

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ferhat ABBAS-Sétif

Mémoire

Présenté à la Faculté des Sciences

Département de Chimie

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Chimie Appliquée

par

MOULAÏ Fatsah

Thème

**Caractérisation du comportement
électrochimique du manganèse en milieux
électrolytiques de piles. Etude du couplage
Mn/MnO₂ massif et nanostructuré,
comparaison avec des systèmes de piles
électrochimiques de type commercial**

Soutenu le : **01/12/2010**

Devant le jury composé de :

L. ZEROUAL,	Président	Professeur, Université F. ABBAS, Sétif
L. MAKHLOUFI,	Examineur	Professeur, Université A. MIRA, Béjaïa
A. AZIZI,	Examineur	Professeur, Université F. ABBAS, Sétif
B. MESSAOUDI,	Rapporteur	Maître de Conférences A, Université A. MIRA, Béjaïa

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	4
I.1 LE MANGANESE	4
I.1.1 Propriétés physico-chimiques du manganèse	4
I.2 LE DIOXYDE DE MANGANESE	6
I.2.1 Propriétés physico-chimiques du dioxyde de manganèse	7
I.2.2 Différentes sources de MnO ₂	7
I.2.2.1 Minerais naturels (NMD)	8
I.2.2.2 Dioxyde de manganèse activé (AMD)	8
I.2.2.3 Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique (CMD)	8
a) Dismutation des oxydes Mn ₂ O ₃ et Mn ₃ O ₄	8
b) Oxydation thermique du nitrate de manganèse Mn(NO ₃) ₂	8
c) Oxydation de l'hydroxyde de manganèse Mn(OH) ₂	8
d) Oxydation des sels manganeux.....	8
e) Réduction des permanganates.....	9
I.2.2.4 Dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique (EMD).....	9
a) Concentration d'électrolyte.....	9
b) Température de l'électrolyte.....	9
c) Le pH de l'électrolyte	9
d) Nature de l'électrode	9
e) Densité de courant anodique.....	10
I.3 MATERIAUX NANOSTRUCTURES	10
I.3.1 Définition.....	10
I.3.2 Différents types de nanomatériaux	11
I.3.2.1 Matériaux nano-forcés ou nano-chargés.....	11
I.3.2.2 Matériaux nanostructurés en surface	11

I.3.2.3 Matériaux nanostructurés en volume.....	12
I.3.3 Propriétés des nanomatériaux	12
I.3.3.1 Propriétés mécaniques	12
I.3.3.2 Propriétés électriques.....	12
I.3.3.3 Propriétés optiques	12
I.3.3.4 Propriétés de transfert thermique.....	13
I.3.3.5 Propriétés de barrière.....	13
I.3.3.6 Inflammabilité	13
I.3.3.7 Propriétés catalytiques.....	13
I.3.4 Procédés de fabrication des nanomatériaux.....	13
I.3.4.1 Approche « bottom-up » et « top-down ».....	13
I.3.4.2 Procédés par voie physique	15
I.3.4.3 Procédés par voie chimique.....	15
a) Réactions en phase vapeur (CVD).....	15
b) Réactions en milieu liquide	15
c) Techniques sol-gel	15
I.3.4.4 Procédés par voie mécanique	16
I.3.5 Synthèse de dioxyde de manganèse nanostructuré.....	16
I.4 GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES	18
I.4.1 Piles à base de dioxyde de manganèse Zn/MnO ₂	19
I.4.1.1 La masse cathodique (Pôle positif).....	19
a) Le dioxyde de manganèse.....	19
b) La formule chimique proposé pour le MnO ₂	19
c) La tension de l'électrode de MnO ₂	20
d) Le carbone	21
I.4.1.2 L'électrolyte.....	21
I.4.1.3 L'anode (Pôle négatif).....	21

