17)
c) Le pH de l'électrolyte	(17)
d) Nature de l'électrode	(17)
e) Densité de courant anodique	(17)
I-4.2. Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique (C. M. D)	(18)
I-5. Propriété du bioxyde de manganèse	(19)
I-5.1. Propriétés chimiques	(19)
I-5.2. Propriétés électriques (semi conduction)	(19)
I-5.3. Propriétés électrochimiques	(19)
I-6. Mécanisme de réduction de MnO ₂	(20)
I-7. Formule chimique proposée pour MnO ₂	(20)
I-8. Hydratation	(20)
I-8.1. Eau d'adsorption	(20)
I-8.2. Eau de structure	(20)

I-8.2.1. Eau de constitution	(20)
I-8.2.2. Eau de cristallisation	(21)
1-9. Les applications de MnO ₂	(21)
II. Les tensioactifs.....	(21)
II-1. Propriétés des tensioactifs	(22)
II-2. Fonctions des tensioactifs	(22)
III. Classification des surfactants	(23)
III-1. Tensioactifs anioniques	(23)
III-2. Tensioactifs cationique	(24)
III-3. Tensioactifs zwitterionique ou amphotères	(24)
III-4. Tensioactifs non anioniques.....	(24)
III-5. Tensioactifs à liaison ester (R-CO-O-R')	(25)
III-6. Tensioactifs à liaison éther (R-O-R')	(25)
III-7. Tensioactifs à liaison amide (R-CO-NH-R')	(25)
Références bibliographiques	(26)

Chapitre II

Dispositifs et techniques expérimentaux utilisés

II. 1. Cellule de mesure et électrodes	(29)
II .2. Méthodes électrochimiques utilisées	(30)
II .2 .1. Principe de la voltamétrie cyclique.....	(30)
II .1 .2. La Chronoampérométrie.....	(32)
II .1 .3. La Chronopotentiometrie.....	(33)
II .1 .4. Technique d'analyse différentielle GITT	(34)
II .1 .5. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	(36)
Références bibliographiques	(40)

Chapitre III

Résultats expérimentaux, Interprétations et discussions

III.1. Préparation des solutions	(42)
III.2. Mode expérimentale.....	(42)
III-3. Résultats expérimentaux et discussions	(43)
III-3.1. La voltamétrie cyclique	(43)
III-3.2. Mesure du potentiel à l'abandon	(45)
III-3.3. Dépôt de MnO ₂ à courant imposé	(46)
III-3.4. Dépôt de MnO ₂ à potentiel imposé	(47)
III-3.5. Mesures d'impédance des dépôts de MnO ₂	(48)
III-3.6. Mesure de la capacité de décharge de MnO ₂	(50)
IV- Conclusion générale	(51)

Listes des figures

Figure I-1 : Structure cristalline	(12)
Figure I-2 : Dendrites à base de cryptomélanes, improprement dites à base de "dioxyde de manganèse hydraté" sur une strate de calcaire à Solnhofen (Bavière, Allemagne)	(13)
Figure I-3 : Structure cristallographique de Ramsdellite R-MnO ₂	(14)
Figure I-4 : Structure cristallographique de pyrolusite β-MnO ₂	(15)
Figure I-5 : Structure cristallographique de Nsutite γMnO ₂	(15)
Figure I-6 : Structures de (a) phyllomanganate, montrant un vide Mn(IV) adsorbant un cation métallique hydraté, et (b) mackinawite (FeS tétragonal)	(16)
Figure I-7 : Un acide aminé dans sa forme non ionisée (à gauche) et zwitterionique (à droite)	(23)
Figure I-8 : Un zwitterion.	(23)
Figure II-1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des études électrochimiques.....	(29)
Figure II-2 : Électrode de référence.....	(30)
Figure II-3 : Allure d'un voltampérogramme cyclique.....	(31)
Figure II-4 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).....	(33)
Figure II-5 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point stationnaire(E _s , I _s)	(36)
Figure II-6 : Représentation temporelle de la perturbation en potentiel et de la réponse en courant.	(37)
Figure II-7 : Diagramme de Borde.....	(38)
Figure II-8 : Diagramme de Nyqui.....	(39)
Figure III-1 : Courbes de voltamétrie cyclique de MnO ₂ obtenu à partir de la solution1	(43)
Figure III-2 . Courbes de voltamétrie cyclique de MnO ₂ obtenu à partir de la solution2	(44)
Figure III-3 . Courbes de voltamétrie cyclique de MnO ₂ obtenu à partir de la solution3	(44)
Figure III-4 . Potentiel à l'abandon de MnO ₂ obtenu à partir de la solution2.....	(45)
Figure III-5 . Courbe de voltamétrie cyclique (1 ^{er} cycle) des trois solutions 1,2 et 3	(46)
Figure III-6 . Courbes de dépôt de MnO ₂ à courant imposé et mesure du potentiel à l'abandon	(47)
Figure III-7 . Courbes de dépôt de MnO ₂ à potentiel imposé et mesure du potentiel à l'abandon	(48)
Figure III-8 . Courbe d'impédance de MnO ₂ obtenu à partir de la solution1	(49)
Figure III-9 . L'impédance dans la solution03 (qui contient T02)	(49)
Figure III-10 . Courbes de décharge de MnO ₂ obtenu à partir des solutions1 et 3.	(50)

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

De tout temps, l'homme a eu besoin de l'énergie pour se nourrir, se mouvoir. Celle-ci existe sous plusieurs formes. Aujourd'hui, la technologie permet d'en produire en grande quantité, en utilisant toutes les ressources possibles (fossiles, eau, vent, soleil...). L'énergie reste un enjeu majeur, tant au niveau politique, économique, scientifique qu'environnemental... Parmi les diverses propriétés des objets matériels, l'énergie est l'une des plus importantes, mais aussi l'une des plus abstraites car elle n'est pas directement tangible.

Le mot « énergie » vient du Grec Ancien « énergeia », qui signifie « La force en action ». Ce concept scientifique est apparu avec Aristote et a fortement évolué au cours du temps. Aujourd'hui, l'énergie désigne « la capacité à effectuer des transformations ». Par exemple, l'énergie c'est ce qui permet de fournir du travail, de produire un mouvement, de modifier la température ou de changer l'état de la matière. Toute action humaine requiert de l'énergie : le fait de se déplacer, de se chauffer, de fabriquer des objets et même de vivre.

L'énergie est partout présente autour de nous : dans la rivière qui fait tourner la roue du moulin, dans le moteur d'une voiture, dans l'eau de la casserole que l'on chauffe, dans la force du vent qui fait tourner les éoliennes... et même dans notre corps humain.

Toutes les formes d'énergie n'ont pas la même « valeur ». Dans les machines, on distingue classiquement l'énergie mécanique, ou travail, de l'énergie thermique, ou chaleur. La première est beaucoup plus utile que la seconde.

C'est elle qui permet de déplacer les objets ou de les déformer. De son côté, la chaleur a tendance à se diluer dans la matière et seule une petite partie peut être transformée en énergie mécanique. C'est ce qui fait qu'une centrale électrique n'arrive à transformer qu'un tiers de la chaleur de son feu de charbon ou de ses fissions nucléaires en électricité, le reste étant inutilisable et rejeté à l'extérieur. L'énergie peut exister sous plusieurs formes. Parmi les principales :

- L'énergie thermique, qui génère de la chaleur ;
- L'énergie électrique ou électricité, qui fait circuler les particules – électrons - dans les fils électriques ;
- L'énergie mécanique, qui permet de déplacer des objets ;
- L'énergie chimique, qui lie les atomes dans les molécules ;
- L'énergie de rayonnement ou lumineuse, qui génère de la lumière ;
- L'énergie musculaire qui fait bouger les muscles.

L'énergie est issue de différentes sources d'énergie qui peuvent être classifiées en deux groupes : les énergies non renouvelables, dont les sources ont des stocks sur Terre limités et les énergies renouvelables qui dépendent d'éléments que la nature renouvelle en permanence.

Dans les énergies non renouvelables, on trouve les énergies dites fossiles : ce sont les résidus des matières végétales et organiques accumulés sous terre pendant des centaines de millions d'années. Ces résidus se transforment en hydrocarbure (pétrole, gaz naturel et de schiste, charbon...). Pour pouvoir les exploiter, il faut puiser dans ces ressources qui ne sont pas illimitées, c'est pourquoi les énergies fossiles ne sont pas renouvelables.

L'énergie nucléaire est « localisée » dans le noyau des atomes. Dans les centrales nucléaires actuelles, on utilise la fission (cassure) des noyaux d'uranium, élément que l'on retrouve sur Terre dans les mines. Les mines d'uranium s'épuiseront un jour tout comme le charbon, le gaz et le pétrole.

Au rythme de l'utilisation des ressources actuellement exploitées, on estime les réserves de pétrole à 40 ans, de gaz naturel conventionnel à 60 ans et de charbon à 120 ans. Les réserves d'uranium, combustible de l'énergie nucléaire, à 100 ans avec les réacteurs actuels.

Dans les énergies renouvelables, Le soleil, le vent, l'eau, la biomasse et la géothermie sont des sources qui ne s'épuisent pas et sont renouvelées en permanence.

Le stockage d'énergie permet l'adaptation dans le temps entre l'offre et la demande en énergie. Il concerne aussi bien les demandes en électricité, en chaleur ou en froid. Parmi les technologies possibles, les critères de choix dépendent de la nature du besoin, et des contraintes liées à la réglementation, au coût ou à l'environnement. Le stockage dit « stationnaire », par opposition au stockage dédié aux applications mobiles (batteries pour les véhicules, téléphones, ordinateurs...), apparaît aujourd'hui comme une des conditions indispensables pour soutenir le développement des énergies renouvelables intermittentes. Il permettrait ainsi de palier à une offre et à une demande souvent en inadéquation dans le temps.

L'énergie électrique est stockée sous forme d'énergie chimique lorsque le système est en mode accumulateur (le système est en mode charge) puis restituée sous forme d'énergie électrique lorsqu'il se trouve en mode générateur (le système est alors en décharge), comme la pile qui est un appareil qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique. C'est un moyen pratique de stocker l'énergie, car il ne perd pas d'énergie au fil du temps, c'est pourquoi elle est largement utilisée, notamment dans les appareils électroménagers.

On retrouve généralement dans la pile, du plastique et du papier (emballage de la pile) et différents types de métaux (zinc, fer, nickel, manganèse,...). Les matériaux et composés utilisés sont différents selon le type de pile.

Notre travail est axé sur l'étude de MnO_2 en milieu Leclanché : effet d'un tensioactif à base de phosphate pour ce faire, nous avons résumé notre travail en trois chapitres :

- Le premier chapitre porte sur une Etude bibliographique sur les bioxydes de manganèse.
- Le deuxième chapitre détaille les dispositifs et techniques expérimentaux utilisés.
- Le troisième chapitre est consacré à la description, l'interprétation et la discussion des résultats obtenus au cours de ce travail.

CHAPITRE I
BIBLIOGRAPHIE SUR LES BIOXYDES DE
MANGANESE

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE SUR LES BIOXYDES DE MANGANESE

Ce premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les bioxydes de manganèse selon leur production, source et origine, structures, procédés de synthèse, formule chimique proposée, mécanisme de réduction et applications.

I-Bioxyde de manganèse :

Le manganèse est un élément qui a la particularité de se présenter sous plusieurs degrés d'oxydation de -3 à +7, ce qui permet l'existence de nombreux composés inorganiques et organométalliques qui sont produits soit à partir des minerais, soit à partir du manganèse métallique. Les principaux composés inorganiques sont le chlorure de manganèse, le sulfate de manganèse, le tétraoxyde de manganèse, le dioxyde de manganèse et le permanganate de potassium ou de sodium. Parmi les principaux composés organométalliques, citons : le méthyl cyclopentadiényle tricarbonyle de manganèse (MMT), un additif antidétonant de l'essence, le manèbe et le mancozèbe, des pesticides utilisés en agriculture.

Sur le plan industriel, le manganèse est indispensable à l'industrie de l'acier, principalement sous forme de ferroalliages. Comme additif d'alliage, le manganèse confère à l'acier une dureté accrue et améliore plusieurs de ses propriétés mécaniques. Les alliages non ferreux, tel que l'aluminium et certains alliages de cuivre bénéficient aussi de l'ajout de manganèse pour améliorer leurs propriétés. Lors de la préparation des aciers, il est aussi employé comme agent de raffinement, pour se combiner au soufre résiduel du fer ou pour augmenter l'effet désoxydant de l'aluminium ou de la silice.

Le bioxyde de manganèse MnO_2 est un agent d'oxydation et de désulfuration du fer et des aciers. Il permet le brunissage des aciers, tels ceux des canons de fusils, des tubes et pièces d'artillerie. Le dioxyde de manganèse, en combinaison avec d'autres oxydes par frittage, permet de produire des aimants céramiques⁴⁴. Il est utilisé pour les soudures. Il sert parfois à la déferrisation. Il s'agit du dépolarisant historique de la pile Leclanché, ou aujourd'hui des pile salines. L'électrode centrale (positive) de cette pile est garnie de dioxyde de manganèse (MnO_2) ou de composés électrochimiques à couches beaucoup plus sophistiqués (mais assez similaire pour les non-spécialistes) qui jouent le rôle de stockage et de régulation électrochimiques. Le chlorure de manganèse (II) est un électrolyte des piles et batteries.

I-1. Production :

La production mondiale de minerai était évaluée en 2011 à 14,5 millions de tonnes de manganèse. La production du minerai vient principalement de huit pays : l'Afrique du Sud, l'Australie, la Chine, le Gabon, le Brésil, l'Ukraine, l'Inde et le Ghana. La production de minerai à haute teneur est concentrée en Australie, au Gabon, en Afrique du Sud et au Brésil.

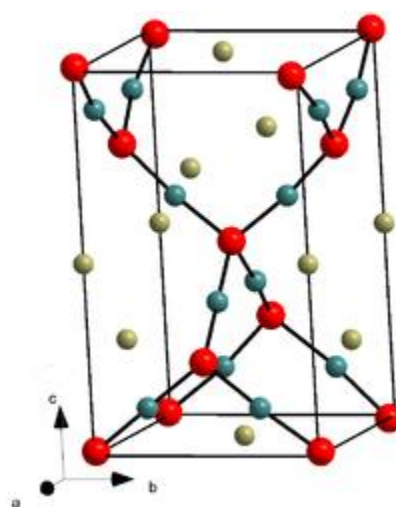
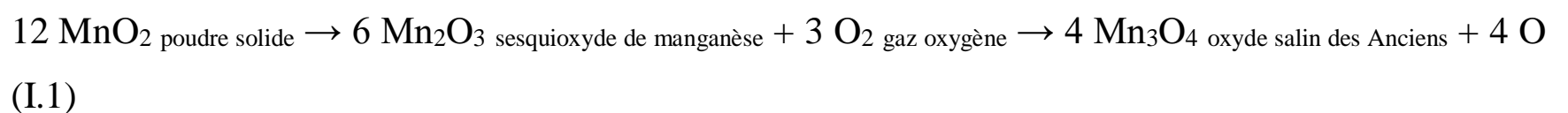
Tableau I-1 : Production de minerai de manganèse dans le monde en 2011 [1].**Production de minerai de manganèse en 2011***(en milliers de tonnes de manganèse contenu)*

Chine*	1 997
Australie	2 929
Afrique du Sud	3 583
Brésil	1 116
Gabon	1 498
Inde*	930
Kazakhstan*	397
Ukraine*	578
Ghana*	556
Mexique*	153
Géorgie*	115
Autres*	675
MONDE	14 527

* Minerai à faible teneur.

I-2. Sources et origines de MnO₂

Ce corps chimique composé de Mn (IV) noir, insoluble en pratique dans l'eau, existe au moins sous cinq variétés. Il se présente généralement au laboratoire sous la forme d'une poudre de couleur noire à brune. Ce corps est un oxyde amphotère, très souvent non stœchiométrique, perd par effet de chauffage un atome d'oxygène à partir de 230 °C, laissant en principe l'oxyde de manganèse III et non le monoxyde de manganèse. Le dioxyde est donc très facilement détruit par la chaleur, ainsi par chauffage en vase clos à 500 °C puis à 890 °C il dégage encore plus de gaz dioxygène.

**Figure I-1** : Structure cristalline

Les cristaux rhomboédriques sont solubles dans l'acide chlorhydrique, mais insolubles dans l'acide nitrique et l'acétone. La poudre catalyse efficacement la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

Cet oxyde, qui constitue un des principaux minerais de manganèse, existe à l'état naturel sous la forme du minéral pyrolusite, noir à gris sombre. Elle est de structure réticulaire tétragonale, le

plus souvent massive et fibreuse, poudreuse ou filaire, parfois en croûte fibreuse, mais il existe une variété argentifère, et une belle variété de morphologie botryoïdale, cette dernière étant le fruit de la pseudomorphose de la manganite⁸.

Mais elle n'a jamais été trouvée par les chimistes et minéralogistes dans les dendrites, malgré la littérature ancienne ou moderne qui les nomment de façon pratique "dendrite (d'oxyde) de manganèse (hydraté)", ou improprement "dendrite de dioxyde de manganèse " ou encore au sens ancien "psilomélane"⁹. Il est vrai que l'analyse chimique partielle permet de mettre en évidence du dioxyde de manganèse. Mais les dendrites réellement manganésées relèvent d'autres minéraux comme la birnessite $(\text{Na,Ca})_{0.5}(\text{Mn}^{\text{IV}},\text{Mn}^{\text{III}})_2\text{O}_4 \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$, la nsutite $(\text{Mn}^{\text{IV}},\text{Mn}^{\text{II}})(\text{O},\text{OH})_2$, la todorokite $(\text{Na,Ca,K,Ba,Sr})_{1-x}(\text{Mn,Mg,Al})_6\text{O}_{12} \cdot 3-4 \text{ H}_2\text{O}$, etc. ... espèces minérales souvent en association dites du "groupe des cryptomélanes".



Figure I-2 : Dendrites à base de cryptomélanes, improprement dites à base de "dioxyde de manganèse hydraté" sur une strate de calcaire à Solnhofen (Bavière, Allemagne). Collection minéralogique de l'université de Tsukuba (Japon).

