

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
N° :



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Chimie
OPTION : Chimie des matériaux

Mémoire
Présenté pour l'obtention du diplôme de :
MASTER

Par :
HAFIDI Abdelbassit
ACHOUICHE Zakarya

**Étude du comportement électrochimique
d'une électrode à base de MnO₂ en milieu
sulfurique**

Soutenu le : .. /06/2021
Devant le jury composé de :

A. MERROUCHE	Professeur à l'université M. Boudiaf-M'sila	Président
L. TELLI	Professeur à l'université M. Boudiaf-M'sila	Rapporteur
Z. GHARNOUT	Docteure à l'université M. Boudiaf-M'sila	Examinatrice

Année universitaire : 2020/2021

REMERCIEMENTS

Nous aimerions tout d'abord remercier Allah le tout puissant qui nous a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude envers Monsieur le professeur **TELLI Laid**, notre directeur de mémoire, pour sa patience, son encadrement et ses conseils scientifiques qui étaient nécessaires à l'accomplissement de ce travail.

Nous remercions également le président du jury, Monsieur **MERROUCHE Abdallah**, Professeur à l'Université de M'sila pour avoir accepté de présider ce jury. Ainsi, nous tenons remercier Docteure **GHARNOUT Zahia**, Maître de conférences à l'Université de M'sila pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous tenons également à remercier Monsieur le professeur **DAKHOUCHE Achour**, le chef de notre département de chimie, monsieur le professeur **YAZID Bouznit** responsable de spécialité chimie des matériaux pour électrochimie qui nous ont permis de réaliser notre travail dans les meilleures conditions.

Nous remercions également, Dr. **MOKRANI Cheikh** directeur du laboratoire des matériaux inorganiques (LMI) de M'sila.

Nous sommes particulièrement reconnaissant à Monsieur **SAOUDI Ahmed**, Doctorant au LMI, pour sa compétence scientifique, son aide continue, ses précieux conseils et sa gentillesse.

Un grand merci à la famille **ACHOUCHE**, je remercie aussi ma fiancée **ACHOUR Imane**, et la famille **HAFIDI**, ainsi qu'à la famille **KHADRAOUI**, et leur tête **KHADRAOUI Soheyb**, pour leur collaboration, leur aide, leur encouragement ; sans eux ce projet n'aurait jamais vu le jour.

Sommaire

SOMMAIR

Introduction	1
Chapitre I : Recherche Bibliographique	
I.1. Notions générales.....	3
I.1.1. Généralités sur les accumulateurs	3
I.1.2. Généralités sur MnO_2	7
I.1.3. Historique de Batteries MnO_2	8
I.2. propriétés dioxyde de manganèse	10
I.2.1. Propriétés physiques	10
I.2.2. Propriétés chimique	10
I.2.3. Propriétés électrochimique	10
I.2.4. Propriétés structurales	10
I.2.4.1. Structure ($\alpha - MnO_2$)	11
I.2.4.2. Structure ($\beta - MnO_2$) (La pyrolusite)	11
I.2.4.3. Structure ($\gamma - MnO_2$) (La nsutite)	12
I.2.4.4. Structure ($R - MnO_2$) (La ramsdellite).....	13
I.2.5. Morphologiques	13
I.2.5.1. Morphologique Nanocomposites	13
I.2.5.2. Morphologique Nanoparticules	14
I.3. Les application de MnO_2 « or électrochimie » et « électrochimie »	14
I.4. Stockage et production de l'énergie électrique (Accumulateurs)	15
I.5. Historique et applications des super condensateurs électrochimiques	18
I.5.1. Les piles ($Zn-MnO_2$)	20
I.5.2. Les piles salines (Leclanché)	21
I.5.3. Les piles alcaline	22
I.5.4. Les piles $Li-MnO_2$	23
I.5.4.1. Voltage piles $Li-MnO_2$	25
I.5.4.2. Les applications du piles $Li- MnO_2$	25
I.6. Les piles Métal – air	27

Sommaire

I.7. Les accumulateurs Zn-MnO ₂	28
Chapitre II : Protocole expérimental	
II.1. Produits utilisés	29
II.2. Matériel utilisé	31
II.2.1. Electrode de référence	31
II.2.2. Electrode travail	31
II.2.3. Electrode auxiliaire	32
II.2.4. Montage	32
II.2.5. Cellule électrochimique et milieu électrolytique	32
II.3. Les techniques expérimentales utilisées	33
II.3.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert	33
II.3.2. La voltampérométrie	33
II.3.2.1. La voltampérométrie cyclique	33
II.3.2.2. Voltamètre à balayage linéaire	35
II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	38
Chapitre III. Résultat Décussion	
III.1 Fenêtre électrochimique	40
III.1.1 Comportement de Au en milieu sulfurique	40
III.1.2 Comportement du graphite dans H ₂ SO ₄	41
III.2. Comportement dans KMnO ₄ en milieu acide.....	42
III.2.1. Comportement de Au dans KMnO ₄	42
III.2.2. Comportement du graphite dans KMnO ₄	43
III.2.3. Comportement d'une électrode à base MnO ₂ dans KMnO ₄	45
III.2.4. Effet de la vitesse de balayage	47
III.2.5. Etude de l'électrode à base de MnO ₂ par SIE	48
III.3. Application	49
III.3.1. Force électromotrice	49
Conclusion	51
Références	52

Introduction

Introduction

Introduction

Un générateur électrochimique est une source d'énergie électrique obtenue par transformation directe d'énergie chimique. Les générateurs électrochimiques sont destinés à la production ou au stockage de l'énergie électrique. Ils permettent de disposer d'une source d'énergie autonome pour différentes applications telles que : le portable, les véhicules ou même stationnaire en cas d'absence ou de défaillance du réseau électrique.

Le développement des appareils électroniques autonomes engendre une demande croissante de générateurs électrochimiques de plus en plus performants avec une taille et une masse toujours plus faibles. La baisse des ressources disponibles pour les énergies fossiles et les problèmes de pollution, qui obligent à réduire l'émission de dioxyde de carbone, ont accru l'intérêt porté à l'énergie électrique. Le principal problème rencontré dans ce domaine est celui du stockage pour lequel les générateurs électrochimiques constituent une solution privilégiée qui doit conduire à des développements nouveaux. Parmi les matériaux d'électrodes des générateurs électrochimiques, le dioxyde de manganèse (MnO_2), est largement utilisé et attire de plus en plus l'intérêt des chercheurs. Ceci est dû à ses dimensions nanométriques et sa réactivité électrochimique qui dépend généralement de sa structure cristalline variant avec la méthode et les conditions de sa préparation.

Le bioxyde de manganèse existe sous forme de plusieurs variétés allotropiques α - MnO_2 , β - MnO_2 , γ - MnO_2 , δ - MnO_2 que chacun montre des performances dans des conditions d'utilisation spécifiques. Ainsi, la variété γ - MnO_2 , chimique ou électrochimique est connue pour ces performances dans les générateurs électrochimique à anode en Zn. Cependant, ces générateurs sont souvent utilisés en milieu fortement alcalin. Dans de telles conditions, le potentiel de l'électrode à base de MnO_2 est très bas par rapport à celui obtenu à pH très acide. Ainsi, la formation de composés complexes de type : $Zn_xMn_2O_3$ influe négativement sur la rechargeabilité de ces générateurs.

Afin de contribuer à l'amélioration de la force électromotrice d'un générateur MnO_2/Zn et par conséquent sa densité d'énergie, nous allons étudier une électrode à base de MnO_2 en milieu acide sulfurique. Ainsi, l'utilisation du couple MnO_4^-/MnO_2 peut améliorer considérablement l'énergie spécifique du générateur.

Introduction

Dans ce contexte, le présent travail vise l'étude d'une électrode à base de MnO_2 en tant qu'électrode positive d'une batterie. Ainsi, le manuscrit sera organisé, en plus d'une introduction et une conclusion, en trois chapitres :

Le premier chapitre porte sur une recherche bibliographique où nous avons rassemblé l'essentiel sur le dioxyde de manganèse et ses performances dans les générateurs MnO_2/Zn .

Dans le deuxième chapitre, nous avons donné en détaille le mode opératoire relatif à chaque technique expérimentale utilisée .

Le dernier chapitre est consacré à la description, l'interprétation et la discussion des résultats obtenus au cours de ce travail.

Chapitre I

Recherche Bibliographique

I.1. Notions générales

I.1.1 Généralités sur les accumulateurs :

On appelle accumulateur électrique une pile qui possède la propriété d'être réversible, c'est-à-dire de pouvoir, après son épuisement, être régénérée dans son état initial par le simple passage d'un courant de sens inverse au courant de décharge. Cette condition exige évidemment que les réactions chimiques soient les mêmes, mais de sens inverse pendant les deux opérations : décharge et charge. La dénomination d'accumulateur est imparfaite, puisqu'elle ne rend pas compte de la fonction de double transformation de cet appareil : transformation d'énergie chimique en énergie électrique pendant la décharge et d'énergie électrique en énergie chimique pendant la charge. Nous préférons celle de pile ou couple réversible, beaucoup plus correcte. La réversibilité des piles a été observée pour la première fois par Gautherot, physicien français, en 1801. Comme on le voit, cette découverte a suivi de très près celle de la pile elle-même (Volta, 1800). Gautherot reconnut qu'on pouvait obtenir un courant électrique, mais de courte durée, en reliant les fils de platine ou d'argent qui avaient servi à la décomposition de l'eau salée par la pile. La même année, Erman remarqua que c'est l'électrode reliée au pôle positif de la pile qui devient positive.

En 1801 également, Ritter réussit à décomposer l'eau au moyen d'électrodes polarisées. Continuant ses recherches, en 1802, il construisit la première pile secondaire avec des disques de cuivre séparés par des rondelles de drap imbibées d'une solution d'eau salée ou de sel ammoniac. Cette pile, inactive par elle-même, donne un courant secondaire lorsqu'elle a été soumise à l'action d'une pile de Volta renfermant un plus grand nombre de couples qu'elle. On reproduisit avec cette pile réversible tous les phénomènes de la piles primaire : décomposition de l'eau, échauffement de fils métalliques, production d'étincelles, actions physiologiques, etc. En 1803, Ritter trouva que le cuivre n'est pas le métal qui convient le mieux; il employa également le laiton, le fer, le bismuth, mais obtint de meilleurs résultats avec l'or, l'argent, le platine, et principalement aussi avec les carbures de fer et le bioxyde de manganèse. En revanche, il n'obtint aucun effet avec le plomb, l'étain et le zinc. Les piles secondaires de Ritter offrant les inconvénients des piles à colonne ou à couronne de tasses, Iran, en 1805, présenta quelques modifications dans son Manuel du Galvanique.

En 1826, Nobili peroxyda une plaque de plomb à l'aide du courant fourni par une pile primaire. La première explication du courant secondaire fut donnée par Volta, Marianna et Becquerel. Ils démontrèrent que le courant primaire décomposait le sel en dépôts acides et basiques sur les disques métalliques. Or, en 1829, Becquerel montra nettement qu'on pouvait

former une pile à l'aide de deux électrodes identiques, dont l'une est plongée dans une solution acide et l'autre dans une solution basique. Vers la même époque, de La Rive ayant obtenu un courant secondaire d'un voltamètre dont le liquide n'était pas une solution saline, mais bien une solution acide, l'explication de Becquerel ne pouvait être admise ici. On attribua alors le courant secondaire à un effet purement physique, à une polarisation particulière des électrodes sous l'action du courant primaire, d'où le nom de courant de polarisation donné au courant secondaire. Quelques années plus tard, Matteucci obtint un courant à l'aide de lames de platine préalablement plongées dans les gaz oxygène et hydrogène. En 1842, Grove construisit sa célèbre pile à gaz et montra que, si le courant primaire décompose l'eau d'un voltamètre à électrodes de platine en ses deux éléments, oxygène et hydrogène, le courant secondaire, dont le sens est inversé, donne lieu à une recombinaison de ces deux gaz. En 1850, Sinstedten trouva que l'électrolyse de l'acide sulfurique avec des électrodes en plomb donnait sur celles-ci du peroxyde de plomb à l'anode et du plomb spongieux à la cathode. Parmi les physiciens qui s'occupèrent alors des phénomènes de polarisation voltaïque, on peut citer Faraday, Wheatstone, Schoenbien, Siemens, Poggendorff, Buff, von Beetz, Svanberg, Lenz, Saweljen, Edmond Becquerel, du Moncel, Gaugain, etc. C'est en 1859 que Planté entreprit ses recherches, qui aboutirent à la découverte de l'accumulateur au plomb. Planté étudia les courants secondaires obtenus par différents métaux dans différents électrolytes et principalement dans l'eau acidulée sulfurique, et il en conclut que les causes qui contribuent au développement du courant secondaire, et qui sont multiples, sont presque exclusivement des actions chimiques. Ayant examiné successivement les voltamètres à eau acidulée sulfurique et à fil de cuivre, d'argent, d'étain, de plomb, d'aluminium, de fer, de zinc, d'or et de platine, il remarqua que le voltamètre à fil de plomb donnait une force électromotrice secondaire et une durée de courant de beaucoup supérieures à tous les autres. Il construisit alors le premier accumulateur vraiment digne de ce nom en enroulant ensemble en spirale deux lames de plomb maintenues à distance par une toile grossière. A chacune d'elles était soudée une petite tige en plomb pour la prise de courant. Les éléments, tels que les construisait Planté au début, étaient rapidement mis hors de service par les courts circuits intérieurs; la toile isolante s'altérait en effet, dans l'acide sulfurique, et les deux électrodes arrivaient à se toucher. En 1868, Planté perfectionna son élément et adopta des électrodes planes disposées parallèlement, chaque plaque portant un prolongement externe servant à relier ensemble les électrodes de même nom. Le vase était en gutta-percha et présentait des rainures verticales destinées à maintenir l'écartement des plaques; au milieu des baguettes isolantes servaient de séparateurs.

En 1872, Planté revint à la forme cylindrique, mais en remplaçant la toile grossière par des bandes en caoutchouc. L'élément avait ainsi l'avantage d'une construction économique et d'un montage dans un récipient de verre; ce qui permettait de suivre la marche des phénomènes. L'appareil comportait un couvercle d'ébonite que traversaient les prises de courant (Figure I-1) [9].

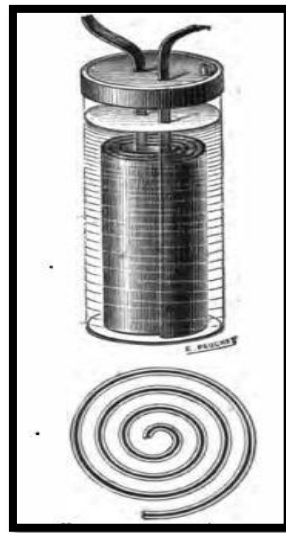


Figure I-1 : Accumulateurs cylindrique de Planté .

La méthode de formation de Planté, que nous étudierons plus loin, était très longue et très coûteuse; aussi les efforts des inventeurs se dirigèrent ils dans cette voie. Camille Faure réussit le premier en 1880 à obtenir rapidement des capacités voltaïques considérables . Il eut l'idée' d'appliquer directement sur les électrodes une pâte de sulfate ou d'oxydes de plomb. La construction était simple : les deux lames de plomb du couple étaient individuellement recouvert les de minium ou d'un autre oxyde insoluble de plomb, puis entourées d'un cloisonnement en feutre qui était maintenu par des rivets en plomb. Comme dans l'élément Planté, les électrodes étaient enroulées en spirale. Pour la formation, une seule charge d'environ cent cinquante heures suffisait. Les résultats obtenus par Faure eurent un retentissement considérable.

En janvier 1882, une Commission du jury de T'Exposition d'Électricité de Paris fit, sur les accumulateurs Faure, une série d'expériences dont les résultats ont été communiqués à l'Académie des Sciences. La batterie sur laquelle furent faites ces expériences comprenait 35 couples ronds pesant chacun 43,7Kg , dont 30 kg d'électrodes Celles-ci étaient recouvertes de minium, à raison d'environ $10 \left(\frac{\text{Kg}}{\text{m}^2} \right)$. Les éléments, "hargés en tension pendant

22h,45min avec un courant de 11 à 6,36 A , ont reçu 694,300 C, sous une différence de potentiel moyenne de 91 V. La décharge, qui a duré 10,39 avec une intensité moyenne de 16,2 A et une différence de potentiel de 61,5 V, a restitué 619,600 C, ce qui correspond à $3,9 \left(\frac{\text{Ah}}{\text{Kg}}\right)$ de poids total. Les résultats obtenus montrèrent que l'accumulateur pouvait devenir un appareil industriel, à condition d'y apporter certains perfectionnements. L'élément, tel que le construisait Faure, laissait voir, en effet, assez rapidement ses défauts: courte durée des feutres, désagrégation de la matière qui foisonnait et était mal retenue sur le support. Dans la suite, de nombreux perfectionnements furent apportés aux découvertes de Planté et de Faure, qui servirent de point de départ aux deux types principaux de l'accumulateur au plomb. Au point de vue de la légèreté des accumulateurs, qui joue un si grand rôle dans les applications à la traction, nous nous contenterons de mentionner ici qu'en 1881 le meilleur accumulateur, le type Faure, pouvait donner, ainsi qu'on l'a vu, une capacité massique de $3,9 \left(\frac{\text{Ah}}{\text{Kg}}\right)$ de poids total au régime de $0,35 \left(\frac{\text{Ah}}{\text{Kg}}\right)$ de poids total, ce qui correspond à l'énergie massique de $7,5 \left(\frac{\text{Wh}}{\text{Kg}}\right)$, à la puissance massique de $0,65 \left(\frac{\text{W}}{\text{Kg}}\right)$ d'élément.

En 1883, le type Faure-Sellon-Volckmar donnait $12 \left(\frac{\text{Wh}}{\text{Kg}}\right)$ et $8,5 \left(\frac{\text{Wh}}{\text{Kg}}\right)$, aux régimes respectifs de $0,6$ et $2 \left(\frac{\text{W}}{\text{Kg}}\right)$ d'élément.

Ces valeurs augmentèrent de plus en plus et, en 1897 le type Full- men permettait d'obtenir :

$30 \left(\frac{\text{Wh}}{\text{Kg}}\right)$ d'élément, au régime de $1,5 \left(\frac{\text{W}}{\text{Kg}}\right)$ d'élément.

25 ----- 5,0 -----

20 ----- 10 -----

En 1900, ces chiffres étaient encore dépassés. C'est ainsi que les éléments T. E. M. ultralégers de la Société pour le travail électrique des métaux donnaient:

$30 \left(\frac{\text{Wh}}{\text{Kg}}\right)$ d'élément, au régime de $4,0 \left(\frac{\text{W}}{\text{Kg}}\right)$ d'élément.

28 ----- 5,0 -----

25 ----- 6,5 -----

Enfin on sait construire actuellement des accumulateurs capables de donner environ 40 (Wh/Kg) d'élément, au régime de 10h.

Si on envisage, d'autre part, les applications à poste fixe pour lesquelles la durée prime la légèreté, on constate qu'actuellement on construit couramment des éléments capables de donner 10 à 15 (Wh/Kg) et dont les plaques sont susceptibles d'effectuer plus de 1.000 décharges avant usure.