I.4.1.4 Le séparateur.....	22
1.4.2 Caractéristiques d'une pile (Performances).....	22
I.4.2.1 Capacité.....	22
a) Capacité théorique.....	22
b) Capacité pratique.....	22
I.4.2.2 Tension et courbes caractéristiques.....	23
I.4.2.3 Puissance.....	23
I.4.2.4 Energie.....	23
I.4.2.5 Influence de la température.....	23
I.4.2.6 Conservation et autodécharge.....	24
I.4.2.7 Prix.....	24
I.4.3 Exemple de quelques piles à base de dioxyde de manganèse.....	24
I.4.3.1 Piles salines aux chlorure d'ammonium et chlorure de zinc.....	24
I.4.3.2 Piles alcalines au bioxyde de manganèse-Zinc.....	26
I.4.3.3 Piles boutons au bioxyde de manganèse-Lithium.....	26
CHAPITRE II : TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	27
II.1 PROCESSUS DE CORROSION.....	27
II.2 PRINCIPES GENERAUX DES METHODES EXPERIMENTALES UTILISEES.....	29
II.2.1 Chronopotentiométrie.....	29
II.2.2 Tracés potentiodynamiques ou voltamétriques.....	30
II.2.3 Mesure du courant et de la vitesse de corrosion.....	31
II.2.3.1 Loi de Faraday.....	31
II.2.3.2 Loi de Tafel.....	32
II.2.3.3 Extrapolation de la droite de Tafel pour évaluer i_{cor}	33
II.2.4 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	35
II.2.4.1 Principe.....	36

II.2.4.2 Caractéristiques générales de l'impédance de l'interface Métal/électrolyte	38
a) Cas de transfert de charge	39
b) Impédance de diffusion	40
c) Impédance de relaxation de surface	41
II.2.5 La Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA)	43
II.2.5.1 Définition	43
II.2.5.2 Théorie	43
II.2.6 Synthèse électrochimique de MnO ₂	44
II.2.7 Décharge de piles à intensité constante	44
II.3 CELLULE ELECTROCHIMIQUE	45
II.3.1 Cellule de mesure	45
II.3.2 Electrode de travail	46
II.3.2.1 Electrode de manganèse (Mn)	46
II.3.2.2 Electrode au dioxyde de manganèse (MnO ₂)	47
II.3.2.3 Electrode en platine (Pt)	48
II.3.3 Electrode de référence	48
II.3.4 Contre électrode	48
II.3.5 Réactifs et milieux d'études	48
II.3.6 Dispositifs expérimentaux	48
II.4 METHODES D'OBSERVATION ET D'ANALYSE DE SURFACE	50
II.4.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et analyse EDS	50
II.4.2 Microscopie Electronique en Transmission (MET)	50
II.4.3 Diffraction de Rayons X (DRX)	51
II.4.3.1 Principes de l'identification des phases	52
II.4.3.2 Diffraction électronique par réflexion	54

CHAPITRE III : COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU MANGANESE EN MILIEUX ACIDE ET ALCALIN	55
III.1 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU MANGANESE DANS LE MILIEU ACIDE NH ₄ Cl	55
III.1.1 Corrosion spontanée.....	55
III.1.1.1 Perte de masse en fonction du temps d'immersion.....	55
III.1.1.2 Mesure du courant et de la vitesse de corrosion	57
III.1.1.3 Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA) - Concentration en Mn ²⁺ dissous.....	59
III.1.2 Chronopotentiométrie en circuit ouvert : suivi du potentiel d'abandon	60
III.1.3 Comportement anodique d'une électrode de Mn immobile	61
III.1.3.1 Tracés anodiques « aller-retour » milieu aéré.....	61
III.1.3.2 Tracés anodiques « aller- retour » milieux aéré et désaéré par barbotage d'un gaz inerte (N ₂).....	62
III.1.3.3 Tracés anodiques « aller-retour » à des vitesses de balayage grandes.....	63
III.1.4 Comportement anodique d'une électrode tournante à disque (ETD) de Mn	64
III.1.4.1 Tracés anodiques « aller » à différentes vitesses de rotation	64
III.1.4.2 Extrapolation des droites de Tafel	65
III.1.5 Impédance électrochimique	66
III.1.5.1 Influence du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédance	66
III.1.5.2 Influence de la vitesse de rotation sur les diagrammes d'impédance	67
III.1.6 Analyse de surface de l'électrode	68
III.1.6.1 Microscopie Electronique à Balayage (Morphologie, Analyse EDS)	68
III.1.6.2 Diffraction des rayons X (DRX).....	70
III.1.7 Mécanisme de dissolution du manganèse en milieux acides, approche bibliographique	71
III.2 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE MANGANESE DANS LE MILIEU ALCALIN KOH	73
III.2.1 Corrosion spontanée.....	73