Il n'est pas exclu que le dioxyde de manganèse soit parfois présent à l'état de traces dans le cœur des nodules de manganèse reposant au fond des océans, même si ces dernières sont principalement de véritables enroulements de couches d'hydroxydes de fer et manganèse, avec une multitude d'autre hydroxydes ou d'oxyhydroxydes de divers éléments métalliques (Si, Al, Ni, Cu, Co, Na, Ca, Mg, Ti, Ba...).

Des cristaux rhomboédriques de dioxyde de manganèse MnO_2 peuvent être obtenus par oxydation en masse du corps simple ou manganèse métal à l'air, selon la réaction :



Il peut être obtenu par mouture des cristaux naturels sélectionnés de pyrolusite ou mieux par chauffage de nitrate de manganèse(II) sous courant d'air au-dessus de 500 °C.

Aujourd'hui le dioxyde de manganèse purifié est obtenu principalement par électrolyse de solution aqueuse de sulfate de manganèse (II). Les ions manganoux Mn^{2+} sont oxydés à l'anode en cations

Mn^{3+} , qui assez instables, se dismutent en Mn^{2+} et Mn^{4+} . Ainsi se dépose du dioxyde de manganèse (IV) à l'anode.

Il existe aussi une multitude de dioxyde(s) de manganèse, une grande partie est fabriquée par les électro chimistes, spécialistes des cathodes des piles et batteries alcalines. [2]

I-3. Les Différentes structures du bioxyde de manganèse :

Le bioxyde de manganèse peut exister sous diverses formes cristallographiques, ayant en commun un même réseau anionique en emplacement hexagonal compact, mais différent par l'ordre des N cations Mn^{4+} dans les sites octaédriques disponibles. Les variétés les mieux identifiées sont les suivantes :

I-3.1. La Ramsdellite :

La ramsdellite tiré du nom du minéralogiste RAMSDELL, de structure diaspore, est composée de doubles chaînes d'octaèdres $[MnO_6]$ liés entre elles par la mise en commun d'une arête opposée, ce qui donne des chaînes continues de type pyrolusite le long de l'axe c.

Ces dernières sont reliées par un atome d'oxygène donnant une symétrie orthorhombique à la ramsdellite [3]. Les sites octaédriques forment des cavités longitudinales à l'axe c définissant des tunnels de dimension (1x2).

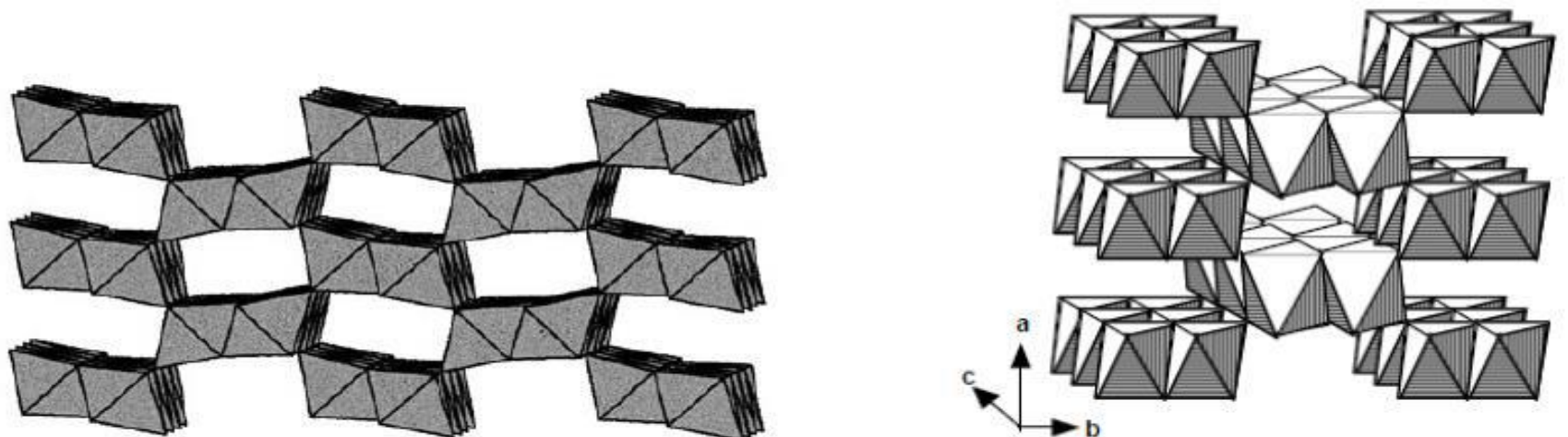


Figure I-3 : Structure cristallographique de Ramsdellite R- MnO_2 .

I-3.2. La pyrolusite :

C'est une variété naturelle appelée également polyanite qui a une structure Rutile(TiO_2) dans laquelle chaque atome métallique, situé au centre d'un octaèdre, est entouré de six oxygènes placés aux sommets des sites octaédriques $[MnO_6]$. Ces derniers mettent en commun leurs arêtes pour former des simples chaînes le long de l'axe c qui sont reliées les unes aux autres par la mise en commun de l'oxygène d'un octaèdre avec celui d'un site adjacent pour donner une symétrie quadratique [4].

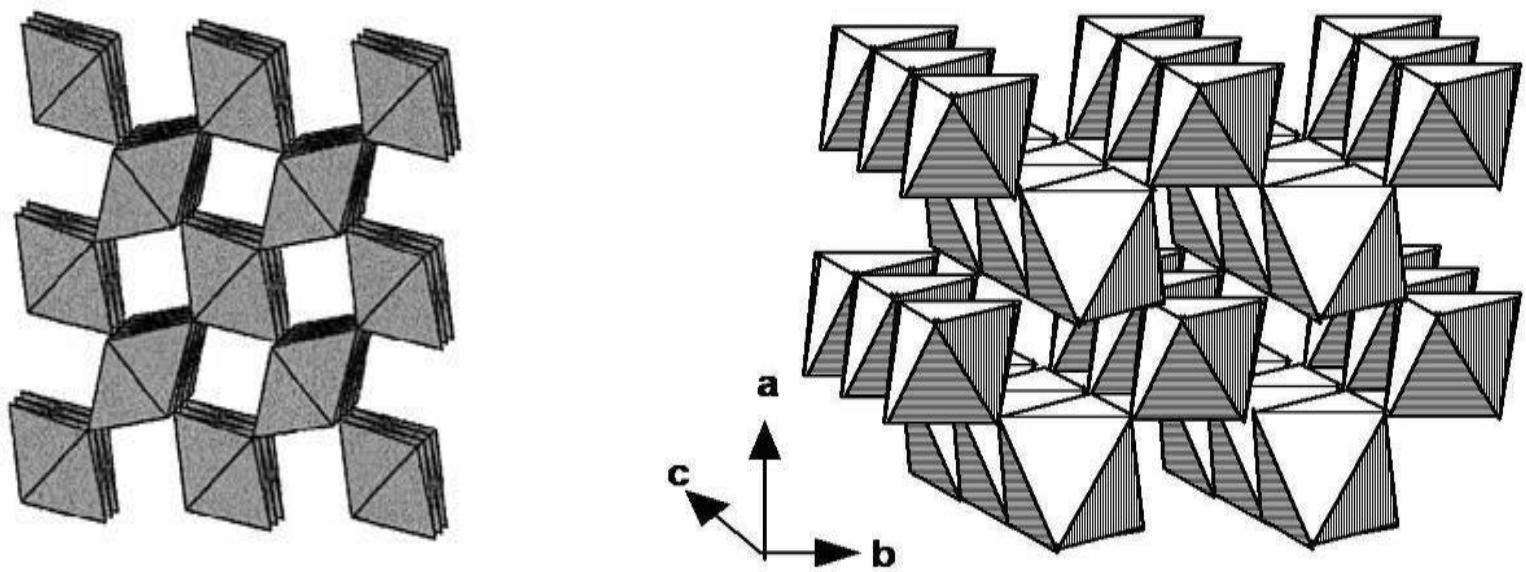


Figure I-4 : Structure cristallographique de pyrolusite $\beta\text{-MnO}_2$.

I-3.3. La Nsutite :

Cette variété a été décrite par P.M de WOLFF [5-6] comme une inter croissance aléatoire d'éléments structuraux pyrolusite et ramsdellite. En raison de la possibilité de substitution d'ions Mn^{4+} par Mn^{3+} (et d'ions O^{2-} par OH^- pour respecter la neutralité électronique, il existe une infinité de variétés de γMnO_2 .

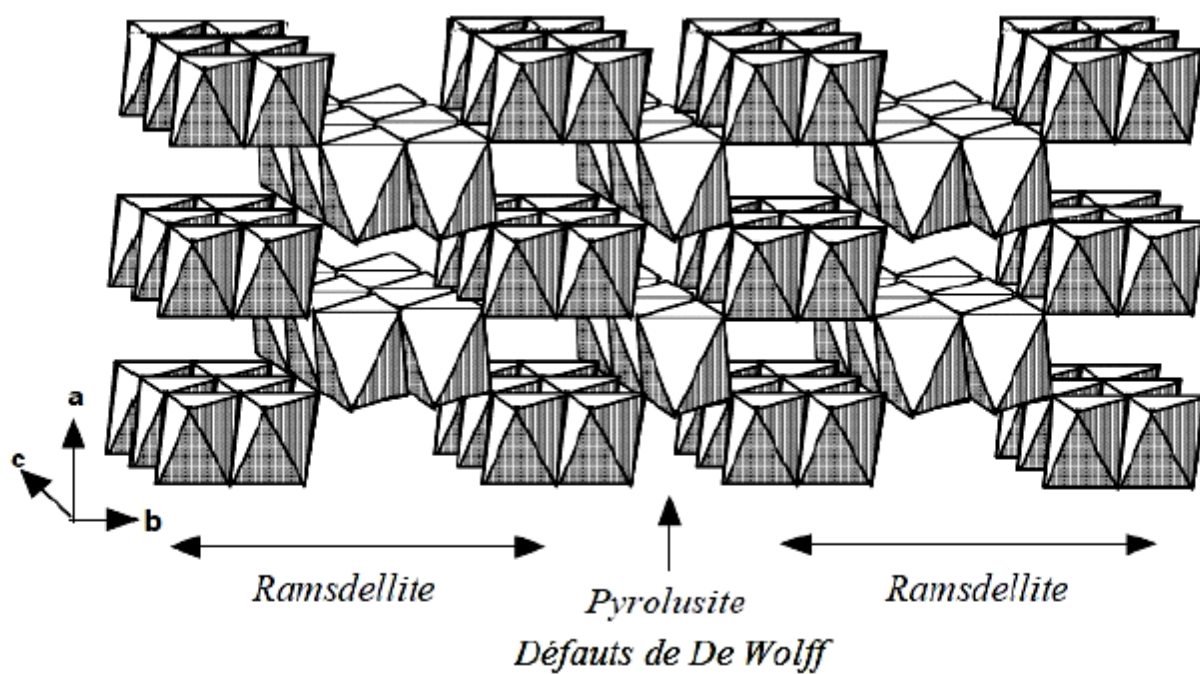


Figure I-5 : Structure cristallographique de Nsutite γMnO [7].

I-3.4. Phyllomanganate :

Ce sont des oxydes ternaires, de structure lamellaire d'où le nom de phyllomanganates. Le modèle structural est le minéral chalcophanite, $\text{ZnMnO}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, seul phyllomanganate hydraté dont la structure a été déterminée sur un mono cristal [8]. Elle est caractérisée par des couches $[\text{MnO}_6]$.

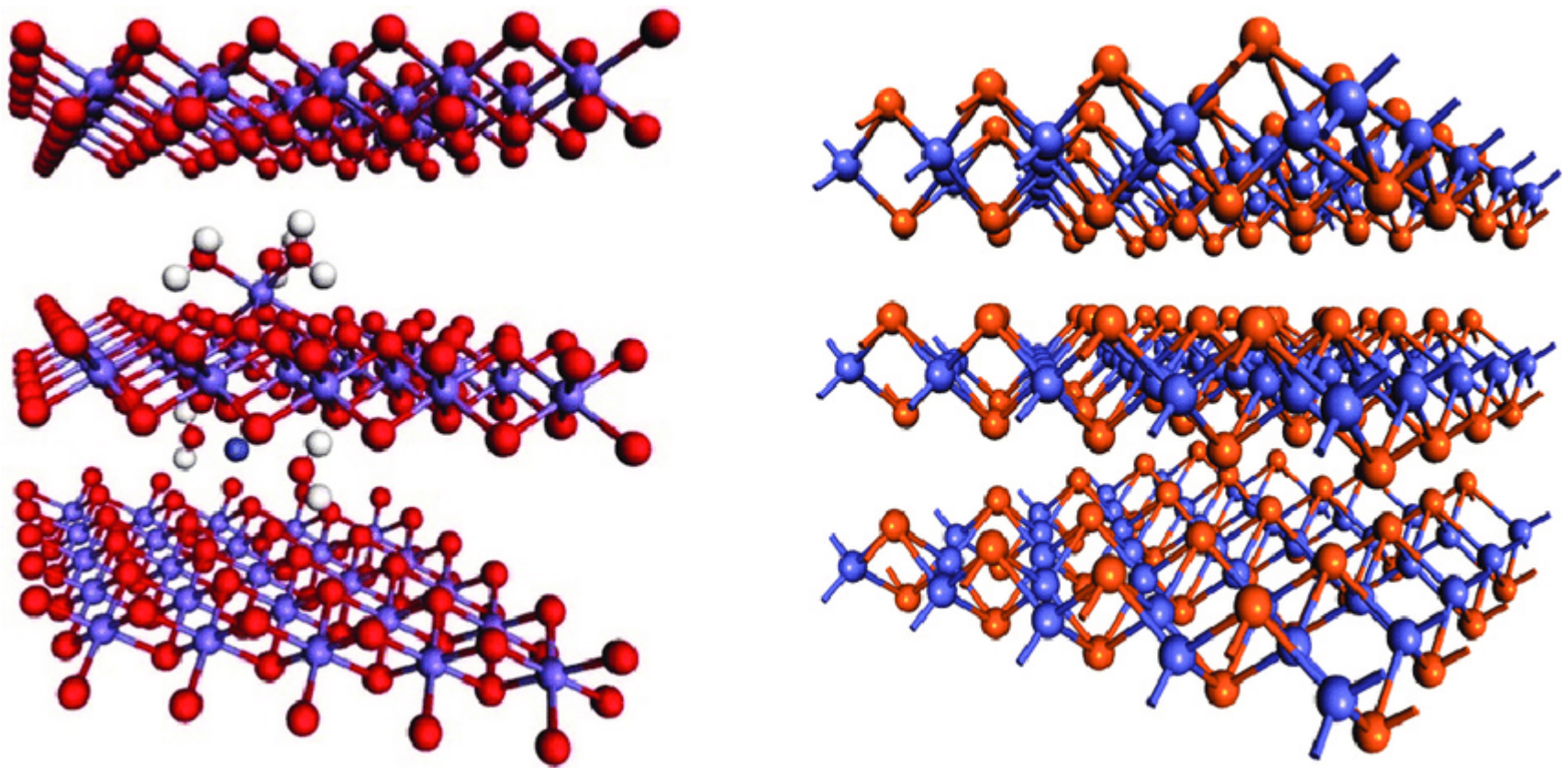


Figure I-5 : Structures de (a) phyllomanganate, montrant un vide Mn(IV) adsorbant un cation métallique hydraté, et (b) mackinawite (FeS tétragonal).

I-3.5. α MnO₂ :

La variété α MnO₂, de structure type hollandite, cristallise dans le système quadratique ou pseudo quadratique [9-11] Sa structure dépend de la présence de cations étrangers, elle est donnée par la formule : Na₂Mn₈O₁₆ ou K₂Mn₈O₁₆.

I-3.6. λ MnO₂ :

Ce composé est obtenu par délithiation de LiMn₂O₄[14], et est caractérisé par une structure spinelle lacunaire, considérée comme une phase contenant des tunnels entrecroisés dans les trois directions de l'espace.

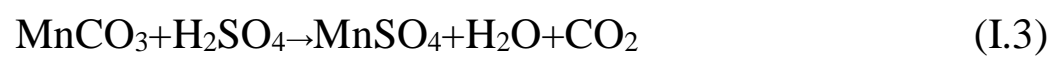
I-4. Procédés de synthèse des dioxydes de Manganèse :

Les oxydes de manganèse existent naturellement sous forme de différentes variétés cristallographiques. D'autres, plus nombreuses encore, peuvent être obtenues au laboratoire par divers procédés physico-chimiques. La recherche dans le domaine de La synthèse du MnO₂ attire toujours l'attention des chercheurs, vu l'importance et l'augmentation de la demande en matière de MnO₂ utilisé comme cathode dans l'industrie des piles et accumulateurs. La réactivité du MnO₂ dépend de la méthode et des conditions de son obtention.

I-4.1. 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

- MnSO_4 : 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 Mn^{3+} du dioxyde de manganèse.

b) Température de l'électrolyte :

La température de l'électrolyte est généralement comprise entre 80°C et 98°C. Elle influe sur les propriétés du dépôt anodique, une diminution de la température conduit à un dioxyde de teneur en eau plus élevée et à 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CaCO_3 ;

-Les ions se précipitent sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$

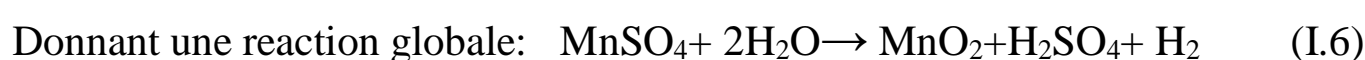
-Les autres impuretés telle que (Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) sont aussi précipités avec $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et SiO_2 .

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 :

La densité de courant 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 les propriétés électrochimiques des dépôts obtenus. L'écart à la stœchiométrie est plus important lorsque la densité de courant utilisée est plus élevée. Les réactions ayant lieu lors du dépôt de MnO_2 sont comme suit :



En fait, la réaction anodique est bien plus complexe que celle énoncé ci-dessus, L'Eichmann et coll. ont montré que la réaction d'oxydation conduit seulement à Mn^{3+} et c'est la dismutation de cet ion qui conduit à la précipitation de MnO_2 selon :



Ceci peut contribuer à expliquer l'existence des ions Mn^{3+} , déterminés par analyse chimique dans les variétés réputées des valences IV. L'écriture MnO_2 , désignant évidemment le produit final contenant des ions Mn^{3+} , des hydroxydes et des molécules d'eau. Le MnO_2 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-4.2. Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique (C. M. D) :

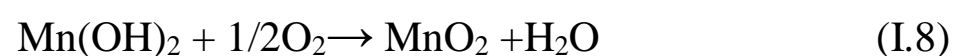
La préparation du bioxyde de manganèse par voie chimique, peut être réalisée par différentes réactions chimiques ; les plus connues sont :

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

Le principe de cette méthode de synthèse, qui est la plus ancienne [17], est de calciner sous air, le nitrate de manganèse, à des températures variant de 150 à 300 °C.