De tels éléments peuvent être également capables de fournir, pendant des temps relativement courts, des puissances spécifiques très élevées, supérieures parfois à 30 (Wh/Kg) d'élément.

Ces quelques renseignements suffisent à expliquer pourquoi l'accumulateur au plomb a pu prendre une place aussi importante dans les applications de l'industrie électrique. On ne peut contester que les nécessités de celle-ci rendent désirable la découverte d'un couple réversible plus parfait que l'accumulateur au plomb; mais il n'en est pas moins vrai que ce dernier, dans son état actuel, rend des services suffisamment nombreux pour justifier l'acharnement des savants et des industriels à le mieux connaître et à le perfectionner. Quoique d'autres piles réversibles soient connues, ayant même sur certains points des qualités supérieures à l'accumulateur au plomb, il s'est toujours présenté pour elles des inconvénients assez graves pour en empêcher complètement l'application industrielle. Pour ces raisons, nous étudierons d'abord d'une façon complète l'accumulateur au plomb, après quoi seulement nous examinerons comparativement les propriétés des autres couples réversibles connus. Les théories nouvelles de l'accumulateur exigeant une connaissance assez approfondie de la constitution des électrolytes, il nous a paru indispensable de résumer d'abord ici les principales notions d'électrolyse.[9]

I.1.2 Généralités sur MnO_2 :

Le dioxyde de manganèse est l'un des composés les plus importants du manganèse (IV) en raison de sa valeur pratique et de son pouvoir oxydant. Environ une trentaine de phases naturelles ou synthétiques a été identifiée, la différence fondamentale d'une variété à une autre réside dans :

- La présence d'autres éléments comme des cations alcalins, alcalino-terreux et parfois des cations lourds.
- La présence d'hydroxydes et de molécules d'eau libres.

Ces caractéristiques compliquent énormément la classification des MnO_2 dans les nombreuses

modifications allotropiques désignées α , β , γ , ε , δ , ρ et leur sous-groupe. L'identification et la classification de ces variétés sont rendus complexes par leur faible cristallinité (à l'exception de la pyrolusite), une classification systématique n'a pu être effectuée qu'en combinant les résultats de nombreuses méthodes physique d'analyse. Parmi les classifications de MnO_2 , nous pouvons citer celle de Glemser et al. Où les variétés sont réparties en quatre groupes de base : Pyrolusite, Cryptomélane, Birnessite, Ramsdellite.

Depuis le premier symposium consacré à MnO_2 en 1975, la variété γ a été attribuée à toutes modifications isomorphes de la Nsutite et il semble que globalement les différents auteurs adoptent désormais la classification suivante :

- MnO_2 vrai (Pyrolusite et Ramsdellite).
- Groupe γ (Nsutite).
- Groupe δ (Birnessite) .
- Groupe α (Hollandite et Cryptomélane) [2], [3], [4] .

I.1.3 Historique de Batteries MnO_2 :

Ces dernières années, de nombreuses entreprises ont tenté, avec succès, pour remplacer l'anode de zinc par celle de la cellule primaire carbone-zinc avec magnésium à prendre avantage de la plus grande électrochimie du magnésium potentiel. La cellule au magnésium a une tension en circuit ouvert d'environ 2,0 V, contre 1,5 V pour le zinc sec cellule. En plus de cette tension plus élevée, le magnésium la cellule sèche présente plusieurs autres avantages par rapport à la cellule sèche conventionnelle. Il a la capacité de donner deux fois plus de densité d'énergie gravimétrique (Wh/Kg) de la cellule sèche à taux de discharge moyens (10-50 h).

Les cellules sèches au magnésium présentent également un excellent stockage caractéristiques. Ces batteries peuvent être stockées à haute température (75% de la capacité initiale après 12 semaines à 71 ° C) . La courbe I-1) montre la capacité initiale et la caractéristique de stockage d'un magnésium et d'un équivalent cellule sèche de zinc. La capacité de stockage du magnésium cellule sèche signifie que le stockage réfrigéré n'a pas besoin d'être à condition, comme c'est souvent le cas avec le zinc conventionnel piles sèches dans les dépôts militaires où de grandes quantités des piles sont utilisées. Cette cellule a un excellent fonctionnement caractéristiques à -40 ° C avec peu de perte de capacité.

Une caractéristique indésirable du magnésium sec cellule est son "action retardée", qui implique une chute de tension transitoire qui se produit à l'instant où la cellule est soumise à une charge. La tension récupère ensuite progressivement à la normale. L'action retardée est

mesurée par le temps la cellule de magnésium prend pour récupérer au niveau le plus bas utilisable tension (tension finale) après avoir été placé sous charge. Cet intervalle est attribué au temps nécessaire pour décomposer le film d'oxyde ou d'hydroxyde inhibiteur de corrosion qui se forme à la surface du magnésium. Il y a une relation directe entre la durée du retard et la charge. La consommation de courant plus élevée entraîne un délai plus important. Pour que la batterie fonctionne lorsqu'une charge est appliquée, elle est nécessaire pour briser le film protecteur. Cela crée une caractéristique de retard; c'est-à-dire le temps requis pour la cellule pour atteindre sa tension normale en charge après la charge est appliquée. L'expérience a montré que ce retard le temps dépend de la température ambiante, la durée de stockage et état de déchargement. Cependant, le temps de retard serait inférieure à 3 s dans le cas d'une batterie neuve. La sélection d'alliages, d'électrolytes et d'inhibiteurs de magnésium appropriés (par exemple, de faibles concentrations de chromates) a réduit le délai à moins de 0,3 s pour la plupart des applications. Néanmoins, l'existence d'un temps de retard doit être dûment pris en considération certaines applications. Ces batteries se caractérisent par une haute énergie densité en sternes de poids et de volume. Cette résulte du fait que la cellule de magnésium fonctionne à une tension de cellule élevée et que le magnésium est un métal léger. Ces avantages deviennent les plus évident dans une batterie multicellulaire dans laquelle la tension de cellule plus élevée permet l'utilisation de moins de cellules que d'autres systèmes primaires. Ainsi les batteries au magnésium sont plus légères, plus petit et ont un facteur de fiabilité plus élevé : qui est inhérent à l'utilisation de moins de cellules. Les batteries au dioxyde de manganèse-perchlorate de magnésium sont disponibles sous forme de réserve et sans réserve [10].

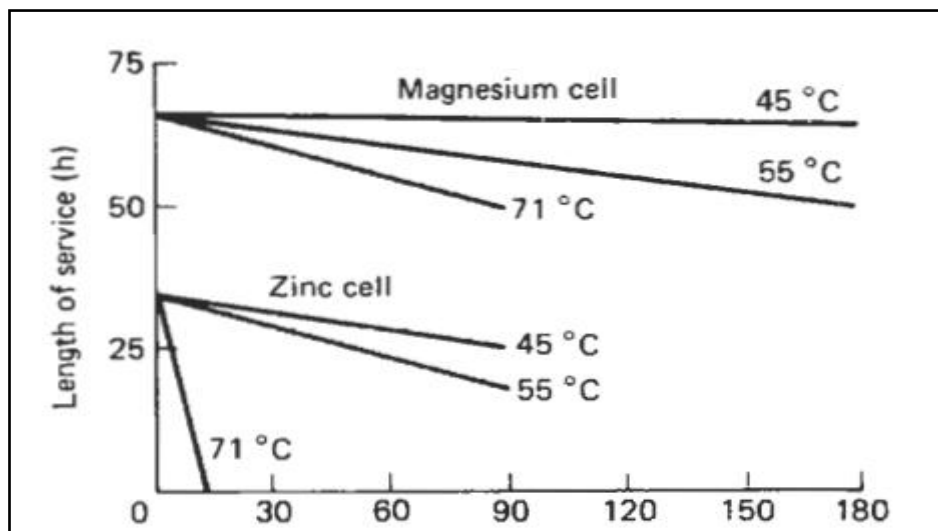


Figure I-1 : Comparaison de capacité et de stockage pour le magnésium et cellules sèches au zinc (avec l'aimable autorisation d'Eagle Picher).

I.2 propriétés dioxyde de manganèse :**I.2.1 Propriétés physiques :**

Le dioxyde de manganèse, de masse molaire $86,94\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, existe sous au moins 6 variétés allotropiques distinctes $\alpha - \text{MnO}_2$ (psilomelane), $\beta - \text{MnO}_2$ (pyrolusite et ramsdellite) $\gamma - \text{MnO}_2$ (nsutite), $\eta - \text{MnO}_2$, $\delta - \text{MnO}_2$ (phyllomanganate), 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 .

-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+} [5] .

I.2.2 Propriétés chimique :

-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 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 acide.

-Les chlorates, le peroxyde d'hydrogène, l'acide peroxosulfuriques peuvent réagir de manière explosive avec le dioxyde de manganèse[5].

I.2.3 Propriétés électrochimique :

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[6].

I.2.4 Propriétés structurales :

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

manganèse et des composés de synthèse. Parmi les nombreuses variétés de bioxyde de manganèse, on trouve le bioxyde de manganèse naturel ou synthétique avec des compositions chimiques $MnO_{1,5} - MnO_2$, en dépendent de la présence de cations, d'anions d'hydroxyde, ou de molécules d'eau insérés dans la structure.

I.2.4.1 Structure ($\alpha - MnO_2$) :

La variété $\alpha - MnO_2$ est un terme générique retenu pour décrire les phase

$A_xMn_8O_{16}, nH_2O$ avec A : Ba^{2+} pour l'hollandite, K^+ pour la cryptomélane, Pb^{2+} pour la coronadite, NH_4^+ .

Ces matériaux possèdent de larges tunnels de sites vacants de section quatre fois plus grande que ceux de la pyrolusite, où s'insèrent les cations A^{n+} (Figure I-3). Plusieurs auteurs ont décrit ces phases comme des bons matériaux d'électrode pour les batteries au lithium. Selon la nature du cation A^{n+} , l'activité électrochimique de ces composés souvent importante à la première décharge, évolue entre 120 et 170 $\frac{mAh}{g}$ à faible densité de courant, après stabilisation structurale [7].

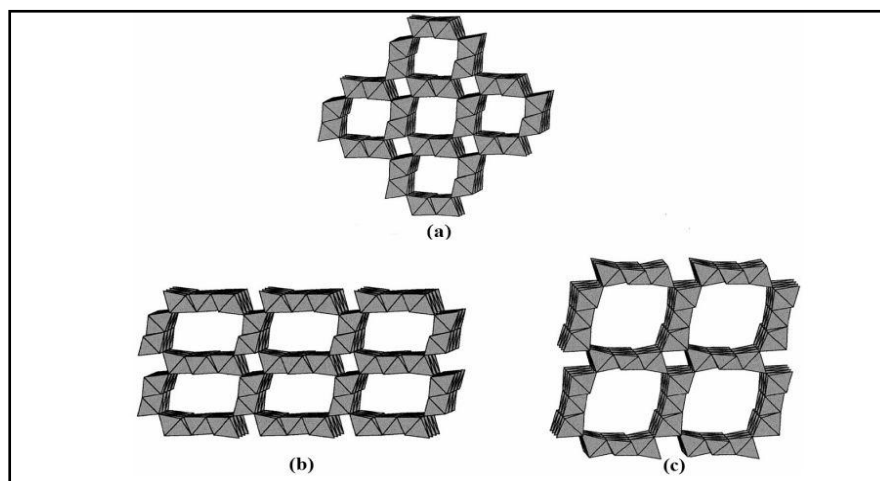


Figure I-3 : Structure cristallographique de $\alpha - MnO_2$: hollandite (a), romanéchite (b) et todorokite (c).

I.2.4.2 : Structure ($\beta - MnO_2$) (La pyrolusite):

De structure rutile avec une symétrie tétragonale, la pyrolusite est caractérisée par des empilements d'octaèdre distordus MnO_6 , partageant leurs arêtes. Les octaèdres vides organisés en files forment des tunnels. De façon plus générale, on peut décrire cette structure comme un empilement compact oxygéné de type ABAB dont la moitié des sites octaédriques est occupée par des ions Mn^{4+} . Il est à noter que la pyrolusite est la seule variété de bioxyde de manganèse dont la structure est la même dans un grand domaine de température. Une vue de

la structure du bioxyde de manganèse $\beta - \text{MnO}_2$ est présentée sur la (Figure I-4). Le groupe d'espace de la pyrolusite est $P4_2/mnm$, et les valeurs des paramètres structuraux sont : $a = b = 4,404 \text{ \AA}$, $c = 2,873 \text{ \AA}$ [7].

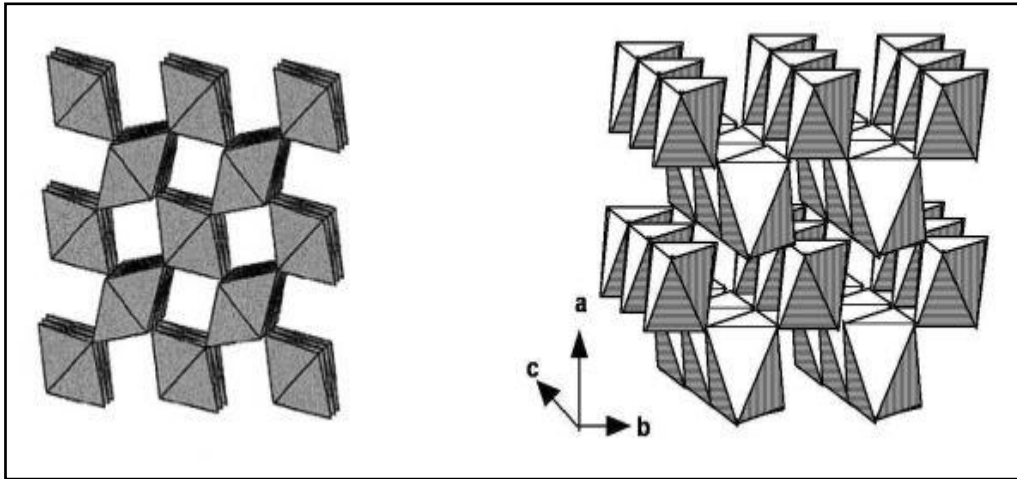
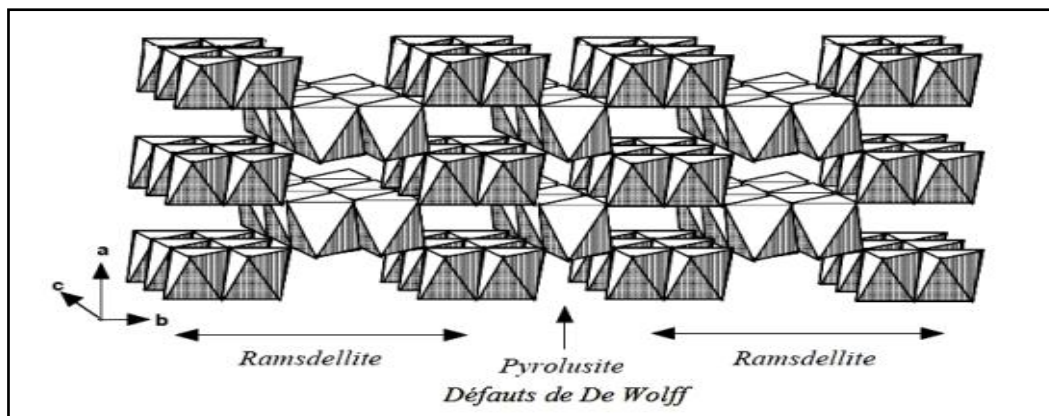


Figure I-4 : Structure cristallographique de $\beta - \text{MnO}_2$

I.2.4.3 : Structure ($\gamma - \text{MnO}_2$) (La nsutite):

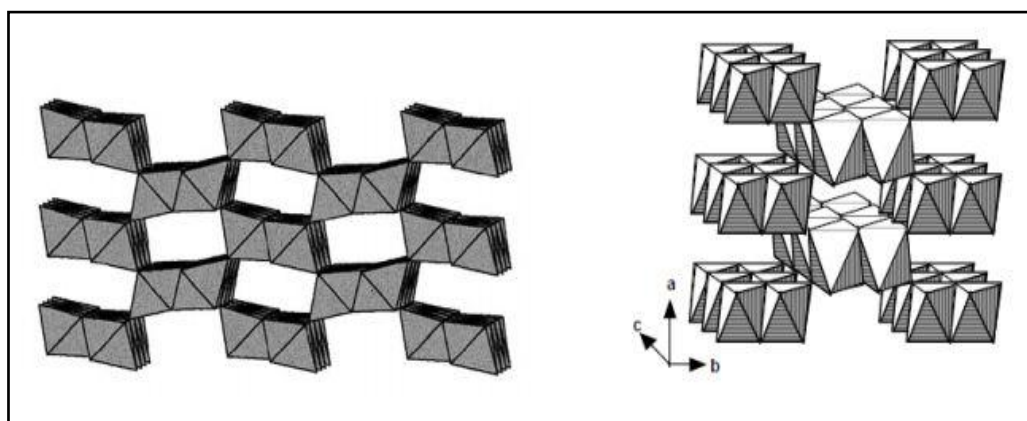
La nsutite ou NMD « Natural Manganese Dioxide », est un minéral très répandu à travers le monde. Il se caractérise par une intercroissance aléatoire de pyrolusite et de ramsdellite. Dans tous les cas, les intercroissances sont telles qu'elles induisent une phase non stœchiométrique MnO_{2-x} . La proportion de l'une et l'autre phase est variable suivant la provenance du minerai. De ce fait, on constate des valeurs de x très variable ($0 < X < 0,1$). Ce matériau est le plus étudié du fait de son abondance et de ses propriétés électrochimiques. Pour augmenter les performances électrochimiques des NMD, un nombre important de procédés industriels chimiques ou électrochimiques ont été brevetés permettant la synthèse de matériaux appelés CMD « Chemical Manganese Dioxide » ou EMD « Electrochemical Manganese Dioxide ». Ces matériaux possèdent une symétrie hexagonale, mais ils sont en général peu cristallisés, et ils sont toujours la résultante d'une intercroissance pyrolusite - ramsdellite (Figure I-5). Une proportion importante de pyrolusite fait chuter les performances de ces matériaux [7].

Figure I-5 : Structure cristallographique de $\gamma - \text{MnO}_2$

I.2.4.4 Structure ($\text{R} - \text{MnO}_2$) (La ramsdellite):

La ramsdellite se cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma. Les paramètres cristallographiques de cette phase sont : $a = 4,462 \text{ \AA}$, $b = 9,342 \text{ \AA}$, $c = 2,858 \text{ \AA}$. La ramsdellite est caractérisée par des doubles rangées d'octaèdres MnO_6 , reliées entre elles par des arêtes communes.

Des tunnels de sites inoccupés ont une section de la taille de deux octaèdres à arête commune (Figure I-6). Ce minerai est très instable structuralement. Rossouw et al. ont synthétisé ce matériau par action d'un acide à 95°C sur la phase spinelle $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$, sans obtenir une phase parasite apparente, mise à part une possible présence en faible quantité de pyrolusite[7].