III.2.1.1	Perte de masse en fonction du temps d'immersion.....	73
III.2.1.2	Mesure du courant et de la vitesse de corrosion	75
III.2.1.3	Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA) - Concentration en Mn^{2+} dissous.....	75
III.2.2	Chronopotentiométrie en circuit ouvert : suivi du potentiel d'abandon (influence de la concentration).....	76
III.2.3	Comportement anodique d'une électrode de Mn immobile	77
III.2.3.1	Tracés anodiques « aller-retour », influence de concentration	77
III.2.3.2	Tracés anodiques « aller-retour » milieu KOH 9M à des vitesses de balayage grandes	78
III.2.4	Comportement anodique d'une électrode tournante à disque (ETD) de Mn	79
III.2.4.1	Tracés anodiques « aller » à différentes vitesses de rotation	79
III.2.4.2	Extrapolation des droites de Tafel	80
III.2.5	Impédance électrochimique	81
III.2.5.1	Influence du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédance	81
III.2.5.2	Influence de la vitesse de rotation sur les diagrammes d'impédance	82
III.2.6	Analyse de surface de l'électrode (MEB, EDS)	82
 CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MnO_2 NANOSTRUCTURE ET SON COUPLAGE DANS DES PILES AU Mn ET AU Zn...85		
IV.1	Synthèse électrochimique de MnO_2 par oxydation de sulfate de manganèse (électrodéposition sur électrode de platine).....	85
IV.1.1	Influence de la température	86
IV.1.2	Influence du pH	87
IV.2	Caractérisation des poudres de MnO_2 synthétisées	88
IV.2.1	Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et analyse EDS	88
IV.2.2	Microscopie Electronique en Transmission (MET)	90
IV.2.2.1	Images MET	90
IV.2.2.2	Diffraction électronique.....	92
IV.2.3	Diffraction des rayons X (DRX).....	92

IV.3 Caractérisation électrochimique	94
IV.3.1 Voltamétrie	94
IV.3.1.1 Milieu acide NH_4Cl	94
IV.3.1.2 Milieu alcalin KOH	95
IV.3.2 Impédance électrochimique	96
IV.3.2.1 Milieu acide NH_4Cl	96
IV.3.2.2 Milieu alcalin KOH	97
IV.4 Couplage de piles Mn/MnO_2 et Zn/MnO_2.....	98
IV.4.1 Courbes de décharge en milieux salin et alcalin.....	99
IV.4.1.1 Courbes de décharge du système $\text{Mn}/\text{NH}_4\text{Cl}(0.1\text{M})/\text{MnO}_2$	99
a) Courbes de décharge pour différents types de MnO_2	99
b) Courbes de décharge sans et avec ajout de carbone.....	100
IV.4.1.2 Courbes de décharge du système $\text{Mn}/\text{KOH}(9\text{M})/\text{MnO}_2$	101
a) Courbes de décharge pour différents types de MnO_2	102
b) Courbes de décharge sans et avec ajout de carbone.....	103
IV.4.2 Comparaison entre les piles Mn/MnO_2 et Zn/MnO_2	103
IV.4.2.1 Décharge de piles dans le milieu salin $\text{NH}_4\text{Cl} 0.1\text{M}$	103
IV.4.2.2 Décharge de piles dans le milieu alcalin $\text{KOH} 9\text{M}$	104
CONCLUSION	106
BIBLIORAPHIE.....	109