- Oxydation de l'hydroxyde manganeux $Mn(OH)_2$:

Par cette méthode, le bioxyde est obtenu en oxydation de matière première par le Chlore l'oxygène gazeux [18-19]. Elle consiste à barboter le gaz oxydant dans une suspension aqueuse de l'hydroxyde, la réaction totale peut s'écrire comme suit :



Charenton a utilisé en 1987 l'eau oxygénée comme oxydant, selon la réaction suivante :



- Oxydation des sels manganeux :

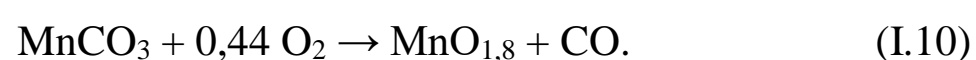
Cette synthèse est réalisée en milieu acide avec des divers oxydants les chlorates [20-21] des persulfates et des bromates.

- Réduction des permanganates :

La réduction des permanganates est obtenue par un grand nombre de réducteurs. Gattow et Glemres ont utilisé le H_2O_2 , alors que Gruner Mc Murdie et Golyato ont employé l'acide chlorhydrique [22].

-La décomposition thermique de carbonate de manganèse :

Le carbonate de manganèse se décompose avec dégagement de dioxyde de carbone, c'est-à-dire calcination, à 200 °C pour donner $MnO_{1,88}$:



Cette méthode est parfois utilisée dans la production de dioxyde de manganèse, un composant des piles sèches et pour les ferrites.

I-5. Propriété du bioxyde de manganèse :

I-5.1. Propriétés chimiques :

Le bioxyde hydraté possède une fonction acide, en se combinant avec les alcalino-terreux il donne des manganites. Il possède aussi une fonction basique très faible car il forme des sels de manganèse tétravalents [23].

I-5.2. Propriétés électriques (semi conduction) :

Il est connu que le dioxyde de manganèse est un semi-conducteur avec une conductivité qui varie d'une espèce et d'une étude à une autre de 10^{-6} à 10^3 cm^{-1} . La résistance électrique de MnO_2 dépend de la composition et de la forme cristalline de ce dernier.

La conductivité électrique croît avec l'augmentation de la température selon la relation :

$$\sigma = A \exp (- E_a / T)$$

A : constante E_a : Energie d'activation

σ : conductivité T : température

Et que la conductivité de la Pyrolusite est supérieure à celle de la variété gamma. Par ailleurs les formes stœchiométriques présentent une plus faible énergie d'activation que les variétés appartenant au groupe gamma. Ces valeurs déterminées par Chevillot [24], ont été confirmées par Preisler [25] puis par Brenet et Faber [26]. Dans le cas d'une variété hydratée, il a été mis en évidence une relation entre la conductivité et la teneur en eau. Cette constatation illustre bien l'importance significative du rôle de l'eau dans les mécanismes de conduction dans MnO_2 . Preister a constaté, pour le MnO_2 électrolytique (EMD), une dépendance entre la conductivité spécifique et la teneur en eau. Il a observé une augmentation exponentielle de la conductivité spécifique quand la teneur en eau présente dans la structure cristalline du MnO_2 diminue.

I-5.3. Propriétés électrochimiques :

Le bioxyde de manganèse est utilisé comme matériau d'électrode, et est celui qui réunit la tension la plus élevée et la durée de décharge la plus longue. Coleman [27] a été le premier à caractériser la réaction de réduction de MnO_2 selon :



Cette réaction a permis de faire une comparaison entre les potentiels trouvés à différentes valeurs du pH. Le potentiel calculé est caractérisé par la loi de NERNST :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{MnO}_2][\text{H}^+]}{[\text{MnOOH}]}$$

$$E = 1.014 - 0.06 \text{ pH}$$

I-6. Mécanisme de réduction de MnO_2 :

La réduction de MnO_2 est une réaction homogène entre pH 13 et 5. Elle correspond à la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} par l'insertion réversible du couple proton-électron qui induit une transformation topo tactique de MnO_2 orthorhombique en MnOOH orthorhombique.

En générale, la réduction du bioxyde de manganèse se fait en trois étapes :

- * 1ere Etape : décomposition de H_2O à la surface des particules de MnO_2 .
- * 2eme Etape : intercalation du proton dans la structure cristalline.
- * 3eme Etape : diffusion du proton dans la masse des particules.

I-7. Formule chimique proposée pour MnO_2 :

BRENET et coll. présentent la formule suivante [31] :



n : est le degré d'oxydation du manganèse. Cette formule fait une distinction entre les $2z$ (OH) acide et les molécules d'eau neutres. Les résultats expérimentaux indiquent que pour MnO_2 gamma $Z=2$ et la formule est. : $((\text{MnO}_2)_{2n-3}(\text{MnOOH})_{4-2n}m\text{H}_2\text{O})$

Ce qui indique que γ - MnO_2 peut être considérée comme une solution solide d'ions Mn^{4+} Mn^{3+} O_2 . et OH^- dans le réseau cristallin. RUESTCHI [32] a proposé la formule suivante :



En considérant que toute l'eau chimisorbée de la surface et de la structure, se trouvent sous forme de OH^- associés à des lacunes en Mn^{4+} ou aux ions Mn^{3+} . TEDJAR [33] en se basant sur l'influence de l'eau interne sur la réversibilité de la réaction de réduction de MnO_2 , a proposé une nouvelle formule : $(\text{MnO}_{2-x}, (\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O})_x, \text{O}^{2-}_{1-x}, \text{H}_2\text{O}_y)$

I-8. Hydratation :

A travers la description de l'ensemble de ces oxydes de manganèse, on peut remarquer qu'il est possible de distinguer différents degrés hydratation : l'eau d'adsorption et l'eau de structure [34].

I-8.1. Eau d'adsorption :

Tous ces oxydes possèdent un état de surface suffisamment poreux pour pouvoir absorber en surface une certaine quantité d'eau présente dans l'air. Cette quantité d'eau va dépendre de la surface spécifique, surtout s'ils se trouvent sous forme de poudre. Une faible énergie est suffisante pour permettre l'élimination de cette eau. Une température d'environ 150°C entraîne une légère perte de masse d'oxyde. Le pourcentage de cette eau n'est pas pris en compte dans la stœchiométrie du minéral.

I-8.2. Eau de structure :

I-8.2.1. Eau de constitution :

Les hydroxydes contiennent des groupements hydroxyles, liés par des liaisons covalentes en manganèse. Ceci constitue l'eau de structure, nécessitant une forte énergie pour permettre la perte de ces groupements OH^- . Il s'agit d'une réaction chimique se produisant aux environs de 350°C . Celle-

ci engendre une transformation structurale de l'oxyde et en perte de masse. Le manganite et autres polymorphes et la pyrochroite appartiennent à ce groupe.

I-8.2.2. Eau de cristallisation :

Les oxydes possédant de larges tunnels ou une structure en couche, contiennent des molécules d'eau dans leur structure, à l'intérieur des tunnels ou dans les couches désordonnées. Ces molécules d'eau sont stabilisées par la création de liaisons hydrogène avec les oxygènes environnants et leur position va dépendre de l'encombrement stérique. La quantité d'eau présente varie en fonction du type de minerai et de type de gisement. La présence de cette eau est prise en compte dans la stœchiométrie. L'élimination de cette eau nécessite une plus grande énergie.

I-9. Les applications de MnO₂

L'oxyde de manganèse est le composé inorganique de formule MnO₂. Ce solide noirâtre ou brun se présente naturellement sous forme de pyrolusite minérale, le principal minerai de manganèse et un composant des tubercules de manganèse.

Le MnO₂ est principalement utilisé pour les piles sèches, telles que la pile alcaline et la pile zinc-carbone. Le MnO₂ est également utilisé comme pigment et comme précurseur d'autres composés du manganèse, comme le KMnO₄. Il est utilisé comme réactif en synthèse organique, par exemple pour l'oxydation d'alcools allyliques. MnO₂ dans l' α -polymorphe peut incorporer une variété d'atomes (ainsi que des molécules d'eau) dans les «tunnels» ou «canaux» entre les octaèdres d'oxyde de manganèse. La phase λ MnO₂ est une cathode possible pour les batteries lithium-ion.

L'application prédominante du MnO₂ fait partie des piles sèches : piles alcalines et piles dites Leclanché ou piles zinc-carbone. Environ 500 000 tonnes sont utilisées annuellement pour cette application.

D'autres applications industrielles comprennent l'utilisation de MnO₂ comme pigment inorganique dans la production de céramiques et de verre.

II. Les tensioactifs

Un tensioactif ou agent de surface ou surfactant (mot emprunté à l'anglais) est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile (qui retient les matières grasses) est apolaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) est polaire.

Ils permettent ainsi de solubiliser deux phases non miscibles, en interagissant avec l'une apolaire (c'est-à-dire lipophile donc hydrophobe), par sa partie hydrophobe ; tandis qu'avec l'autre phase qui est polaire, il interagira par sa partie hydrophile. [36]

II-1. Propriétés des tensioactifs :

Les propriétés des tensioactifs sont dues à leur structure amphiphile. Cette structure leur confère une affinité particulière pour les interfaces de type huile/eau et eau/huile et donc, par là même, leur donne la capacité d'abaisser l'énergie libre de ces interfaces. Ce phénomène est à la base de la stabilisation de systèmes dispersés.

En tant qu'agents émulsifiants, moussants, mouillants, dispersants ou stabilisants, on peut détailler leur action en trois points :

- ils facilitent la formation de gouttes en diminuant la tension de surface, car l'énergie nécessaire à leur formation est directement proportionnelle à cette tension de surface. Ils permettent également d'empêcher la recombinaison immédiate de gouttes nouvellement créées *via* l'effet Marangoni, ce qui rend possible l'émulsification ;
- ils stabilisent les gouttes formées en diminuant le gradient de pression au niveau de l'interface ;
- ils stabilisent les gouttes vis-à-vis de l'agrégation, en apportant des répulsions électrostatiques ou stériques entre les gouttes.

Un agent tensioactif est un corps qui, même utilisé en faible quantité, modifie de façon importante la tension superficielle, en particulier celle de l'eau. Ainsi, à l'exception des sels minéraux ou des bases (sauf l'ammoniac), la majorité des agents tensioactifs abaisse la tension superficielle de l'eau. Cependant pour connaître leur caractère hydrophile ou hydrophobe majoritaire, on peut raisonner sur la valeur de leur HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance, balance hydrophile/hydrophobe), qui estime numériquement cet équilibre entre partie lipophile et partie hydrophile.

Ces propriétés augmentent la toxicité propre de nombreux surfactants, notamment quand ils se retrouvent sur la peau (qu'ils rendent alors plus pénétrable par de nombreux toxiques²), dans l'eau ou à l'interface (biofilm éventuellement) air-eau³ d'où divers cas d'écotoxicité. En solution, les tensioactifs se placent de préférence à la surface du solvant, puis lorsqu'on augmente leur concentration, ils adoptent des configurations spatiales particulières appelées « micelles ».

Certains tensioactifs sont irritants, voire toxiques. Les tensioactifs non ioniques sont peu irritants, par contre, on les soupçonne d'interférer avec le système hormonal (disrupteurs endocriniens). [45]

II-2. Fonctions des tensioactifs :

Les tensioactifs sont parfois renommés selon la fonction qu'ils remplissent.

Les surfactants sont des composés amphiphiles, présentant à la fois des fractions :

- hydrophiles polaire : fréquemment une chaîne hydrocarbonée (un glucide, un acide carboxylique, un phosphate, un acide aminé, un peptide cyclique ou un alcool). La portion hydrophile de la molécule permet de distinguer quatre types de groupe : cationique, anionique, amphotère zwitterionique et non ionique ;

- hydrophobes apolaire : apparaît sous de nombreuses variantes (acides gras saturés, insaturés ou hydroxylés). Elle influe sur la chimie du biosurfactant par son groupe aromatique, son nombre de carbones ou son degré de ramification.[46]

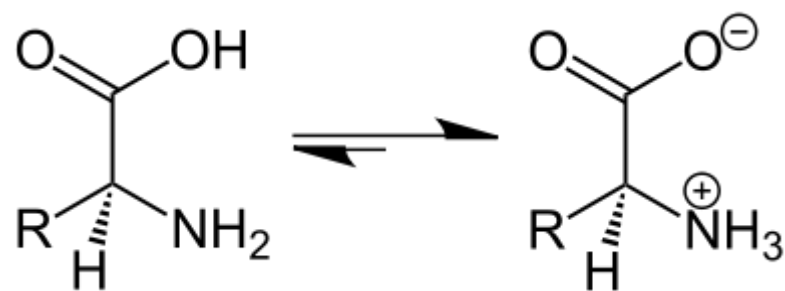


Figure I-6 : Un acide aminé dans sa forme non ionisée (à gauche) et zwitterionique (à droite)

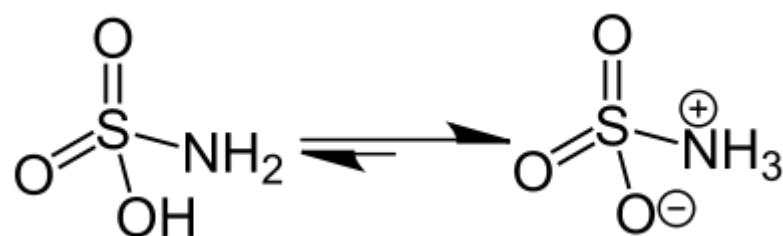


Figure I-7 : Un zwitterion

III. Classification des surfactants :

On distingue quatre types de composés tensioactifs organiques, regroupés selon la nature de la partie hydrophile :

1. Tensioactifs anioniques : leur partie hydrophile est chargée négativement ;
2. Tensioactifs cationiques : leur partie hydrophile est chargée positivement ;
3. Tensioactifs zwitterioniques ou amphotères : leur partie hydrophile comporte une charge positive et une charge négative, la charge globale est nulle ;
4. Tensioactifs non ioniques : la molécule ne comporte aucune charge nette

III-1. Tensioactifs anioniques :

Les tensioactifs anioniques libèrent une charge négative (anion) en solution aqueuse. Ils ont une balance hydrophile/lipophile (HLB) relativement élevée (8 à 18) car ils ont une tendance hydrophile plus marquée. Ils orientent l'émulsion dans le sens H/E, Huile/Eau (si $HLB > 18$ alors détergent).

Parmi ce type de tensioactifs, on peut citer les savons, qui sont des sels d'acides gras, de formule générale $RCOOM$ (R = longue chaîne hydrocarbonée, M = un métal, un alcalin ou une base organique). Selon la nature du groupe M, on distingue les savons alcalins (savons de Na^+ , K^+ , NH_4^+), les savons métalliques (de calcium surtout) et les savons organiques (savon de triéthanolamine par exemple, dont le stéarate de triéthanolamine). On retrouve aussi des dérivés sulfatés (exemples : laureth sulfate de sodium, laurylsulfate de sodium et laurylsulfate de triéthanolamine), très utilisés comme agents émulsionnants ou moussants, et des dérivés sulfonés (exemple : dioctylsufosuccinate de sodium) souvent caractérisés par un fort pouvoir mouillant. Il y a aussi les

lipoaminoacides, qui ont une grande similitude avec les lipoaminoacides présents dans l'épiderme, ce qui en fait des tensioactifs « physiologiques », utilisés dans les crèmes, dentifrices, lotions capillaires.

Ils ne sont pas compatibles avec les tensioactifs cationiques.

III-2. Tensioactifs cationiques :

Les tensioactifs cationiques libèrent une charge positive (cation) en solution aqueuse. Ce sont généralement des produits azotés (avec un atome d'azote chargé positivement). On peut notamment citer les sels d'ammonium quaternaire : sels d'alkyltriméthyl ammonium (bromure d'alkyltriméthyl ammonium), sels d'alkylbenzyldiméthyl ammonium (exemple : chlorure de benzalkonium). Ils ont des propriétés bactériostatiques et émulsifiantes. Ils ont une affinité avec la kératine de la peau ou des cheveux, car chargée négativement ; ils se combinent avec elle pour former un film lisse.

On les utilise dans les après-shampooing, les antipelliculaires, certaines teintures, les déodorants. C'est le produit actif des assouplissants textiles en feuilles et liquides (Bounce, Fleecy, etc.). Ils s'adsorbent à la surface des tissus, les chargeant négativement, réduisant les forces électrostatiques présentes, et par là l'électricité statique présente. Ils rendent les tissus plus souples. Ils sont irritants pour la muqueuse oculaire.

Ils ne sont pas compatibles avec les tensioactifs anioniques.

III-3. Tensioactifs zwitterioniques ou amphotères :

Les tensioactifs amphotères contiennent à la fois des groupes acides et basiques. En conséquence, suivant le pH du milieu où ils se trouvent, ils libèrent un ion positif ou un ion négatif :

- en pH basique, ils se comportent comme des tensioactifs anioniques ;
- en pH acide, ils se comportent comme des tensioactifs cationiques.

Les tensioactifs amphotères ont une HLB élevée.

Il existe différentes classes chimiques de tensioactifs amphotères. On peut notamment citer :

- la bétaine de cocamidopropyle qui contient un groupe ammonium quaternaire et un groupe acide carboxylique (utilisée comme agent moussant) ;
- les dérivés de l'imidazoline (moussants et antiseptiques bien tolérés par la peau et les muqueuses, dont la muqueuse oculaire) ;
- les polypeptides, peu irritants pour la peau (utilisés dans les shampooings, crèmes, laits démaquillants, etc.) ;

Ils sont compatibles avec les autres tensioactifs.

III-4. Tensioactifs non anioniques

Leur molécule ne comporte aucune charge nette (ne s'ionise pas dans l'eau). Ils peuvent être classés en fonction de la nature de la liaison entre les parties hydrophile et hydrophobe de la molécule.

Les tensioactifs non ioniques sont généralement compatibles avec les autres tensioactifs.