Figure I-6 : Structure cristallographique de $\text{R} - \text{MnO}_2$

I.2.5 Morphologiques :

I.2.5.1 Morphologique Nanocomposites :

Un nanocomposite est constitué de nano-objets incorporés dans une matrice d'oxyde ou de polymère. Selon leur nature, l'incorporation des nano-objets peut modifier les propriétés du

matériau: résistance mécanique, flexibilité/rigidité, propriétés thermiques, électriques, magnétiques[12].

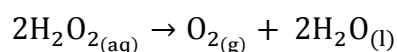
I.2.5.2 Morphologique Nanoparticules :

On parle de nanoparticules Lorsque les trois dimensions des particules sont dans l'ordre de nanomètre ils comprennent les nanoparticules sphérique, les nano granulé et les nano cristaux[13] [14].

I.3 Les application de MnO₂ « or électrochimie » et « électrochimie » :

Les principales applications du MnO₂ sont les piles sèches comme les piles alcalines et les piles Zn-Cd. En 1976, cette application correspondait à une consommation d'un demi-million de tonnes annuelles de pyrolusite. Dans les années 1990, le quart de la production en masse de dioxyde de manganèse servait aux piles sèches. L'autre quart servait à fabriquer des dérivés purifiés de la chimie du manganèse, tels que MnO , MnSO₄ qui est un intermédiaire pour l'obtention du Mn métal par électrolyse. Environ 17 % en masse servaient comme pigments minéraux pour tuiles et céramiques. La fabrication d'oxydants, en particulier celle massive pour la filière uranium, réclamait 10 % en masse de dioxyde de manganèse. Les besoins en soudure s'élevaient à plus de 8 %. Le secteur de la chimie organique employait encore 5 % alors que la fabrication de dérivés permanganates utilisait 3 %. Les quelque 7 % restant se répartissaient en de multiples usages. L'usage dans les piles et batteries alcalines a connu une spectaculaire croissance depuis 1990. Le secteur dit électrochimique, comprenant les piles et batteries lithium/dioxyde de manganèse, est dorénavant largement majoritaire , MnO₂ est aussi utilisé comme matériau d'électrode de supercondensateur, le dioxyde de manganèse est un pigment noir, utilisé en céramique.

Il sert à la fabrication des tuiles , le dioxyde de manganèse servait autrefois à produire du dioxygène (avec un montage par déplacement d'eau) et une large gamme de chlorures décolorants, il sert toujours à fabriquer divers corps oxydants, modérés ou puissants. Il sert au traitement de l'eau, dans les stations d'épuration , MnO₂ est utilisé comme catalyseur au laboratoire pour la préparation du dioxygène à partir de chlorate de potassium ; c'est une des expériences classiques dans l'enseignement de base de la chimie. Il catalyse aussi la décomposition du peroxyde d'hydrogène :

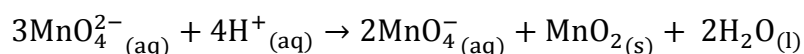


Il est aussi utilisé dans la production de permanganates par fusion alcaline oxydante comme le permanaganate de potassium KMnO₄ .

C'est un oxydant sélectif : les alcools allyliques, benzyliques et propargyliques sont oxydés plus rapidement que les alcools saturés. L'oxydation se fait dans l'eau, l'acétone ou dichlorométhane. Cette oxydation a cependant pour inconvénients de nécessiter un large excès de MnO_2 (parfois plus de 40 équivalents), des temps de réaction longs et la difficulté à obtenir du MnO_2 hautement activé. MnO_2 intervient également dans la synthèse du manganate de potassium ($KMnO_4$).

($KMnO_4$) est ainsi obtenu par fusion de l'oxyde de manganèse (IV) en présence d'hydroxyde de potassium et d'un agent oxydant comme le salpêtre (nitrate de potassium, KNO_3) ou le perchlorate de potassium ($KClO_4$).

Le manganate de potassium peut être purifié par distillation sous vide pour donner des cristaux vert foncé (prismes orthorhombiques). Le manganate(VI) de potassium n'est soluble que dans les alcalines dans les conditions non-alcalines, il se dismute en permanganate de potassium et en oxyde de manganèse(IV), selon l'équation :



Autre fois, les huiles employées pour délayer les couleurs étaient rendues siccatives par chauffage avec du dioxyde de manganèse à ébullition [27].

I.4 Stockage et production de l'énergie électrique (Accumulateurs) :

Le stockage électrochimique de l'énergie les batteries est devenu aujourd'hui un enjeu sociétal et économique majeur, dont on attend beaucoup de progrès, que ce soit dans domaine des applications nomades (électronique portable, automobile) ou stationnaires (stockage des énergies renouvelables qui sont, par nature, intermittentes). Cet article fait un point (synthétique) sur les différentes chimies des accumulateurs aujourd'hui disponibles ainsi que sur les matériaux et les systèmes en cours de développement dans les laboratoires de recherche académique et les laboratoires industriels. Dans ce domaine, la France justifie de réelles compétences, notamment en ayant structuré ses efforts de R&D en créant le Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'énergie (RS2E) afin de faire valoir les nombreux atouts dont elle dispose dans ce secteur très compétitif . Le stockage de l'énergie est un enjeu stratégique majeur à l'échelle mondiale. La réduction de la production de gaz à effet de serre implique, par exemple, de recourir à des énergies renouvelables. En raison de l'intermittence de certaines d'entre elles (éolien, solaire notamment photovoltaïque), le stockage est alors le seul moyen permettant d'opérer un décalage dans le temps entre la production d'électricité (par

des panneaux solaires fonctionnant uniquement le jour) et la satisfaction de la demande (éclairage la nuit).

Le système le plus utilisé aujourd'hui pour stocker de grandes quantités d'énergie primaire lors de périodes de surproduction est le stockage hydraulique (STEP, station de transfert d'énergie par pompage), en remontant de l'eau par pompage en aval d'un barrage, puis en la déversant dans la retenue de ce dernier [13].

Si d'autres moyens de stockage existent (comme le stockage thermique, la constitution de réserves d'air comprimé, le stockage cinétique par volant d'inertie...), le plus largement répandu toutes applications confondues - reste incontestablement le stockage électrochimique au moyen de batteries. Ce succès s'explique en partie par l'avantage considérable que ces batteries apportent par rapport à d'autres solutions, celui de la mobilité.

La mise au point de générateurs électrochimiques performants revêt donc une importance toute particulière pour des applications portables (ordinateurs, téléphones portables, outillage...), en particulier dans le secteur des transports, avec le développement des véhicules hybrides et tout électriques, ou encore l'électrification croissante des fonctions à bord des avions. Mais la mobilité n'est pas le seul avantage, puisqu'une autre caractéristique de ces systèmes de stockage d'énergie est leur cyclabilité, c'est-à-dire leur capacité de stocker et de décharger de l'énergie réversiblement pendant plusieurs centaines de cycles.

Cette cyclabilité, qui s'accompagne de plus d'un rendement énergétique supérieur à 97 %, rend les batteries extrêmement intéressantes dans des applications stationnaires, comme le stockage d'électricité provenant d'énergies primaires renouvelables pour équilibrer l'offre et la demande dans des réseaux électriques locaux (à l'échelle de bâtiments ou d'un quartier).

Tous les systèmes que nous venons de décrire, affichant les densités d'énergie les plus élevées, présentent un intérêt particulier pour la mobilité. Dans les applications stationnaires comme le stockage de masse d'électricité provenant d'énergies renouvelables ou l'électrification de quartiers d'habitation, les critères de sélection sont complètement différents. En effet, les notions de Wh/kg ou de Wh/L perdent leur intérêt du fait de l'absence de contrainte de masse ou de volume dans ces applications stationnaires. Dès lors, en plus de la sécurité, les critères de choix sont la cyclabilité (durabilité) et le coût. Même si le coût - comme la sécurité - est une contrainte commune à toutes les applications, ce critère est prépondérant.

Historiquement, les premières batteries à avoir été utilisées à grande échelle dans des applications stationnaires (comme les batteries de secours) ont été les batteries au plomb.

Elles sont progressivement remplacées par les chimies sodium-soufre (Na-S) qui fonctionnent à température élevée (300° C). Des batteries d'une puissance de plusieurs mégawatts sont actuellement en opération dans le monde, principalement au Japon.

Une autre technologie pour le stockage d'énergie de grande dimension est étudiée depuis plusieurs années : il s'agit des batteries à circulation. Elles stockent l'énergie dans des électrolytes qui contiennent des couples redox solubles : ces électrolytes anodiques et cathodiques sont stockés dans des réservoirs qui peuvent atteindre plusieurs centaines ou plusieurs milliers de litres. Pour décharger la batterie et fournir ainsi de l'énergie à la demande, les électrolytes anodique et cathodique sont pompés et circulent à l'intérieur d'un cœur de cellule dans lequel les réactions d'oxydo-réduction vont libérer l'énergie.

Ces systèmes présentent l'avantage majeur de contrôler simplement la quantité d'énergie stockée, puisqu'elle est directement proportionnelle à la taille des réservoirs. En contrepartie, il reste encore quelques interrogations sur leur durabilité (corrosion liée à la nature des électrolytes employés, risque d'un mélange non souhaité des électrolytes...) et sur leur coût.

Ce manque de recul s'explique par la difficulté d'obtenir des retours d'expérience sur ces installations de grande taille qui sont difficiles à mettre en place, à la différence des technologies Li-ion dont le développement s'est appuyé sur des applications de masse, en petit format, comme la téléphonie ou les PC portables. Le développement des batteries à circulation est donc en cours, mais il faudra attendre encore quelques années avant de pouvoir tirer des bilans sur les performances des nombreux démonstrateurs en cours d'utilisation. Remplacer les ions lithium par des ions sodium dont la matière première est dix fois moins chère permet de réaliser des économies substantielles sur le prix du KWh.

Mais si cette approche est prometteuse sur le papier, le développement de la batterie Na-ion s'est longtemps heurté à la stratégie qui consistait à se contenter de dupliquer les matériaux à intercalation d'ions Li^+ pour en faire des matériaux à intercalation d'ions Na^+ . Mais le développement récent de nouveaux matériaux à intercalation d'ion Na^+ a montré que malgré une diminution de 30 % de la densité d'énergie par rapport au procédé Li-ion, la batterie Na-ion pouvait jouer un rôle dans des applications stationnaires du fait de son coût réduit.

Ces systèmes font aujourd'hui l'objet d'études approfondies dans différents laboratoires dans le monde entier, en particulier au sein du Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E) (que nous présenterons plus loin) [28].

I.5 Historique et applications des super condensateurs électrochimiques :

Au XVIII^e siècle, l'électricité statique est sujette à de multiples expérimentations. Pieter Van Musschenbroek, physicien hollandais, fut le premier à créer un condensateur électrolytique en essayant de « piéger l'électricité ». Dans une lettre écrite à l'Académie des Sciences de Paris en 1746, il y fait mention de son expérience. Il tenta d'électriser une solution aqueuse électrolytique contenue dans une bouteille en verre, en y plongeant un fil de laiton relié à un générateur électrostatique. Une fois la bouteille chargée, Musschenbroek veut retirer le fil de laiton, c'est alors qu'il reçoit une intense décharge électrique. La bouteille de Leyde a donc « condensé » de l'électricité.

Elle est l'ancêtre des condensateurs. Un condensateur est un composant électrique constitué de deux armatures conductrices (électrodes) séparées par un diélectrique. Il va être capable de stocker des charges électriques de signes opposés sur ses armatures. Analogiquement aux condensateurs classiques, un supercondensateur électrochimique va stocker les charges à l'interface électrode/électrolyte. C'est en 1966 que la Standard Oil Company of Ohio (SOHIO) inventa le supercondensateur dans le format connu de nos jours, à la suite duquel la publication de nombreux brevets et articles suivit. En 1978, sous la licence de (SOHIO), NEC commercialisa avec succès les premiers supercondensateurs sous le nom de SuperCapacitor. À partir de 1980, plusieurs entreprises se lancèrent dans la production de supercondensateurs qui évoluèrent au travers de nombreuses générations.

Initialement, la puissance des supercondensateurs fut utilisée en soutien aux semiconducteurs (CMOS) pour la sauvegarde de mémoire des ordinateurs (Gold Capacitor, Panasonic, 1980). Au cours des 40 dernières années, les supercondensateurs électrochimiques ont démontré leur intérêt dans divers secteurs pour des besoins principalement en puissance.

Dans le domaine des transports terrestres, les applications envisagées pour les supercondensateurs électrochimiques regroupent : l'automobile, le transport collectif urbain et ferroviaire.

Et plus récemment, le transport naval. Sur le segment de l'automobile hybride, la technologie des supercondensateurs va être complémentaire à celle des batteries [13].

Ils vont répondre aux appels de puissance tandis que les batteries assurent la demande en énergie. Dans les transports collectifs par exemple, les supercondensateurs permettent d'améliorer le rendement énergétique des bus, tramways et métros en permettant la récupération de l'énergie lors du freinage (Figure I-7) .

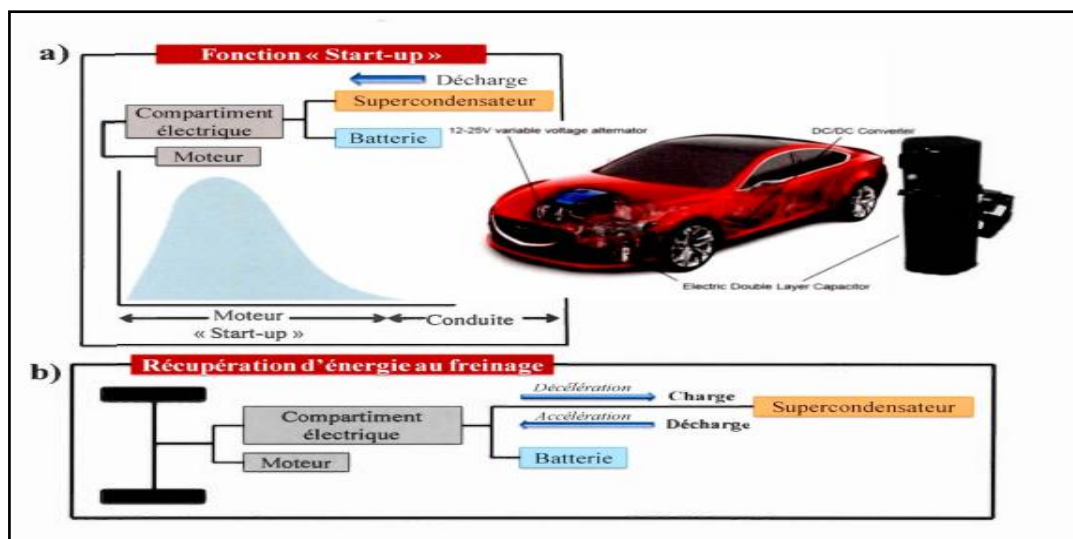


Figure I-7: Principe de fonctionnement a) démarrage d'un véhicule hybride à partir de supercondensateur et b) récupération de l'énergie au freinage.

Le système SITRAS® SES, développé par les ingénieurs de Siemens, utilisé dans les sous stations du réseau d'alimentation, a permis d'effectuer des économies de plus de 30% dans les villes de Dresde et de Portland en 2002.

Il permet la stabilisation du réseau d'alimentation électrique, en fournissant localement des pics de puissance réclamés lors de la phase de démarrage des trams.

En 2003, le groupe Bombardier a quant à lui développé le système de récupération MITRAC pour les transports collectifs légers, dont le stockage peut être directement placé sur le véhicule (Figure I-8)

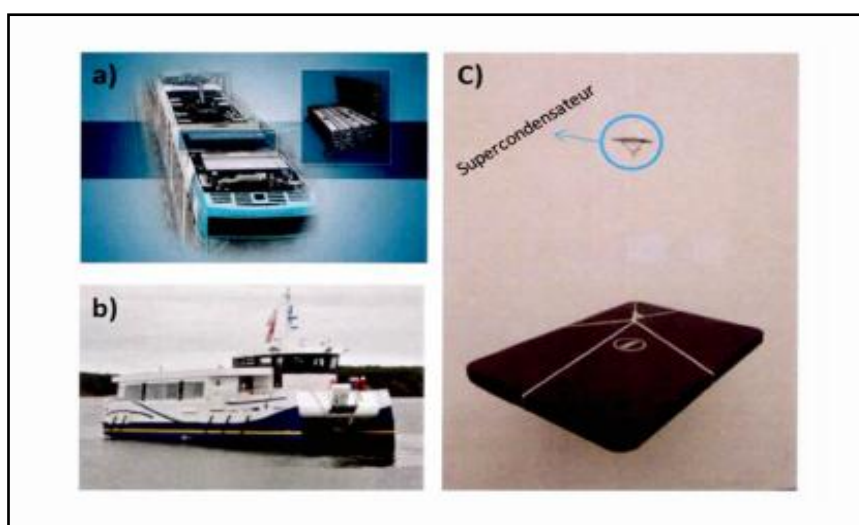


Figure I-8 : Exemples d'applications de supercondensateurs : a) Tramway équipé du système MITRAC, b) Bateau électrique à base de supercondensateurs et c) Supercondensateur structurel à base de silice résistant au poids d'un ordinateur .

Récemment, en raison de leur taille et leur durée de vie quasi illimitée, les supercondensateurs pourront désormais être partie intégrante des composants d' un appareil électrique ou encore un véhicule.

« Le supercondensateur structurel » permettrait de stocker l'énergie directement dans les matériaux de structure, leur permettant de fournir de l' énergie à long terme, tout en survivant aux contraintes mécaniques de la vie réelle qu' ils subiront.

On peut donc imaginer, utiliser un téléphone mobile entièrement alimenté par son boîtier, ou encore une voiture électrique qui tire son énergie stockée dans son châssis.

Différents processus électrochimiques peuvent être mis en jeu pour le stockage électrochimique de l'énergie.

Selon la nature du dispositif (ex. batterie, condensateur diélectrique ou supercondensateur électrochimique) le stockage pourra être faradique, capacitif ou pseudo capacitif.

Les performances vont directement dépendre du comportement électrochimique à l' interface électrode/électrolyte [28].

I.5.1 Les piles Zn-MnO₂ :

La pile rechargeable zinc/alcaline/dioxyde de manganèse est une excroissance de la batterie.

Le zinc est utilisé comme matière active négative (l'anode pendant la décharge), le manganèse dioxyde de carbone pour la matière active positive (la cathode pendant la décharge), et un potassium solution d'hydroxyde pour l'électrolyte. La conception originale de cette batterie rechargeable suivait de près la conception cylindrique à l'envers de la batterie primaire alcaline et conservait ses avantages de longue durée de vie, bonne densité de courant et sécurité.

Cette batterie a été commercialisée au milieu des années 1970 , mais seulement brièvement, pour lanternes 6 volts et téléviseurs portables. Ses avantages étaient son coût inférieur par rapport à autres piles rechargeables et qu'il a été fabriqué dans un état complètement chargé. Les problèmes qui ont limité la commercialisation de cette conception étaient que les cellules n'étaient pas strictement limités en zinc et perdraient leur capacité à se recharger en raison de la dilatation de la cathode si la décharge s'est poursuivie en dessous du niveau de tension correspondant à une décharge à un électron du dioxyde de manganèse (MnO_{1,5}). Le contrôle de la tension était donc nécessaire pour limiter la décharge à 1,1 à 1,0 V par cellule, selon la charge et l'âge de la batterie et la capacité a été réduite en raison de cette tension finale plus élevée. De plus, la capacité de l'hydrogène-gaz catalytique la recombinaison n'a pas été

incluse dans la conception de la cellule. Un moyen de contrôler la décharge cathodique est de limiter la capacité de l'électrode de zinc.