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Diagramme de Pourbaix du système Mn-H ₂ O, à 25°C.....	6
Figure I.2 : Les deux approches des nanomatériaux manufacturés	14
Figure I.3 : Photo MEB du MnO ₂ électrodéposé sur une électrode d'Or	16
Figure I.4 : (a) image MET de γ -MnO ₂ électrodéposé par voltamétrie cyclique, (b) photo de carambola d'origine d'Asie.....	16
Figure I.5 : Photo MEB de MnO ₂ électrodéposé sur le Pb par voltamétrie cyclique de MnSO ₄ 0.5M, H ₂ SO ₄ 0.5M, $v_b=100$ mV/sec	17
Figure I.6 : Image MEB de film MnO ₂ obtenu par électrodéposition galvanostatique de KMnO ₄ 0.02M pendant 2min, $i=2$ mA/cm ²	17
Figure I.7 : Image MEB de MnO ₂ obtenu par électrodéposition de MnSO ₄ 0.3M sur électrode d'or à 80°C	17
Figure I.8 : Schéma d'une pile saline au Chlorure d'Ammonium	25
Figure I.9 : Schéma d'une pile saline au Chlorure de Zinc	25
Figure I.10 : Schéma d'une pile Alcaline au dioxyde de manganèse	26
Figure II.1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	34
Figure II.2 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point stationnaire P(E _s , I _s)	36
Figure II.3 : Représentation temporelle de la perturbation en potentiel et de la réponse en courant.....	37
Figure II.4 : Diagramme de Bode	38
Figure II.5 : Diagramme de Nyquist.....	38
Figure II.6 : (a) Impédance Z de transfert de charge et (b) le schéma électrique équivalent... 40	40
Figure II.7 : (a) Impédance Z avec une contribution de la diffusion et (b) le schéma électrique équivalent	41
Figure II.8 : Schéma électrique équivalent de l'impédance due à la relaxation d'une espèce adsorbée, (a) Z _F inductive et (b) Z _F capacitive	42
Figure II.9 : Impédance avec une relaxation de surface, (a) dissolution active ou la désorption d'inhibiteur, (b) dissolution auto-catalytique, (c) début de passivation ou adsorption d'inhibiteur, (d) passivation	42

Figure II.10 : Cellule électrochimique avec électrode tournante à disque (ETD)	45
Figure II.11 : Cellule utilisée pour décharge de piles	46
Figure II.12 : (a) Electrode de Mn immobile ;(1) avant immersion ;(2) après 2 heures d'immersion dans NH ₄ Cl 0.1M. (b) Embout en Téflon servit pour ETD	47
Figure II.13 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques .	49
Figure II.14 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des mesures d'impédance électrochimique.....	49
Figure II.15 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des décharges de piles	49
Figure II.16 : Schéma du microscope électronique en transmission	51
Figure III.1 : Courbes de perte de masse en fonction du temps d'immersion pour le système Mn/NH ₄ Cl 0.1M à pH initial, avant et après décapage de l'état de surface après manipulation	56
Figure III.2 : Histogramme de perte de masse en fonction du temps d'immersion pour le système Mn/NH ₄ Cl (0.1M) à pH initial, avant et après décapage de l'état de surface après manipulation	57
Figure III.3 : Courbe de concentration en ions Mn ²⁺ dissous en fonction de temps d'immersion dans NH ₄ Cl 0.1M	59
Figure III.4 : Evolution de potentiel de corrosion en fonction du temps Mn/NH ₄ Cl 0.1M, pH=5.5, milieu désoxygéné par barbotage de N ₂	60
Figure III.5 : Courbe de polarisation anodique obtenue à la vitesse de balayage de potentiel lente ($v_b=5$ mV/sec), Mn/NH ₄ Cl 0.1M, pH initial. Electrode immobile, solution aérée et sous agitation magnétique	62
Figure III.6 : Courbes de polarisation anodiques obtenue à la vitesse de balayage de potentiel lente en aller-retour ($v_b=5$ mV/sec), Mn/NH ₄ Cl 0.1M, pH initial. Electrode immobile, solution avec et sans barbotage de N ₂ et sous agitation magnétique.....	63
Figure III.7 : Voltammogrammes obtenues à des vitesses de balayage en potentiel grandes ($v_b=50, 100, 200$ et 500 mV/sec) du système Mn/NH ₄ Cl 0.1M, pH initial. Electrode immobile, solution sous agitation magnétique, (a) solution aérée, (b) solution avec barbotage de N ₂	64
Figure III.8 : Tracés anodiques « aller» de l'ETD de Mn dans la solution de NH ₄ Cl 0.1M à pH initial, pour différentes vitesses de rotation (500,1000, 2000 et 3000), $v_b=50$ mV/sec ..	65
Figure III.9 : Extrapolation des droites de Tafel, Mn/NH ₄ Cl 0.1M, électrode fixe, $v_b=5$ mV/sec et solution agitée et désaérée par N ₂	66