III-5. Tensioactifs à liaison ester (R-CO-O-R')

On peut citer les esters de glycol (exemple : stéarate de glycol), les esters de glycérol (exemple : monostéarate de glycérol (**en**), utilisé comme émulsionnant), les esters de polyoxyéthylèneglycol (obtenus par action d'oxyde d'éthylène sur un acide gras ou un mélange d'acides gras), les esters de sorbitane, mais surtout les esters de sorbitane polyoxy éthyléniques, plus couramment appelés « Tweens » (nom de marque) ou polysorbates.

Un agent tensioactif non ionique connu et très fréquemment utilisé en chimie et en biologie est le Tween (Tween 20, 60, 80, etc.) ou ester de sorbitane, mais on utilise aussi des esters de saccharose. Ces membres de la famille des esters de sucre sont constitués d'un groupe osidique hydrophile et d'une chaîne grasse hydrophobe. Les esters de sucre ont plusieurs avantages en tant que tensioactifs :

- matières premières peu coûteuses et renouvelables ;
- biodégradabilité complète en aérobiose et en anaérobiose ;
- molécules ne présentant ni toxicité ni caractère irritant ;
- absence de goût et d'odeur ;
- molécule non ionique ;
- large gamme de structures disponibles.

III-6. . Tensioactifs à liaison éther (R-O-R')

Exemple : les éthers d'alcools gras et de polyoxyéthylèneglycol, utilisés comme émulsionnants.

III-7. Tensioactifs à liaison amide (R-CO-NH-R')

Exemple : Comperlan, qui a des propriétés moussantes, émulsionnantes, détergentes, épaississantes.

Références bibliographiques

- [1] ERAMET. Au cœur de l'évolution du monde industriel. Document de référence, 2011.
- [2] Louis Troost, Traité élémentaire de chimie, 6^e édition, Paris, 1880
- [3] V.M.Burns.R.G.Burns Manganèse Dioxyde Symposium.Vol.1(Cleveland) ,p 306,(1975).
- [4] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, C. J. Howad, Austral. J. Chem., 1993, 46, 939.
- [5] P.M.de Wolff Acta. Cryst 12(1959)341.
- [6] T. N. Anderson, Modern Aspects of Electrochemistry. No. 30 édité par R. E. White, B. E. Conway, J. O. M. Bockris, Plenum Press, New York, (1996)
- [7] C. M. Julien, M. Massot, Proceedings of the International Workshop, Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing, 2004, Sofia, Bulgaria.
- [8]A.D.Wadslcy Aeta Cryst,6, 433, (1963).
- [9]V.M.Burns, R.G.Bunis, W.K.Zwickr.ManganèseDioxydeSymposium,Vol 1,(Cleveland),p 288,(1975).
- [10] B. Mukherjee, Miner. Mag., 1965, 35, 643.
- [11] S. Turner, J. E. Post, Am. Miner., 1988, 73, 1055 -1061.
- [12]A.M.Bystrom Acta Cryst,4,469,(1951),
- [13] J.Brenel, A.Grund,C.R.Acad,Sc.Paris,240,1210n.(1955).
- [14] J.CHunter, J.SolidSllle Chem, 39,142, (1981).
- [15] K.J. Takahashi et A. Kazawa. J. Metals 22(1970)64).
- [16] M. Fleischmann et R. Thirsk J. Electrochem. Soc. Japan 28 (1960) 175.
- [17] Séance. Acad.sci. 231 (1950)543.
- [18] R.M. McKenzie Miner. Mag 38 (1971)493.
- [19] M. Beley et J. BrenetElectrochem.Acta 18(1973)1003.
- [20] V.O. Glemser Ber.Disch.Chem.Ges. 72(1939)1879.
- [21] J.B. Femandes, B.D. Desai et V.N.K. Dalal .J.Power Sources .15(1985)209.
- [22] K.J.Takahashi.Electrochem.Acta .26(1981)1467.
- [23] D. Glouer, B. Schumm et Kazawa. Measurements on battery materials. Ed. International Battery Material Association, Atlanta, Georgia .1988.
- [24] J. Chevillot, J. BrenetSchweisser Arch. (1966) p.10.
- [25] E.PreislerJ.Appl.Electrochem. 6(1971)311
- [26] J. Brenet, P. Faber J.Power Sources 19(1979)203
- [27] J.Colman, Trans. Eiectroch. Soc, 90, 545, (1946).
- [28] P. Zoltowski, D. M. Drazic, L. Vorkapic, J. Appl. Electrochem., 3, 271 (1973).
- [29] B. Klápště, J. Vondrák, J. Velická, Electrochim. Acta, 47, 2365 (2002).
- [30] J. Vondrák, B. Klápště, J. Velická, M. Sedlaříková, R. Černý, J. Electrochem. Solids, 8,.44(2003).
- [31] L. Baleveski, J. Brenet, G. Coffier, PlanconC.R .Acad. Sci. Paris, 260(1965),106.
- [32] P. Ruetschi, J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 2737.
- [33] F.Tadjar. ThèseDoctorat, Grenoble (INPG) 1988.

- [34] W.M. Dose, S.W. Donne, *Materials Science and Engineering: B* 176 (2011) 1169-1177.
- [35] S. Rubio, T. Lacaze-Masmonteil, J. Bourbon et R. Ducroc, Les surfactants dans le tube digestif, *Archives de pédiatrie*, vol. 2, n° 1, janvier 1995, p. 79-84.
- [36] H. Walti, Surfactant naturel ou artificiel? Les arguments en faveur des surfactants naturels, *Archives de pédiatrie*, vol. 3, n° 2, février 1996, p. 165-175.
- [37] B. Escande, P. Kuhn, S. Rivera et J. Messer, Les déficits secondaires en surfactant, *Archives de pédiatrie*, vol. 11, n° 11, novembre 2004, p. 351-1, 359.
- [38] Evens Emmanuel, Khalil Hanna, Christine Bazin, Gérard Keck, Bernard Clément et Yves Perrodin, Fate of glutaraldehyde in hospital wastewater and combined effects of glutaraldehyde and surfactants on aquatic organisms, *Environment International*, vol. 31, n° 3, avril 2005, p. 399-406.
- [39] S. Gillot, S. Capela et A. Hédut, Effect of horizontal flow on oxygen transfer in clean water and in clean water with surfactants, *Water Research*, vol. 34, n° 2, février 2000, p. 678-683.
- [40] Clotilde Boillot et Yves Perrodin, Joint-action ecotoxicity of binary mixtures of glutaraldehyde and surfactants used in hospitals: Use of the Toxicity Index model and isoblogram representation, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 71, n° 1, septembre 2008, p. 252-259.
- [41] Hisao Hidaka, Shinya Yamada, Shinichi Suenaga, Jincal Zhao, Nick Serpone et Ezio Pelizzetti, Photodegradation of surfactants: Part vi complete photocatalytic degradation of anionic, cationic and nonionic surfactants in aqueous semiconductor dispersions, *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 59, n° 3, 15 avril 1990, p. 279-290 .
- [42] Robert Ernst, Christopher J. Gonzales et Joseph Arditti, Biological effects of surfactants: Part 6—effects of anionic, non-ionic and amphoteric surfactants on a green alga (*Chlamydomonas*), *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological*, vol. 31, n° 3, 1983, p. 159-175 .
- [43] Watanabe. H et Tanaka. H. (1978), A Nonionic Surfactant as a New Solvent for Liquid-Liquid Extraction of Zinc (II) with 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol, *Talanta*, 25, 585-589.
- [44] Abe. M., Kubota. T., Uchiyama. H. et Ogino. K. (1989), Solubilization of oleyl alcohol by pure and mixtures of surfactants, *Colloid Polym. Sci.*, 257, 365-370.
- [45] Gullickson N.D., Scamehorn J.F. et Harwell J.H. (1989), Liquid-Coacervate Extraction, in *Surfactant-Based Separation Processes*, éd. Scamehorn, J.F. et Harwell, J.H., *Surfactant Science Series*, vol. 33, Marcel Dekker, New York, 139-153.
- [46] Jean-Louis Salager, Surfactifs en solution aqueuse [archive] [PDF], Cahier FIRP n° F201-A, version 2 (1993).
- [47] Tohru Saitoh et Willie L. Hinze, Use of surfactant-mediated phase separation (cloud point extraction) with affinity ligands for the extraction of hydrophilic proteins, DOI 10.1016/0039-9140(94)00227-J, vol. 42, n° 1, 1995, p. 119-127.

CHAPITRE II

DISPOSITIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTAUX UTILISES

CHAPITRE II

DISPOSITIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTAUX UTILISES

Dans ce chapitre sont décrites les dispositifs et techniques expérimentales utilisées dans notre étude. Puisque notre étude concerne le bioxyde de manganèse et le zinc des piles usagées, nous avons jugé utile de donner le plus d'informations sur le matériel, les dispositifs et les techniques utilisées. Pour la partie électrochimique, seront décrites les différentes électrodes de travail, auxiliaire ou de référence. Nous tenterons de décrire le principe théorique de chaque technique expérimentale utilisée qu'elle soit d'ordre électrochimique tel que la voltamétrie, la chronopotentiométrie, le titrage galvanostatique différentielle et la spectroscopie d'impédance électrochimique ou de caractérisation telle que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et l'analyse thermogravimétrique.

II. 1. Cellule de mesure et électrodes :

Les dispositifs électrochimiques utilisés lors de nos études sont de deux types. Dans les deux cas, ils utilisent un potentiostat-galvanostat type Voltalab PGZ301 relié à une cellule. La première cellule est en verre PYREX à double paroi, munie d'un couver à quatre orifices. Un orifice pour le barbotage de l'azote pour désaérer la solution. Les trois autres orifices permettent l'entrée des électrodes nécessaires : électrode de travail, électrode de référence et la contre électrode (électrode auxiliaire). Le schéma du dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure II-1.

. Toutes nos études ont été menées à température ambiante.

Le potentiostat-galvanostat type Voltalab PGZ301 est piloté par un ordinateur pour le tracé et l'enregistrement des courbes.

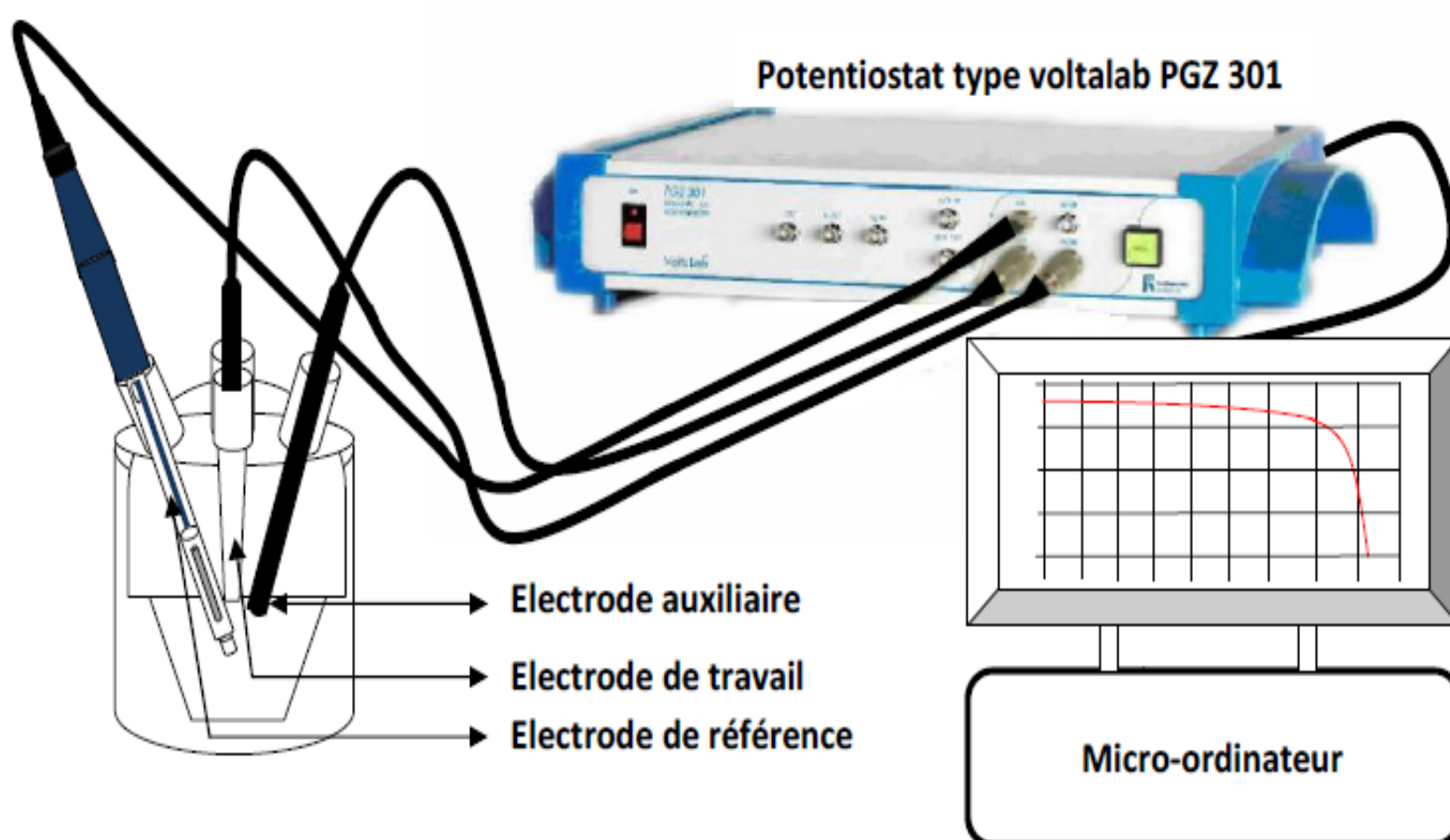


Figure II-1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des études électrochimiques

- L'électrode de référence est du type Hg /HgO/OH⁻ pour l'étude en milieu basique KOH.
- L'Électrode de référence au calomel saturé (ECS), Hg/Hg₂Cl₂/Cl⁻, est utilisée lors du dépôt MnO₂.
- L'Électrode auxiliaire est une plaque de platine de un centimètre carré de surface.
- L'électrode de travail varie d'une étude à une autre. C'est une soit une électrode de platine pour la synthèse par voie électrochimique de la variété γMnO₂, soit un mélange de poudre de MnO₂ et du noir d'acétylène en contact avec un crayon de graphite lors des études des variétés α et β comme il est illustré sur la figure II-1, soit une électrode à base ITO pour le dépôt des couches minces de MnO₂.

notation:	Hg Hg ₂ Cl ₂ (chlorure mercureux)
demi équation:	Hg ₂ Cl _{2(s)} + e ⁻ ⇌ Hg _(L) + Cl ⁻
potentiel standard:	E ⁰ = + 0,268 V
potentiel d'électrode:	E (KCl saturé) = + 0,241 V
dessin:	

Figure II-2 : Électrode de référence au calomel saturé.

II .2. Méthodes électrochimiques utilisées :

II .2 .1 Principe de la voltamétrie cyclique [1] :

La voltamétrie cyclique est la mesure des variations du courant en fonction de la tension appliquée dans une cellule électrochimique. Le tracé des courbes obtenues sont caractéristiques de la solution électrolytique contenu dans cette cellule. Elles peuvent donc être utilisées à des fins d'analyses pour déterminer la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles présentes, le coefficient de diffusion, la réversibilité ou pas des systèmes électrochimiques en solution. Les principales grandeurs d'un voltamogramme cyclique sont :

I_{pa}, I_{pc} : courants de pics anodique et cathodique.

E_{pa}, E_{pc} : potentiels de pics anodique et cathodique.

E_{pa/2}, E_{pc/2} : potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

ΔE_p : différence de potentiel ente E_{pa} et E_{pc}.

L'allure d'un voltampérogramme est représentée sur la figure II-3

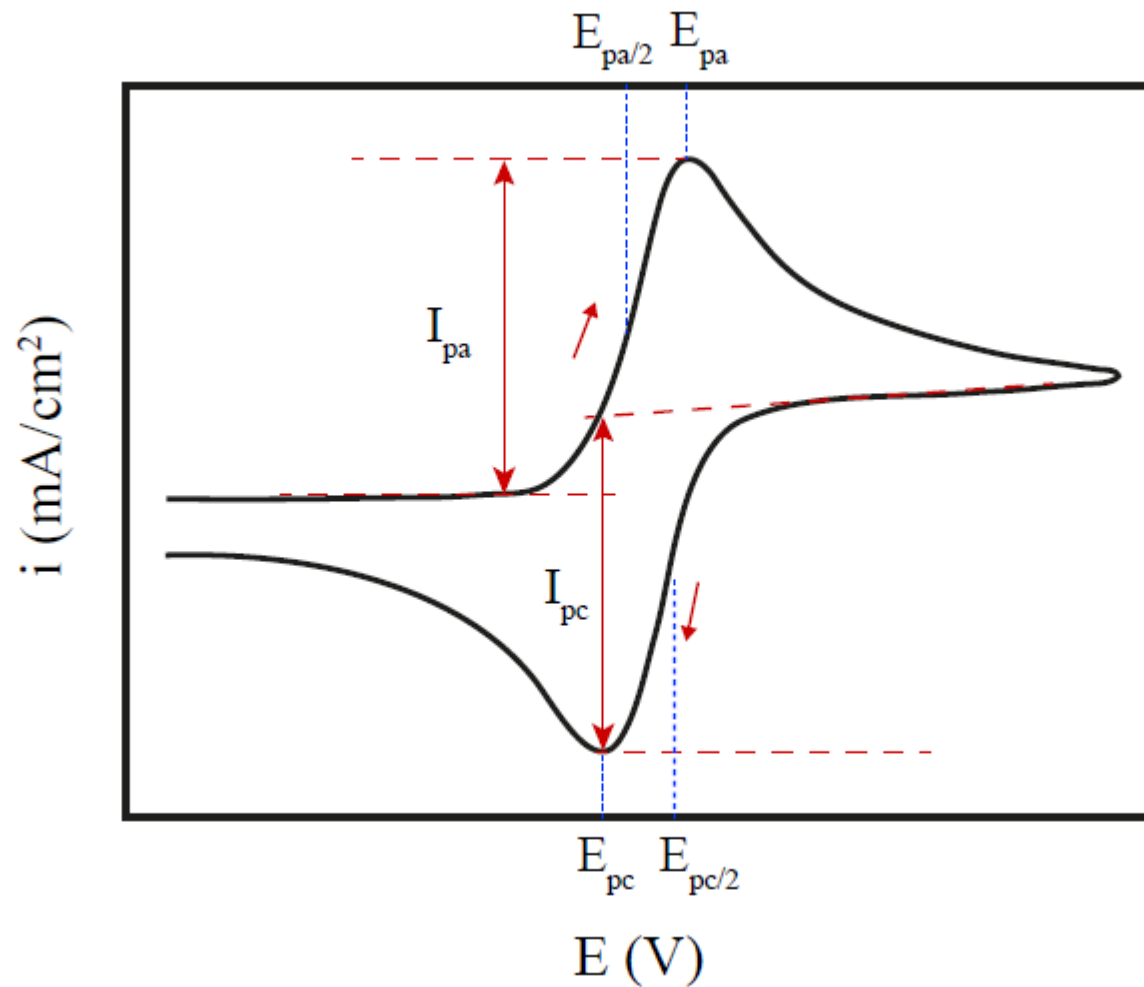


Figure II-3 : Allure d'un voltampérogramme cyclique

a). Expressions mathématiques des courants et des potentiels de pic dans un transfert de charge [2] :

1- Lors d'une cinétique de transfert électronique rapide (réversible) comparée à celle de diffusion du réactif, le courant de pic est donné par l'expression suivante :

$$I_p = 0,269 n^{3/2} D_{ox}^{1/2} C_{ox} V^{1/2} \quad (II.1)$$

Et le potentiel de pic est donné par l'expression :

$$E_p = E_{1/2} - 0,029/n \quad (II.2)$$

La différence des potentiels de pic de réduction et d'oxydation est exprimée par :

$$(E_p - E_p) = 0,059/n \quad \text{à } 25 \text{ C} \quad (II.3)$$

2- Dans le cas de la cinétique de transfert électronique semi rapide, le courant est donné par la relation :

$$I_p = 0,269 n^{3/2} D_{ox}^{1/2} C_{ox} K_s V^{1/2} \quad (II.4)$$

3- Quand la cinétique de transfert électronique est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_p = 0,269 A(n\alpha)^{1/2} D_{ox}^{1/2} C_{ox} V^{1/2} \quad (II.5)$$

D: coefficient de diffusion de l'espèce réactive (cm^2/s) ox.

C : concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte (mole/cm^3).

n : nombre total d'électrons transférés v : vitesse de balayage (V/s).

A : surface de l'électrode (cm^2) I : intensité du courant.

du pic (A) p

α : coefficient de transfert de charge

K : constante de vitesse. s

II .1 .2 Chronoampérométrie :

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et on mesure le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [3] Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique) [4 ,5]

$$i = 0,5nFC \left(\frac{\pi D}{\tau}\right)^{1/2} \quad (\text{II.6})$$

Avec :

- i : Densité du courant appliquée (A/cm^2).
- n : Nombre d'électrons d'échange.
- F : Constante de Faraday (96500 C/mol).
- D : Coefficient de diffusion (cm^2/s).
- C : Concentration (mol/cm^3).
- t : Temps (s).

La courbe de variation courant-temps pour la germination tridimensionnelle (figure II. 4) comprend trois zones distinctes [6 ,7] :

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

Zone 2 : Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.

Zone 3 : Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

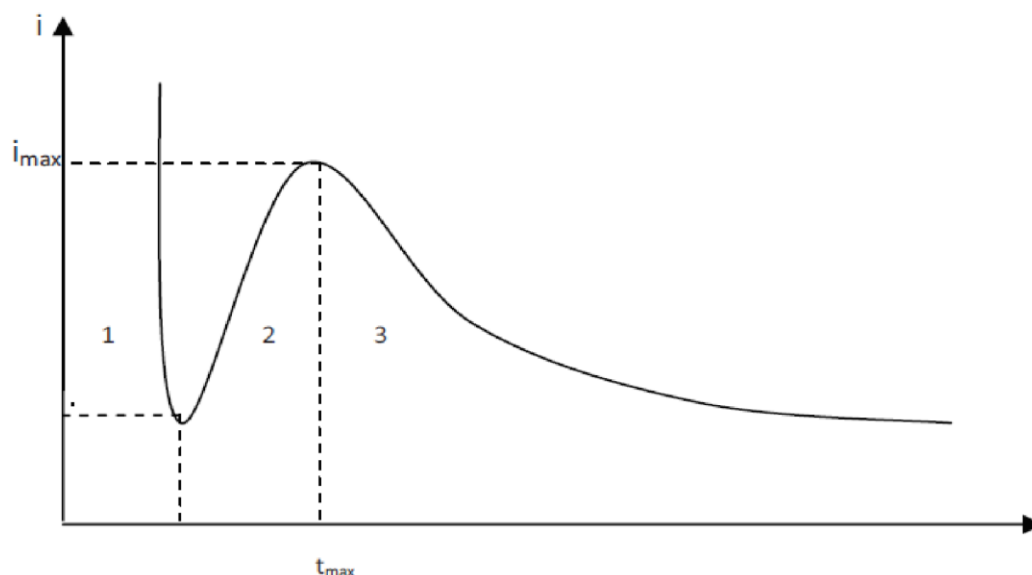


Figure II-4 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D)

Par cette méthode on peut déterminer le type de germination (nucléation). Si on a une nucléation instantanée, le courant est fonction linéaire de $t^{1/2}$; pour une nucléation progressive, le courant est fonction de $t^{2/3}$. La méthode est aussi utilisée pour obtenir des informations sur le dégagement de l'hydrogène ainsi que sur le dépôt métallique.

II .1 .3. La Chronopotentiometrie :

Cette technique consiste à imposer courant constant et à suivre la variation de

Potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps. Cette variation de potentiel est liée au changement de concentration de l'espèce étudiée au niveau de l'électrode. Un temps de transition τ est déterminé, il est égal au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive devienne nulle au voisinage de l'électrode.

Cette méthode permet d'évaluer le nombre de réaction se produisant à l'électrode de travail. En effet, chaque plateau observé correspond à une réaction. Si la diffusion des ions est linéaire et si le temps pendant lequel l'intensité est imposée est suffisamment court pour négliger la diffusion des ions du sein de la solution vers la couche de diffusion, le temps de transition τ est relié à la densité de courant par la loi de Sand :

$$\frac{i\sqrt{\tau}}{c} = 0,5 \times \pi^{0,5} nFD^{0,5} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

i la densité de courant (A m^{-2}) et τ le temps de transition (s)

Lorsque cette relation est vérifiée, la limitation de la réaction par la diffusion est démontrée et permet le calcul du coefficient de diffusion. Conformément à la théorie de Berzins et Delahay pour des

espèces réduites solubles, si le sens du courant est inversé au bout d'un temps ($\tau < t < 1,2 \tau$), le temps de transition en retour τ_r vaut :

$$\tau_r = 0,33 \times \tau \quad (\text{II.8})$$

En revanche, si l'espèce réduite est insoluble, le temps de transition retour vaut alors:

$$\tau = \tau_r \quad (\text{II.9})$$

Il est donc également possible de déterminer par la chronopotentiométrie à inversion de courant la nature de l'espèce réduite à l'électrode [8].

II.1.4. Technique d'analyse différentielle GITT (Galvanostatique Intermittent Technique Titration) :

La technique de titration galvanostatiquedifférentielle consiste à imposer un courant pendant un temps déterminé puis à laisser l'électrode relaxer pendant une durée déterminée. Cette opération est répétée plusieurs fois pour obtenir plusieurs cycles décharge-repos d'où son appellation titrage différentielle. L'exploitation de la courbe obtenue par l'utilisation de la loi de Faraday permet de tracer l'évolution du potentiel d'équilibre en fonction du taux d'insertion. La méthode GITT a été utilisée pour la première fois par Yazami et Touzain pour déterminer le coefficient de diffusion du lithium dans le graphite [9]

Mode de calcul de D_{H^+} [9] :

Si on considère la réaction d'ATLUNG, elle revient à une occupation des sites libres de la structure hôte selon l'équation (1) :



L'application du courant I provoque une variation de la concentration selon :

$$[H^+] = [H^+]_0 + \frac{2I\sqrt{t}}{SF\sqrt{\pi D}} \quad (\text{II.11})$$

$[H^+]_0$ Étant la concentration initiale en protons dans la variété de MnO_2 étudiée.

L'équation différentielle est la suivante :

La décharge sous courant (I) pendant un temps (t) d'une masse (m) de MnO₂ et de masse molaire (M) provoque une variation de profondeur de décharge selon :

$$dX = \frac{2I}{F} \cdot \frac{M}{m} \quad (\text{II.12})$$

Cette variation liée à la variation de la concentration inter faciale en proton par :

$$dX = V_m \cdot d[H^+] \quad (\text{II.13})$$

V_m étant le volume molaire de MnO₂ De (5), la relation (3) devient :

$$\frac{dX}{d\sqrt{t}} = \frac{2IV_m}{SF\sqrt{\pi D}} \quad (\text{II.14})$$

La variation de la tension d'électrode sous courant est :

$$\frac{dE_{i=0}}{d\sqrt{t}} = \left(\frac{dE_{i=0}}{dX} \right) \cdot \left(\frac{dX}{d\sqrt{t}} \right) \quad (\text{II.15})$$

Les valeurs de $\left(\frac{dE_{i=0}}{d\sqrt{t}} \right)$ et de $\left(\frac{dE_{i=0}}{dX} \right)$ sont déterminées à partir de la courbe de décharge

E=f(t) et de la courbe de titrage intermittent E_{i=0} =f(X) respectivement.

Ces deux déterminations conduisent à celle du coefficient de diffusion de H⁺ dans le réseau de MnO₂ étudié selon :

$$S\sqrt{D} = \frac{\left(\frac{2IV_m}{F\sqrt{\pi}} \right) \cdot \left(\frac{dE_{i=0}}{dX} \right)}{\left(\frac{dE_{i=0}}{d\sqrt{t}} \right)} \quad (\text{II.16})$$

$$D = \frac{4I^2 V_m^2}{n^2 F^2 \pi S^2} \cdot \frac{\left(\frac{dE}{dX} \right)^2}{\left(\frac{dE}{d\sqrt{t}} \right)^2} \quad (\text{II.17})$$

I : courant (courant de décharge) (A)

t : Temps du passage du courant (S)

S : surface de l'électrode composite (cm²)

D : coefficient de diffusion (cm²/S)

II .1 .5.Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'impédance électrochimique est une technique non stationnaire reposant sur la mesure d'une fonction de transfert, suite à une perturbation de faible amplitude du système électrode/solution. Les

systèmes électrochimiques ne sont généralement ni linéaires ni stationnaires. On ne peut donc mesurer leurs fonctions de transfert qu'en utilisant des signaux d'amplitude suffisamment faible d'un point de fonctionnement que l'on suppose quasi stationnaire pendant la durée de la mesure. Dans ces conditions, on peut admettre que le comportement du système est celui d'un système linéaire invariant dans le temps [10]. L'impédance électrochimique consiste à imposer à un potentiel constant de polarisation E_0 , un potentiel sinusoïdal $\Delta E(t)$ de faible amplitude et de fréquence donnée et à enregistrer la réponse en courant du système. Inversement, $\Delta I(t)$ peut être imposé au courant stationnaire I_0 et, dans ce cas, le potentiel est enregistré sur la figure II-5.

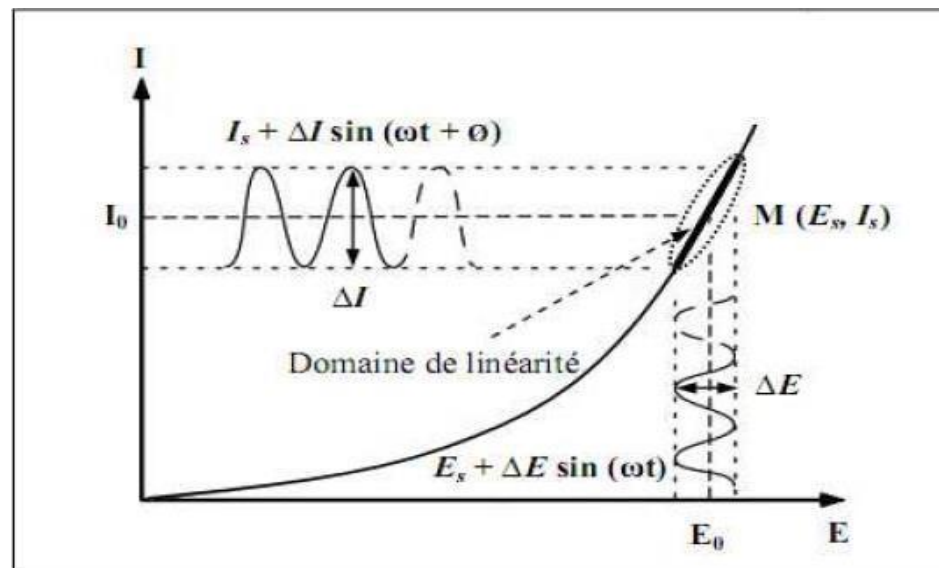


Figure II-5 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point stationnaire $P(E_s, I_s)$

Le choix du type de régulation (en potentiel ou en courant) dépend du système électrochimique et notamment de la forme de sa courbe courant-potentiel. Dans notre cas, nous avons opté pour une régulation en potentiel, en imposant une perturbation de la forme :

$$E(t) = E_0 + \Delta E \quad (t) \quad (\text{II.18})$$

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \cdot \sin(\omega t) \quad (\text{II.19})$$

Avec w : pulsation en rad.s^{-1} $w = 2\pi f$ où f est la fréquence en Hz

Si l'amplitude $|\Delta E|$ (indépendant de w) reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, alors la réponse en courant du système est :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \quad (\text{II.20})$$

$$\Delta I(t) = |\Delta I| \cdot \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{II.21})$$

Où φ : déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$

Il est à noter que $|\Delta I|$ dépend de w et que la réponse et la perturbation ont la même pulsation.

Les signaux $E(t)$ et $I(t)$ sont illustrés sur la figure II-6.

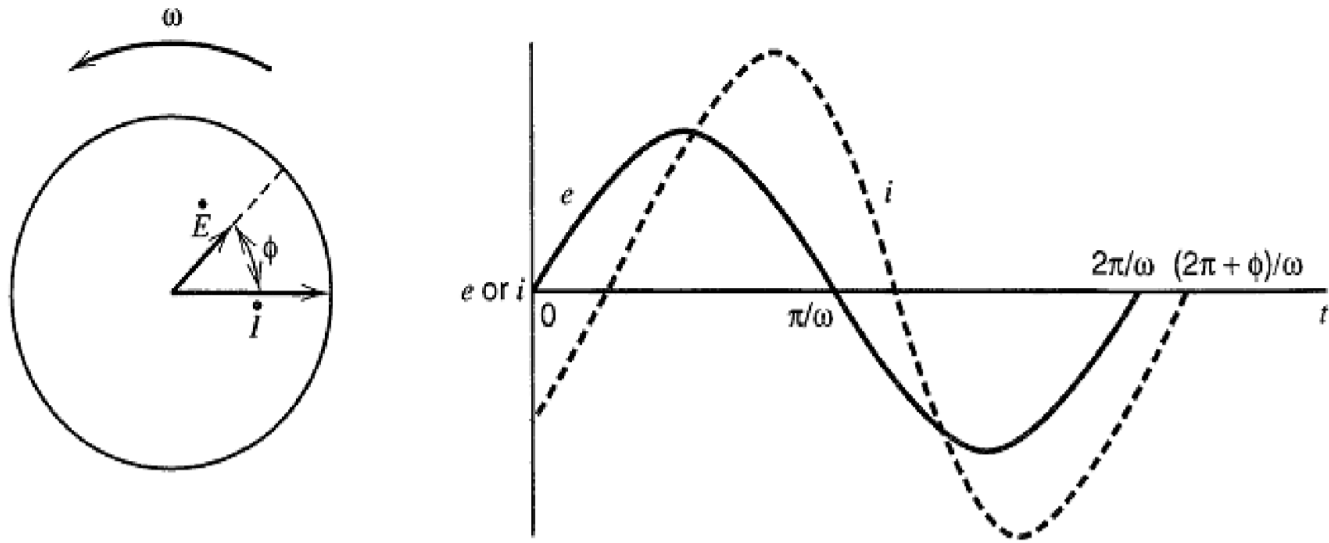


Figure II-6 : Représentation temporelle de la perturbation en potentiel et de la réponse en courant.

L'impédance électrochimique est une grandeur complexe $Z(w)$ qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \cdot \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \cdot \exp[j(\omega t - \varphi)]} = |Z| \cdot \exp(j\varphi) \quad (\text{II.22})$$

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{II.23})$$

Avec $j^2 = -1$

$|Z|$ étant le module de l'impédance, φ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire.

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

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad (\text{II.24})$$

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \quad (\text{II.25})$$

$$Z_r = |Z| \cos \varphi \quad (\text{II.26})$$

$$Z_j = |Z| \sin \varphi \quad (\text{II.27})$$

Z_r , Z_j ont pour unité l'Ohm [Ω]

L'impédance du système est ainsi déterminée dans une large gamme de fréquences (d'où le terme de spectroscopie d'impédance électrochimique).

L'impédance électrochimique peut être représentée de deux manières différentes.

Représenter l'impédance sous forme de diagrammes de Bode revient à tracer le logarithme décimal du module $|Z|$ et déphasage ϕ en fonction du logarithme décimal de la fréquence f , figure II-7.