Ceci peut cependant entraîner une mauvaise capacité de recharge de l'électrode de zinc. Une étude plus approfondie de ce système de batterie a conduit au développement de techniques fiables pour limiter la capacité de la électrode de zinc. Les batteries actuelles peuvent être déchargées à des tensions d'extrémité inférieures. Les principaux avantages et inconvénients de la batterie rechargeable zinc/alcaline/MnO₂ sont répertoriés dans le Figure I.9

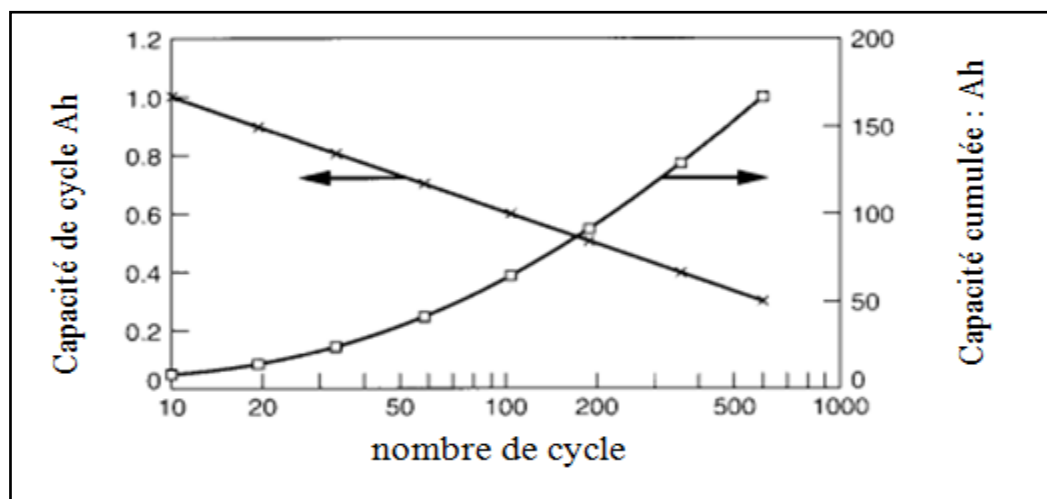


Figure I.9 : changement de la capacité électrique par nombre de cycle

I.5.2 Les piles salines (Leclanché):

Il y a trois composants électrochimiques de base dans une batterie:

L'électrode d'anode métallique que nous connectons au réducteur, Lorsque la cathode est inerte, on y ajoute en termes électrochimiques systématiquement le comburant, qui est généralement un composé oxygéné d'un métal de transition, L'électrolyte garantit le passage des ions. Cette batterie a dominé pendant une décennie les marchés des batteries dans le monde entier, grâce au français : Georges Leclanché (ingénieur de l'Ecole Centrale des Arts et Manufacture brevet en 1866). La cathode inerte est en graphite. Le dioxyde de manganèse étant un oxydant car la réaction électrochimique est non conductrice, il est utilisé en mélange avec du graphite et de l'acétylène noir, le tout finement broyé pour assurer une parfaite cohésion et le meilleur passage possible des électrons dans l'oxydant. A la cathode on a affaire au couple ($\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$). L'anode en zinc constituée du même matériau que le réducteur intervient donc dans la réaction électrochimique. Détail de construction : elle constitue de plus le boîtier. Dans l'électrolyte on trouve un composé métallique : le chlorure de zinc. A l'anode on a affaire au couple ($\text{Zn}^{2+}_{(aq)}/\text{Zn}_{(s)}$).

Selon l'instant de vie de la pile, les composés du manganèse III varient, mais dans l'ensemble le composé est l'hydroxyde MnO_2H nommé manganite. Un collecteur central d'électrons sous forme d'un bâton de graphite est nécessaire pour une cellule cylindrique.

Le premier avantage de cette pile est de posséder un électrolyte gélifié (gel à base d'amidon de faible résistance interne) permettant un emploi plus aisé par rapport à la pile Daniell (1836). Ce gel imprègne un papier genre Kraft, séparant les volumes anodique et cathodique. Il doit rester parfaitement humide pour permettre le transport des ions, et le terme de pile Sèche souvent donné à la pile Leclanché est erroné. Bien sûr il se veut marquant pour insister sur l'apport de ce gel par rapport aux piles à électrolyte liquide précédemment proposées. Ce type de pile est parfois nommé pile Saline or le cation Zn^{2+} a pour $\text{P}k_a=9$ (valeur comparable à celle de l'acide ammonium). Le pH de l'électrolyte est 4, à la suite de Bronsted la pile Leclanché devrait se nommer pile acide.

Dans la pratique puisque l'anode est un métal plus réducteur que l'hydrogène et que l'électrolyte est humide, et qui plus est légèrement acide, il va y avoir dégagement d'hydrogène.

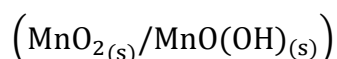
Dégagement doublement gênant : par la formation dangereuse d'un gaz dans une enceinte fermée[17].

I.5.3 Les piles alcaline :

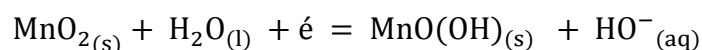
Une pile alcaline a été découverte après la pile Leclanché car elle améliorerait les performances de la pile et à un coût légèrement plus élevé.

L'électrode positive (cathode) l'oxydant est toujours le dioxyde de manganèse, comprimé avec du graphite en poudre pour assurer la conduction et l'électrode négative est constituée de zinc (Zn) en poudre. L'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium ($\text{K}^+ + \text{HO}^-$)_(aq) avec divers additifs. La pile à l'oxyde de manganèse est qualifiée d'alcaline car elle fonctionne en milieu basique. Dans cette pile on peut loger 2,5 fois plus de dioxyde de manganèse que dans la pile l'éclanche et comme de plus on a augmenté la surface réactionnelle du zinc, on prévoit de suite qu'une pile alcaline durera plus longtemps [1] [17] .

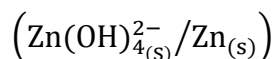
A la cathode on a affaire au couple :



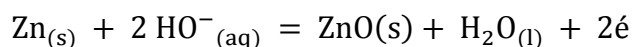
le nombre d'oxydation du manganèse passant de IV à III:



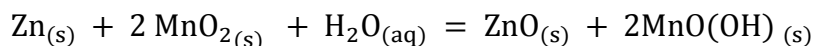
A l'anode on a affaire au couple



le nombre d'oxydation du zinc passant de 0 à II :



La réaction globale est ainsi :



I.5.4 Les piles Li-MnO₂ :

Les principales exigences pour les matériaux d'électrodes utilisés pour les batteries haute performance (haute densité d'énergie spécifique et d'énergie) sont une équivalence électrochimique élevée (haute sortie pour un poids de matériau donné) et un potentiel d'électrode élevé.

Il ressort de , qui énumère les caractéristiques des métaux utilisés comme anodes de batterie, indique que le lithium est un candidat exceptionnel. Son potentiel standard et son équivalence électrochimique sont les plus élevés des métaux; il excelle dans la densité d'énergie gravimétrique théorique; et, avec son haut potentiel, il est inférieur uniquement à l'aluminium et au magnésium sur la base de l'énergie volumétrique (Wh/l). L'aluminium, cependant, n'a pas été utilisé avec succès comme anode sauf dans les systèmes de réserve, et le magnésium a une faible tension de fonctionnement pratique ,expliqué dans le tableau N°I-1 suivant :

Matière	Masse Molaire g / mol	Potentiel Standard a 25 °C V	Densité g / cm ³	Point de fusion °C	électrons de valence	Equivalence électrochimique		
						Ah / g	g / Ah	Ah / cm ³
Li	6.94	-3.05	0.534	180	1	3.86	0.259	2.08
Na	23	-2.7	0.97	97.8	1	1.16	0.858	1.12
Mg	24.3	-2.4	1.74	650	2	2.2	0.454	3.8
Al	26.9	-1.7	2.7	659	3	2.98	0.335	8.1
Ca	40.1	-2.87	1.54	851	2	1.34	0.748	2.06
Fe	55.8	-0.44	7.85	1528	2	0.96	1.04	7.5
Zn	65.4	-0.76	7.1	419	2	0.82	1.22	5.8
Cd	112	-0.4	8.65	321	2	0.48	2.1	4.1
Pb	207	-0.13	11.3	327	2	0.26	3.87	2.9

Tableau N°I-1 : caractéristiques du matériaux de l'anode .

De plus, le lithium est préféré aux autres métaux alcalins en raison de ses meilleures caractéristiques mécaniques et une plus faible réactivité.

Le calcium a été étudié comme anode, à la place du lithium, car son point de fusion plus élevé (838°C contre 180,5 °C pour le lithium) peut entraîner un fonctionnement, ce qui réduit la possibilité d'emballement thermique en cas de températures internes élevées se produire.

À ce jour, des cellules pratiques utilisant du calcium n'ont pas été produites.

Le lithium est l'un des métaux alcalins et c'est le plus léger de tous les éléments métalliques, avec une densité environ la moitié de celle de l'eau.

Lorsqu'il est fabriqué pour la première fois ou fraîchement coupé, le lithium a le lustre et couleur d'argent brillant, mais se ternit rapidement à l'air humide. Il est doux et malléable, peut être facilement extrudé en feuilles minces, et est un bon conducteur d'électricité. (Le tableau I-2) énumère quelques des propriétés physiques du lithium.

Point de fusion	180.5°C
Point de d'ébullition	1347°C
Densité	0.534 g / cm ³ (25°C)
Chaleur spécifique	0.582 cal / g (25°C)
Résistance spécifique	9.35 × 10 ⁶ Ωcm (20°C)
Dureté	0.6

Tableau N°I-2 : propriétés physique du lithium.

Cette réaction n'est pas aussi vigoureuse que celle du sodium et de l'eau, probablement en raison du faible la solubilité et l'adhérence de LiOH à la surface métallique dans certaines conditions, cependant, la chaleur générée par ces réacteurs peut enflammer l'hydrogène qui se forme et le lithium brûlera alors également.

En raison de cette réactivité, cependant, le lithium doit être manipulé dans un atmosphère et, dans une batterie, être utilisé avec des électrolytes non aqueux.

La batterie au lithium / dioxyde de manganèse (Li / MnO₂) a été l'une des premières au lithium à cathode solide systèmes à utiliser dans le commerce et est maintenant la batterie au lithium primaire la plus largement utilisée.

Il est disponible dans de nombreuses configurations (y compris pièce de monnaie, bobine, cylindrique enroulé en spirale, et les configurations prismatiques dans les batteries

multicellulaires, et dans les conceptions pour faible, moyenne et applications à drain modérément élevé.

La capacité des batteries disponibles dans le commerce varie jusqu'à 2,5 Ah. Des batteries de plus grande taille sont disponibles pour des applications spéciales et ont été introduit commercialement.

Ses propriétés attrayantes comprennent une tension de cellule élevée (tension nominale 3V), énergie spécifique supérieure à 230 Wh / kg et densité d'énergie supérieure à 535 Wh / L, en fonction sur la conception et l'application, bonnes performances sur une large plage de températures, longue durée de conservation, stockage même à des températures élevées et à faible coût.

Le Li/ MnO₂ La batterie 2 est utilisée dans une grande variété d'applications telles que la mémoire à long terme dispositifs de sauvegarde, de sûreté et de sécurité, caméras, de nombreux appareils grand public et dans l'électronique militaire. Il a acquis un excellent dossier de sécurité au cours de la période depuis son introduction.

Les performances d'une batterie Li / MnO₂ sont comparées à celles comparables au mercure, à l'argent les piles à l'oxyde et au zinc en Seconde (s) [16].

I.5.4.1 Voltage piles Li-MnO₂ :

La tension en circuit ouvert de la batterie Li / MnO₂ est généralement de (3,1 à 3,3 V) après pré-décharge. la tension nominale est de 3,0V. La tension de fonctionnement pendant les plages de décharge d'environ (3,1 à 2,0 V) et dépend de la conception de la cellule, de l'état de charge et de l'autre conditions de décharge.

La tension de fin ou de coupure, la tension par laquelle la plupart de la capacité a été dépensé, est de 2,0 V, sauf en cas de décharges à haut débit et à basse température, lorsqu'un la tension d'extrémité inférieure peut être spécifiée [16].

I.5.4.2 Les applications du piles Li-MnO₂ :

Les principales applications du système Li / MnO₂ vont actuellement jusqu'à plusieurs Ampères-heures en capacité, en tirant parti de sa densité d'énergie plus élevée, de sa meilleure capacité à haut débit, et durée de vie plus longue par rapport aux batteries primaires conventionnelles.

Les batteries Li / MnO₂ sont utilisés dans les applications de mémoire, les montres, les calculatrices, les appareils photo et les étiquettes d'identification par radiofréquence. Aux taux de vidange plus élevés, les entraînements de moteur, les caméras automatiques, les jouets, les

assistants numériques personnels, les appareils photo numériques et les compteurs de services publics sont d'excellentes applications.

Les batteries Li / MnO₂ de faible capacité peuvent généralement être manipulées sans danger, mais, comme avec les systèmes de batteries primaires conventionnels, la charge et l'incinération doivent être évitées car ces conditions pourraient provoquer l'explosion d'une cellule.

Les batteries cylindriques de plus grande capacité sont généralement équipées d'un mécanisme de ventilation pour éviter les explosions, mais les batteries doivent néanmoins être protégées pour éviter les courts-circuits et l'inversion des cellules, ainsi que la charge et l'incinération.

La plupart des batteries haut débit sont également équipés d'un courant interne réinitialisable et d'un système de protection thermique appelé dispositif à coefficient de température positive. Lorsqu'une cellule est court-circuitée ou déchargée au-dessus des limites de conception et la température de la cellule augmente, la résistance du dispositif augmente rapidement de manière significative.

Cela limite la quantité de courant qui peut être tirée de la cellule et maintient la température interne de la cellule dans des limites de sécurité.

Après un pic de court-circuit de environ 10 A le courant est brusquement limité et maintenu au niveau déprimé. Quand le le court-circuit est supprimé, la cellule revient à son état de fonctionnement normal. Le court dé lai de plusieurs minutes avant le fonctionnement du permet à la cellule de fournir des courants d'impulsion à des valeurs supérieures au maximum autorisé en cas de vidange continue.

Les cellules enroulées en spirale plus grandes et le type de feuille illustré à la figure I-10

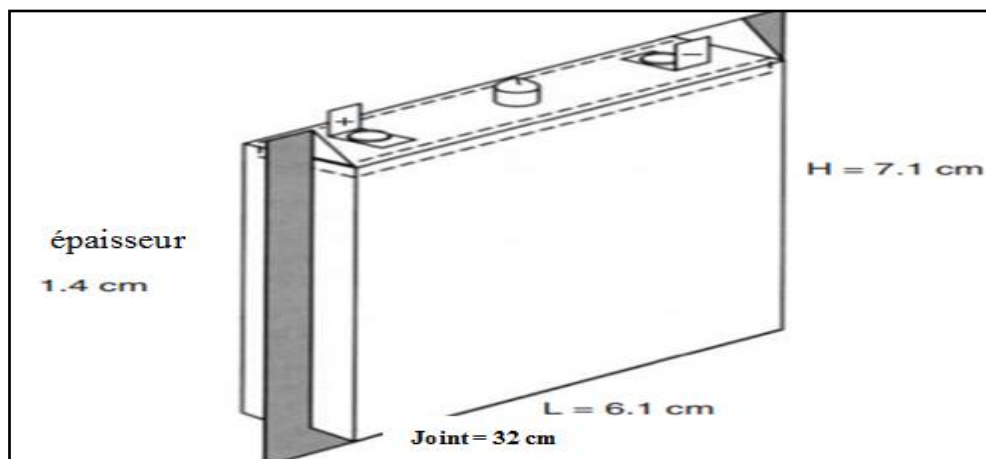


Figure I-10 : conception de la cellule feuille.

trouvent une utilisation dans l'armée l'électronique, y compris le système de Warrier terrestre du XXI^e siècle de l'armée américaine, les radios et le viseur des armes thermiques.

Des blocs-batteries sont également utilisés pour les radiobalises d'indication de positionnement d'urgence (EPIRB) et les véhicules d'essai de pipeline.

Batteries plus petites sont également disponibles dans le commerce dans des emballages stratifiés en feuille pour une utilisation dans des applications spécialisées tels que les transpondeurs de péage et les étiquettes RFID pour l'expédition et le contrôle des stocks.

Les conditions spécifiques d'utilisation et de manipulation des batteries Li / MnO₂ dépendent de la taille ainsi que les caractéristiques de conception spécifiques. Les recommandations des fabricants doivent être consulté [16].

I.6 Les piles Métal – air :

La monnaie des scientifiques sur les batteries métal / air dans les années 1960 et au début des années 1970 et a été utilisée dans de nombreuses applications allant des émetteurs et des communications aux systèmes destinés aux batteries pour propulser les voitures et autres choses.

La batterie à air métallique est unique en comparaison avec d'autres batteries car l'un des matériaux électriquement actifs (oxygène) ne nécessite pas de stockage. Il s'apparente à une pile à combustible, ce qui simplifie le principe, la conception de la batterie et augmente la densité d'énergie Deux modèles de cellules de base ont été utilisés pour les batteries rechargeables métal /air :

- Batteries secondaires conventionnelles rechargeables électriquement.
- piles rechargeables mécaniquement lorsque l'anode est remplacée en fin de décharge par une électrode «fraîche».

Les avantages spécifiques des batteries métal / air rechargeables mécaniquement sont :

- une efficacité faradique élevée peut être obtenue au niveau de l'anode.
- la recharge de la batterie peut (en principe au moins) être effectuée en minutes, plutôt que des heures, comme cela serait nécessaire avec un système secondaire.
- la recharge des anodes peut être centralisée dans de grandes usines de traitement pour une meilleure assurance de la qualité.
- la cathode à oxygène ne fonctionnera que pendant la décharge de la cellule, où il sera polarisé dans la direction cathodique. Ce dernier point est particulièrement important en raison de la difficulté à développer des électrodes à air stables contre le dégagement d'oxygène qui se produit sur charge [15].

I.7 Les accumulateurs Zn-MnO₂ :

Un accumulateur de (Zn – MnO₂) comporte un électrode de (MnO₂) dans le pôle positif et ajout d'acide sulfurique 1M et 0,5M de Potassium manganate, Il joue le rôle d'un conducteur électrique (MnO₂) et l'anode A l'anode qui a entré la matière de zinc et électrolyte de zinc oxyde saturée la cathode et l'anode qui est séparé avec film de polymère (NH₄-NO₃ ; 30%) Les conducteurs peuvent être placés dans un coton cellulose. On peut mettre les conducteurs électriques dans un coton cellulose puis mettre ce coton au-dessus du matériau de base zinc et dioxyde de manganèse, puis nous les enduisons avec le film polymère. maintenant la pile Zn-MnO₂ est connaît une forte demande dans ses applications, où la tension atteint 2,8 volts , Il est bon marché et a une faible toxicité. Ces avantages font près de batteries de bonne qualité tels que les batteries lithium-ion[1].