Figure III.10 : Diagrammes d'impédance de Mn dans NH_4Cl 0.1 M à pH initial, au potentiel de corrosion à différents temps d'immersion : (a) dès immersion 0 min, (b) après 10 min, et (c) après 2 heures, solutions aérés	67
Figure III.11 : Diagrammes d'impédance tracés au potentiel d'abandon, après 10 cycles de balayage en potentiel d'une électrode de manganèse dans le milieu de NH_4Cl 0.1M pour différentes vitesses de rotation (500, 1000, 2000 et 3000 rpm), milieu désaéré.....	68
Figure III.12 : Photos MEB d'une électrode de Mn : dans NH_4Cl 0.1 M à pH initial, (A) surface après polissage, (B) et (C) après 2 heures d'expérience à l'abandon, à agrandissement de 1000 X et 3000X	69
Figure III.13 : Spectre EDS du film d'oxyde formé sur la surface de l'échantillon système Mn/ NH_4Cl 0.1M à pH initial	70
Figure III.14 : Diffractogramme obtenu sur l'électrode de Mn dans NH_4Cl 0.1M	71
Figure III.15 : Courbe de perte de masse en fonction du temps d'immersion pour le système Mn/KOH 9M à pH initial.....	74
Figure III.16 : Histogramme de perte de masse en fonction du temps d'immersion pour le système Mn/KOH 9M à pH initial.....	74
Figure III.17 : Courbe de concentration en ions Mn^{2+} dissous en fonction du temps d'immersion dans KOH 9M.....	76
Figure III.18 : Evolution de potentiel de corrosion en fonction du temps du système Mn/KOH, à différentes concentrations (a) 1M, (b) 5M et (c) 9M	77
Figure III.19 : Voltamogrammes obtenus à différentes concentrations de KOH pour une électrode de Mn immobile, solution agitée, $v_b=5$ mV/sec	78
Figure III.20 : Voltamogrammes obtenus à différentes vitesses de balayage en potentiel (50, 100, 200 et 500 mV/sec) pour une électrode de Mn dans KOH 9M, solution agitée de KOH 9M.....	79
Figure III.21 : Tracés anodiques « aller » de l'ETD de Mn dans la solution de KOH 9M à pH initial, pour différentes vitesses de rotation (500,1000, 2000 et 3000), $v_b=50$ mV/sec	80
Figure III.22 : Extrapolation des droites de Tafel, Mn/KOH 9M, électrode fixe, $v_b=5$ mV/sec, solution agitée et désaérée par N_2	80
Figure III.23 : Diagrammes d'impédance de Mn dans KOH 9M à pH initial, à E_{cor} pour différents temps d'immersion, (a) dès immersion 0 min, (b) après 10 min d'expérience, (c) après 1 heures d'expérience, (d) après 2 heures d'expérience, solutions aérés	81
Figure III.24 : Diagrammes d'impédance tracés après 10 cycles de balayage en potentiel d'une électrode de manganèse dans le milieu alcalin KOH 9M pour différentes vitesses de rotation (500, 1000, 2000 et 3000 rpm), milieu désaéré.....	82