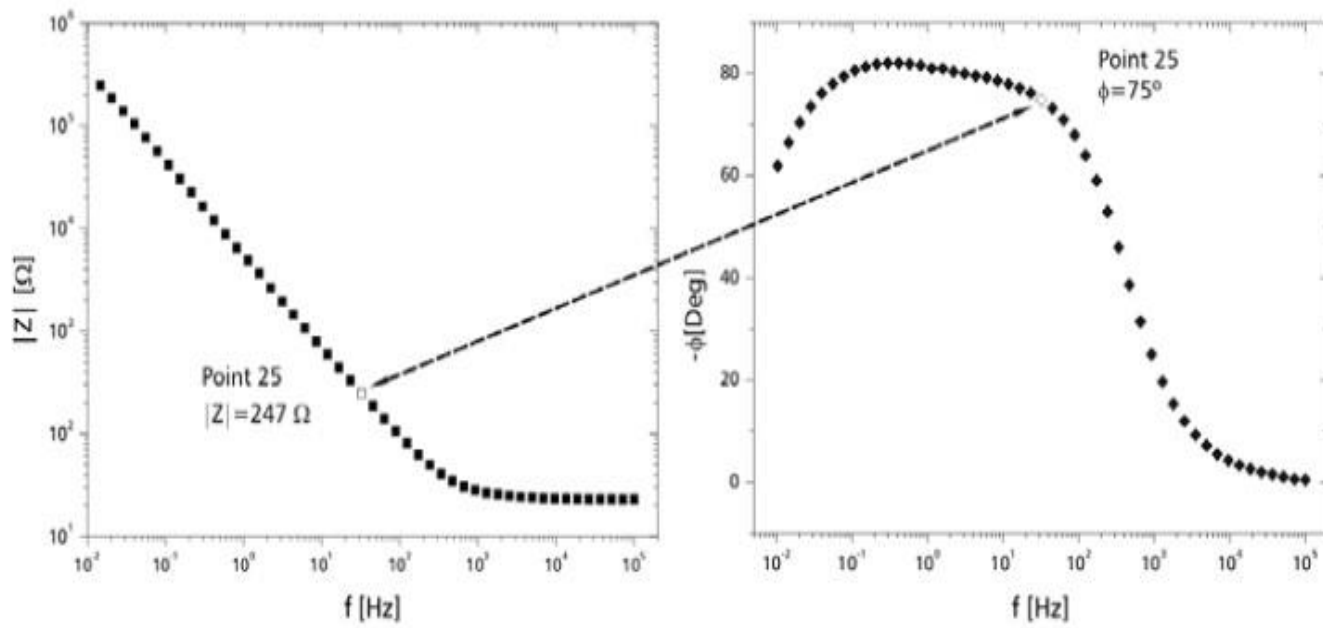


Figure II-7 : Diagramme de Bode

L'impédance peut être encore représentée dans le plan complexe par un vecteur dont les coordonnées cartésiennes sont $Z_r = \text{Re}[Z]$ et $-Z_j = -\text{Im}[Z]$ (dit diagramme de Nyquist).

Chaque point de diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. En, électrochimie, on préfère représenter $(-Z_j)$ en fonction de Z_r . La plupart des diagrammes s'inscrivent alors dans le quadrant supérieur droit du système de coordonnées figure II-8.

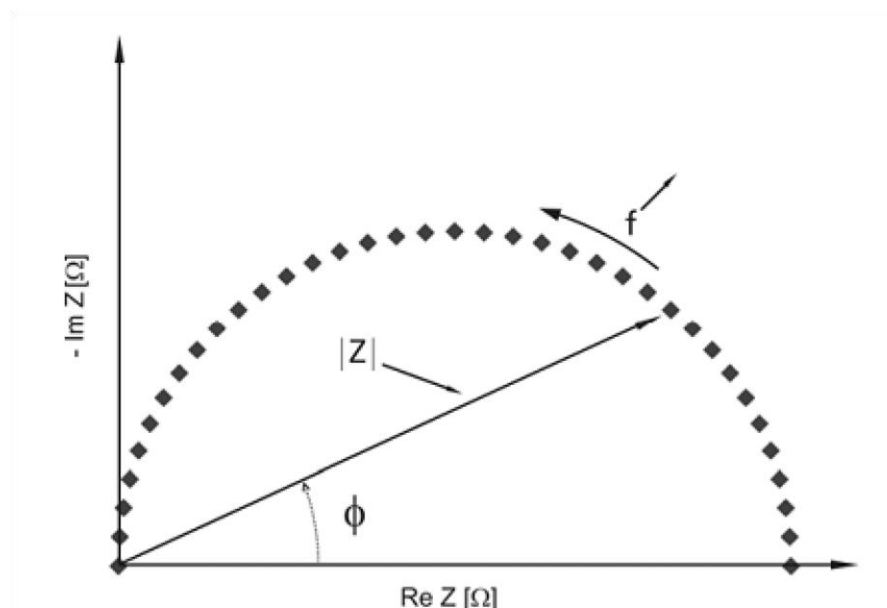


Figure II-8 : Diagramme de Nyquist

Références bibliographiques

- [1] L. NzogheMendome, Thèse de Doctorat, Université de Champagne-Ardenne, France (2007).
- [2] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie : Principes, méthodes et applications, Ed. Masson, Paris (1983).
- [3] B. TREMILLON, Electrochimie Analytique et Réaction en Solution, Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [4] C. M. A. BRETT, A. M. O. BRETT, Electrochemistry: Principles, Methods and Applications, Oxford University Press Inc, New York (1994).
- [5] Y. CASTRILLEJO, M. R. BERMEJO, A. I. BARRADO, R. PARDO, E. BARRADO, A. M. MARTINEZ, Electrochim. Acta. 50 (2005) 2047.
- [6] Y. CASTRILLEJO, M. R. BERMEJO, E. BARRADO, A.M. MARTINEZ, Electrochim. Acta.51 (2005), 1941.
- [7] R.B. HODJEAN, J. FARCY, et al., J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2083.
- [8] T. UCHINA, Y. MARIHAUA, H. IKUTA, J. Electrochem. Soc. 43 (1996) 2606.
- [9] Dwight. K, Menyuk. N (1960) Magnetic Properties of $MnSO_4$ and the Canted Spin Problem Phys. Rev. 119: 1470.
- [10] A.J.Bard, L.R. Faulkner; « Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications », Department of Chemistry and Biochemistry University of Texas Austin, USA (1976).
- [11] J. P. Eberhart, "Analyse Structurale et Chimique des Matériaux", Edition Dunod, Paris, France (1997).

CHAPITRE III
RESULTATS EXPERIMENTAUX, INTERPRETATIONS ET
DISCUSSIONS

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX, INTERPRETATIONS ET DISCUSSIONS

Le bioxyde de manganèse utilisé dans les piles salines est un mélange de plusieurs variétés. Ces dernières sont de type électrochimique, chimique ou naturel dénommées respectivement EMD (variété électrochimique), CMD (variété chimique) et NMD (Variété naturelle). Elles sont mélangées dans des proportions différentes qui dépendent du constructeur avec du noir d'acétylène, du chlorure d'ammonium et de chlorure de zinc. Le mélange global est appelé mase noire. Dans les piles usagées coexistent les différentes variétés de bioxyde dont une partie n'a pas réagi durant la décharge et une partie qui a réagi et qui conduit à divers produits de réactions de décharge dont le $MnOOH$, le $MnOH_2$, le $MnCl_2$ Etc.

Le but de notre travail consiste à déterminer l'effet des tensioactifs sur la réaction de dépôt de MnO_2 et ses propriétés électrochimiques.

III.1 Préparation des solutions :

Nous avons préparé quatre solutions :

Solution 1 : 50ml de $MnSO_4 \cdot H_2O + H_2SO_4$ (solution de référence)

Solution 2 : 50ml de $MnSO_4 \cdot H_2O + H_2SO_4 + 0.6g$ de tensioactif anionique à base de phosphate **T01**

Solution 3 : 50ml de $MnSO_4 \cdot H_2O + H_2SO_4 + 0.6g$ de tensioactif cationique à base de sulfate **T02**

Solution 4 : 50ml de $ZnCl_2$ (9%) + NH_4Cl (27%)

III.2. Mode expérimentale :

Dans nos expériences nous avons utilisé une cellule électrochimique à trois électrodes. Une électrode de carbone d'une surface de $0,628 \text{ cm}^2$ une contre-électrode en carbone de grande surface.

Le potentiel de l'électrode de travail est déterminé par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS) à température ambiante. Pour étudier l'influence des tensioactifs sur le mécanisme de déposition de MnO_2 , on a essayé d'utiliser plusieurs techniques :

Dans un premier temps on a déposé une couche de MnO_2 en cyclant l'électrode de travail (dix cycles) entre 500 et 1400mv/ECS avec une vitesse de 25 mV/s dans les solutions 1,2 et 3 respectivement. Puis on a mesuré le potentiel à l'abandon (OCP) dans chacune des trois solutions. Dans le cas de la solution 2 on a constaté que le dépôt par cette technique n'est pas adhérent c'est pourquoi nous avons utilisé deux autres méthodes à savoir : Dépôt à courant imposé d'une valeur $I=0,25mA$ et dépôt à potentiel imposé d'une valeur $e=1135mv$.

Dans un deuxième temps et pour chaque expérience, nous avons tracé la courbe d'impédance de chacune des électrodes en milieu Leclanché (solution 4) à $E=860mv$ (potentiel à l'abandon). Pour cela nous avons imposé au système une valeur d'amplitude de 10 mV en faisant varier la fréquence dans un domaine allant de 10 KHz à 100 mHz. Nous avons ensuite tracé les courbes de décharges en

imposant un courant cathodique d'une valeur de $-200 \mu\text{A}$ et déterminé les valeurs de la capacité électrochimique de chacune des électrodes MnO_2 .

III-3. Résultats expérimentaux et discussions

III-3.1. La voltamétrie cyclique :

Les résultats obtenus par la technique de la voltamétrie cyclique sont représentés sur les figures III-1, III-2 et III-3 respectivement pour les trois solutions 1,2 et 3. Pour les trois figures on enregistre un pic anodique à un potentiel de valeur $1,3 \text{ V}$ qui correspond à l'oxydation de Mn^{+2} en MnO_2 . En balayage retour on note la présence d'un pic cathodique à un potentiel de valeur $1,02 \text{ V}$ qui correspond à la réduction de MnO_2 en Mn^{+2} . On constate aussi que le pic anodique et le pic cathodique diminuent en fonction du nombre de cycle, ceci est probablement dû à la limitation du mécanisme de dépôt par l'épaisseur de la couche de MnO_2 .

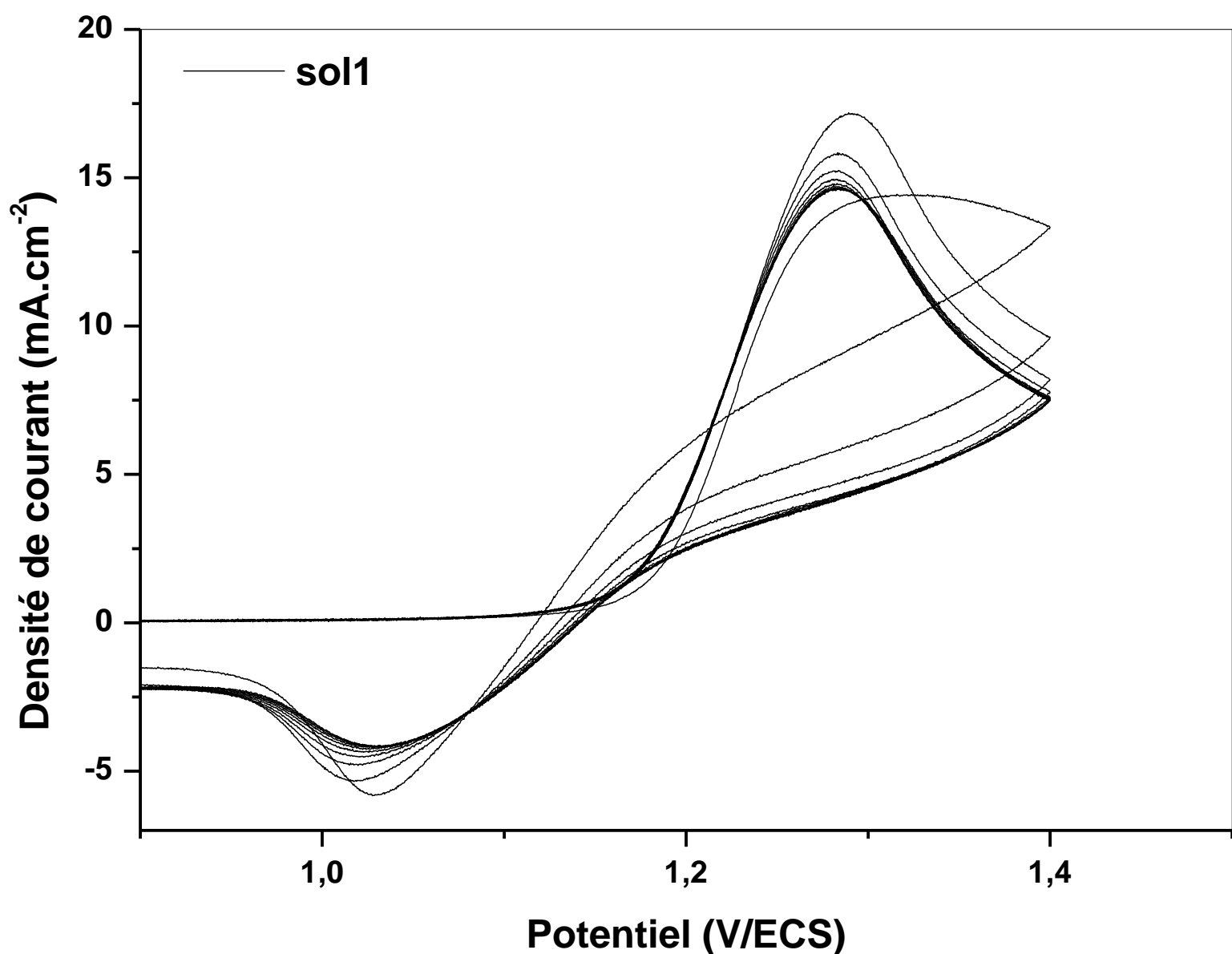


Figure III-1 : Courbes de voltamétrie cyclique de MnO_2 obtenu à partir de la solution1.

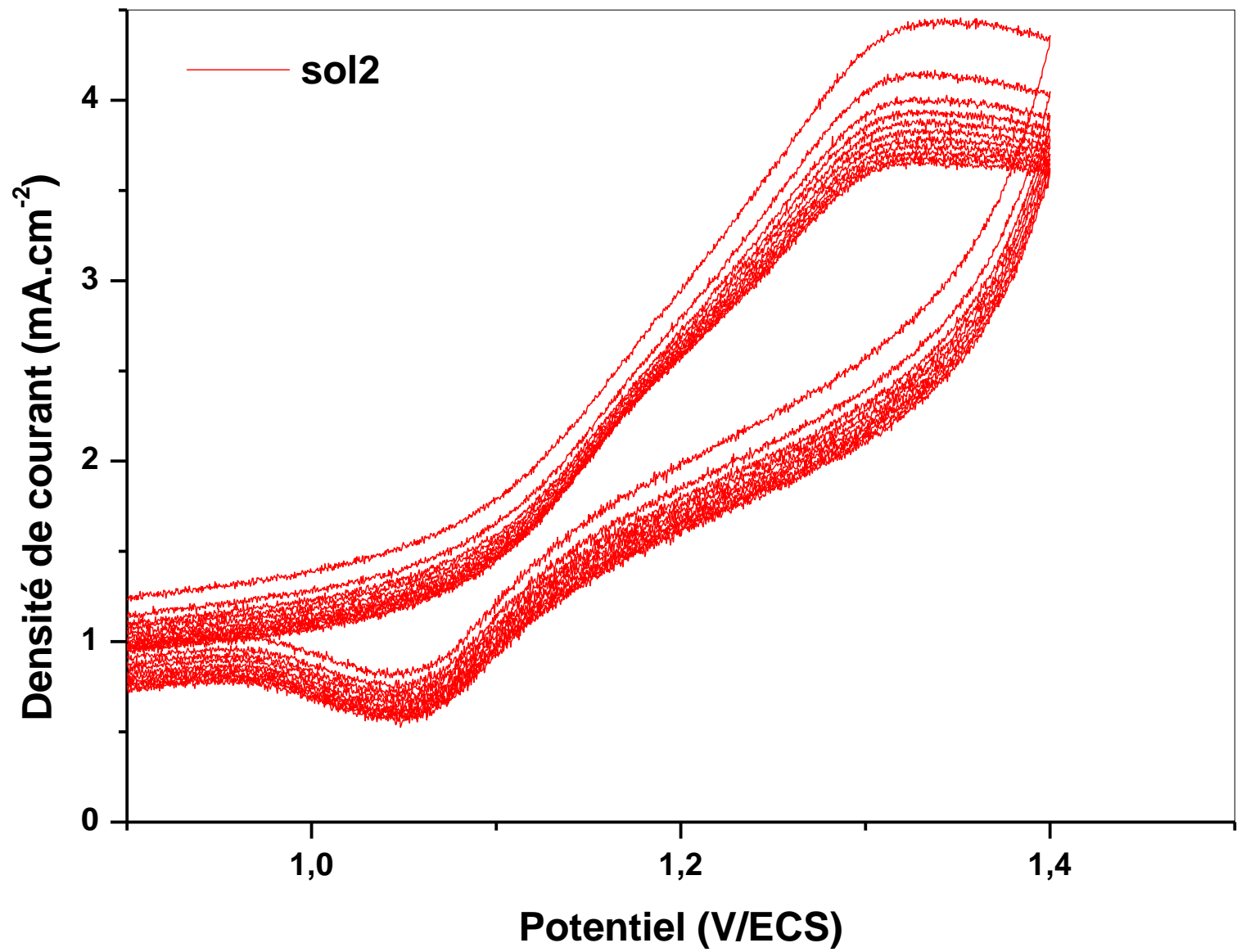


Figure III-2 : Courbes de voltamétrie cyclique de MnO₂ obtenu à partir de la solution2.