CHAPIRE II

Protocole Expérimental

II.1. Produits utilisés :

Dans le présent travail, nous avons préparé les solutions électrolytiques à partir des produits destinés à l'analyse. L'acide sulfurique, utilisé comme électrolyte support, est préparé à partir d'une solution commerciale concentrée (SIGMA-ALDRICH) de pureté égale à 96% et de densité de 1,84. Toutefois, une quantité appropriée d'acide sulfurique est diluée selon l'électrolyte utilisé. Ainsi, nous avons préparé une solution d'acide sulfurique 1M lorsque la solution électrolytique contient uniquement H₂SO₄. Cependant, si l'acide est mélangé avec du KMnO₄, sa concentration est prise égale à 2 M.

Le permanganate de potassium utilisé est une poudre (Fluka chemika) de 99% de pureté et de densité égale à 1,04 . Une masse de 15,803g est dissoute dans l'eau distillée pour préparer 100 ml de solution de 1 M (double de la concentration utilisée dans la solution électrolytique). Le mélange est laissé, sous agitation rigoureuse, avant son utilisation, pendant au moins 18 heures. Durant ce temps, le flacon contenant cette solution est protégé par un film de cellophane.

Le dioxyde de manganèse est une poudre de γ -MnO₂ préparé par voie chimique fourni par la firme belge Sedima. Le noir de carbone associé au dioxyde de manganèse dans l'électrode de travail est un graphite naturel, utilisé pour assurer un bon contact entre les grains de MnO₂ et pour améliorer la conduction électronique de l'électrode. Les proportions massiques MnO₂/C utilisées est égale à : 75/25 pour les deux utilisations en étude fondamentale t dans les générateurs électrochimiques. Une masse appropriée de chaque constituant est pesée à l'aide d'une balance de précision ($\pm 0,01$ mg) pour former l'électrode composite. Le mélange ainsi préparé est soigneusement mélangé dans un mortier en agate avant d'être transférer dans un moule cylindrique d'une presse hydraulique pour préparer une pastille. Le mélange MnO₂-C est soumis ensuite à une pression de 7 tonnes pendant 10 min puis récupéré et pesé une deuxième fois. Ensuite, la pastille est transférée dans la cellule destinée à l'étude électrochimique.

Lorsque l'électrode à base de MnO₂ est étudié dans un générateur électrochimique, cette électrode est associée à une électrode de zinc pour former une cellule (générateur) à deux électrodes où le MnO₂ forme la borne positive et Zn la négative. Dans cette cellule, le zinc utilisé est une poudre de grande pureté (> 99%) préparée par voie électrolytique. L'électrode négative est préparée également sous forme de pastille dans un moule cylindrique de la même façon et dans les mêmes conditions décrites auparavant (Figure II.1).

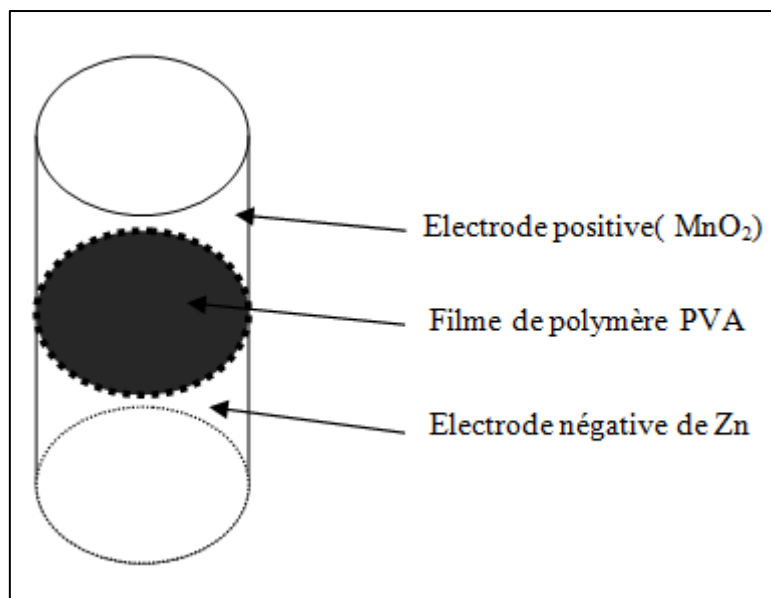


Figure II-1 : expliquée la forme de pile.

L'électrode de Zn est en contact d'une solution concentrée de potasse (KOH 30%; BIOCHEMA Chemopharma) saturée en ZnO (BIOCHEMA Chemopharma).

Dans ce type de générateurs, dites à double électrolyte, le catholyte et l'anolyte devrait être séparés par un film conducteur ionique (protonique) à l'état solide. Nous avons utilisé pour empêcher tout éventuel mélange, de la solution acide de l'électrode positive et la solution alcaline de l'électrode négative, un film à base de l'alcool polyvinylique (PVA). Il s'agit d'un complexe PVA- NH_4NO_3 de composition : 70-30 (% en masse) préparé au laboratoire [24].

Les complexes à base de PVA ont été préparés selon la même procédure décrite dans en premier, à 80 ml d'eau distillée bouillante, ajoute la masse de PVA a degré de température $80^\circ C$, après Une fois la solution dissoute, ajoutez la solution saline NH_4NO_3

Le mode opératoire utilisé dans la préparation de ce complexe est identique à celui utilisé pour préparer les complexes PVA- H_3PO_4 et PVA- $H_3PW_{12}O_{40}$ [25].

Le mélange a ensuite été chauffé à $80^\circ C$ jusqu'à l'obtention d'un gel très visqueux.

De sorte que le liquide restant représente environ 20 % de son volume d'origine et nous le vidons enfin dans une boîte de Pétri, qui est la forme la plus appropriée pour maintenir l'épaisseur de la membrane séparatrice. Et puis nous le laissons 3 jours à sa préparation maximale.

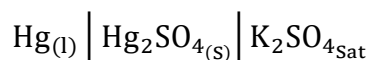
II.2. Matériel utilisé :**II.2.1. Electrode de référence :**

A la différence des électrodes indicatrices, les électrodes de référence doivent présenter des caractéristiques leur permettant d'être idéalement non polarisables. Ainsi, leurs potentiel doivent être indépendants des concentrations des solutions étudiées. Une condition préalable est donc que le couple redox utilisé dans l'électrode soit un couple rapide (absence de surtension) et, afin de ne pas faire dépendre le potentiel d'équilibre du couple des concentrations des espèces en solution (loi de Nernst). Les électrodes de référence courantes sont des électrodes dites de seconde espèce basées sur des couples redox de la forme :



où M désigne un métal et X un non métal (atome ou groupement d'atomes) généralement un halogène de sorte que le composé MX, oxydant du couple, soit insoluble. [21].

L'électrode de référence utilisée dans ce travail est une électrode de sulfate saturée (ESS) qui peut être schématisée par la chaîne :

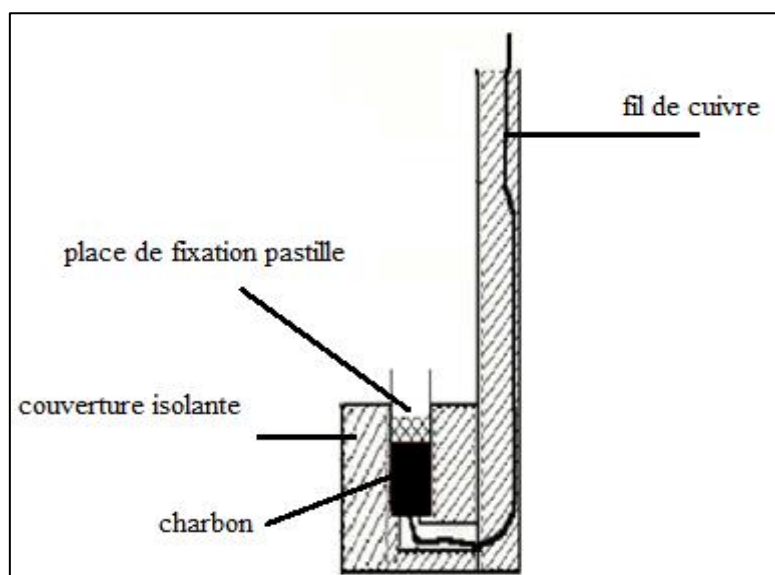


La valeur du potentiel de cette électrode, à 25°C, est égale à 0,65 V/ESH.

II.2.2. Electrode travail:

De nombreux matériaux ont trouvé une application comme électrodes de travail pour l'électroanalyse. Les plus populaires sont le mercure, le carbone, ou de métaux nobles (en particulier le platine et l'or). D'une manière générale, une électrode de travail devrait fournir une réponse élevée et reproductible. Sa sélection dépend principalement de deux facteurs : le comportement redox de l'espèce électroactive (l'analyte) et le courant capacitif vis-à-vis la région d'exploration de potentiel.

D'autres considérations incluent la fenêtre de potentiel, la conductivité électrique, la reproductibilité de surface, les propriétés mécaniques, le coût, la disponibilité et la toxicité sont également important. A travers la définition générale du pôle travail, nous avons utilisé plusieurs pôles, dont : L'or, charbon et dioxyde de manganèse [19].

Figure II-2 : schéma d'électrode de travail MnO_2 .

II.2.3. Electrode auxiliaire :

Elle est généralement constituée d'un matériau conducteur comme le platine ou graphite (matériau chimiquement inattaquable) d'une grande surface géométrique par rapport à l'électrode de travail. Nous utilisons des électrodes de charbon

II.2.4. Montage :

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un «Solatron» piloté par un logiciel d'analyse « corrwar2 », « zplot » et un ordinateur. L'électrode de travail, ressemble à un cylindre à base dioxyde de manganèse, l'électrode auxiliaire est en charbon, tous les valeurs du potentiels sont référencés à l'électrode de sulfate saturé (ESS). Dans la méthode potentiodynamique, Nous installons l'intervalle de potentiel pour traiter les résultats ainsi que la vitesse de balayage possible 5; 10; 25; 50; 100 et 200 mV/s. La méthode de spectroscopie d'impédance nous sommes liés par des valeurs fixes par exemple la fréquence est égale à 10^5 jusqu'à 10^{-2} HZ par apport la open circuit ou la référence.

II.2.5. Cellule électrochimique et milieu électrolytique :

Ils utilisent un cellule électrochimique en verre ,forme conique et a une contenance de 100 ml. Nous n'avons pas besoin d'un stabilisateur de température ou l'agitateur deux fioles jaugée (fiole 100 ml Remplissez cette fiole par KMnO_4 0.5M et autre On met de l'acide sulfurique (1M) dans la fiole de 500 ml.

Milieu électrolytique :

les solution qui utilisé pour étude matière MnO_2 l'acide sulfurique 1M dans la première étude

et change électrode de travail entre graphite et l'ore (Au) pour deuxième expérience en ajoute permanganate de potassium KMnO_4 0.5M.

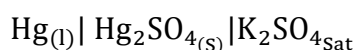
II.3. Les techniques expérimentales utilisées :

Les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail sont :

la potentiodynamique, la voltampérométrie cyclique, la spectroscopie d'impédance.

II.3.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert :

C'est le potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre. Le potentiel en circuit ouvert (noté : OCP pour «Open Circuit Potential») est la grandeur électrochimique mesurable la plus immédiate. La technique, qui consiste à suivre le potentiel, d'une électrode, en fonction du temps d'immersion dans le milieu électrolytique. Elle est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode de sulfate saturée ESS



Afin de confirmer qu'il sera prouvé après une période de temps.

II.3.2. La voltampérométrie :

Les courbes intensité-potentiel (voltamogrammes) permettent de déterminer avec précision les potentiels de réduction ou d'oxydation des substrats à traiter. Cette information est indispensable lorsque les molécules comportent plusieurs groupes fonctionnels électroactifs et que leurs potentiels redox sont proches. Ces méthodes analytiques consistent à mesurer l'intensité du courant traversant une microélectrode dont on fait varier le potentiel linéairement en fonction du temps par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est fixe et connu. La microélectrode présente une surface de l'ordre du mm^2 [20].

II.3.2.1. La voltampérométrie cyclique :

Les techniques de voltamètre se basent sur l'étude de la relation qui s'établit entre le potentiel d'électrode E et le courant i qui parcourt une cellule électrochimique lorsque ce potentiel est imposé. Le courant mesuré reflète le mécanisme et le taux des différentes réactions associées à un processus d'électrode, et permet une détermination qualitative ou quantitative des paramètres caractéristiques (thermodynamiques et cinétiques) associés lorsqu'un modèle théorique du processus est disponible. En voltamètre cyclique (VC), le potentiel imposé est

une fonction linéaire du temps à taux constant (vitesse de balayage), et dans une même expérience, il est varié d'abord dans une direction (généralement vers les potentiels négatifs), et ensuite dans la direction inverse. Le balayage permet d'observer facilement le comportement du système à différents potentiels et ainsi d'identifier les différentes espèces électroactives. L'inversion de la direction de variation du potentiel permet d'observer à la fois le comportement électrochimique des réactifs et des produits, et donc la réversibilité des réactions.

Direct de contrôle du régime cinétique des réactions (régime réversible, quasi-réversible, irréversible) et sa variation permet d'observer les réactions sous différents régimes et de diagnostiquer leur mécanistique. La technique de voltammétrie cyclique est généralement applicable à tous types d'électrodes et électrolytes (Figure II.3) .

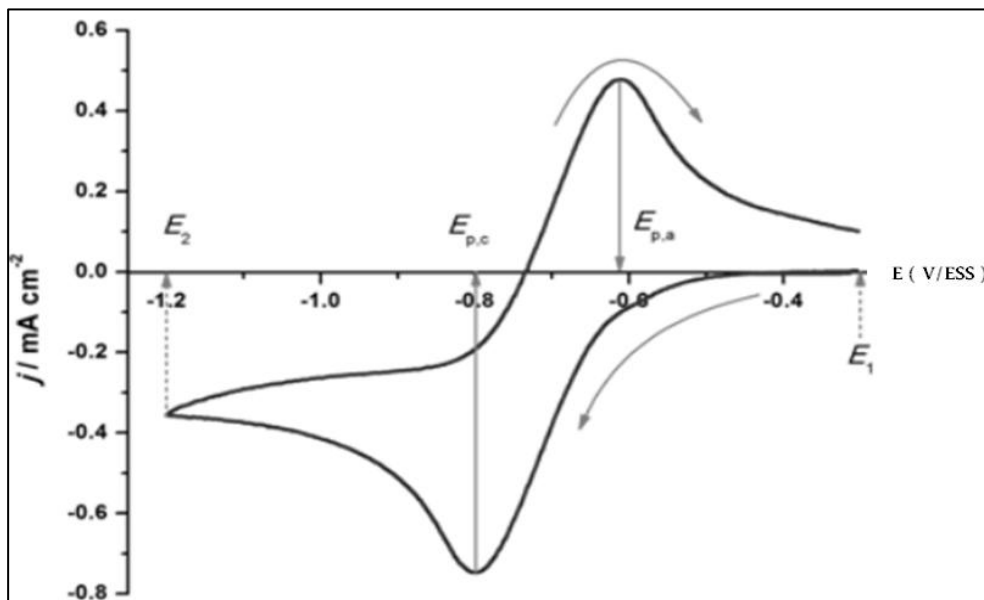


Figure II.3 : voltamogrammes cycliques pour système réversible.

Grâce à nos travaux, nous avons ajusté les valeurs de la tension appliquée pour analyser la technique de vitesse de balayage pour extraire des courbes, la densité de courant en fonction du tension est la suivante : la valeur de potentiel abalobant à courant nul, $E_{I=0} = 0,75 \text{ V}$, le potentiel initial appliquée pour commencer le balayage $E_1 = 2,5 \text{ V}$, jusqu'à $E_2 = -1,8 \text{ V}$, Puis le balayage revient à la valeur initiale qui correspond au courant nul.

Touts les valeurs de potentiel référencée par ESS.

Le courant pic est donné par l'expression :

$$I_p = \pm 0.4463 n^{3/2} F^{3/2} \frac{A}{(RT)^{1/2}} C^* \nu^{1/2} D^{1/2} \quad (1)$$

Soit à 25°C :

$$I_p = \pm 2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A C^* v^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

C'est l'équation de Randles-Sevcik (A en cm^{-1} , D en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, C en $\text{mol}/\text{cm}^{-3}$, v en $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$)
 $C=C^*$ On peut voir que le courant du pic est directement proportionnel à la concentration (méthode électro analytique) et augmente avec la racine carrée de la vitesse de balayage. Les valeurs de la constante de vitesse électrochimique standard t étaient de 1 cm s^{-1} (ligne continue), $10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ (ligne pointillée) et $10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ (ligne pointée) [21].

Pour un système réversible où le produit de la réaction formé sur l'électrode est stable :

le rapport des pics retour/aller $\left(\frac{I_{p,r}}{I_{p,a}}\right)$ est égal à l'unité (1).

Remarque : Il Les courants utilisés dans ces équations sont des courants faradiques.

Donc il faut soustraire la part capacitive du courant mesuré.

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (3)$$

D'autre part, la position des pics (E_p) sur l'axe de potentiel est liée au potentiel formel standard ($E_{1/2}$) du processus redox. Pour un couple réversible, le potentiel formel est centré entre les potentiels de pics cathodique ($E_{p,c}$) et anodique ($E_{p,a}$)

+ → oxydation $D = D_{\text{red}}$ - → réduction $D = D_{\text{ox}}$

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{RT}{nF} \left(1.109 - \ln \left(\frac{D_{\text{ox}}}{D_{\text{red}}} \right)^{1/2} \right) \quad (4)$$

+ Pour l'anode

- Pour cathode

La force électro matrice FEM : $\Delta E = E_{pa} - E_{pc} \quad (5)$

II.3.2.2. Voltamètre à balayage linéaire :

En voltamètre à balayage linéaire (VBL), le courant traversant l'électrode de travail est mesuré, tandis que le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est balayé linéairement dans le temps, entre deux valeurs prédéfinies. Les caractéristiques du balayage linéaire Voltammogramme dépendent d'un certain nombre de facteurs, y compris le taux de transfert d'électrons réaction(s), la réactivité chimique de l'espèce électro active et le potentiel taux de balayage. Dans les mesures VBL, la réponse actuelle est tracée en fonction de la

tension plutôt que temps. Le balayage commence à partir du potentiel prédéfini E_1 où circule un courant négligeable. En général cas, à mesure que la tension est balayée vers des valeurs plus réductrices, un courant commence à circuler et passe par un maximum avant de chuter (Figure II.4).