Figure III.25 : Photos MEB d'une électrode de Mn dans KOH 9M à pH initial, (A) surface après polissage, (B) après 2 heures d'expérience l'abandon.....	83
Figure III.26 : Spectre EDS obtenu après 2 heures sur la surface de l'échantillon Mn, système Mn/KOH 9M à pH initial, après 2 heures d'immersion à labandon.....	83
Figure IV.1 : Courbes de voltamétrie cycliques, à différentes températures : 30, 40, 50, 60, 70 et 80°C, $v_b=10$ mV/sec, pH=1, $[Mn^{2+}] = 0.3M$	86
Figure IV.2 : Courbes de voltamétrie cyclique à différentes températures : 30, 40, 50, 60, 70 et 80°C, $v_b=10$ mV/s, pH=2, $[Mn^{2+}] = 0.3M$	87
Figure IV.3 : Courbes de voltamétrie cyclique obtenues en cours de synthèse de MnO ₂ sur électrode de platine de surface de 0.785cm ² dans une solution de MnSO ₄ 0.3M, à différents pH, $v_b=10$ mV/sec, T=80°C.....	88
Figure IV.4 : Images MEB du dépôt obtenu sur électrode de platine à T=80°C, Photo No.3 à pH=1 et Photo No.5 à pH=2.....	88
Figure IV.5 : Images MEB du dépôt obtenu sur électrode de platine à T=80°C, Photos obtenues sur une surface de l'ordre de 1 µm, (a) pH=1 et (b) pH=2.....	89
Figure IV.6 : Spectres EDS des poudres de MnO ₂ obtenues, (A) pH=1 et (B) pH=2.....	89
Figure IV.7 : Spectres EDS obtenus sur la tache blanche apparaît sur la surface du poudre de MnO ₂ dans les images MEB, (LSecs : 5) à pH=1, (LSecs : 4) à pH=2.....	90
Figure IV.8 : Images MET de la poudre MnO ₂ obtenue par oxydation des sulfates de manganèse sur électrode de platine à T=80°C et, (a) pH=1, (b) pH=2 ; (a') diagramme de diffraction de l'image (a).....	91
Figure IV.9 : Spectres de diffraction des rayons X de MnO ₂ obtenu sur électrode de platine à T=80°C, (a) pH=1 et (b) pH=2.....	94
Figure IV.10 : Comportement cathodique des dépôts de MnO ₂ obtenu par oxydation électrochimique à PH=1, pH=2 et celui d'Entreprise dans le milieu NH ₄ Cl 0.1M, $v_b=10$ mV/sec et m=30 mg.....	95
Figure IV.11 : Comportement cathodique des dépôts de MnO ₂ nanostructuré obtenu à pH=1 et pH=2 et celui d'Entreprise dans le milieu KOH 9M, $v_b=10$ mV/sec et m=30 mg....	96
Figure IV.12 : Diagramme d'impédance au potentiel de réduction de MnO ₂ électrodéposé sur le platine à T=80°C et, pH=1, système MnO ₂ /NH ₄ Cl 0.1M.....	97
Figure IV.13 : Diagrammes d'impédance aux potentiels de réduction de MnO ₂ électrodéposé sur le platine à T=80°C et, (a) pH=1, (b) pH=2, (c) MnO ₂ d'Entreprise, dans KOH 9M.....	98

Figure IV.14 : Décharge d'une pile Mn/NH ₄ Cl(0.1M)/MnO ₂ à intensité constante 10 mA pour les différents types de MnO ₂ (30 mg de MnO ₂)	100
Figure IV.15 : Décharge de pile Mn/NH ₄ (0.1M)/MnO ₂ à courant constant de 10 mA (m=30 mg) sans et avec ajout de carbone, (a) MnO ₂ nanostructuré obtenu à pH =1, (b) MnO ₂ nanostructuré obtenu à pH =2 et (c) MnO ₂ d'Entreprise (EMD).....	102
Figure IV.16 : Décharge d'une pile Mn/KOH 9M/MnO ₂ à intensité constante 10 mA pour les différents types de MnO ₂ (30 mg de MnO ₂)	102
Figure IV.17 : Décharge de pile Mn/KOH (9M)/MnO ₂ à courant constant de 10 mA (m=30 mg) sans et avec ajout de carbone, (a) MnO ₂ nanostructuré obtenu à pH =2, (b) MnO ₂ d'Entreprise (EMD).....	103
Figure IV.18 : Décharge de piles types Mn/MnO ₂ et Zn/MnO ₂ dans NH ₄ Cl 0.1M à intensité constante de 10 mA, (a) MnO ₂ nanostructuré obtenu à pH =2 et (b) MnO ₂ d'Entreprise (EMD)	104
Figure IV.19 : Décharge de piles types Mn/MnO ₂ et Zn/MnO ₂ dans KOH 9M à intensité constante de 10 mA, (a) MnO ₂ nanostructuré obtenu à pH =1, (b) MnO ₂ nanostructuré obtenu à pH =2 et (c) MnO ₂ d'Entreprise (EMD).....	105

INTRODUCTION

Les générateurs électrochimiques sont les sources les plus anciennes d'énergie électrique et cependant ils présentent un intérêt toujours grandissant si l'on considère les développements auxquels ils donnent lieu de nos jours aussi bien sur le plan des études fondamentales que sur celui des réalisations techniques. Ils conditionnent totalement l'extraordinaire développement des dispositifs électroniques portables grand public. D'un point de vue fondamental, les mécanismes réactionnels sont très complexes, leur élucidation n'étant pas toujours aisée. Si l'on se limite au côté anodique, en théorie, de nombreux couples électrochimiques ont été utilisés mais peu d'entre eux ont donné satisfaction en pratique. Les recherches se poursuivent toujours dans le but d'obtenir un matériau anodique pouvant se conserver aussi longtemps que possible en cours de stockage du générateur (absence de corrosion ou d'autodécharge) tout en étant très "réactif" au cours du fonctionnement pour une surtension anodique aussi faible que possible. Bien entendu, faut-il bien noter que les performances d'un générateur électrochimiques dépendent du fonctionnement convenable des deux interfaces aussi bien anodique que cathodique. Malgré les importants progrès réalisés par la pile classique (saline ou alcaline) la plus vendue sur le marché, ses performances restent encore insuffisantes pour un certain nombre d'utilisations.