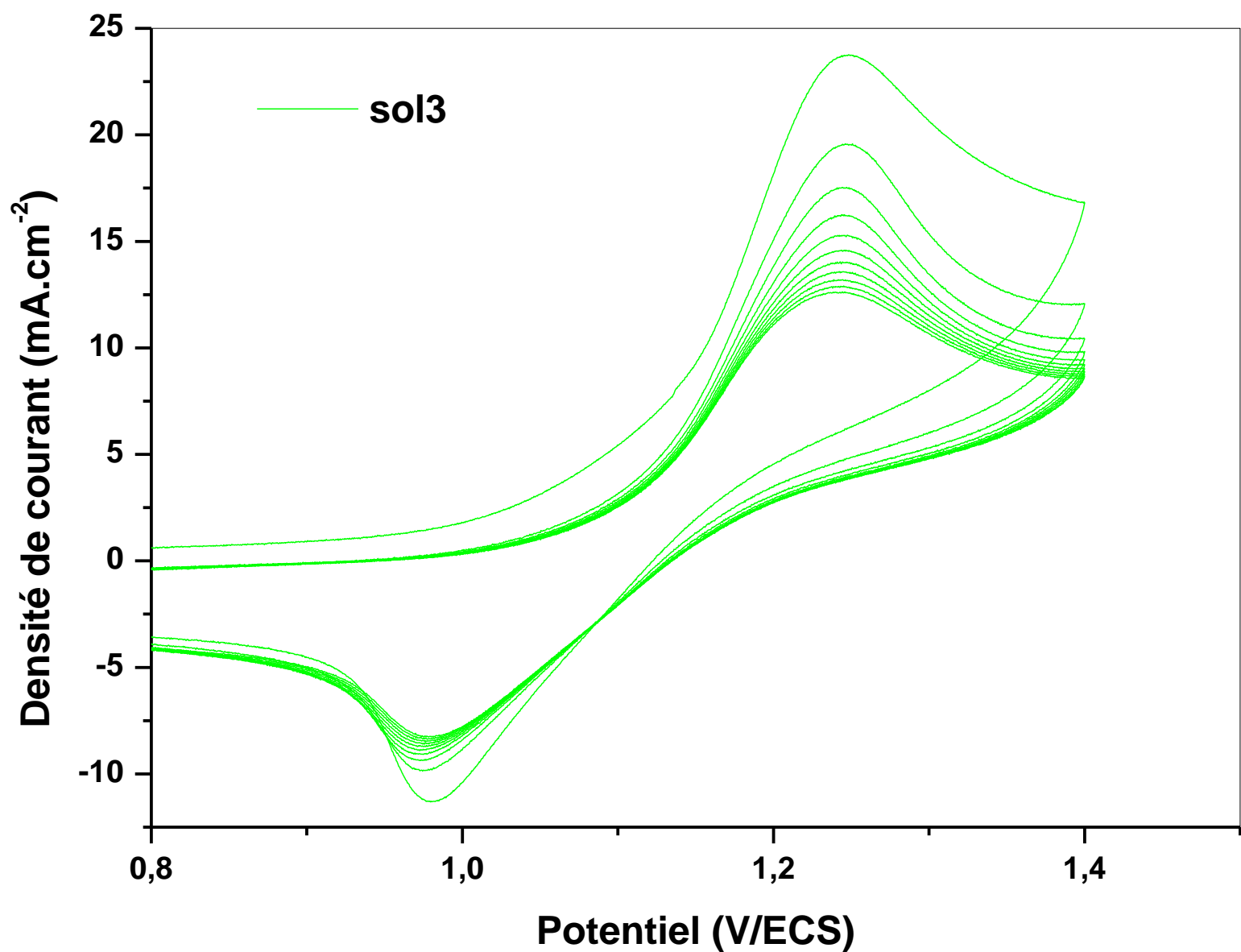


Figure III-3 : Courbes de voltamétrie cyclique de MnO₂ obtenu à partir de la solution3.

III-3.2. Mesure du potentiel à l'abandon :

Les résultats des mesures du potentiel à l'abandon des dépôts de MnO_2 obtenus dans les trois solutions ont montré dans le cas solutions 1 et 3 des valeurs sont stables avoisinants une valeur de 1.1V/ECS. Par contre le dépôt obtenu dans la solution 2 (voir **Figure III-4**) on note une valeur proche de 1.2V/ECS qui diminue progressivement au cours du temps. Ceci montre que le dépôt en présence du tensioactif T01 n'est pas adhérent à la surface de l'électrode de carbone. Ce qui explique la présence d'une poudre noire au fond de la cellule.

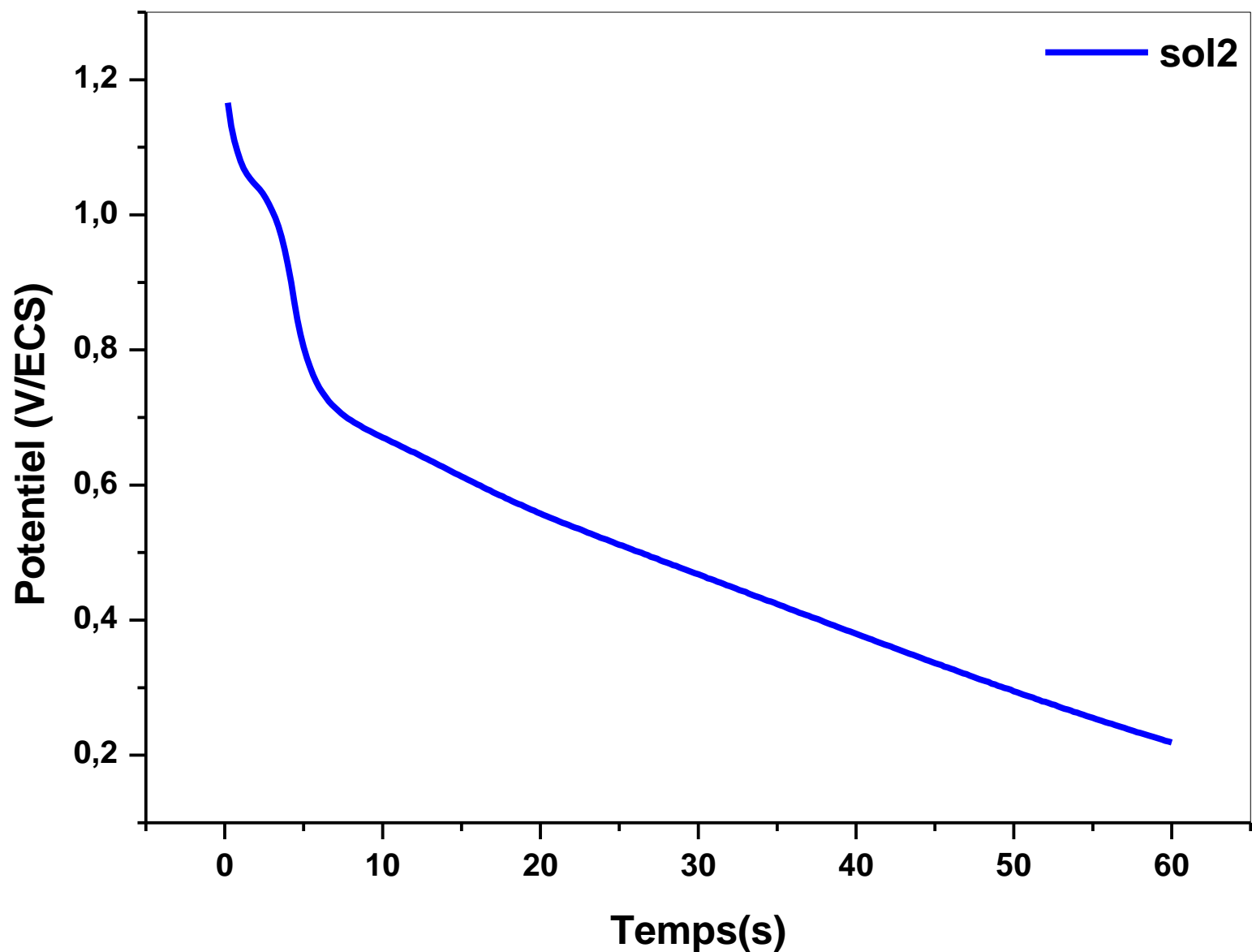


Figure III-4 : Potentiel à l'abandon de MnO_2 obtenu à partir de la solution 2.

Pour étudier l'influence des tensioactifs sur le mécanisme de déposition de MnO_2 , on enregistre sur la **Figure III-5** la variation de la densité de courant en fonction du potentiel, courbe qui correspond au premier cycle de chaque solution. D'après cette figure on remarque que :

-En absence des tensioactifs (Solution 1) on enregistre un pic anodique à 1.3V qui correspond à l'oxydation de Mn^{2+} en MnO_2 selon la réaction suivante :



Lors de la réduction on enregistre un pic cathodique qui correspond à la dissolution partielle de MnO_2 selon la réaction



-En présence du tensioactif T01 (Solution2) on enregistre les mêmes pics anodique et cathodique avec des intensités plus faibles. Ce qui montre que le tensioactif T01 inhibe la réaction d'oxydation de Mn^{2+} en MnO_2 et explique l'instabilité du potentiel de l'électrode de MnO_2 .

-Dans la solution3 qui contient le tensioactif T02, on remarque un déplacement du pic anodique vers un potentiel inférieur à celle de la solution de référence (solution 1) avec une densité de courant plus élevée. Ceci prouve que le tensioactif T02 favorise le dépôt de MnO_2 .

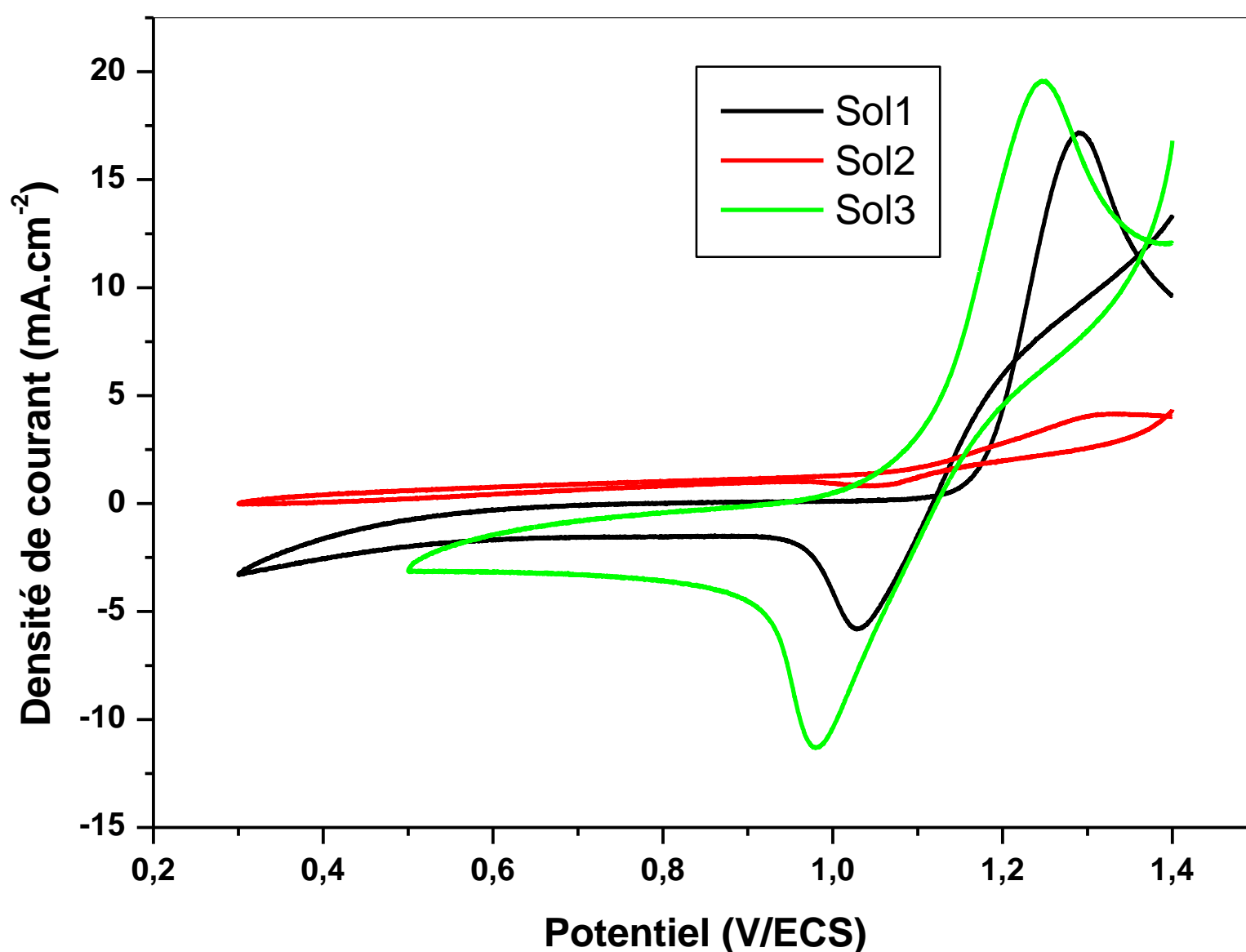


Figure III-5 : Courbe de voltamétrie cyclique (1^{er} cycle) des trois solutions 1,2 et 3.

III-3.3. Dépôt de MnO_2 à courant imposé :

La **Figure III-6** illustre la variation du potentiel de l'électrode après avoir imposé un courant positif de 0,25 mA. On remarque sur la courbe noire que le potentiel augmente en fonction du temps pour atteindre une valeur de 1.4V /ECS. Après le dépôt on a mesuré le potentiel à l'abandon en fonction du temps.

La courbe rouge indique un potentiel de départ de 1.4V/ECS puis une chute progressive du potentiel qui après 250 s il passe de 1.4 à 0.4V/ECS. Ceci montre que le dépôt de MnO_2 n'est pas adhérent à la surface de l'électrode de carbone et donc le tensioactif T01 inhibe la réaction d'oxydation des ions Mn^{2+} . On remarque aussi une poudre noire au fond de cellule.

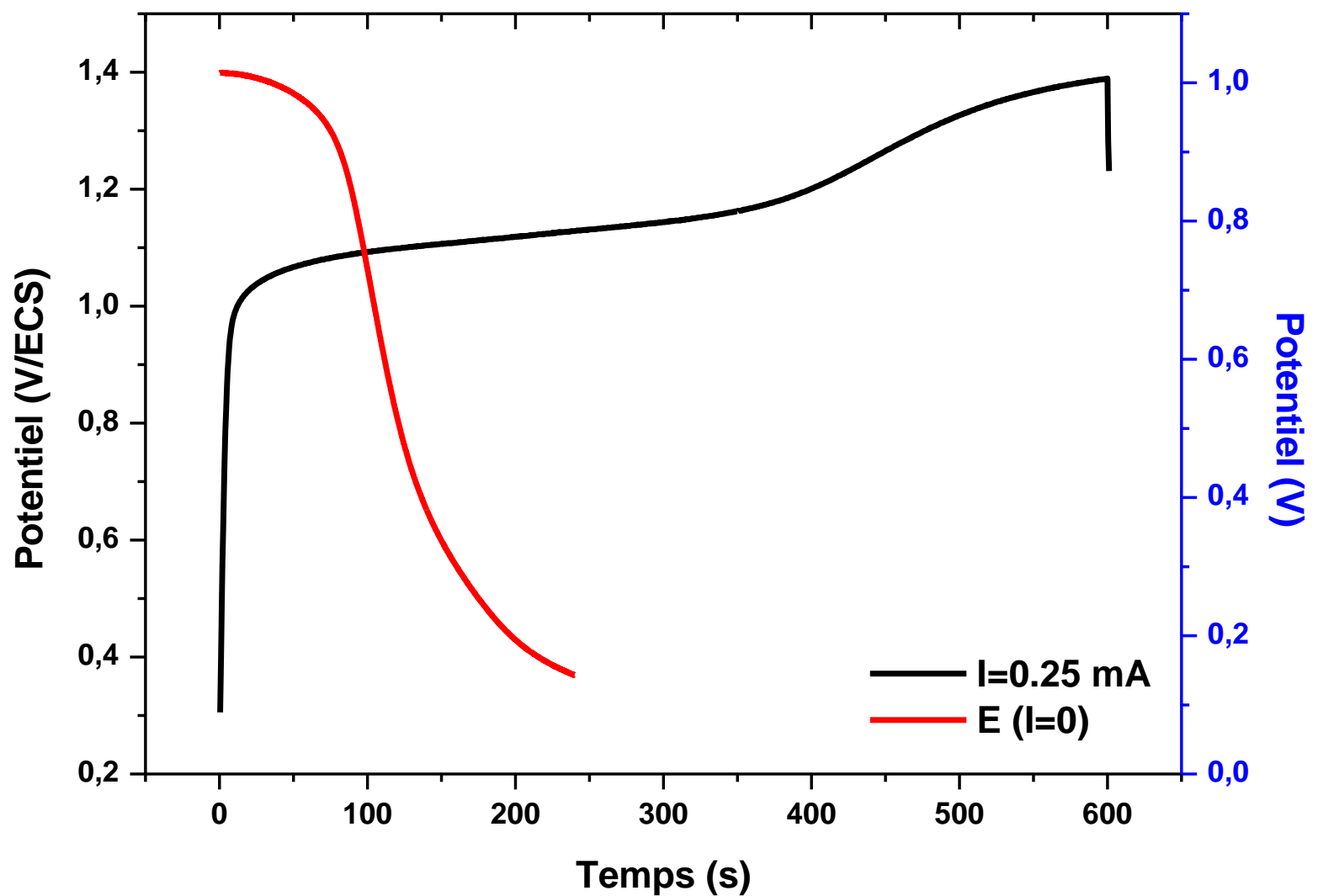


Figure III-6 : Courbes de dépôt de MnO_2 à courant imposé et mesure du potentiel à l'abandon.

III-3.4. Dépôt de MnO_2 à potentiel imposé :

La **Figure III-7** illustre la variation de la densité de courant de l'électrode après avoir imposé un potentiel positif de 1135 mV. On remarque sur la courbe noire que le courant diminue brusquement en fonction du temps pour atteindre une valeur presque nulle. Après le dépôt on a mesuré le potentiel à l'abandon en fonction du temps.

La courbe bleue indique un potentiel de départ de 1.2V/ECS puis une chute progressive du potentiel qui après 250 s il passe de 1.2 une valeur presque nulle. Ceci montre que le dépôt de MnO_2 n'est pas adhérent à la surface de l'électrode de carbone et donc le tensioactif T01 inhibe la réaction d'oxydation des ions Mn^{2+} . On remarque aussi une poudre noire au fond de cellule. C'est pourquoi dans la suite de notre travail nous sommes intéressés beaucoup à l'étude de l'effet du tensioactif T02 sur les propriétés électrochimiques du dépôt de MnO_2 .