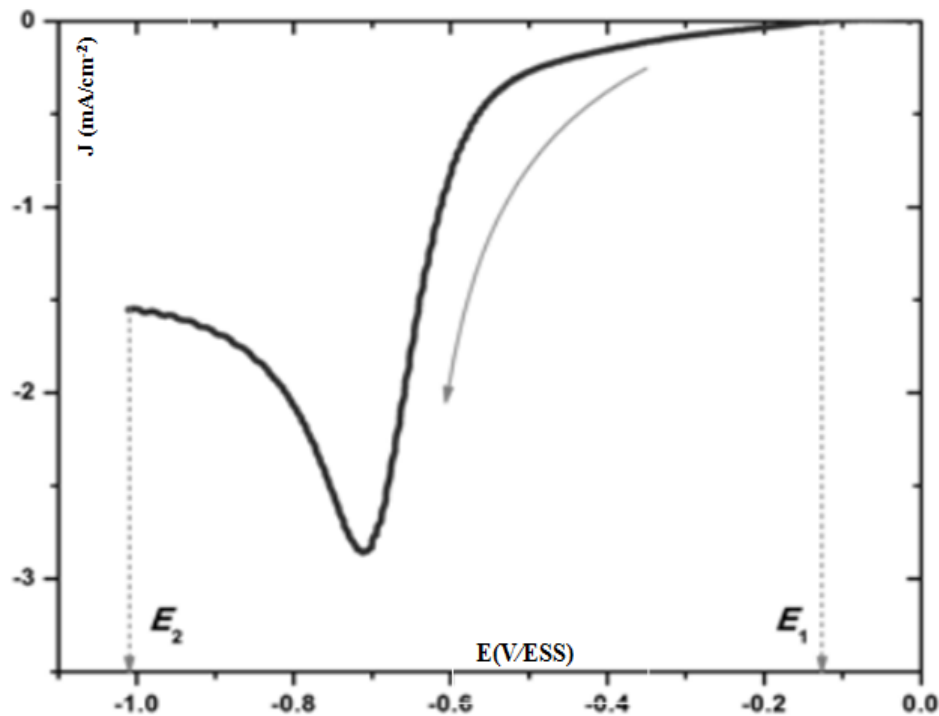
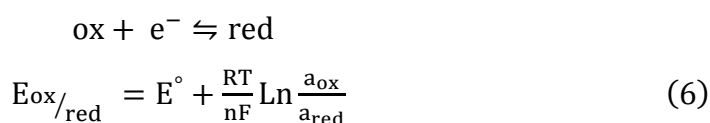


Figure II.4: Forme générale du voltammogramme à balayage linéaire. Dans ce cas spécifique, le dégagement électrocatalytique d'hydrogène à partir d'une solution acide douce sur l'électrode de tungstène est pris en compte ; le taux de balayage potentiel était de 50 mV S^{-1} .

Pour expliquer cet événement, nous devons considérer l'influence de la tension sur l'équilibre établi à la surface de l'électrode. La forme exacte du voltammogramme peut être déduite en considérant les effets de tension et de transport de masse.

Considérons qu'à la l'équilibre de surface de l'électrode est établi, identique à celui prédit par l'équation de Nernst (Éq. (6)). Comme la tension est initialement balayée de E_1 , l'équilibre à la surface commence à modifier et le courant commence à circuler. Le courant augmente à mesure que la tension s'éloigne de sa valeur initiale lorsque la position d'équilibre est déplacée en raison de la diminution de la concentration de les réactifs et augmentation de la concentration des produits au voisinage de l'électrode surface. Le pic se produit, car à un moment donné, la couche de diffusion s'est suffisamment développée au-dessus de l'électrode de sorte que le flux de réactif vers l'électrode ne soit pas assez rapide pour satisfaire que

requis par l'équation de Nernst. À ce stade, le courant commence à baisser. La décroissance actuelle suit le même comportement que celui prédit par l'équation de Cottrell. Si une série de voltammogrammes à balayage linéaire est enregistrée à différentes vitesses de balayage, on peut observer que le courant mesuré augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Cela peut s'expliquer par compte tenu de la taille de la couche de diffusion et du temps pris pour enregistrer le balayage. Clairement le voltammogramme à balayage linéaire prendra plus de temps à enregistrer car la vitesse de balayage diminue. Par conséquent la taille de la couche de diffusion au-dessus de la surface de l'électrode sera différente en fonction du taux de balayage potentiel utilisé.



Dans un balayage de tension lent, la couche de diffusion augmentera beaucoup plus de l'électrode par rapport à un balayage rapide. Par conséquent, le flux vers l'électrode surface est considérablement plus petite à des vitesses de balayage lentes qu'elle ne l'est à des vitesses plus rapides. Comme le courant est proportionnel au flux vers l'électrode, l'amplitude du courant sera plus faible à des taux de balayage potentiels lents et plus élevés à des taux élevés. En fait, le potentiel est balayé lentement assez, les gradients de concentration seront également à ses valeurs les plus basses, c'est-à-dire stationnaires, et ce type de balayage potentiel est appelé quasi-stationnaire. Ce qui est « assez lent » dépend en fait sur le taux de transfert de masse et la cinétique de transfert de charge d'une réaction donnée. Cela met en évidence un point important lors de l'examen du (VBL et de la voltamètre cyclique, voir plus loin) : bien que il n'y a pas d'axe de temps sur le graphique, le taux de balayage de tension affecte fortement le comportement observé.

Pour une réaction d'électrode qui a une cinétique de transfert d'électrons rapide, il est caractéristique que la position du maximum de courant se produit à la même tension. Ces processus rapides sont souvent appelées réactions de transfert d'électrons réversibles. Pour les processus de transfert d'électrons qui sont lents, par rapport à la vitesse de balayage de tension, il est caractéristique que la position du décalage maximum actuels. Dans ce cas, la tension appliquée n'entraînera pas la génération des concentrations à la surface de l'électrode prédites par l'équation de Nernst. Ça arrive car la cinétique de la réaction est « lente » et donc les équilibres ne sont pas établis rapidement. Dans cette situation, la forme globale du voltammogramme enregistré est similaire à celle de réactions de transfert d'électrons réversibles, mais maintenant la position du maximum actuel se déplace en fonction de la

constante de taux de réduction et du taux de balayage de tension. Cela se produit parce que le courant prend plus de temps pour répondre à la tension appliquée que dans le cas réversible. Pour ces cas, les réactions sont appelées transfert d'électrons quasi-réversible ou irréversible réactions [23].

II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (ou impédancemétrie) est la mesure de la résistance et de l'impédance grâce à la loi d'Ohm, par l'envoi d'un signal sinusoïdal de faible intensité à travers des électrodes et pour un point de fonctionnement choisi. Appliquée à l'étude des systèmes de stockage de l'énergie électrique, l'impédancemétrie va mesurer le décalage entre le signal d'entrée et le signal de sortie en fonction de la fréquence du signal de tension appliqué (grâce à un SI 1278/SI 1260).

L'amplitude du signal sinusoïdal est suffisamment faible pour que les équations courant-tension soient linéarisables. Les résultats obtenus permettent de dresser une cartographie du comportement électrique d'une cellule en fonction de la large gamme de fréquence balayée. On peut ainsi discerner les différents processus qui ont lieu en fonction de leur constante de temps : aux basses fréquences la réponse prend en compte les paramètres cinétiques, aux hautes fréquences la réponse correspond à la résistance de l'électrolyte et des différentes résistances des matériaux.

Grâce à cette méthode il est aussi possible de déterminer la capacité. Expérimentalement on pourra avoir recours pour ces déterminations à un diagramme de Nyquist. Ce diagramme représente l'opposé de la partie imaginaire de Z (notée $\text{Im}(Z)$) en fonction de la partie réelle de Z (notée $\text{Re}(Z)$) [22].

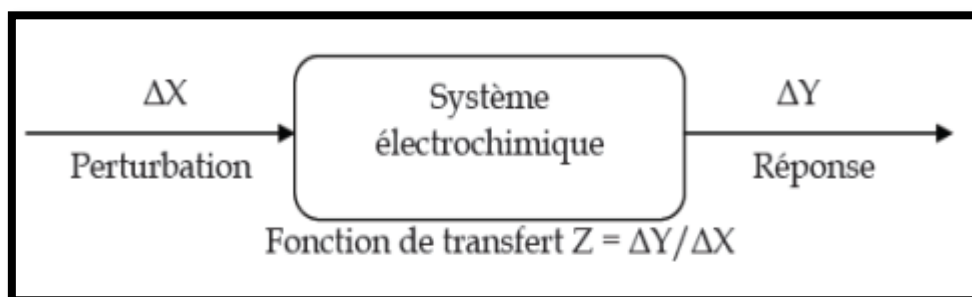


Figure II.5: Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Pour l'étude du comportement d'un système électrochimique à une électrode indicatrice donnée, cette différence de potentiel étant imposée entre l'électrode de travail et une électrode

de référence, la contrainte revient à surimposer une variation sinusoïdale $\Delta E(t)$ du potentiel de l'électrode de travail à une valeur fixe E_0 (généralement E_0 est choisie de façon à avoir un courant nul dans la cellule électrochimique : le potentiel d'abandon) .

Soit la loi de contrainte :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) = E_0 + \Delta E_0 \sin(\omega t) \tag{7}$$

La réponse du système est un courant d'intensité $I(t)$, composante continue I_0 (le courant correspondant au potentiel E_0 , courant évidemment nul dans le cas où E_0 est le potentiel d'abandon) et une composante alternative $\Delta I(t)$. Si I_0 n'est pas nul, on opère dans les conditions où ce courant est stationnaire ($I_0 = \text{constante}$).

$$I(t) = I_0 + \Delta I_0 \sin(\omega t + Z) \tag{8}$$

La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence f du potentiel sinusoïdal (figure II.4).

La fonction de transfert dans le domaine de fréquence étant un nombre complexe, il est utile de la présenter en traçant la partie imaginaire en fonction de la partie réelle :

Avec $j^2 = -1$ $Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Imj}(\omega) \tag{9}$

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

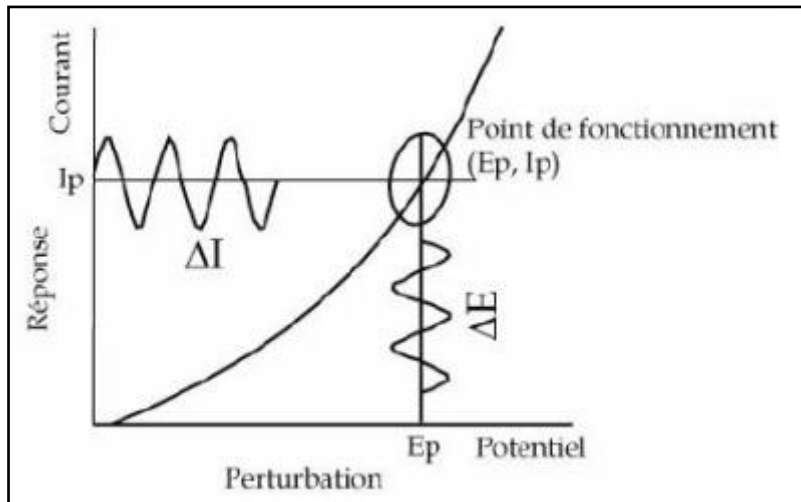


Figure II.6: Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

CHPITRE III :

Résultats et discussion

Dans ce dernier chapitre, consacré à la présentation et discussion des résultats de notre travail expérimental effectué, nous allons étudier le comportement électrochimique d'une électrode à base de dioxyde de manganèse (MnO_2). Nous allons effectuer cette étude dans un milieu acide (acide sulfurique 1 M) en présence éventuellement d'ions permanganate (MnO_4^- 0,5 M). Afin d'interpréter les résultats obtenus, deux supports de l'électrode de travail ont été utilisés. Il s'agit de substrats inattaquables pour ne pas altérer la composition de la solution électrolytique ni modifier l'interface lors des expériences menées. Le premier est en Au massif utilisé souvent pour des études fondamentales et le second un crayon de carbone (graphite) qui permet une étude de l'électrode dans des conditions similaires à son utilisation dans les batteries MnO_2/Zn .

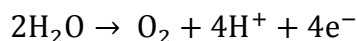
Dans cette étude, nous avons utilisé une électrode de travail formée d'un mélange des poudres de MnO_2 et de graphite préparée selon le protocole décrit dans le chapitre II (section II.x). Après homogénéisation, la masse composite a été transférée dans un moule cylindrique afin de former une pastille à l'aide d'une presse hydraulique. Avant de placer l'électrode à base de MnO_2 dans la cellule de l'étude électrochimique, la pastille doit être pesée à l'aide d'une balance de précision (0,01 mg). Ceci est nécessaire pour quantifier les performances de l'électrode de travail. Notons ici que nous étions obligés d'utiliser deux configurations de la cellule de l'étude électrochimique (une à trois électrodes et l'autre à deux électrodes) dont la description a été donnée en détail dans le chapitre II. Dans l'étude à trois électrodes nous avons utilisé une électrode de référence de sulfate mercurique (ESS) et une électrode auxiliaire formée d'un crayon de graphite de grande surface. Cependant, pour étudier le comportement de l'électrode à base de MnO_2 dans un générateur électrochimique, nous avons utilisé une cellule à deux électrodes et à deux électrolytes séparés par un film de polymère conducteur protonique (PVA- NH_4NO_3 (30% wt.)). Ici, l'électrode auxiliaire est une électrode à base de Zn dans une solution de KOH.

III.1 Fenêtre électrochimique :

Nous avons limité en premier lieu le domaine de stabilité de l'électrolyte (en particulier la limite supérieure) en utilisant les deux électrodes : Au et C dans l'acide sulfurique.

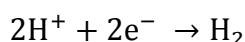
III.1.1 Comportement de Au en milieu sulfurique :

Tout d'abord, nous avons étudié le comportement d'une électrode en Au dans une solution d'acide sulfurique 1 M. La figure III.1 représente l'évolution du courant traversant l'électrode de travail en fonction du potentiel imposé à cette dernière. La courbe de voltammétrie a été enregistrée en faisant tout d'abord le balayage vers le sens anodique, en utilisant vitesse de balayage égale à 25 mV/s, puis en inversant le sens de balayage pour apercevoir les phénomènes cathodiques. Le potentiel de l'électrode de travail à courant nul a été choisi comme point de départ du balayage et en même temps le point d'arrivée. Nous pouvons constater sur cette figure la fourchette de stabilité de l'électrolyte dans le domaine de potentiel exploré. En effet, dans cette représentation nous n'observons que des branches relatives aux dégagements de l'oxygène et de l'hydrogène suite à l'électrolyse de l'eau. En effet, au cours du balayage anodique nous pouvons constater l'apparition d'une branche quasi-verticale traduisant l'oxydation de l'eau en oxygène selon la réaction suivante :



Cette réaction présente une vitesse notable (des courants décelables sur la courbe j-E) à partir d'un potentiel de 1,5 V/ESS qui correspond à un potentiel de l'ordre de 2,15 V/ENH. Tenant compte du potentiel standard du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et du pH de l'électrolyte, la surtension de dégagement de l'oxygène est de l'ordre de 1 V. Ce résultat, soutenu par ceux de la littérature [34], montre une importante surtension de dégagement d'oxygène sur Au conduisant à une cinétique très lente de l'oxydation de l'eau sur cette électrode.

Lors du balayage retour, le courant reste pratiquement nul jusqu'à environ -1 V/ESS. Au-delà de ce point, une branche cathodique apparue dévoilant le dégagement d'hydrogène issu de la réduction des protons selon la réaction ci-dessous.



Cette réaction peut être considérée comme réaction lente vue la forte surtension enregistrée. En effet, le courant relatif au dégagement de l'hydrogène sur l'électrode en Au devient notable à partir de -1,15 V/ESS. Ceci correspond à une surtension de dégagement d'hydrogène de 0,5 V comparable à celle rapportée par Yadav [34].

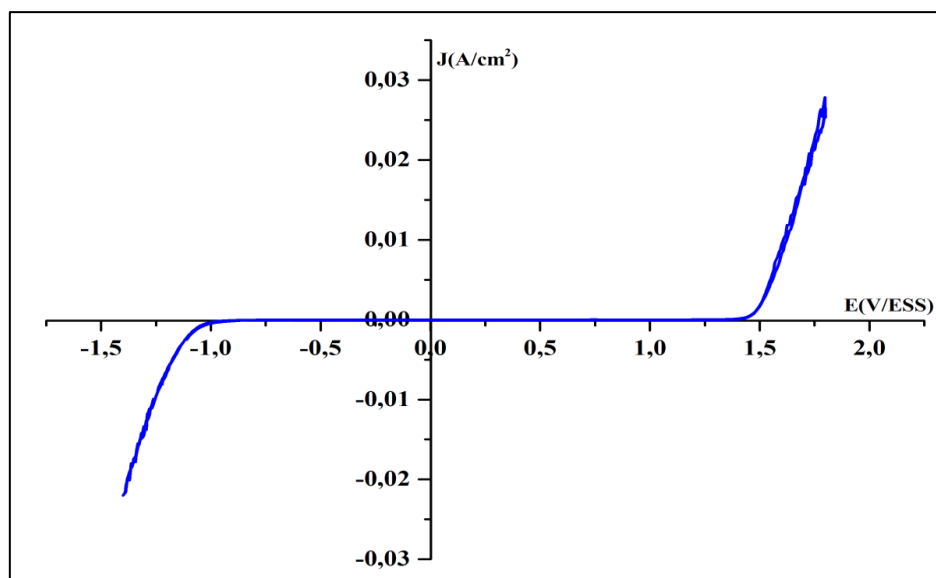


Figure III-1 : Evolution de la densité de courant en fonction du potentiel enregistrée sur électrode en Au en milieu acide sulfurique 1 M ; $v_b = 25$ mV/s.

III.1.2 Comportement du graphite dans H_2SO_4 :

Une étude analogue à la précédente (paragraphe III.1.1) a été menée sur une électrode de graphite dans l'acide sulfurique. La figure III.2 monte le comportement de cette électrode enregistré dans les mêmes conditions citées auparavant. Nous pouvons constater tout d'abord que les courants sont plus faibles par rapport à ceux observés sur Au. Ainsi, le voltammogramme révèle que la stabilité de l'électrolyte s'étend sur un large intervalle de potentiel comme c'était le cas sur Au. Cependant, les potentiels du début du dégagement de l'oxygène et de l'hydrogène se trouvent décalés vers des valeurs plus faibles. Ceci indique que la surtension de dégagement de l' O_2 devient légèrement plus faible alors que celle de l' H_2

est plus forte par rapport à celles obtenues sur Au. Ainsi, leurs cinétiques relatives peuvent être considérées comme très lentes.