Le travail mené dans ce mémoire rentre dans le cadre des thèmes de recherche menés au sein de l'Equipe Electrochimie-Corrosion (Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés, Université A. MIRA – Béjaïa) sur le manganèse [1-3] et le dioxyde de manganèse nanostructuré [4-8]. L'objectif est d'avoir des données nouvelles afin d'élargir les informations sur le comportement électrochimique du manganèse et de ses oxydes. Les travaux que nous présentons concernent aussi bien le côté anodique du métal Mn que le côté cathodique formé de MnO_2 (nanostructuré et massif) ainsi que les couplages (piles) Mn/ MnO_2 et Zn/ MnO_2 . Ils sont axés, d'une part, sur le comportement à l'abandon, sur les cinétiques de dissolution et de passivation, l'identification d'oxydes et autres produits superficiels formés en cours d'expériences, et d'autre part, sur l'électrosynthèse du dioxyde de manganèse de structure nanométrique; ils ne visent cependant pas la réalisation technique immédiate d'un générateur.

Le Manganèse constitue un candidat qui semble prometteur pour l'électrode négative de pile ou batterie secondaire en raison de ses multiples états d'oxydation, de son potentiel redox assez négatif et de sa bonne réversibilité réactionnelle dans divers milieux, aussi faut-il mentionner l'abondance de ce métal.

Par ailleurs, ces dernières années l'intérêt est porté sur la synthèse des bioxydes de manganèse nanostructurés vu l'importance et les caractéristiques remarquables des nanomatériaux. L'étude et l'utilisation de matériaux nanostructurés connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières comparativement à celles des matériaux usuels. Les nanomatériaux sont des matériaux composés en tout ou partie de nano-objets, c'est à dire de particules ou structures dont la taille se mesure en nanomètres qui améliorent leurs performances ou leur confèrent des propriétés et fonctions nouvelles. Plus la taille des objets diminue, plus le rapport surface/volume augmente, conférant ainsi aux matériaux des capacités d'échanges et des réactivités exceptionnelles [1–4]. Les nanomatériaux se définissent avant tout par rapport à leur taille qui varie du nanomètre à la centaine de nanomètres. Tant du point de vue de la structure que de la taille, l'intérêt de ces matériaux vient du fait qu'ils occupent une position intermédiaire entre celle des clusters et celle du cristal massif. En effet, un cluster est un agrégat de quelques atomes et le cristal est un assemblage périodique d'un très grand nombre de mailles élémentaires, composées d'atomes séparés par des distances de l'ordre de l'Angström. En revanche, les nanomatériaux sont de petits objets comportant quelques milliers d'atomes. Cette position intermédiaire entre l'échelle atomique et l'échelle du matériau massif confère à ces matériaux des propriétés physico-chimiques particulières.

Notre travail est rédigé selon une structuration qui consiste en quatre chapitres divisés chacun en plusieurs parties et paragraphes que nous avons essayé de bien agencer :

- Chapitre I : Revue bibliographique ;
- Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales ;
- Chapitre III : Comportement électrochimique du manganèse en milieux acide et alcalin ;
- Chapitre IV : Synthèse et caractérisation du MnO₂ nanostructuré et son couplage dans des piles au Mn et au Zn.

Le contenu du mémoire se termine par deux parties : une conclusion qui résume l'essentiel des résultats et fait ressortir quelques perspectives et enfin les références bibliographiques.

En dernier lieu, faut-il souligner que l'étude réalisée repose sur l'application d'un nombre appréciable de méthodes d'analyse, de caractérisation et de synthèse (Chronopotentiométrie, Coulométrie, Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA), Voltamétrie, Electrodeposition, Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), Diffraction des rayons X, Microscopie Electronique à Balayage (MEB) avec analyse EDS (Energy Dispersive Spectrometer), Microscopie Electronique à Transmission (MET), Décharges de piles).