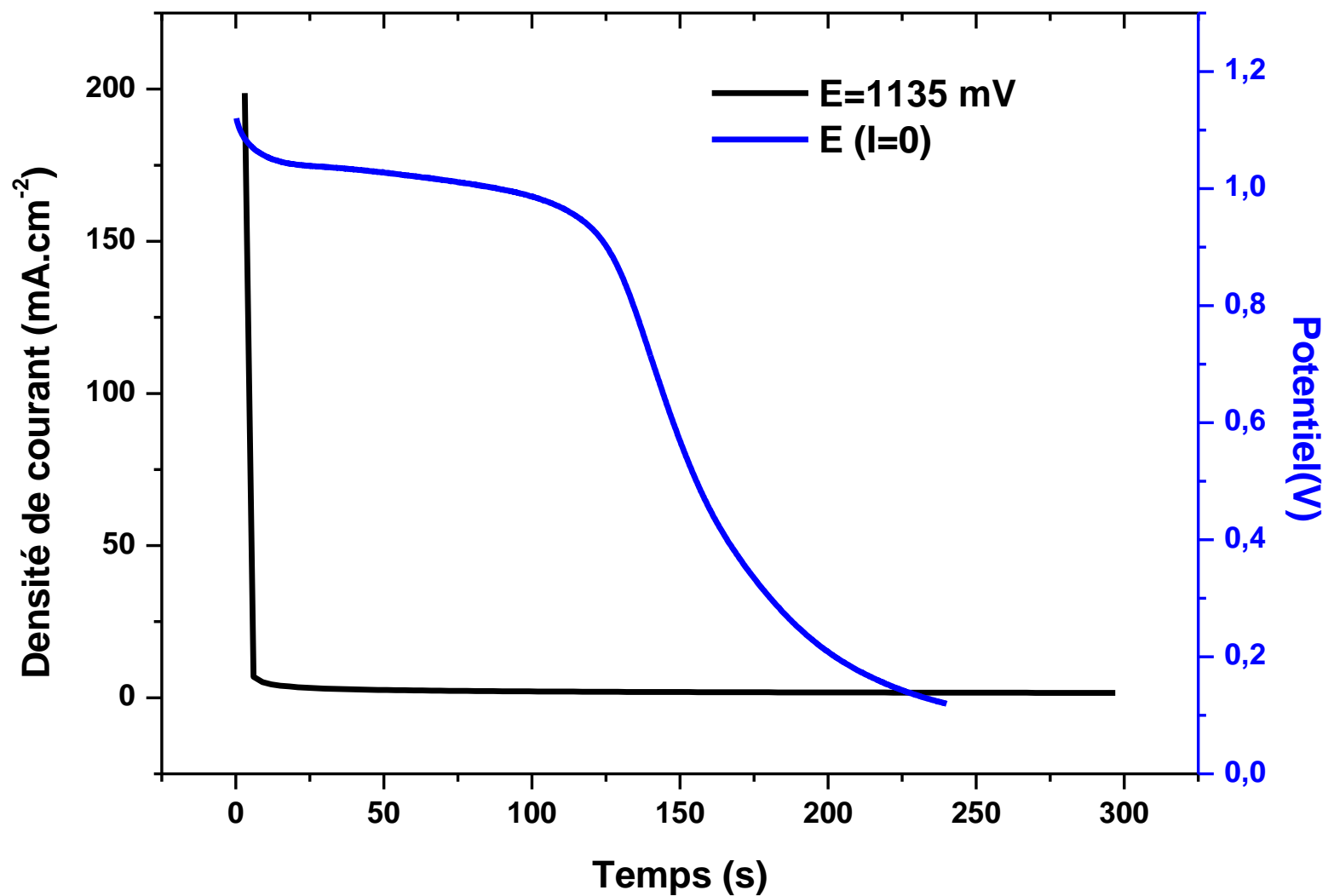


Figure III-7 : Courbes de dépôt de MnO_2 à potentiel imposé et mesure du potentiel à l'abandon.

III-3.5 Mesures d'impédance des dépôts de MnO_2 :

Les figures III-8 et III-9 montrent les diagrammes de Nyquist tracés dans le milieu Leclanché typique des dépôts de MnO_2 obtenus respectivement dans la solution de référence et en présence du tensioactif T02. On observe un demi-cercle qui correspond à la résistance de transfert de charge suivi d'une droite d'une pente avoisinant les 45° qui indique une impédance de Warburg résultat de la diffusion du proton.

Par extrapolation des demi-cercles sur l'axe des réels, on obtient les valeurs des résistances de transfert de charge 1,28 et 0,14 ohm pour les dépôts de MnO_2 obtenus respectivement dans les solutions 01 et 03. Plus la résistance de transfert de charge est petite, la réduction de MnO_2 est facile et l'inverse. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment par voltamétrie cyclique.

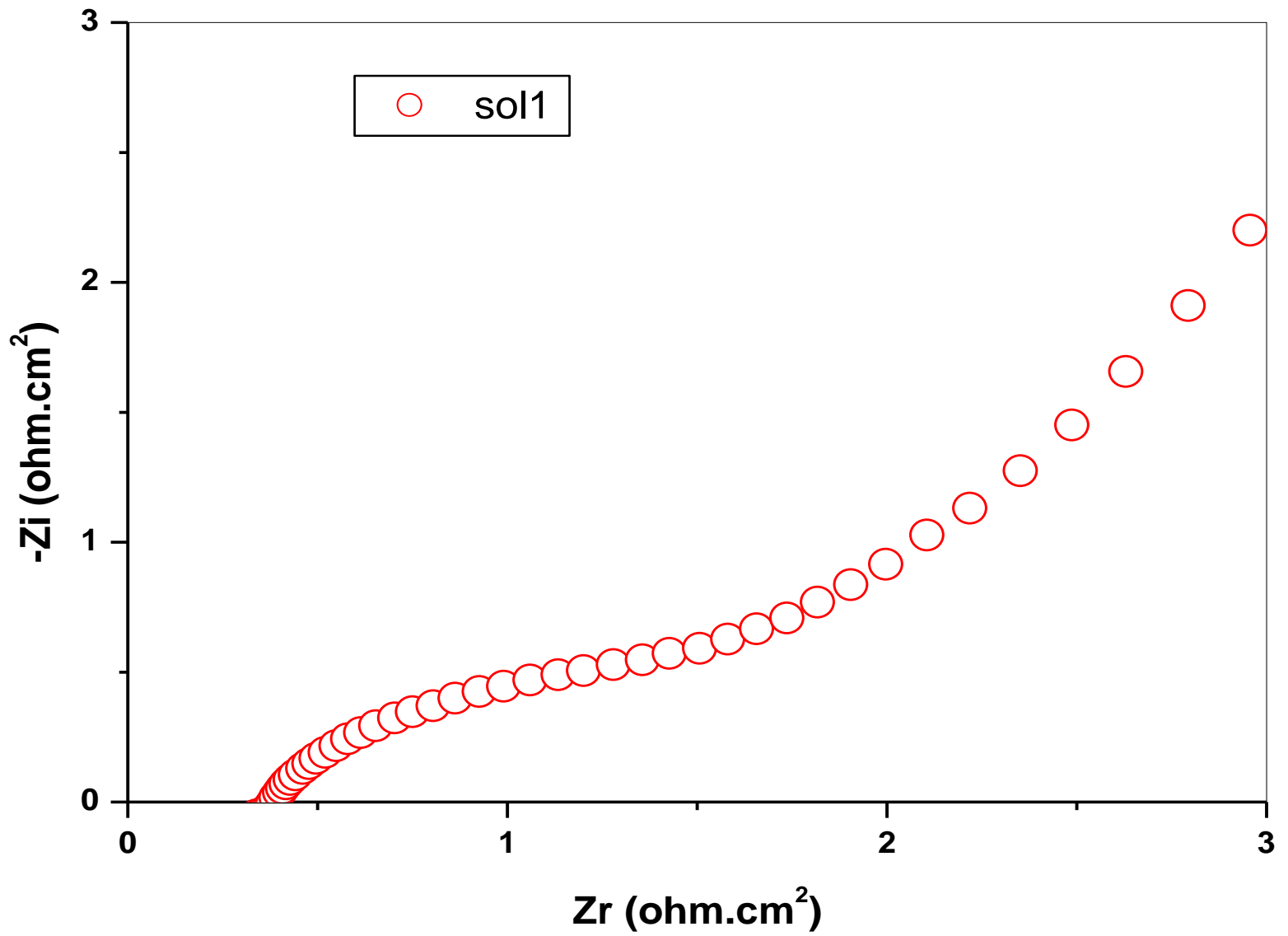


Figure III-8 : Courbe d'impédance de MnO₂ obtenu à partir de la solution1.

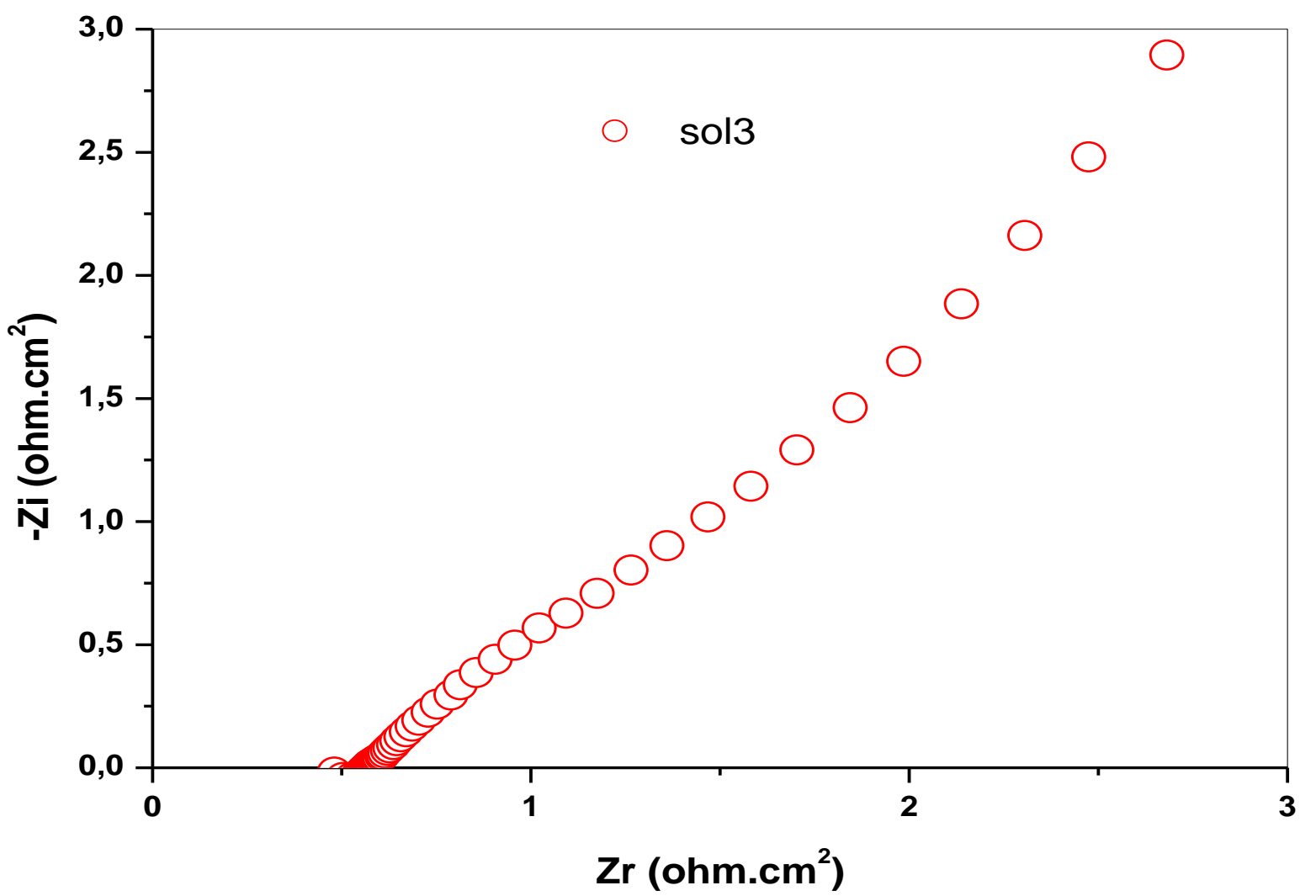


Figure III-9 : Courbe d'impédance de MnO₂ obtenu à partir de la solution3.

III-3.6. Mesure de la capacité de décharge de MnO_2 :

Sur la figure III-10 on représente les courbes de décharge de MnO_2 en milieu Leclanché obtenus à partir des solutions 01 et 03 respectivement. Les données montrent que le dépôt obtenu à partir de la solution contenant le tensioactif T02 présente une tension à l'abandon légèrement supérieure à celui du dépôt obtenu à partir de la solution de référence.

En présence du tensioactif T02 (courbe rouge), on enregistre un temps de décharge largement supérieur à celui enregistré dans le cas du dépôt de MnO_2 obtenu à partir de la solution de référence.

Par conséquent le tensioactif T02 favorise la formation de MnO_2 et augmente la capacité électrochimique d'une manière considérable. Ceci confirme les résultats obtenus précédemment de la voltamétrie cyclique et des impédances.

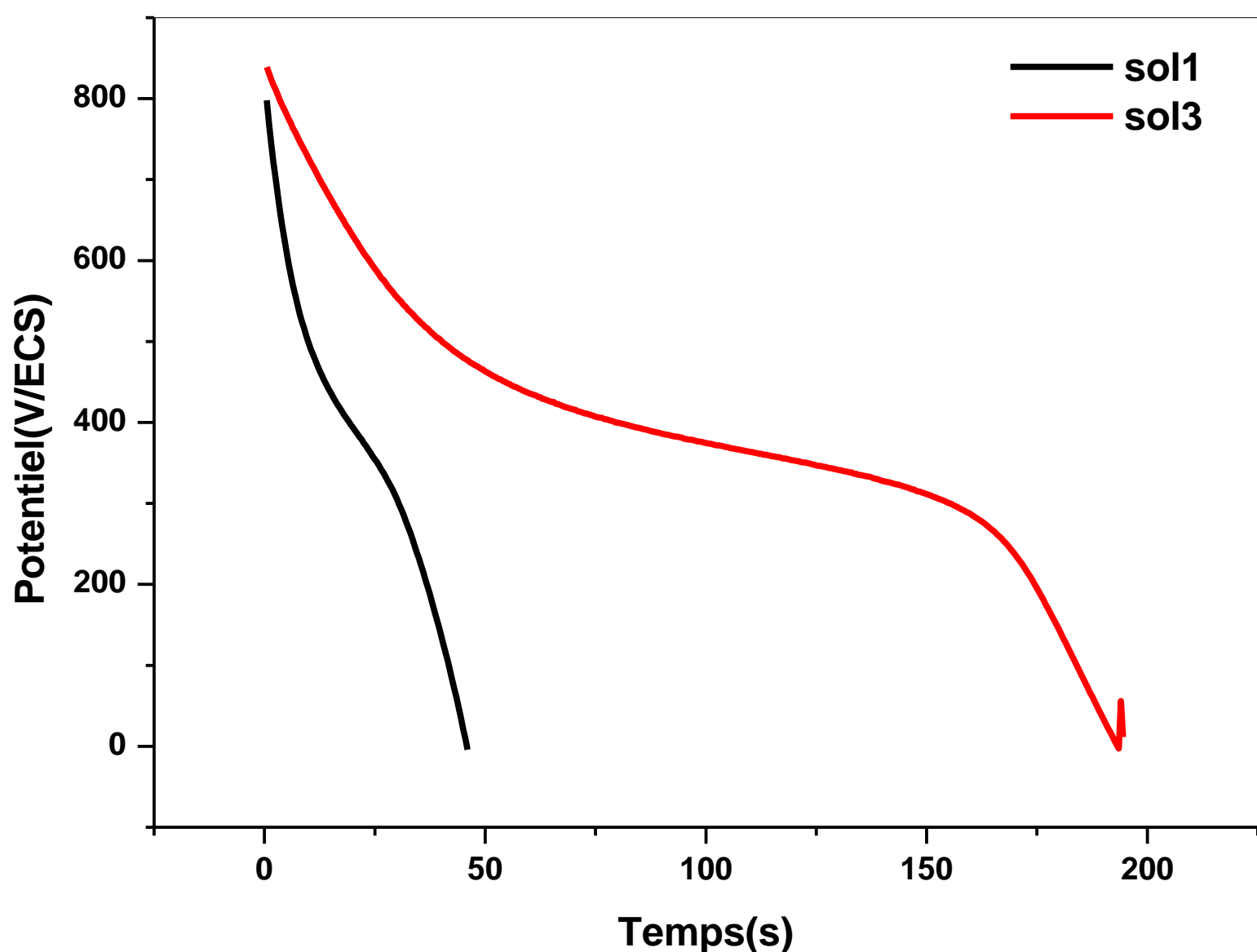


Figure III-10 : Courbes de décharge de MnO_2 obtenu à partir des solutions 1 et 3.

IV- Conclusion générale :

Dans le présent travail on a étudié l'influence des tensioactifs sur les propriétés électrochimiques de MnO_2 déposé en solution de sulfate de manganèse en milieu acide. MnO_2 a été déposé sur électrode de carbone en utilisant la technique de la voltamétrie cyclique en absence et en présence respectivement de deux tensioactifs T01 et T02, le premier à base phosphates et le deuxième à base de sulfates. Les résultats de la voltamétrie ont révélé que le tensioactif T01 a un effet négatif parce qu'il s'absorbe à la surface de l'électrode et inhibe la réaction de dépôt de MnO_2 . C'est pourquoi nous avons choisi deux autres techniques à savoir : à courant imposé et à potentiel imposé seulement pour la solution contenant ce dernier. Par contre le tensioactif cationique T02 donne un effet positif et favorise la réaction de dépôt de MnO_2 . L'étude par impédancemétrie en milieu Leclanché montre que la présence du tensioactif T02 donne une résistance de transfert de charge beaucoup plus petite en comparaison avec celle de MnO_2 obtenu à partir de la solution de référence. Ceci montre que le tensioactif T02 facilite l'insertion du proton dans MnO_2 et par suite améliore sa capacité électrochimique comme le confirme l'étude de décharge en régime galvanostatique. Ce résultat encourageant mérite d'être étudié avec plus d'attention. C'est pourquoi et en perspectives, nous envisageons l'étude de l'influence des deux tensioactifs sur le mécanisme de formation de MnO_2 et ces propriétés électrochimiques en réduction en milieu Leclanché à l'échelle industrielle.