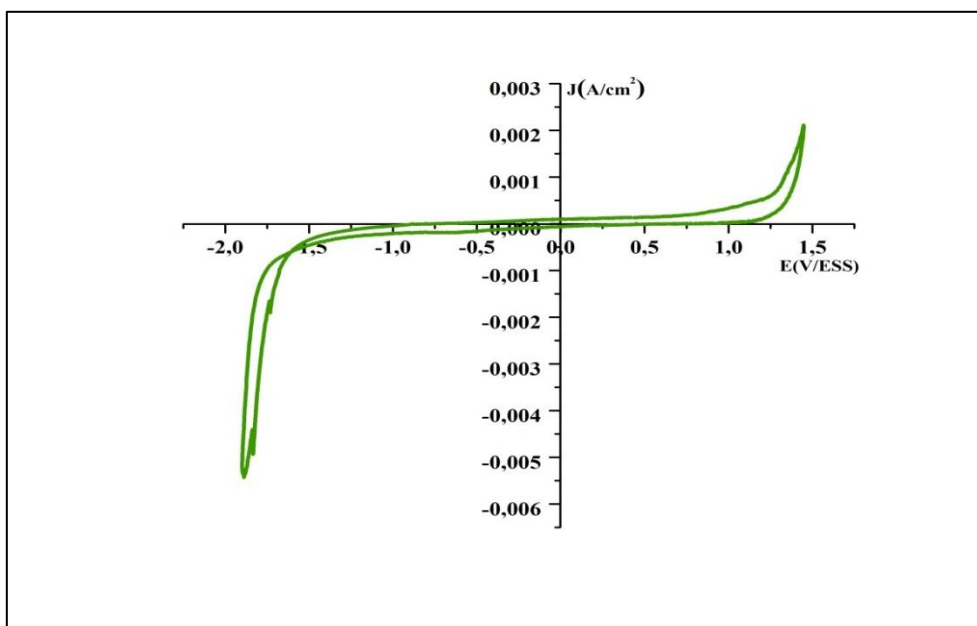


Figure III-2 : Voltammogramme enregistré sur C à 25 mV/s dans une solution H_2SO_4 1M.

III.2. Comportement dans KMnO_4 en milieu acide :

Dans cette partie du chapitre, nous avons étudié le comportement des deux électrodes : Au et C dans une solution d'acide sulfurique 1 M contenant une espèce électro-active : MnO_4^- (0,5 M).

III.2.1. Comportement de Au dans KMnO_4 :

Le comportement de l'électrode en Au dans cette solution électrolytique est présenté sur la figure III.3. Celui de même électrode dans l'électrolyte support (H_2SO_4) a été porté dans cette figure à titre de comparaison. Sur cette figure nous pouvons remarquer l'apparition de nouvelles broches/bandes anodiques et/ou cathodiques vraisemblablement relatives à la réactivité du MnO_4^- . Néanmoins, l'attribution de ces réponses aux réactions possibles des espèces présentes n'est pas évidente. Cette attribution nécessite une étude à part qui sera faite par la suite mais sur électrode de graphite.

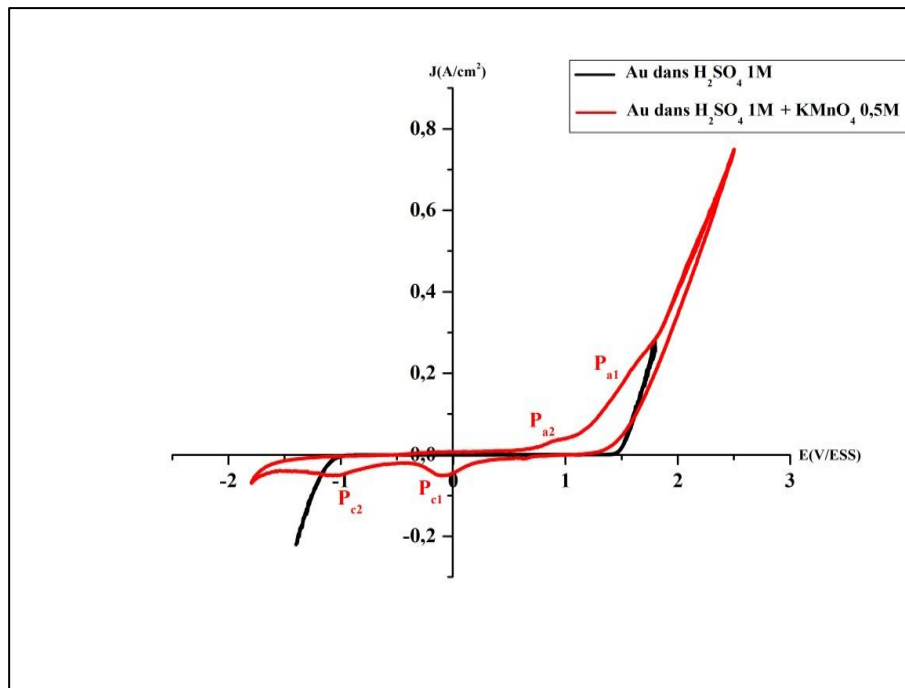


Figure III-3 : Voltammogramme obtenu sur électrode en Au dans H₂SO₄ 1 M + KMnO₄ 0,5 M (courbe rouge) comparé à celui obtenu sur la même électrode dans H₂SO₄ 1 M (courbe noire) ; $v_b = 25$ mV/s.

III.2.2. Comportement du graphite dans KMnO₄ :

D'autre part, la figure III.4 montre un voltammogramme de l'électrode en graphite dans H₂SO₄ + KMnO₄ enregistré à 25 mV/s comparé à celui obtenu en absence de KMnO₄. Nous pouvons constater visiblement l'apparition d'un épaulement (pseudo-pic anodique) à environ 1 V/ESS. Le long du balayage retour, un courant cathodique est enregistré et un pic est visible vers -0,5 V/ESS.

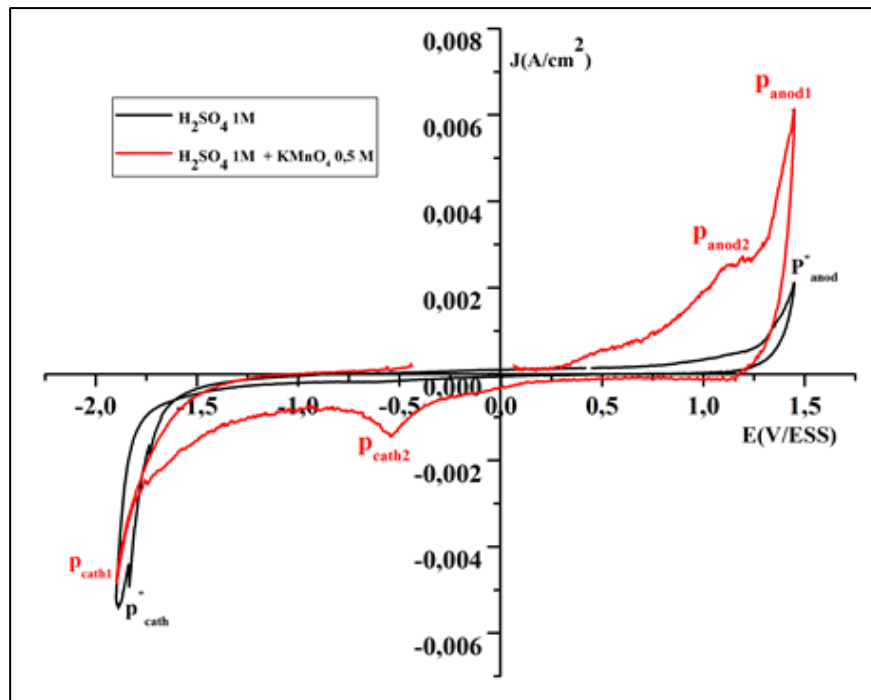


Figure III.4 : Voltammogramme obtenu sur C dans H_2SO_4 1 M + $KMnO_4$ 0,5 M (courbe rouge) comparé à celui obtenu sur la même électrode dans H_2SO_4 1 M (courbe noire) ; $v_b = 25$ mV/s.

Afin d'interpréter ces résultats, nous avons mené une étude en faisant varier les potentiels d'inversion du sens de balayage cathodique et anodique. Après plusieurs cycles (figure III.5) de balayage, un pic anodique est bien visible vers 0,85 V/ESS. Cependant, la partie cathodique affiche une bande s'étalant de 0,7 à -0,2 V/ESS. La variation des bornes du balayage de potentiel nous a permis l'attribution du pic anodique à l'oxydation du MnO_2 , formé préalablement lors du cyclage, en MnO_4^- selon la réaction suivante [35] :

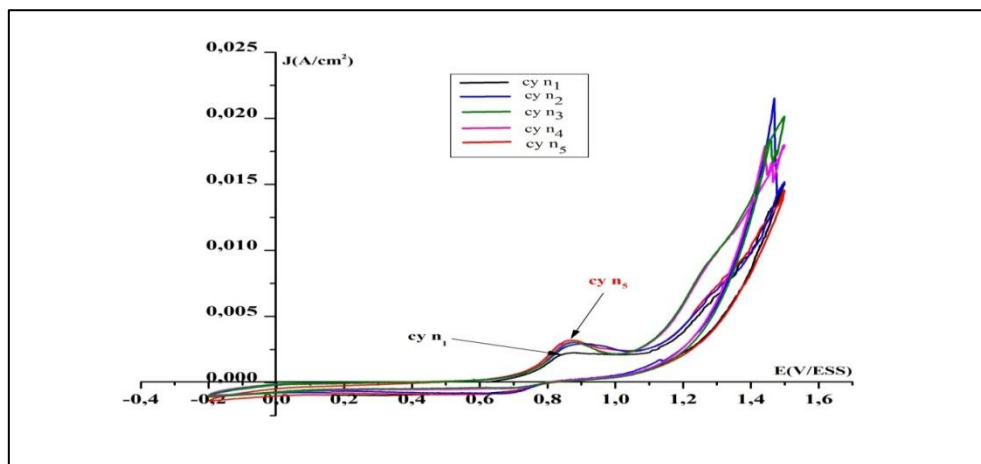
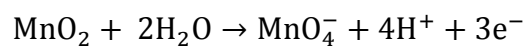
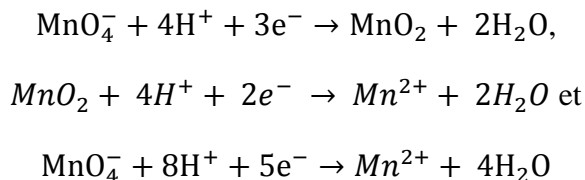


Figure III.5 : Courbes de voltammétrie cyclique enregistrées sur électrode de graphite dans l'électrolyte : H_2SO_4 1 M + $KMnO_4$ 0,5 M.

Cependant, la branche relative à la réduction du MnO_4^- semble être en chevauchement avec celles de deux autres réactions possibles dont les potentiels standard sont proches l'un de l'autre. Ceci peut expliquer l'apparition de la bande au lieu de(s) pic(s) cathodique(s). Nous pouvons citer ici trois réactions de réduction prévisibles [35, 36]:



Les potentiels standards des trois couples redox évolués dans ces trois réactions ont respectivement pour valeurs : 1,70 ; 1,23 et 1,51 V/ESH [37]. Ces valeurs proches entre elles peuvent entraîner les chevauchements cités auparavant ce qui rend la distinction entre les réponses cathodiques difficile dans les conditions de cette étude.

III.2.3. Comportement d'une électrode à base MnO_2 dans KMnO_4 :

Dans le but de séparer les différentes réponses (en particulier celle relative à la réduction du MnO_4^-), nous avons étudié, par voltammétrie, une électrode à base de MnO_2 en utilisant un collecteur de courant en graphite (le même utilisé dans série précédente). Après vieillissement de l'électrode par cyclage répétitif et après limitation des bornes de balayage, une réponse typique a été enregistrée (figure III.6) sur cette électrode à 25 mV/s entre 0,55 et 1,0 V/ESS. Le voltammogramme correspondant montre très clairement deux pics, quasiment symétrique notés sur la figure III.6 par P_a et P_c . Ces pics sont apparus respectivement à : 0,89 et 0,66 V/ESS. Ainsi, les courants de ces pics sont respectivement de 2,86 et 1,95 mA.cm⁻². Ils correspondent vraisemblablement aux réactions d'oxydation et de réduction, du couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$:



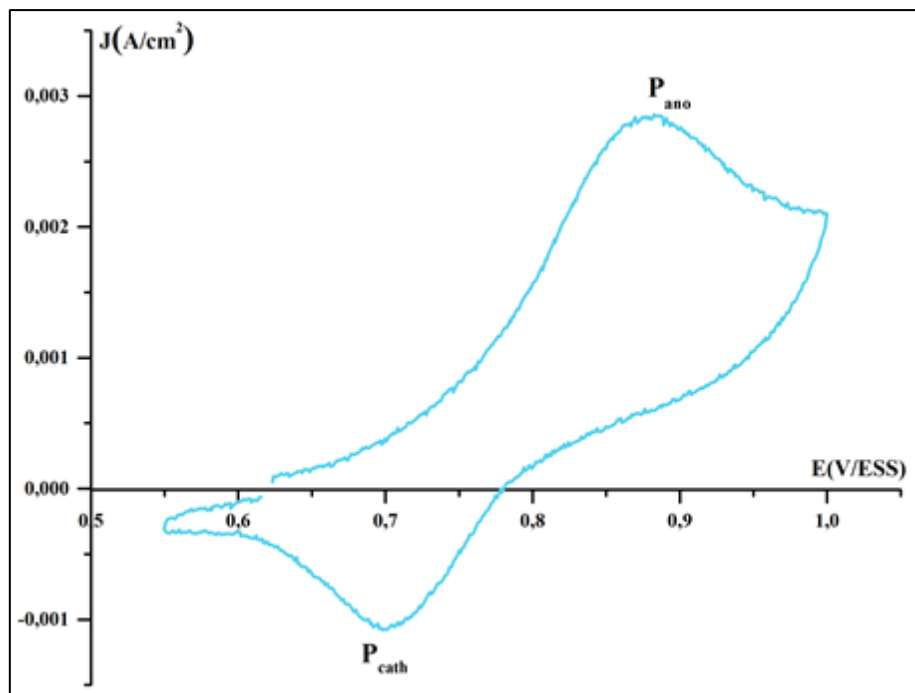


Figure III.6 : Voltammogramme typique d'une électrode à base de MnO_2 , après vieillissement, enregistré à 25 mV/s dans $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$.

Afin de vérifier la réversibilité du système étudié, nous avons corrigé les valeurs des potentiels des pics de la chute Ohmique et celles des courants des pics du courant capacitif. Ainsi, nous avons déterminé la résistance Ohmique de l'électrolyte à partir de l'intersection du diagramme d'impédance (figure III.7) avec l'axe des réels à hautes fréquences. Nous avons obtenu une valeur de $5,25 \Omega$ pour la résistance de la section de l'électrolyte comprise entre l'électrode de travail et la référence. Tenant compte de cette dernière valeur et celles des courants des pics anodique et cathodique, la séparation des potentiel des pics est de : $0,19 \text{ V}$ la valeur de ΔE_{pic} obtenu montre que le système étudié peut être considéré comme quasi-rapide. Ceci nous encourage à une éventuelle application de ce système dans les batteries rechargeable à électrode positive à base de MnO_2 .

D'autre part, nous pouvons également vérifier la réversibilité du système étudié en calculant le rapport du courant de pic retour sur celui du pic allé. Un rapport de $0,7$ a été trouvé, peu proche de l'unité, montrant que le système étudié est quasi-réversible.

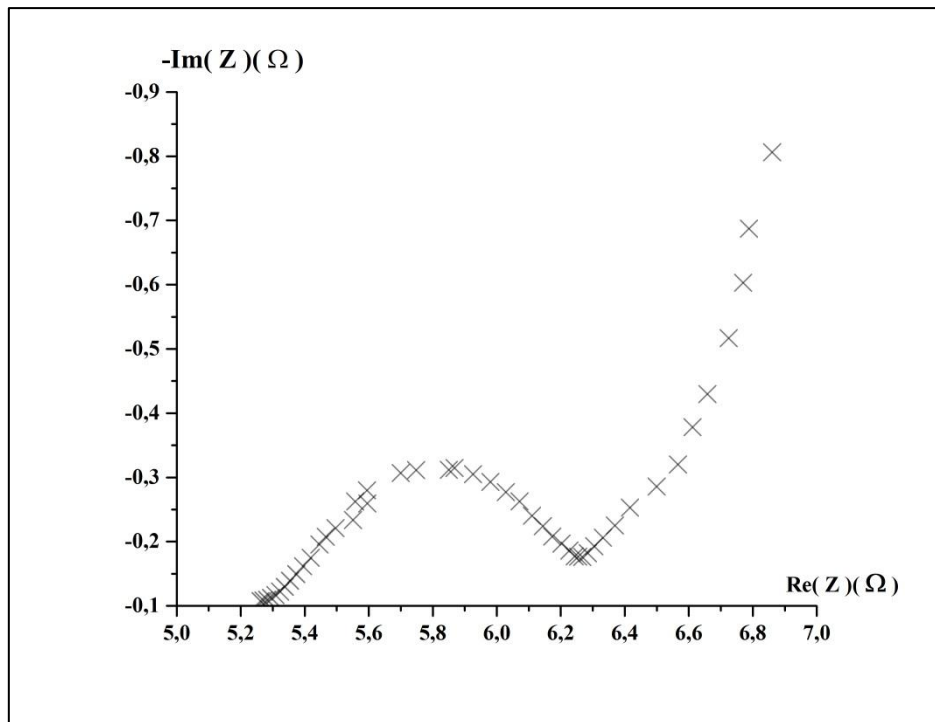


Figure III.7 : Diagramme de Nyquist (entre 10^6 et 1 Hz) relatif à une électrode à base de MnO_2 , par rapport à l'ESS, étudiée dans une solution électrolytique d'acide sulfurique (1 M) et de KMnO_4 (0,5 M).

III.2.4. Effet de la vitesse de balayage :

L'effet de la vitesse de balayage sur les courbes de voltammétrie cyclique a été étudié sur l'électrode à base de MnO_2 dans une solution de permanganate de potassium (0,5 M) en milieu sulfurique. Les voltammogrammes sont enregistrés sur l'électrode vieillie par cyclage entre 0,55 et 1 V/ESS. La forme de ces voltammogrammes sont identiques à celle de la figure III.6 mais avec des amplitudes fonction de la vitesse de balayage. Les valeurs des potentiels des pics (anodique et cathodiques), corrigées de la chute Ohmique, tirées des voltammogrammes sont utilisées pour tracer les courbes de l'évolution des potentiels de pics en fonction du logarithme décimale de la vitesse de balayage (figure III.8).

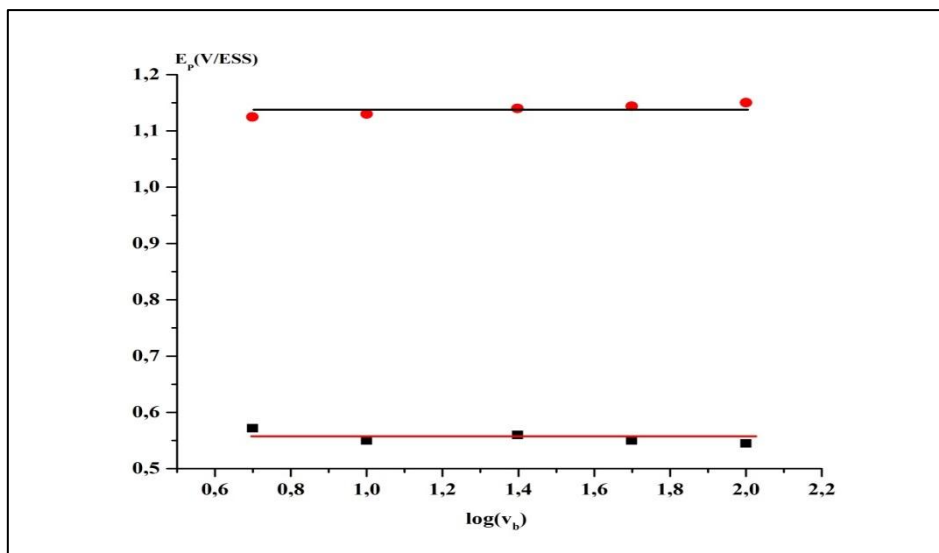


Figure III-8 : Evolution des potentiels des pics en fonction du logarithme décimale de la vitesse de balayage ($E_p = f(\log(v_b))$) pour une électrode à base de MnO_2 en milieu sulfurique en présence de $KMnO_4$.

Cette figure montre deux droites pratiquement horizontales faisant preuve de l'indépendance des deux potentiels de pics (anodique, cathodique) vis-à-vis la vitesse de balayage.

Ceci prouve que les processus d'oxydation et de réduction du système étudié sont réversibles. Ce dernier résultat est très important puisque il montre, une deuxième fois, la possibilité de l'utilisation de cette électrode à base de MnO_2 dans des batteries rechargeables.

III.2.5. Etude de l'électrode à base de MnO_2 par SIE :

Le système étudié dans paragraphes précédents par voltammétrie a été également étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans la même cellule d'étude à trois électrodes. Dans cette partie, les diagrammes d'impédances sont enregistrés, à courant continu nul, dans l'intervalle de fréquences entre 10^5 et 10^{-2} Hz en utilisant une perturbation alternative de 10 mV d'amplitude. La figure III.9 montre un diagramme typique du système enregistré dans le plan complexe. Elle montre une partie capacitive sous forme de boucle aplatis à moyenne fréquence et une partie linéaire à basses fréquences. L'allure générale du diagramme de Nyquist ainsi que les valeurs des impédances associées sont en accord avec celles rapportées dans la littérature [36].

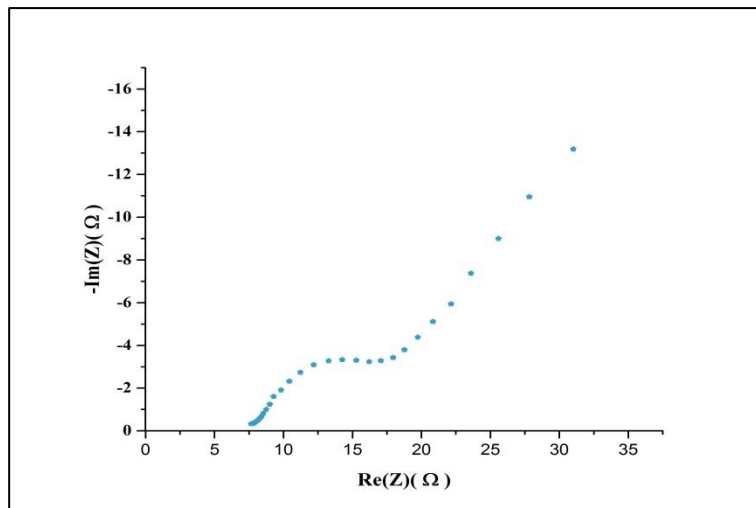


Figure III.9 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist relatif à l'électrode en MnO_2 dans $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$ enregistré entre 100 kHz et 10 mHz.

La forme de la boucle capacitive peut être expliquée soit en supposant l'existence d'un seul demi-cercle ce qui engendre une déviation importante de son centre. Ou bien par l'existence de plusieurs (au moins deux) demi cercles dont les constant de temps sont difficilement séparables : ceci peut être rencontré dans le cas de processus complexes à étapes multiples [26, 29, 30]. Cette dernière interprétation semble être plus probable vue la complexité du système et la forme de la boucle capacitive.

La partie linéaire la courbe, apparue à basses fréquences, affiche une pente de 0,74. Cette valeur est proche de 1 ; valeur caractéristique d'une diffusion linéaire semi infinie. La déviation de l'inclinaison de la droite vers l'axe des abscisses traduit une diffusion dans un volume fini lorsque l'électrode est utilisée dans les conditions citées auparavant. Ce comportement est probablement lié à la forme de la cellule (électrode de travail) qui ne facilite pas l'évacuation des produits de la réaction.

III.3. Application :

En tenant compte de la valeur de la tension à l'bondant de l'électrode à base de MnO_2 étudiée et des valeurs des courant délivrés par cette électrodes, nous avons essayé son utilisation dans un générateur MnO_2 / Zn . Cependant, l'électrode de zinc associé à l'électrode à base de MnO_2 n'est performante que dans des milieux fortement alcalins. Ceci exige l'utilisation de cellules contenant deux électrolytes : un acide pour l'électrode positive et l'autre alcalin pour l'électrode négative. Le contact de ces électrolytes est strictement interdit afin d'empêcher l'autodécharge ; puisque les ions permanganates de réduisent au contact du zinc. Afin d'assurer cette séparation physique, un film de polymère conducteur protonique à l'état solide est utilisé. Ce type de générateur est désigné habituellement par cellules à "doubles électrolyte"[34 ,37-40]. Ainsi, dans ce type de générateurs, les valeurs des tensions à l'abandon des deux pôles sont relativement élevées [34, 36, 37]. D'autre part, si ces électrodes peuvent délivrer des courants important (comme c'était le cas avec l'électrode à base de MnO_2), les performances de ces générateurs seront considérablement améliorées [41]. Le film

qui sépare les compartiments utilisé est un complexe à base de PVA. Ce type de complexe a été largement étudié au niveau de notre laboratoire (LMI) ainsi que ses performances électriques et mécaniques sont connues [31-33].

III.3.1. Force électromotrice :

Tenant comptes des résultats de l'étude précédente, nous avons élaboré un générateur électrochimique MnO_2/Zn à double électrolyte. Le protocole de préparation du générateur et le schéma de la cellule sont donnés dans le paragraphe II.1. Juste après préparation du générateur, la tension entre ses bornes, à courant nul, a été mesurée. Une valeur maximale de tension à vide de 2,7 V a été trouvée qui est proche de celles de la littérature pour des cellules similaires [34, 36, 41]. Néanmoins, cette valeur a chuté brusquement à cause des problèmes techniques liés à la conception du générateur (figure III.10). En effet, nous avons rencontré beaucoup de problèmes relatifs à l'établissement des contacts entre les électrodes (poreuses) et les électrolytes d'une part et le contact entre les électrolytes d'autre part. La stabilité du film de polymère dans les solutions aqueuses et les forces exercées sur le film, pour maintenir de bons contacts, représente à un autre problème à résoudre.

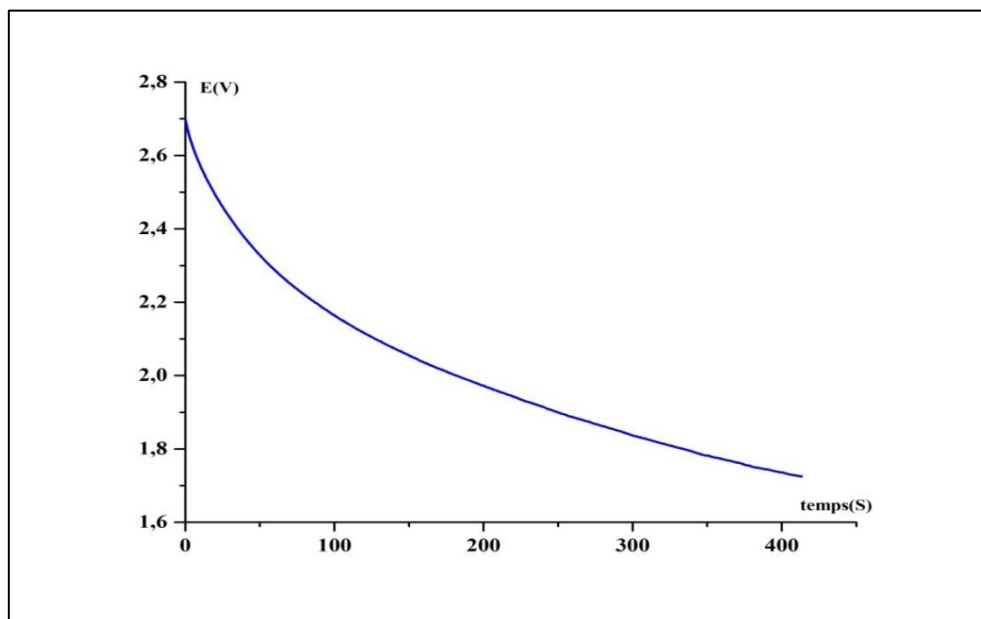


Figure III-10 : Evolution de la tension en circuit ouvert du générateur MnO_2/Zn à double électrolyte.

Les difficultés techniques citées ci-dessus nous ont empêché d'étudier les performances de ce générateur.

Conclusion

Conclusion

Le présent travail consiste, dans un premier temps, à étudier le comportement électrochimique d'une électrode à base de MnO_2 en milieu sulfurique à l'aide d'une cellule à trois électrodes. Nous avons déterminé, tout d'abord, le domaine de stabilité de l'électrolyte support sur électrode en Au et en graphite. Ce domaine, qui s'étale sur intervalle de 2,5 V environ, est limité par deux branches relatives aux dégagements de l'hydrogène et de l'oxygène. Ensuite, nous avons étudié le comportement électrochimique de MnO_2 en présence des ions MnO_4^- en milieu sulfurique. Après vieillissement de l'électrode par balayage cyclique du potentiel, nous avons enregistré un pic anodique au cours du balayage allé et un pic cathodique lors du balayage retour. Ces pics, relatifs aux processus d'oxydation et de réduction du couple :

$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$, présentent des valeurs de ΔE_{pic} et de $\frac{I_{\text{pic,c}}}{I_{\text{pic,a}}}$ caractéristiques d'un système

quasi-réversible. Ainsi, les pics relatifs au couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ sont situés autour d'un potentiel de 0,8 V/ESS ; soit 1,45 V/ESH. D'autre part, pour des cellules de même type, les courants traversant l'électrode de travail durant l'oxydation et la réduction sont jugés suffisamment élevés. Ces deux derniers résultats nous ont encouragé à engager ce couple dans un générateur électrochimique.

L'association l'électrode à base de MnO_2 en milieu sulfurique à une électrode à base de Zn en milieu alcalin forme une cellule à double électrolytes séparés par un film de polymère conducteur protonique (PVA- NH_4NO_3 (30% wt.)). La force électromotrice d'une telle cellule affiche 2,7 V et une impédance totale de 50 Ω environ. Néanmoins, des problèmes techniques relatifs à la fois à la séparation des deux électrolytes et aux contacts des électrodes avec les électrolytes nous ont empêchés d'étudier les performances de ce générateur électrochimique.

Le développement de membranes bipolaires, dont une face est conductrice par H^+ et l'autre face par OH^- peut constituer une solution appropriée à ce type de cellules.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Référence Bibliographique

- [1] **P. Mayé**, "générateur électrochimiques, Piles accumulateurs et piles à combustibles", DUNOD Paris (2010), pp. 1-206.
- [2] **P. Delano**; Ind. Eng. Chem. 42 (1950) J23.
- [3] **R. Giovanoli**, "Proc. MnO₂ Symp", Tokyo (1980) 113.
- [4] **O. Glemser, G. Gattow, H. Meiser**, Z. Anorg. Chem., 1 (1961) 309.
- [5] **S. BELABBANI, T. MADI**, "Modélisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation du méthylorange par la poudre de dioxyde de manganèse", Thèse de Doctorat, Université Mira Rachid de Bejaia (2018).
- [6] **E. CHALMIN**, "Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs paléolithique supérieur", Thèse de Doctorat, Université de Marine-la-vallée (France) (2002).
- [7] **A. BAHLOUL**, "Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC + MnO₂ comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn-MnO₂", Thèse de Doctorat, Université FERHAT ABBAS de Sétif (2011).
- [8] **A. KALOUN, A. DOGHA**, "Recyclage de MnO₂ des piles usagées", Mémoire Master, Université MOHAMED BOUDIAF-M'sila, (2020).
- [9] **L. JUMAU**, "Les accumulateurs électrique, Théorique et thecnique, description-applications", **Quai des Grands-Augustins**, DUNOD PARIS, 1904.
- [10] TR. Crompton, Newnes oxford aljckland boston Johannesburg melbourne new delhi, Reed Educational and Professional Publishing Ltd 1990, 1995, 2000.
- [11] **W. Wang, K. Yongchun, Bin Yu, Ying Pan, K.M. Liew, L. Song, H. Yuan**, Compos., 95 (2017) 173-182.
- [12] **W. Djeghoub**, "Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation", Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine (2010).
- [13] **K. Chrissafis, A.D. Bikiaris**, Thermochim. Acta 18 (2011) 523.
- [14] **M. Alexandre, P. Dubois**, Mater. Sci. Eng., 28 (2000) 1-63.
- [15] **K.F. BLURTON, A.F. SAMMELLS**, J. Power Sources, 4 (1979) 263-279
- [16] **E. THIRD**, Handbook of batteries, **éditeur 1**: David Linden, **éditeur 2**: Thomas B. Reddy, McGraw-Hill, the United States of America, 1995, 1-1454.
- [17] **P. HAUTIER, J. KOPLOWICZ**, Les Piles, Centre de Documentation pour l'Enseignement Secondaire et Supérieur Bâtiment Marie-Curie - Local B – 106 Rue du Compas, 2 / 1348 - Louvain-la-Neuve, 1-38.
- [18] <https://redox.me/a/amp/products/metal-wire-auxiliary-electrode-st-0-6-custom.html?lang=fr> . Metal Wire Auxiliary Electrode - ST 0.6/custom ,04/06/2021 , 20:45h.
- [19] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_The_Basic_Concepts/05_Experimental_Hardware/C_Working_Electrodes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_The_Basic_Concepts/05_Experimental_Hardware/C_Working_Electrodes) , 04/06/2021 21:51h .
- [20] **J. PIERRE PULICANI**, étude du comportement électrochimique de composés polyfonctionnels et de dérivés comportant un groupement Xanthate, Ecole Polytechnique X, 2013. Français. ffpastel-00847481, 1- 447.[21] **F. MIOMANDRE, S. SADKI, P.**

Références bibliographiques

- AUDEBERT, R. MEALLAT, "Electrochimie des concepts aux applications", DUNOD, France, Dépôt légal a juillet 2005.
- [22] Y. DANDEVILLE, Analyse thermique et électrochimique de supercondensateurs carbone-MnO₂ en milieu aqueux, Génie des procédés, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2012.
- [23] https://www.ameteksi.com/products/software/corrware-corrview-software?requestedmedia=//media/ameteksi/software/software/scribner/corrware35h.zip?dm_c=1&la=en&revision=9c580c1e-462f-4558-a996885d6c81810f&hash=BA708AB4CEBE90D11E9F72A7B2CE087D&EmailRequired=yes, 12 :30h 05/06/2021.
- [24] S. YUKI, K. TAKUMI, "Voltammeter Theory, Types And Applications", nova, New York, 2014, pp. 1-6.
- [25] R. SILINI, A. NOUIBAT, S. CHENAFI, Préparation et caractérisation d'un complexe PVA-NH₄X pour électrolyte d'une pile Zn/MnO₂, Mémoire Master II, Université MOHAMED BOUDIAF-M'sila (2021).
- [26] Z. GHARNOUT, Thèse de Doctorat, Université de M'sila (2015).
- [27] https://www.atamanchemicals.com/manganesedioxide_u23728/?lang=FR&fbclid=IwAR0Y6xmBZzMfEzcxw6rDnSue_WYpeWV71gYXnGDIvxe02MC9tpOWYoK1YKVY,
- [28] A. GAMBOU-BOSCA, thèse de doctorat, UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL MARS(2016).
- [29] Z. Gharnout, L. Telli, A. Merrouche, S. Walter, L. Zerroual, "Preparation and characterization of a new ternary PVA-based electrolyte for all solid state Zn/MnO₂ cell Solid State Ionics", 337 (2019) 147.
- [30] Tabbakh Chaima, "Contribution à l'étude des performances d'un électrolyte solide protonique à base de PVA pour les piles Zn/MnO₂". "Effet de l'ajout d'un plastifiant", Mémoire de Master, Université de M'sila (2013).
- [31] Z. Gharnout, L. Telli, A. Merrouche, S. Walter, "New plasticized polymer solid electrolyte material for Zn/Mn₂ cell", Acta Physica Polonica A, 134 (2018) 82.
- DOI: [10.12693/APhysPolA.134.82](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.82)
- [32] Z. Gharnout, L. Telli, A. Merrouche, S. Walter et A. Hadj Mebarek, "Development and characterization of a new organic/inorganic hybrid ternary protonic conductive material for solid state cells" Solid State Ionics 256 (2014) 68.
- [33] Z. Gharnout, L. Telli, A. Merrouche, S. Walter, "Contribution à l'étude du mécanisme de conduction protonique d'un électrolyte solide à base de PVA, 1^{ère} Conférence nationale : la chimie et ses applications (CNCA'1)", 26-27 Avril 2016, Bordj Bou Arréridj, Algérie.
- [34] Gautam G. Yadav, Damon Turney, Jinchao Huang, Xia Wei, Sanjoy Banerjee, "Breaking the 2V barrier in Aqueous Zinc Chemistry: Creating 2.45V and 2.8V MnO₂-Zn aqueous batteries", New York 10031, August 19, 2019 at 11:46:43 (UTC), 160-316 .

Références bibliographiques

- [35] H. Abbas, S. A. Nasser, "Preparation and Characterization of $\text{-MnO}_2\text{-KMnO}_4$ System for Battery Applications", 2000, *Materials and Manufacturing Processes*, 15:4, 569-580.
- [36] L.Chen, Z.Guo, Y.Xia, Y.Wang, "High-voltage aqueous battery approaching 3 V using an acidic-alkaline double electrolyte ", 23 January 2013, 49, 2204.
- [37] D. Chao, W. Zhou, C. Ye, Q. Zhang, Y. Chen, L. Gu, K. Davey, S. Qiao, "An Electrolytic Zn-MnO₂ Battery Demonstrated for High-Voltage and Scalable Energy Storage", 2019, 10.1002, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201904174>
- [38] J. Huang, X. Tang, K. Liu, G. Fang, Z. He, Z. Li, "Chemical binding and improved kinetics assisting stable aqueous Zn-MnO₂ batteries", 1 July 2020, <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100475>.
- [39] Y. Huang, J. Mou, W. Liu, X. Wang, L. Dong, F. Kang, C. Xu, "Novel Insights into Energy Storage Mechanism of Aqueous Rechargeable Zn/MnO₂ Batteries with Participation of Mn^{+2} ", Republic of China, 15 April 2019.
- [40] Y. Marliana, B. Ismail, H. Haliman, A.A.Mohamad, "Hydroponics Polymer Gels for Zn-MnO₂ Alkaline Batteries ", Universiti Sains Malaysia, 14300 Nibong Tebal, 1 April 2012, 3555 – 3566.
- [41] C. Liu, X. Chi, Q. Han, Y. Liu, "A High Energy Density Aqueous Battery Achieved by Dual Dissolution/Deposition Reactions Separated in Acid-Alkaline Electrolyte", University of Chinese Academy of Sciences Beijing 100049, China, 2020,
DOI: 10.1002/aenm.201903589